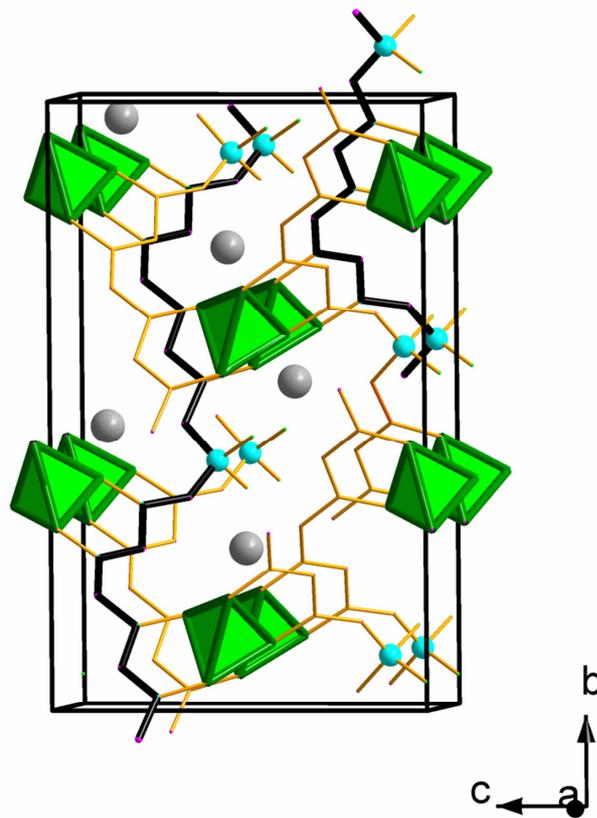




Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

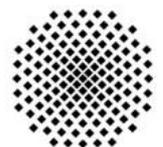
Stuttgart

**Synthese und Charakterisierung
von Fluorooxoboraten, Fluoroboratosulfaten
und Fluoroboratophosphaten**



Thomas Pilz

Dissertation an der Universität Stuttgart 2013



**Universität
Stuttgart**

Synthese und Charakterisierung von Fluorooxoboraten, Fluoroboratosulfaten und Fluoroboratophosphaten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Thomas Pilz
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen
Mitberichter:	Prof. Dr. Thomas Schleid
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Joris van Slageren

Tag der Einreichung:	09.12.2012
Tag der mündlichen Prüfung:	18.02.2013

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2013

Für den gläubigen Menschen steht Gott am Anfang, für den Wissenschaftler am Ende aller seiner Überlegungen.

Max Planck

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	5
II	Allgemeiner Teil	9
1	Synthesemethoden	11
1.1	Trocknung der Edukte	11
1.2	Festkörpersynthese	12
1.3	Begasung	13
2	Ausgangsstoffe und Chemikalien	17
3	Untersuchungsmethoden	19
3.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	19
3.2	Einkristallstrukturanalyse	19
3.3	IR-Spektroskopie	20
3.4	^{11}B -Kernresonanz-Spektroskopie	23
3.5	Thermische Analyse	24
3.6	Impedanz-Spektroskopie	25
3.7	Nicht-lineare Optik	29
3.8	Optische Basizität	30

III	Spezieller Teil	33
4	Einführung in das Arbeitsgebiet	35
4.1	Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen	35
4.2	Syntheseplanung	38
4.3	Vorhersage neuer Fluorooxoborate aufgrund des Paraelementkonzeptes	41
4.4	Anwendungspotentiale neuer Fluorooxoborate	43
5	Fluorooxoborate	45
5.1	$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	45
5.1.1	Darstellung von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	45
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1.2.1	Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	47
5.1.2.2	IR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	56
5.1.2.3	NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	57
5.1.2.4	Thermisches Verhalten von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	60
5.1.2.5	Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	60
5.1.3	Zusammenfassung	63
5.2	$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	65
5.2.1	Darstellung von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	65
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	69
5.2.2.1	Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	69
5.2.2.2	IR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	75
5.2.2.3	NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	76
5.2.2.4	Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	79
5.2.3	Zusammenfassung	82
5.3	$\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$	83
5.3.1	Alternativer Weg zur Darstellung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$	84
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion	84

5.3.2.1	Alternative Darstellung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$	84
5.3.2.2	XRPD von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$	85
5.3.3	Zusammenfassung	89
6	Fluoroboratooxoanionen	91
6.1	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	91
6.1.1	Darstellung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	91
6.1.2	Ergebnisse und Diskussionen	93
6.1.2.1	Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	93
6.1.2.2	IR-Spektroskopie an $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	102
6.1.2.3	NMR-Spektroskopie an $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	106
6.1.2.4	Thermisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	107
6.1.3	Zusammenfassung	108
6.2	$\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$	109
6.2.1	Darstellung von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$	109
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	110
6.2.2.1	Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$	110
6.2.2.2	Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$	122
6.2.2.3	Vergleich der Kristallstrukturen	132
6.2.2.4	IR-Spektroskopie an $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$	135
6.2.3	Zusammenfassung	137
7	Lithium-fluorid-tetrafluoroborat	139
7.1	$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	139
7.1.1	Darstellung von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	139
7.1.2	Ergebnisse und Diskussion	140
7.1.2.1	Kristallstruktur von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	140
7.1.2.2	Thermische Zersetzung von LiBF_4	148

8 Zusammenfassende Diskussion	151
8.1 Syntheseführung: Einfluss von Basizität, Temperatur, Druck und Reaktionszeit	151
8.2 Strukturelle Beziehungen und das Paraelementkonzept.	154
8.3 Physikalische Eigenschaften	158
8.3.1 Leitfähigkeit	158
8.3.2 Nicht-lineare optische Eigenschaften	158
9 Zusammenfassung	161
10 Summary	165
Literaturverzeichnis	183

Teil I

Einleitung

Oxidische Verbindungen weisen eine besonders große Variationsbreite an binären, ternären und multinären Strukturen auf. Ternäre Oxide mit einem Metallion und einem Nichtmetall bilden die klassischen Oxosalze. Insbesondere zeichnen sich die Borate und Silicate durch ihre reichhaltige Strukturvielfalt aus, wobei Borate die Silicate in ihrer Variationsbreite an Verknüpfungsmöglichkeiten übertreffen. Während Silicate unter ambienten Bedingungen nur vierfach koordiniertes Silicium aufweisen, koordinieren Boratome tetraedrisch und trigonal planar. Borate treten mit diskreten Mono-Anionen (BO_4^{5-} [1], BO_3^{3-} [2, 3, 4]) Di-Anionen ($\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ [5]), Ketten ($[\text{O}_{2/2}\text{BOO}_{2/2}]^-$ [6, 7, 8]), Ringen ($\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ [9, 10, 11]), Schichten und dreidimensionalen Netzwerken auf [12, 13]. Durch die zusätzliche Einführung von Fluor erschließt sich ein neuer Freiheitsgrad, welcher zu der neuen Strukturfamilie der Fluorooxoborate führt. Diese Verbindungen weisen tetraedrisch koordinierte Boratome mit einer negativen Formalladung auf. Da die formal negative Ladung in diesem Fall abgeschirmt ist, zeigen jene Verbindungen verringerte Coulomb-Wechselwirkung mit dem Gegenkation, was zu einer erhöhten Mobilität und somit ionischen Leitfähigkeit der Kationen führt. Das erste Lithiumfluorooxoborat $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14] (Raumgruppe: $Pna2_1$) wurde durch Lewis-Säure-Base-Reaktion von LiF mit B_2O_3 dargestellt, hat eine ionischen Leitfähigkeit von $6,6 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und zeigt eine Intensität der optischen Frequenzverdopplung vergleichbar zu KDP [15]. Lithiumfluorooxoborate stellen somit sowohl potentielle Ionenleiter als auch NLO-Materialien dar.

Fluorooxoborate lassen sich im Sinne des Paraelementkonzeptes [16, 17] von den Hydroxoboraten ableiten, da die OH-Gruppe als ein Parahalogen aufgefasst werden kann. Auch Fluoroboratooxoanionen und Oxoanionen können darüber hinaus auf gleiche Paraelemente zurückgeführt werden. So stellt die endständige $(\text{F}_3\text{B}^\ominus\text{O})$ - Gruppe gleichermaßen wie $(^\ominus\text{O}_3\text{SO})$ - ein Parahalogen -X dar. Die verbrückende tetraedrische Gruppe $-(\text{O}-\text{B}^\ominus\text{F}_2-\text{O})$ - kann gleichermaßen wie die isovalenzelektronische Gruppe $-(\text{O}-\text{P}^\ominus\text{O}_2-\text{O})$ - als ein Parachalkogen -Y- ($Y = \text{O}, \text{S}$) behandelt werden, sie erfüllen damit die Voraussetzung gegenseitiger Austauschbarkeit.

Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen haben ein gemeinsames Strukturmerkmal. Dieses Strukturmerkmal, welches in der vorliegenden Dissertation eine zentrale Rolle einnimmt, ist Bor in gemischter tetraedrischer Koordination von Sauerstoff und Fluor. In dieser Arbeit sollen durch Lewis-Säure-Base-Reaktion neue Verbindungen isoliert, charakterisiert und mit bekannten Oxosalzen verglichen werden. Es wird nicht nur wie im Falle der Synthese von $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ das basische Fluorid an eine saure trigonal planare BO_3 -Einheit addiert, sondern auch saures BF_3 an basische Oxoanionen (Borat, Sulfat, Phosphat). Weiterhin werden die ionischen Leitfähigkeiten sowie die NLO-Eigenschaften azentrisch kristallisierender Lithiumfluorooxoborate zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit werden die neuen Fluorooxoborate $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ und $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ mit ihren ionischen Leitfähigkeiten sowie nicht-linearen optischen Eigenschaften vorgestellt (Kap. 5). Abschnitt 5.3 beschäftigt sich mit $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, welches bis dato noch nicht in ausreichender Kristallinität dargestellt werden konnte. Im Kapitel 6 werden die Strukturen des Fluoroboratosulfates $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, und des Fluoroborato-phosphates $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ welches zwei Modifikationen aufweist, präsentiert. Anschließend wird die Struktur von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$, einem Kokristall aus LiF und LiBF_4 , vorgestellt. Die Anionen von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ sowie $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ zeigen analoge Konstitutionen zu den isovalenzelektronischen Anionen von $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Es stellt sich weiterhin ein Zusammenhang zwischen der Koordination der Boratome in Produkten und der Temperatur, dem Druck und den Basizitäten der Edukte heraus.

Teil II

Allgemeiner Teil

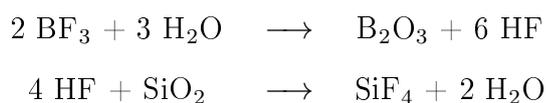
Kapitel 1

Synthesemethoden

In der vorliegenden Arbeit wurden zum einen klassische Festkörperreaktionen und zum anderen Begasungen kristalliner Edukte mit Bortrifluorid angewandt. Alle Synthesen wurden unter inerten Bedingungen entweder mithilfe der Schlenk-Technik oder einer Glove-Box (MB 150 und MB 200 Fa. Braun) durchgeführt. Verschiedene in hintereinander geschalteten Säulen vorliegende Trockenmittel (P_2O_5 , KOH, Molsieb) und ein im Quarzglasrohr beheizter Titanschwamm (750 °C) dienen der Reinigung des Argons (99,999 %) von letzten Spuren an Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Beim Evakuieren der trockenen Schlenk-Anlage erreicht man ein Vakuum von 10^{-3} mbar.

1.1 Trocknung der Edukte

Entscheidend für den Erfolg der durchgeführten Synthesen ist die Abwesenheit von Feuchtigkeit. Geringe Mengen an Wasser katalysieren die Bildung von SiF_4 durch die Reaktion von BF_3 mit Quarzglas bzw. Borosilicatglas (Duranglas).



Zur Trocknung der mit Quarzglas oder Duranglas reagierenden Ausgangsstoffe (z.B. Borate, Li_2O) befinden sich diese in einem Teflon-, Platin- bzw. Silbertiegel (Abb. 1.1 a)

am Boden einer Umfüllapparatur (Abb. 1.2). Die Umfüllapparatur ist seitlich mit einer Hilgenberg-Glaskapillare und einem Duranglasrohr verbunden. Am oberen Stopfen befindet sich ein nach unten ragender Quarzglasstab, welcher ca. 1 cm oberhalb des Tiegels endet. Die Probe wurde so lange bei entsprechender Temperatur unter Vakuum getrocknet bis ein konstanter Druck von 10^{-3} mbar erreicht war. Nach Beendigung der Trocknung und fluten mit Argon, schwenkt man die Umfüllapparatur. Der Quarzglasstab verhindert dabei das Wegrutschen des Tiegels und die Kapillare sowie die Ampulle können somit befüllt und anschließend unter Argon-Fluss abgeschmolzen werden. Die Kapillare diente zur Aufnahme des Pulverdiffraktogramms und die Feststoffe in der Ampulle weiteren Analysen und Synthesen. Alle Ausgangsstoffe wurden vor der Verwendung auf Spuren von Feuchtigkeit IR-spektroskopisch geprüft.

1.2 Festkörpersynthese

Die in Ampullen aufbewahrten vorgetrockneten Proben wurden in der Glove-Box abgewogen und mit einem (heiß eingeschleusten) Achatmörser im gewünschten Verhältnis fein verrieben. Alternativ dazu konnten die Ausgangsstoffe auch in der Schlenk-Apparatur mit einem Glasstab verrieben werden, insofern diese nicht wie Boroxid extrem hart waren. Das Edukt-Gemenge wurde mit einer hydraulischen Presse im Presswerkzeug (Abb. 1.1 b) zu Tabletten (Durchmesser 6 mm, Pressdruck 1,5 t) vepresst und in den Silbertiegel vorgelegt. Nach Verschließen des Tiegels mit einem konischen Stopfen wurde dieser in einer Ampulle (Quarzglas oder Borosilicatglas, Abb. 1.1 e) eingeschmolzen und anschließend im Ofen einem entsprechenden Temperaturprogramm unterworfen. Nach der Synthese wurde die unter Druck stehende Ampulle in der Box vorsichtig zerschlagen. Aus dem Silbertiegel gewinnt man das Produkt.

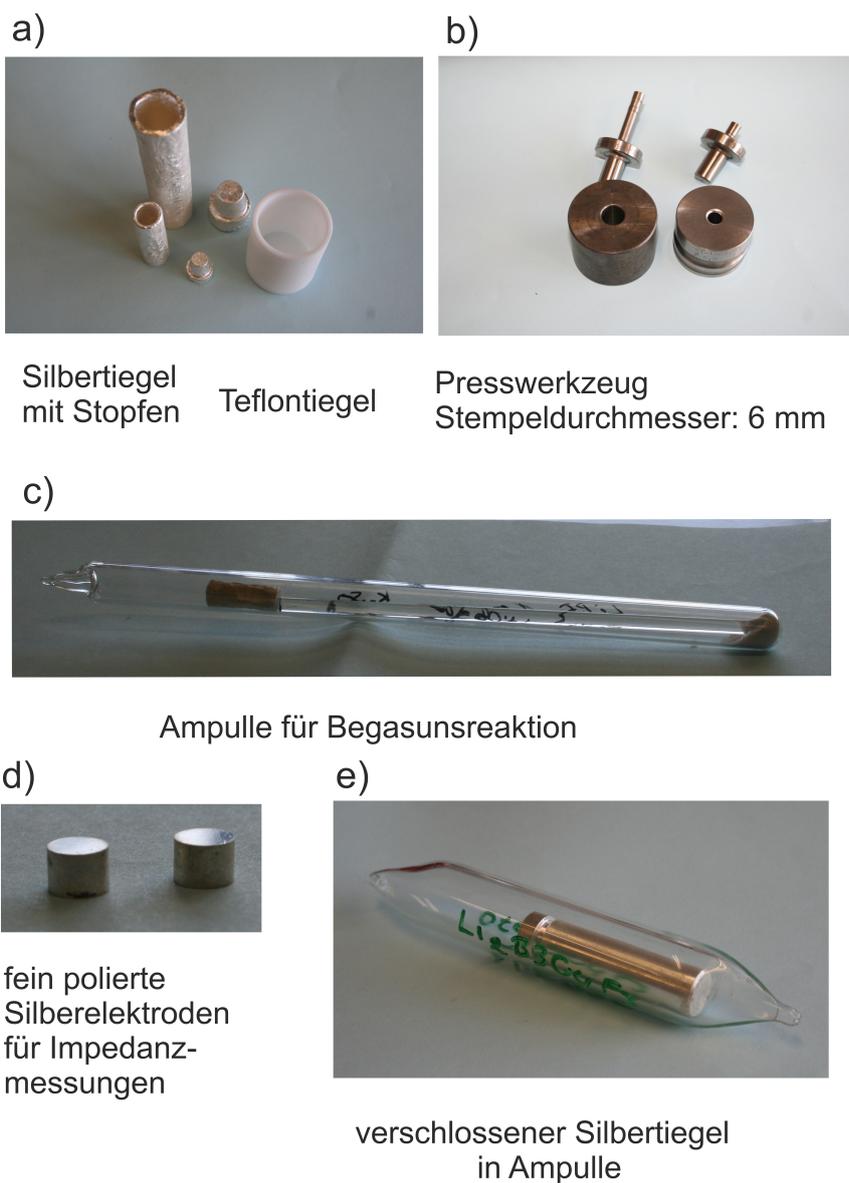


Abbildung 1.1: Fotos verschiedener Werkzeuge und Ampullen.

1.3 Begasung

Während bei den Festkörpersynthesen das Tetrafluorborat mit dem Oxoanion vermengt wurde, lagen bei der Begasung LiBF_4 und das Oxosalz in einer evakuierten Quarzampulle getrennt vor. Zur Durchführung der Begasungsreaktion wurde in der Glove-Box am Boden einer Quarzampulle LiBF_4 (ca. 500 mg) vorgelegt (Abb. 1.1 c und 1.2), darauf durch einen Quarzglasstab getrennt ein offener Silbertiegel mit dem

Oxosalz platziert und die Quarzglasampulle ca. 5 cm oberhalb des Tiegels unter Vakuum abgeschmolzen. LiBF_4 dient als Quelle für BF_3 (Gl. 1.1), dessen Dampfdruck

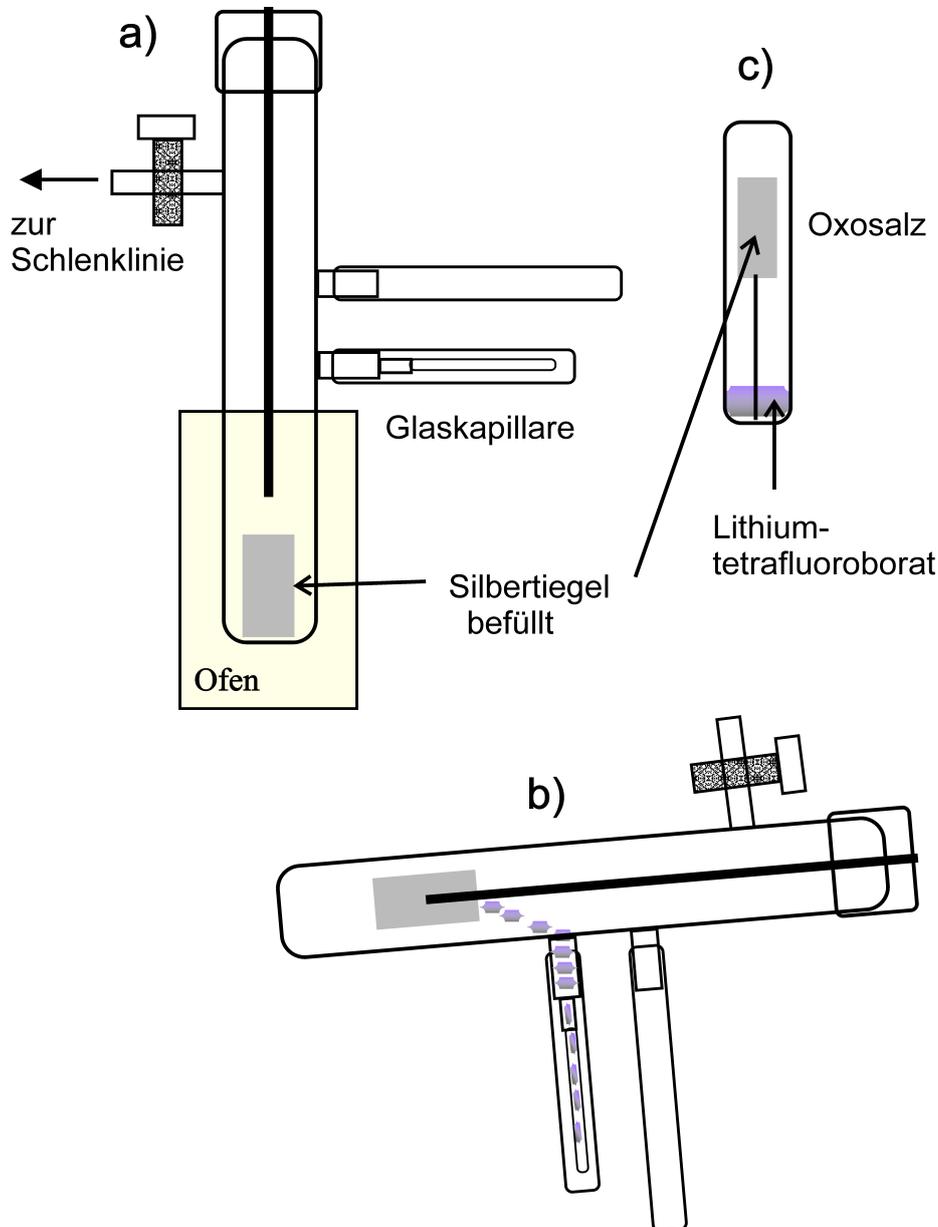


Abbildung 1.2: Schlenk-Apparatur zur Trocknung der Ausgangsstoffe (a, b) und Ampulle für Begasungsreaktionen (c). Während der Trocknung unter Vakuum befindet sich die (Quarzglas angreifende) Substanz in einem Tiegel am Boden der Schlenk-Apparatur (a). Der Quarzglasstab verhindert bei Befüllen von Kapillare und Ampulle das Wegrutschen des Tiegels (b). Zur Begasung eines Oxosalzes sind in der evakuierten Quarzglasampulle die BF_3 -Quelle LiBF_4 und das im Silbertiegel vorliegende Oxosalz voneinander durch einem Quarzglasstab getrennt (c).

bei 335 °C [18] nach Gleichung 1.2 den Atmosphärendruck von 1 bar erreicht. Die verwendeten Ampullen halten Drücken bis zu 16 bar stand. Dies entspräche dem BF_3 -Dampfdruck über LiBF_4 bei 460 °C.



$$\lg(p [\text{mm Hg}]) = -\frac{4310 \pm 130}{T/K} + 9.96 \pm 0.24 \quad (1.2)$$

Für die anschließende Reaktion standen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder man erhitzt die gesamte Ampulle in einem Röhrenofen oder man beheizt den unteren Teil (LiBF_4) und den oberen Teil (Oxosalz) mit unabhängigen Ofenzellen. Durch letzteres kann der BF_3 -Druck über LiBF_4 (unten) unabhängig von der Temperatur der BF_3 -Anlagerung an das Oxosalz (oben) eingestellt werden.

Kapitel 2

Ausgangsstoffe und Chemikalien

Kommerziell erhaltenes LiBF_4 und B_2O_3 lagen in der notwendigen Reinheit vor. Der luftdicht abgepackte Zylinder von B_2O_3 wurde in der Glove-Box mit einer hydraulischen Presse grob zerkleinert und nach weiterem Zermahlen der Bruchstücke in einem Achatmörser ampulliert. Analytisch geprüftes von letzter Feuchtigkeit befreites LiBF_4 befand sich in einer vom Hersteller Argon-befüllten Ampulle. Alle anderen Ausgangsstoffe mussten entweder synthetisiert oder getrocknet werden (Tab. 2.1).

Synthese von LiB_3O_5 : Trockenes Li_2O und B_2O_3 wurden im Verhältnis 1:3 fein vermahlen und im Silbertiegel in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde mit 8 K/h von Raumtemperatur auf 800 °C aufgeheizt, mit 1 K/h auf 600 °C abgekühlt und anschließend durch Eintauchen in Eiswasser schlagartig abgekühlt [19].

Gewinnung von NaBO_2 : $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst in einer Platinschale im Muffelofen bei 500 °C entwässert und anschließen unter Vakuum bei 400 °C im Platintiegel 4 Tage nachgetrocknet.

2 Ausgangsstoffe und Chemikalien

Tabelle 2.1: Liste der eingesetzten Ausgangsstoffe

Substanz	Hersteller	Reinheit	Temperatur der Trocknung	Dauer der Trock- nung	Tiegelmaterial
B_2O_3	Alfa Aesar	99,9995 %, Purutronic anhydrous glas disc		-	
$LiBO_2$	Sigma-Aldrich	99,995 %, trace metal basis	400 °C	4 d	Platin
$Li_2B_4O_7$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,995$ %, trace metal basis	400 °C	4 d	Platin
LiB_3O_5	selbst synthetisiert nach <i>Hoppe et al.</i> [19]	-	$Li_2O + 3 B_2O_3$ [19]		
$LiBF_4$	Sigma Aldrich	99,998 %, anhydrous		-	
LiF	Sigma Aldrich	99,9 %	180 °C	30 h	Teflon
Li_2O	Alfa Aesar	99 %, metal basis	900 °C	4 d	Platin
$T-Na_3PO_4$	synthetisiert nach <i>Jansen et al.</i> [20]		$Na_2CO_3 + Na_4P_2O_7$ [20]	ampulliert erhalten	
Na_2SO_4	Acros Oragnics	99%+ p. a. wasserfrei	300 °C	4 d	kein Tiegel
$NaBO_2 \cdot 4H_2O$ / $NaBO_2$	Acros Oragnics (Tetrahydrat)	$> 98,5$ %	400 °C	4 d	Platin
$NaBF_4$	Sigma Aldrich	> 98 %	200 °C	4 d	Silber
THF	Roth	p.a. > 99 %	Trocknung über Natrium, Anschließende Destillation		
$BF_3 \cdot THF$	Acros Organics	50 % $BF_3 \cdot THF$		-	

Kapitel 3

Untersuchungsmethoden

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Es wurden verschiedene Pulverdiffraktometer in dieser Arbeit benutzt. Zunächst wurden routinemäßig alle in Glaskapillaren versiegelten Pulverproben an einem STADI-P-Diffraktometer (Stoe & Cie, Darmstadt, CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) mit einem IP-PSD (Image Plate Position Sensitive Detektor) vermessen. Hochauflösende Diffraktogramme wurden am D8-Advance (Bruker AXS, Karlsruhe, CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) ausgestattet mit einem Ge(111)-Johanson Monochromator und einem Vatang-1 Detektor aufgezeichnet. Die Pulverprobe befand sich während der Messung in einer rotierenden Hilgenberg-Kapillare (Lindemann-Glas, $\varnothing = 0,1 - 0,5 \text{ mm}$, Wanddicke = $0,1 \text{ mm}$). Anschließender Le Bail-Fit [21] und Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme wurden mithilfe des Programmes TOPAS Version 4-2 [22] durchgeführt.

3.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturbestimmung standen zwei Diffraktometer zur Verfügung, SMART APEX I und SMART APEX II (Bruker AXS, Karlsruhe). Beide Diffraktometer sind ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einem Graphit-Monochromator (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Zusätzlich dazu kann am SMART APEX II CuK_α

-Strahlung (Microfokus Röntgenquelle $I\mu S$; Monochromator: Montel Optic Incoatec, Geesthacht, Deutschland) verwendet werden. Bei Bedarf wird die Temperatur mit einem 700^{plus}Cryostream Kühler (APEX I) oder einem N-Helix Tieftemperaturgerät (APEX II) reguliert (jeweils von Cryosystems, Oxford). Die Integration der Reflexe und Multiscan-Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Bruker Suite Software-Paket [23] bzw. SADABS [24] und die Lösung der Einkristallstruktur mit dem Programm SHELX [25] über Direkte Methoden. Zur graphischen Darstellung der Strukturen diente das Programm DIAMOND [26].

3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren geben Aufschluss über charakteristische Bindungen in einer Verbindung, bei dessen Schwingungen sich das Dipolmoment ändert und wurden zur Bestätigung der Strukturen sowie zur Überprüfung der Reinheit, insbesondere der Wasserfreiheit, herangezogen. Die IR-Spektren wurden entweder mithilfe eines KBr-Presslings vermessen oder es wurde die ATR-Technik (Abgeschwächte Totalreflexion) angewandt.

KBr Pressling: Ca. 2 mg der Probe wurden in der Glove-Box mit 300 mg (bei 300 °C unter Vakuum vorgetrocknetem) KBr verrieben, zu transparenten Tabletten verpresst (Auflagedruck ≈ 10 t) und unter Vakuum am FT-IR-Spektrometer (IFS 113v, Bruker Optic, Karlsruhe) im Bereich von 400 – 4000 cm^{-1} vermessen.

ATR: Die Probe wurde in der Glove-Box fein vermahlen und anschließend am Spectrometer Two (Perkin Elmer) die Intensitäten der Absorption im ATR-Modus aufgezeichnet.

Trigonal planar koordinierte Boratome (D_{3h}) weisen vier Fundamentalschwingungen auf (Abb. 3.1). IR-aktiv sind davon die asymmetrische Streckschwingung $\nu_s(\text{BO}_3)$, die Deformationsschwingungen aus der Ebene heraus $\delta_{oop}(\text{BO}_3)$ (oop: out of plane) und

in der Ebene $\delta_{ip}(\text{BO}_3)$ (ip: in plane). Die symmetrische Streckschwingung $\nu_{as}(\text{BO}_3)$ ist nur Raman-aktiv. Tetraedrisch koordinierte Boratome (T_d) zeigen ebenfalls vier Fundamentalschwingungen (Abb. 3.1), von denen nur die asymmetrischen Schwingungen $\nu_{as}(\text{BO}_3)$ und $\delta_{as}(\text{BO}_4)$ (auch als $\delta(\text{BO}_3)$ bezeichnet) IR-aktiv sind [27, 28]. Liegen die BO_3 bzw. BO_4 -Einheiten nicht isoliert vor, sondern sind Teil eines Netzwerkes, Ringes oder einer Kette, so sind die Auswahlregeln für IR-aktivität der Punktgruppen T_d und D_{3h} nicht mehr anwendbar. Jedoch absorbieren in solchen Fällen die asymmetrischen Schwingungen im Allgemeinen stärker als die (in T_d und D_{3h} inaktiven) symmetrischen. Trigonal planare BO_3 -Einheiten und tetraedrische BO_4 -Einheiten können aufgrund ihrer asymmetrischen Streckschwingungen $\nu_{as}(\text{BO}_3)$ und $\nu_{as}(\text{BO}_4)$ im Spektrum gut voneinander unterschieden werden. Erste zeigt Banden um 1400 cm^{-1} und letzte etwa um 1000 cm^{-1} [29, 30, 31, 32]. Es kann mit Hilfe bisher publizierter IR-Spektren nicht eindeutig zwischen einer B–O und einer B–F Bindungen differenziert werden, da $\nu(\text{BO}_4)$, $\nu(\text{BFO}_3)$, $\nu(\text{BF}_2\text{O}_2)$, $\nu(\text{BF}_3\text{O})$ und $\nu(\text{BF}_4)$ bei ähnlichen Wellenzahlen absorbieren und deren Banden sich überlappen [29, 31].

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen wird die Punktsymmetrie des Anions abgebaut, womit im Produkt neue Banden im Vergleich zum Edukt auftreten, welche spektroskopisch eine erfolgreiche Reaktion bestätigen (z.B. $\text{SO}_4^{2-} \rightsquigarrow \text{SO}_4\text{BF}_3^{2-}$).

Da Fluor röntgenographisch nicht eindeutig von der Hydroxo-Gruppe unterschieden werden kann, wurde die Abwesenheit von OH auf IR-spektroskopischem Wege belegt.

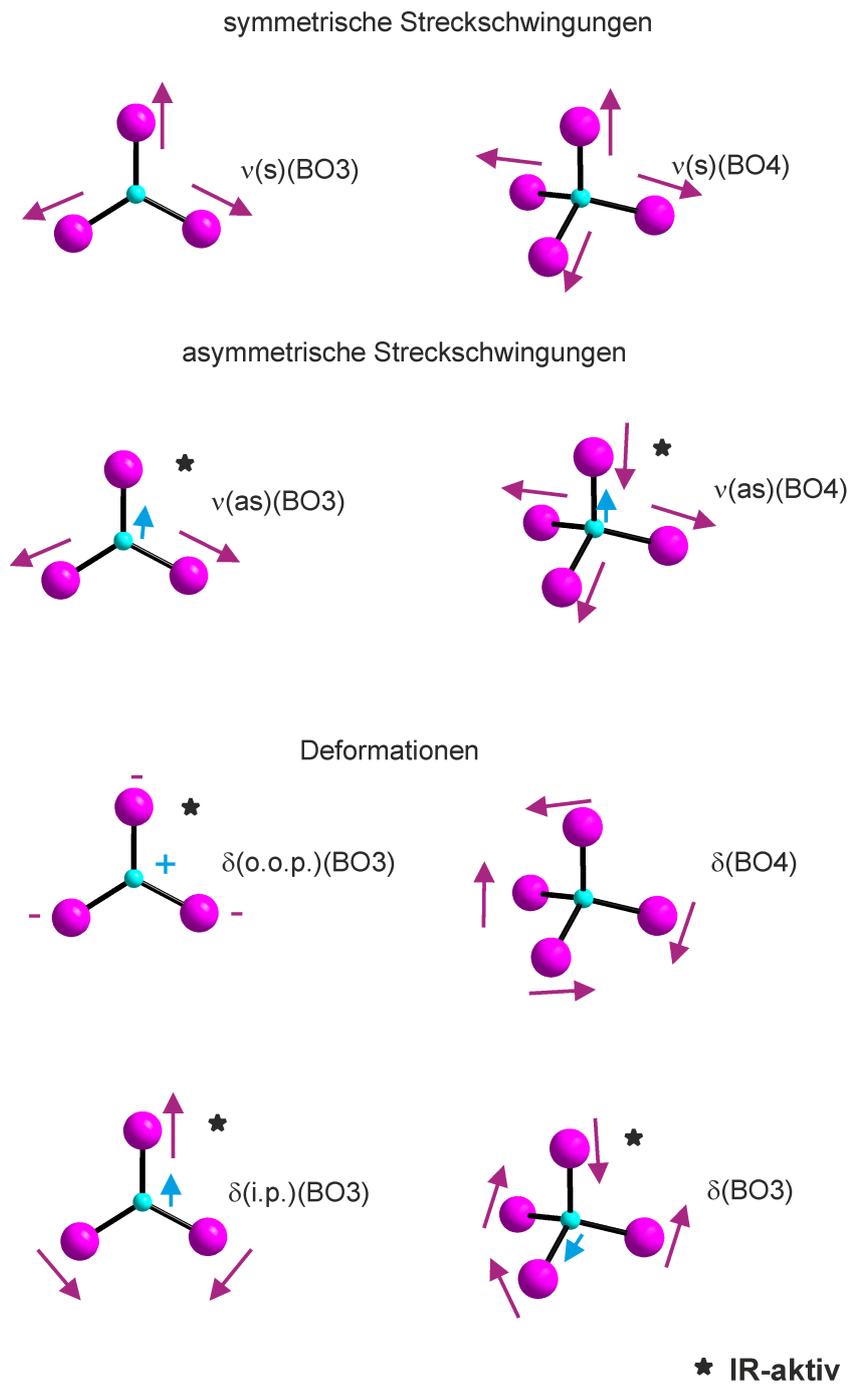


Abbildung 3.1: Fundamentalschwingungen trigonal planar (D_{3h}) und tetraedrisch (T_d) koordinierter Boratome mit Kennzeichnung (*) der IR-aktiven Schwingungen [28, 27].

3.4 ^{11}B -Kernresonanz-Spektroskopie

Die ^{11}B -Kernresonanz-Spektroskopie dient komplementär zur Einkristallstrukturanalyse der Strukturbestimmung neu synthetisierter Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen [33]. Die trigonal planar koordinierten Boratome können im Spektrum von den tetraedrisch koordinierten eindeutig unterschieden werden, da die jeweiligen Resonanzen ca. 20 ppm auseinander liegen. [34, 35, 36]. ^{19}F -Entkopplungsexperimente bestätigen das Vorliegen von B–F -Bindungen. 3QMAS- und MAS-Kernresonanzspektren wurden mit Hilfe eines BRUKER AVANCE-III 400-Spektrometers erhalten (Lamorfrequenz $\nu_0(^{11}\text{B}) = 128,38$ MHz) und mit der Software DMFIT [37] ausgewertet.

Für die Aufnahme der Spektren wurden ca. 100 mg Probe in der Glove-Box in einen Rotor aus Zirkon (HXY-probe, $\varnothing = 4$ mm) dicht gepackt und verschlossen. Das ^{11}B -MAS-Kernresonanzspektrum erhielt man, indem der Rotor mit einer Frequenz von 12 kHz rotiert und die Spektren mit einem Relaxationsintervall von 10 s akkumuliert wurden. Die Resonanzen der Lithiumfluorooxoborate beziehen sich auf den Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, und die von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ auf den Standard $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Letzterer Standard ist zum ersteren um +18,1 ppm hochfeldverschoben ($\delta(\text{B}(\text{OCH}_3)_3) = \delta(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) + 18,1$ ppm).

Zur Vermeidung von Nutationseffekten wurde ein kleiner Pulswinkel ($< \pi/12$) verwendet. Um heteronukleare Dipol-Wechselwirkungen zu unterdrücken, wurden mit Hilfe der $\text{SW}_f(8)$ -SPINAL-64 Multiphasensequenz [38] die ^{19}F -Spins entkoppelt. Die ^{11}B -3QMAS-Spektren wurden über die Z-Filter-Methode [39] mit einem entsprechenden Phasenzklus für die Kohärenzselektion erhalten und für die 2D-Spektren 2048 Punkte für F2 sowie 80 Punkte für F1 aufgenommen.

Die Messung sowie die Auswertung der Kernresonanzspektren wurde von Dr. Thomas Bräuninger und Dr. Vinod Chandran durchgeführt.

3.5 Thermische Analyse

Zur thermogravimetrischen Analyse diente die Messanlage STA 409C (NETZSCH, Selb), bei welcher der Ofenraum über eine Skimmerkopplung mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzer, QMS 422) verbunden ist (Abb. 3.2). Als Tiegelmaterial können Silber, Quarz und Korund verwendet werden. Routinemäßig nimmt man einen Korund-Tiegel mit ca. 30 mg Probe. Die Heizraten variieren je nach Notwendigkeit zwischen 0,2 und 10 K/min.

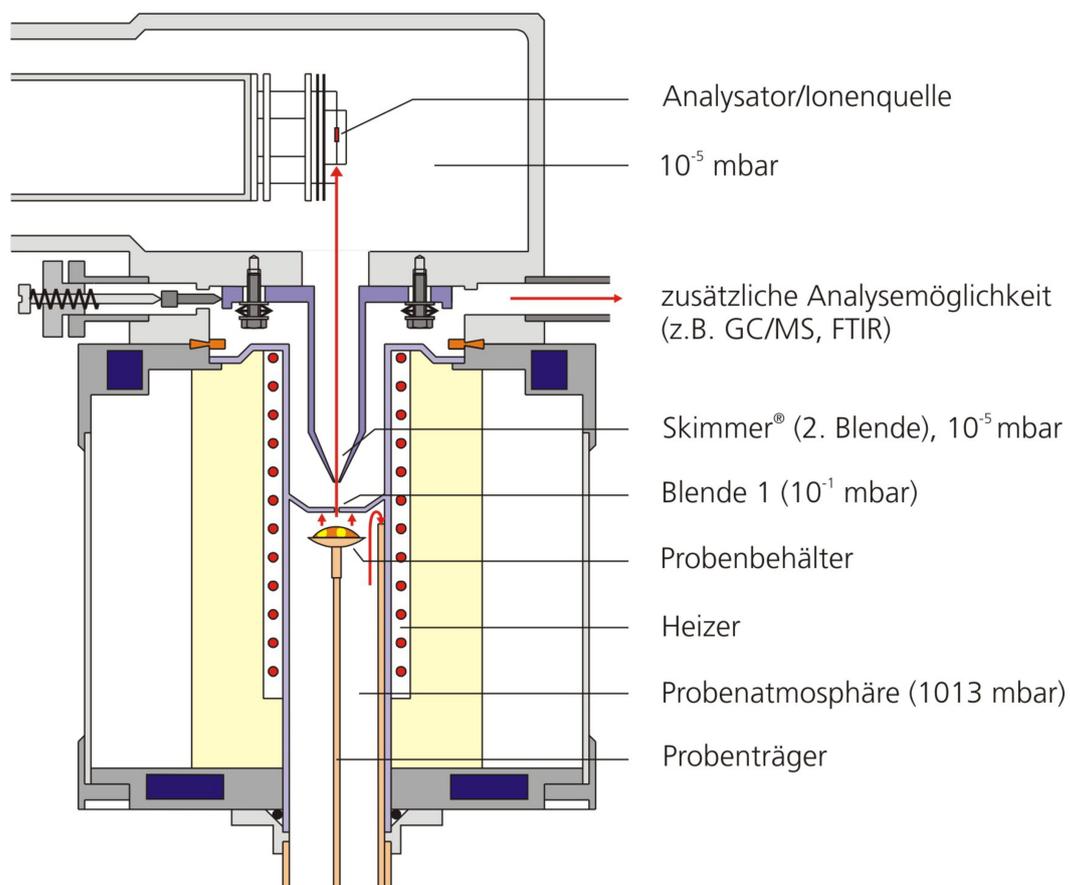


Abbildung 3.2: Querschnitt von STA 409C mit Skimmer-Kopplung [40].

3.6 Impedanz-Spektroskopie

Die Impedanz-Spektroskopie dient unter anderem der Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Festkörperelektrolyten, wobei man sich die Frequenzabhängigkeit kapazitiver Blindwiderstände zur Separation verschiedener Beiträge zunutze macht.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wurde in der Glove-Box aus dem Pulver eine Tablette im Durchmesser von $\varnothing = 6$ mm und einer Länge von 0,5 bis 3 mm gepresst und zwischen 2 (fein polierte) Silberelektroden (Abb. 1.1) gespannt. Die Elektroden wurden am Probenhalter der Zelle fixiert, und waren über Platindrähte mit dem Anschluss der Stromführenden Koaxialkabel verbunden. Die gesamte Zelle wurde in der Glove-Box mit einer Quarzglasröhre verschlossen, und an der Messeinheit mit Argon versorgt (Abb. 3.5). Bei entsprechender Heiz- und Kühlrate (0,5 bis 1 K/min) erfolgte Aufzeichnung des Stromes bei einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz (Novocontrol Alpha A 4.2 Analysator mit ZG-4 Schnittstelle). Die Steuerung des Ofens mit Kaskaden-Temperaturregler (Eurotherm 2606) und des Analysators geschah mit dem Programm WinDeta [41] und die Auswertung mit WinFit [42].

Die Impedanz, welche in der Elektrotechnik auch als Scheinwiderstand bezeichnet wird, ist eine komplexe, vektorielle Größe und setzt sich aus einem realen (ohmschen) $Z(real)$ und einem imaginären (kapazitiven oder induktiven) Anteil $Z(imag)$ zusammen. Der reale Anteil ist auf ohmsche Widerstände, der imaginäre auf kapazitive und /oder induktive Widerstände zurückzuführen. Die kapazitiven und induktiven Widerstände nehmen im Gegensatz zum ohmschen Widerstand mit steigender Frequenz (f) zu (Kondensator: $Z(imag) = \frac{1}{\sqrt{-1} \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$) bzw. ab (Spule: $Z(imag) = \sqrt{-1} \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L$). C und L sind dabei die Kapazitäten bzw. Induktivitäten und f die Frequenz der Wechselspannung.

Der Pulverpressling eines Elektrolyten kann in erster Näherung durch das in Abbildung 3.3 c gezeigte Ersatzschaltbild wiedergegeben werden. Die Impedanz setzt sich aus dem Beitrag des Volumenanteils ($R_b \parallel C_b$, bulk), des Korngrenzenanteils ($R_{gb} \parallel C_{gb}$, grain boundary) und dem Anteil der Grenzfläche Elektrode/Probe ($R_{el} \parallel C_{el}$) zusammen.

Jeder Beitrag für sich kann durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes mit einem Kondensator als $R \parallel C$ -Glied beschrieben werden. Variiert man die Frequenzen der Wechselfspannung über mehrere Dekaden so erhält man den in Abb. 3.3 c gezeigten Nyquist-Plot. Der Realanteil der Impedanz nimmt mit der Frequenz ab, während der Imaginärteil für jeden Beitrag ein Maximum durchläuft (Abb. 3.3 b und 3.4), wenn ohmsche und kapazitive Widerstände gleiche Beträge aufweisen ($R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$). Der in Abb. 3.3 b gezeigte Plot ist ein Idealfall, und setzt voraus, dass sich alle Kapazitäten um mindestens 3 bis 4 Größenordnungen unterscheiden. Andernfalls können die Beiträge nicht mehr eindeutig voneinander separiert werden, die Halbkreise überlagern. Die Kapazitäten für Volumen ($C_b: 10^{-12} \dots 10^{-11}$ F), Korngrenze ($C_{gb}: 10^{-10} \dots 10^{-8}$ F) und Grenzschicht Elektrode/Probe ($C_{el}: 10^{-7} \dots 10^{-5}$ F) sind indirekt proportional zu den entsprechenden Schichtdicken bzw. Korngrößen ($C \sim l^{-1}$), und hängen somit von der Vorbehandlung des Pulverpresslings (Pressdruck, Vermahlung) ab. Bei Vermessung solch einer Probe ersetzt man (aufgrund der nicht planaren Oberfläche des Pulverpresslings) im Ersatzschaltbild den Kondensator durch ein *Constant Phase Element* (CPE) mit dem kapazitiven Blindwiderstand (imaginärer Anteil der Impedanz) von $Z(imag) = \frac{1}{Q \cdot (i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f)^n}$. Der Exponent n spiegelt dabei die Abweichung von der Planarität wieder, und sollte für den Volumenanteil Werte zwischen 0,7 und 1,0 annehmen. Die Kapazität errechnet sich über die Beziehung $C = \frac{\sqrt[n]{Q \cdot R}}{R}$.

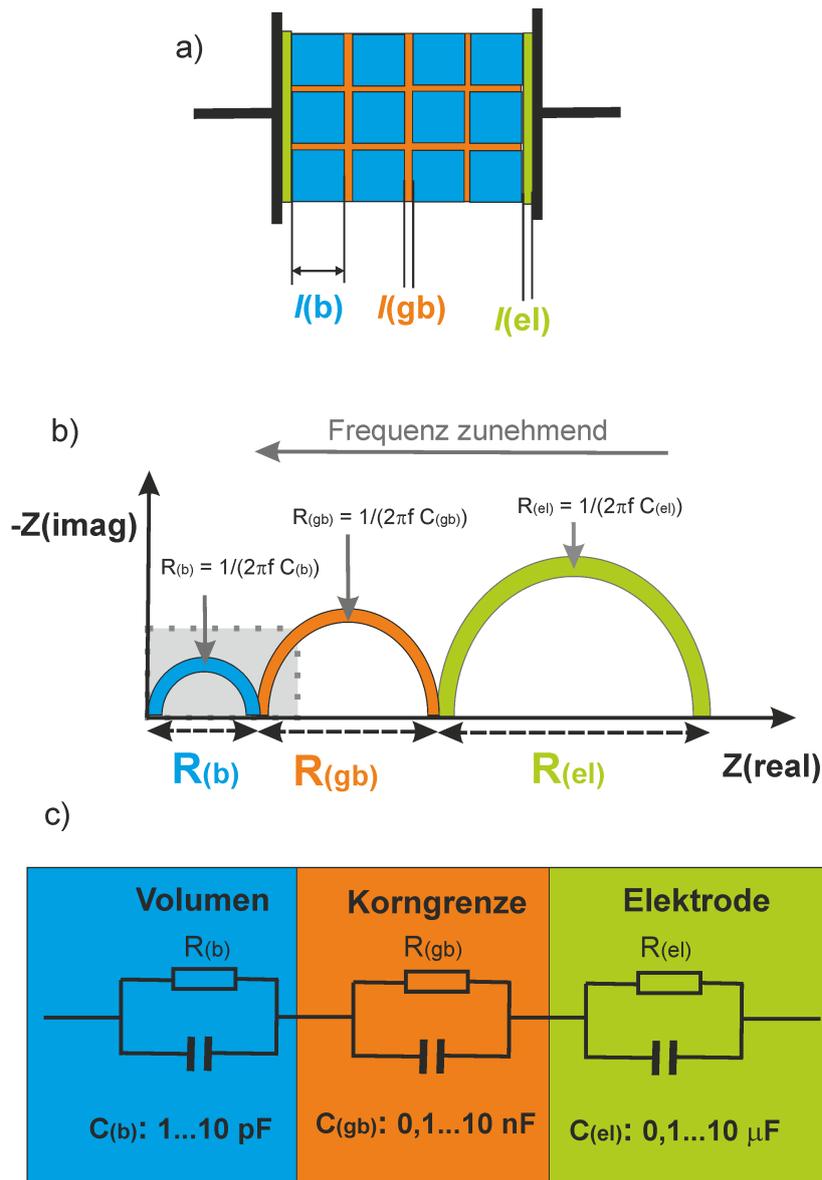


Abbildung 3.3: Der Pulverpressling eines Ionenleiters liefert zur Impedanz (Scheinwiderstand) einen Volumenbeitrag (blau), einen Korngrenzenbeitrag (orange) und einen Beitrag der Grenzfläche Probe/Elektrode (grün). Jeder Beitrag wird durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und eines Kondensators wiedergegeben (c). Unterscheiden sich die Kapazitäten um 3 bis 4 Größenordnungen ergibt sich der dargestellte Nyquist-Plot (b). Mit steigender Frequenz sinkt $Z(\text{real})$ während $-Z(\text{imag})$ für jeden Beitrag ein Maximum (bei $R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$) durchläuft (b). Die Kapazitäten sind proportional zur reziproken Korngröße bzw. Schichtdicke l^{-1} (a). Wird die Messung bei 1 Hz bis 5 MHz durchgeführt und liegt R_b im G Ω und C_b im pF-Bereich so erhält man als Spektrum in etwa den grau unterlegten Ausschnitt (b).

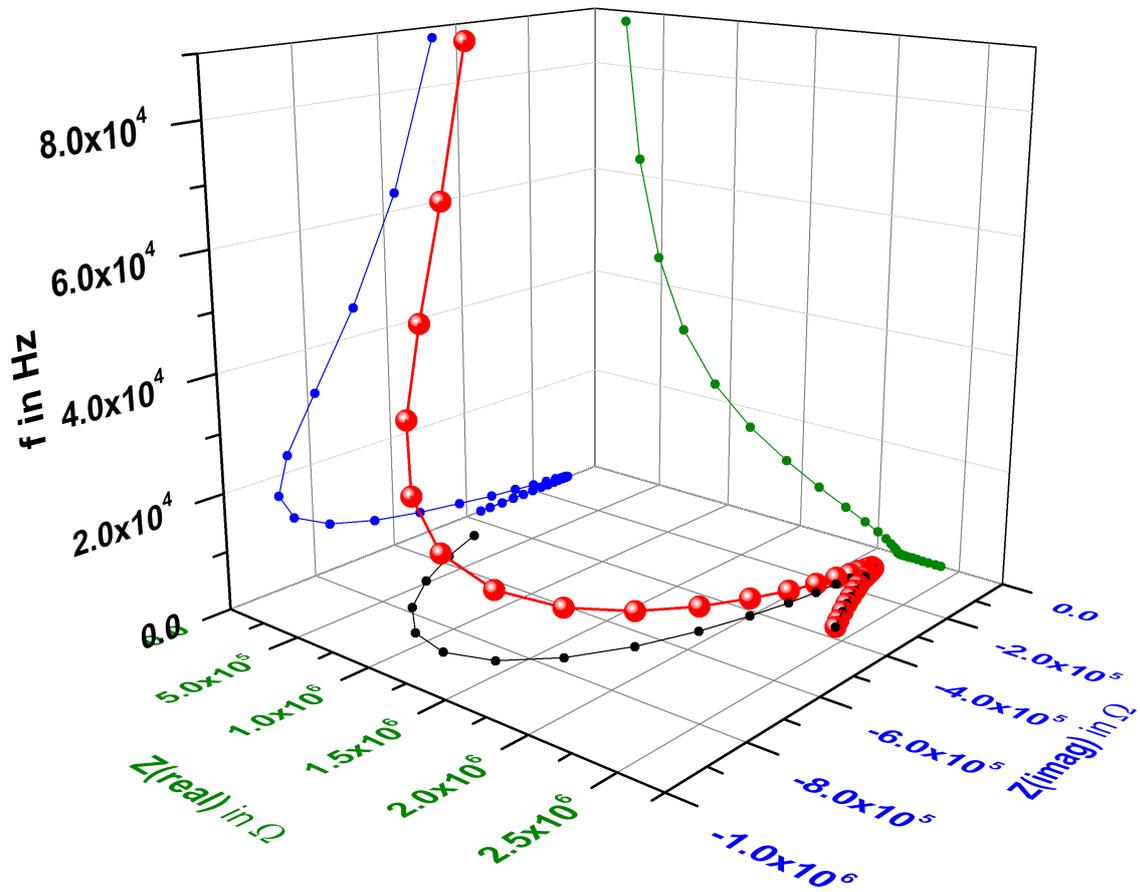


Abbildung 3.4: Darstellung der frequenzabhängigen Impedanz (rot) einer verpressten Pulverprobe des Li-Ionenleiters $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_9\text{F}_2$ (s. Abschnitt: 5.1.2.5) bei 350 °C . $Z(\text{real})$ (Projektion in $Z(\text{real}) - f$ -Ebene, grün) sinkt mit steigender Frequenz während der Betrag von $Z(\text{imag})$ (Projektion in $Z(\text{imag}) - f$ -Ebene, blau) ein Maximum durchläuft. Die Projektion in $Z(\text{real}) - Z(\text{imag})$ -Ebene (schwarz) entspricht dem Nyquist-Plot.

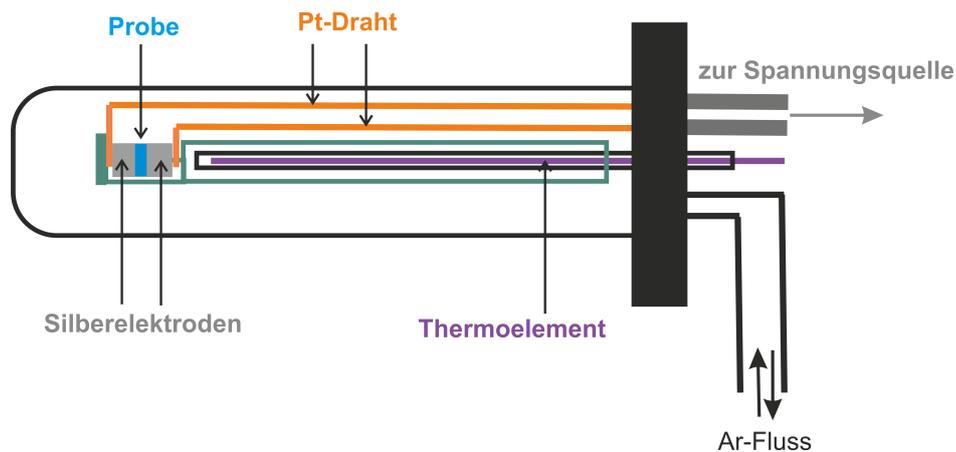


Abbildung 3.5: Aufbau der Zelle zur Erfassung der ionischen Leitfähigkeit. Die Probe (blau) befindet sich zwischen 2 fein polierten Silberelektroden. Mit einem Thermoelement (violett) wird die Temperatur möglichst dicht an der Probe erfasst. Die Zelle ist während der Messung mit der Argon-Zufuhr verbunden.

3.7 Nicht-lineare Optik

Festkörper, welche in azentrischen Raumgruppen kristallisieren, erzeugen bei Durchtritt eines Primärstrahls einen Sekundärstrahl doppelter Frequenz, dessen Intensität von den Suszeptibilitäts-Tensoren zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ abhängt. Der Zusammenhang lässt sich wie folgt herleiten:

In der linearen Optik ist die Polarisierung (P) proportional zur Feldstärke (E) (Gl. 3.1), welche eine Sinusfunktion darstellt (Gl. 3.2).

$$P = \chi \cdot E \quad (3.1)$$

$$E = E_0 \sin(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t) \quad (3.2)$$

Ist bei hohen Feldstärken diese Linearität nicht mehr gegeben, so treten Glieder zweiter

und höherer Ordnung $\chi^{(n)}$ auf (Gl. 3.3). Über die Beziehung von Gl. 3.4 ergibt sich, dass die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ die Intensität des Sekundärstrahles mit doppelter Frequenz des Primärstrahles wiedergibt (Gl. 3.5).

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \dots \quad (3.3)$$

$$E^2/E_0^2 = \sin^2(\pi \cdot \nu \cdot t) = \frac{1}{2} [1 - \cos(\pi \cdot 2 \cdot \nu \cdot t)] \quad (3.4)$$

$$P = \chi^{(1)} \cdot E_0 \sin(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t) + \chi^{(2)} \cdot E_0^2 \cdot \frac{1}{2} [1 - \cos(2 \cdot \nu \cdot \pi \cdot t)] + \dots \quad (3.5)$$

In einem Festkörper stellt diese Größe keinen Skalar sondern einen Tensor dar. In Kapitel 8 werden die mit dem Programm ABINIT [43] berechneten Suszeptibilitätstensoren zweiter Ordnung für Lithiumfluorooxoborate vorgestellt.

3.8 Optische Basizität

Die Aciditäten bzw. Basizitäten aller Reaktanden spielen bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen eine entscheidende Rolle. Demnach werden stärker basische Salze eher mit saurem BF_3 reagieren als schwächer basische. Die optische Basizität [44] bezieht sich nicht nur auf die Donoreigenschaften des Anions sondern berücksichtigt alle in der Verbindung enthaltenen Ionen (bzw. Atome). Die Basizität wird experimentell durch die Wellenzahl des UV-aktiven $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Überganges eines Indikatoranions (z. B. Pb^{2+}) bestimmt. Je basischer dessen Umgebung ist, desto niedriger ist die Wellenzahl der UV-Absorption. Die optische Basizität ergibt sich nach Gleichung 3.6 und 3.7:

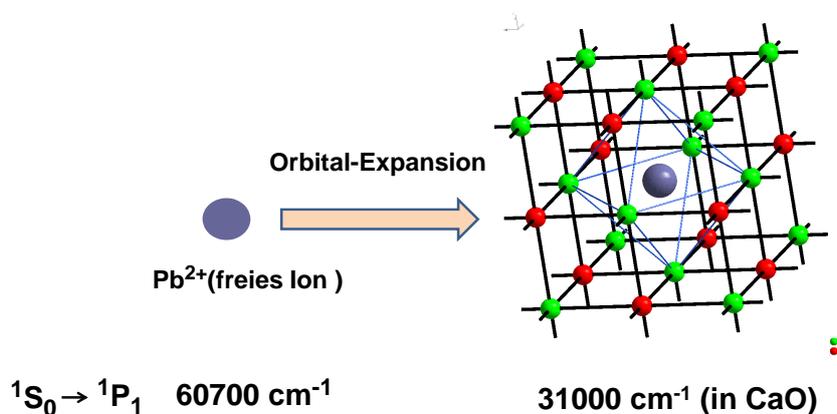


Abbildung 3.6: Die optische Basizität wird durch die Verschiebung des UV-aktiven $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Überganges eines Indikatorions definiert. In oktaedrischer Koordination (rechts) von basischen Anionen, tritt der Übergang bei geringeren Wellenzahlen auf als im Vakuum (links). Je basischer eine Verbindung ist, desto geringer ist die Wellenzahl.

$$\Lambda = \frac{\nu(\text{frei}) - \nu(\text{in Probe})}{\nu(\text{frei}) - \nu(\text{CaO})} \quad (3.6)$$

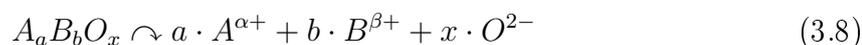
Für das Indikator-Kation Pb^{2+} ergibt sich mit der Referenz CaO:

$$\Lambda = \frac{\nu(60700 \text{ cm}^{-1}) - \nu(\text{in Probe})}{60700 \text{ cm}^{-1} - 31000 \text{ cm}^{-1}} \quad (3.7)$$

Die Wellenzahlen $\nu(\text{frei})$, $\nu(\text{in Probe})$ und $\nu(\text{CaO})$ entsprechen den $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Übergängen des Indikatorions im Vakuum, in der Probe und in der Referenz CaO. Somit kann Λ als Basizität einer Verbindung relativ zu der des CaO ($\Lambda = 1$) verstanden

werden (Abb. 3.6).

Die optische Basizität eines Salzes $A_aB_bO_x$ (Gl. 3.8) lässt sich annähernd aus den Moderationsparametern aller enthaltenen Elemente nach Gleichung 3.9 berechnen.



$$\Lambda_{ber} = \frac{a \cdot \alpha}{a \cdot \alpha + b \cdot \beta} \cdot \frac{1}{\gamma(A)} + \frac{b \cdot \beta}{a \cdot \alpha + b \cdot \beta} \cdot \frac{1}{\gamma(B)} \quad (3.9)$$

Hierbei sind a und b die Anzahl Atome mit den Oxidationszahlen α und β . Ausgewählte Moderationsparameter $\gamma(A)$ und $\gamma(B)$ sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Moderationsparameter γ [44] verschiedener Ionen / Atome und daraus folgende optische Basizitäten Λ .

	Moderations- parameter γ	Optische Basizität Λ des Oxides	Optische Basizität Λ des Fluorides
Na(I)	0,87	1,15	0,50
Li(I)	1,00	1,00	(MgF ₂ : 0,34; Schrägbeziehung)
Ca(II)	1,00	1,00	0,43
Si(VI)	2,10	0,48	0,21
B(III)	2,36	0,42	0,18
P(V)	3,00	0,33	-
S(VI)	4,00	0,25	-

Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen werden in Kapitel 8 in Zusammenhang mit den Basizitäten diskutiert.

Teil III

Spezieller Teil

Kapitel 4

Einführung in das Arbeitsgebiet

4.1 Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen

Fluorooxoborate sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $B_xO_yF_z^{n-}$ des Anions, in dem Fluor kovalent an Bor gebunden ist. Das zentrale gemeinsame Strukturmerkmal der Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen ist Bor in gemischter tetraedrischer Umgebung von Sauerstoff und Fluor. Fluoroboratosulfate und -phosphate mit Anionen der allgemeinen Zusammensetzung $B_xE_kO_yF_z^{n-}$ ($E = S, P$) enthalten kovalente B–O–E ($E = P, S$) sowie B–F -Bindungen.

Zu den bisher untersuchten Verbindungen mit BO_xF_{4-x} -Tetraedern zählen sämtliche molekulare Verbindungen wie die BF_3 -Addukte von Ethern und Alkoholen oder gleichermaßen anorganische Salze wie $Na_3B_3O_3F_6$ [45] (s. Tab. 4.1). Zwar wurden in bisherigen Publikationen häufig entsprechende Konstitutionen vorgeschlagen, jedoch ohne ausreichenden spektroskopischen und kristallographischen Nachweis. Vielfach leiteten die Autoren die wahrscheinlich vorliegenden Konstitutionen lediglich aus den Bruttozusammensetzungen ab. Da teilweise trotz Synthese im wässrigen Medium kein Beleg für die Abwesenheit der OH-Gruppe im Fluorooxoborat bzw. in den Fluoroboratooxoanionen erfolgte, ist in solchen Fällen unklar, ob es sich um die Fluor- oder die Hydroxoverbindung handelt. Spektroskopisch und röntgenographisch nachgewiesene Spezies zählen bisher zur Seltenheit (vgl. Tab. 4.1).

4 Einführung in das Arbeitsgebiet

Tabelle 4.1: Verbindungen mit Bor in gemischter tetraedrischer Koordination von Sauerstoff und Fluor. Für die mit (*) gekennzeichneten Vertreter liegen Kristallstrukturanalysen vor.

BO_3F	BO_2F_2	BOF_3
$\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ * [14]	$(\text{NH}_3)\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)[\text{BPO}_4\text{F}_2]$ * [46]	$\text{M}_2\text{OSO}_2\text{OBF}_3$ (M = K, Na) [47, 48]
$\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ * [49]	$\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ [45]	$\text{Cs}_2\text{SO}_2(\text{OBF}_3)_2$ [48]
$\text{NH}_4(\text{BAsO}_4\text{F})$ * [50] $\text{NH}_4(\text{BPO}_4\text{F})$ * [51].	$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ [45] $\text{Li}(\text{BC}_2\text{O}_4)\text{F}_2$ * [52]	$\text{M}_4((\text{F}_3\text{BO})_2\text{PO})_2\text{O}$ [48] $\text{M}_3(\text{F}_3\text{BO})_3\text{PO}$ (M = K, Na) [48]
$\text{NaBF}(\text{OCH}_3)_3$ [53]	$\text{NaBF}_2(\text{OCH}_3)_2$ [53]	$\text{NaBF}_3(\text{OCH}_3)$ [53]
$\text{HBF}(\text{OH})_3$ [54]	$\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ [54]	HBF_3OH [54]
$\text{BF}(\text{OH})_3^-$ [55]	$\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ [55]	BF_3OH^- [55]

Ryce et al. publizierten Verbindungen der Zusammensetzungen $\text{MBF}_3(\text{OH})$ (M = Na, K) [56], $\text{KBF}_3(\text{OCH}_3)$, $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ [45], $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4(\text{OH})$ [57], $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_5\text{OH}$ [58] sowie Rubidium- und Cäsiumfluorooxoborate [59], welche nach Annahme der Autoren die tetraedrische Gruppe BO_2F_2 enthalten sollen. $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ wurde später spektroskopisch untersucht [60, 61]. Die Strukturlösung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ mittels Einkristall erfolgte erst kürzlich [62], jedoch mit unbefriedigender Übereinstimmung zwischen Einkristalldaten und Pulveraufnahmen des schlecht kristallinen Natriumfluorooxoborates. Diese Diskrepanz soll in der vorliegenden Arbeit durch Synthese eines gut kristallinen Pulvers aufgelöst werden.

Baumgarten et al. stellten bei Begasung von M_3PO_4 , $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , Tl_2SO_4 und Cs_2SO_4 mit BF_3 eine Gewichtszunahme fest, welche quantitativ mit der Bildung entsprechender Addukte im Einklang steht. Weiterhin wurden die Fluor-Gehalte gravi-

metrisch (CaF_2 -Fällung) bestimmt. Daraufhin schlugen die Autoren die Verbindungen $\text{M}_3\text{PO}_4(\text{BF}_3)_3$, $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{BF}_3)_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, $\text{Tl}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{BF}_3)_2$ vor, jedoch ohne weitere strukturelle Untersuchungen [47, 48].

Kolditz et al. [63] beschrieben die Verbindungsklasse $\text{MBF}_x(\text{OR})_{4-x}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na} / \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit $x = 0 - 4$. Es wurden zwar Pulveraufnahmen vermessen, jedoch fehlen die entsprechenden Kristallstrukturdaten.

Wie in den bisher erwähnten Beispielen, wurden gleichermaßen die von *Gutemann* [64] vorgeschlagenen Anionen $[\text{CrO}_4(\text{BF}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{BF}_3)_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4(\text{BF}_3)_2]^{2-}$ sowie $[\text{SO}_4(\text{BF}_3)_3]^{2-}$ nie spektroskopisch oder röntgenografisch bestätigt.

Zweifel an einer eindeutigen Konstitutionsanalyse können auch bei Arbeiten mit Einkristallstrukturdaten bestehen, da F und OH röntgenographisch nicht einfach unterschieden werden können. So erscheint die Zusammensetzung von Actiniden-Fluorooxoboraten ($\text{Na}[(\text{UO}_2)\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[(\text{UO}_2)\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{F}]$, $\text{K}_{11}[(\text{UO}_2)_6\text{B}_{24}\text{O}_{36}\text{F}_{22}] \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{Rb}[(\text{UO}_2)\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{F}]$, $\text{Tl}[(\text{UO}_2)\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{F}]$, $\text{Na}[(\text{NpO}_2)\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [65] bezüglich F und OH uneindeutig zu sein. Die Zuordnung von OH und F ist nicht hinreichend belegt und einige Temperaturfaktoren von Fluoratomen deuten aufgrund ausgeprägter Anisotropie stark auf Hydroxo-Gruppen hin.

Im Falle des Bariumfluorooxoborates BaBO_3F [66] handelt es sich möglicherweise um das Sulfat. Die Verbindung konnte später nicht reproduziert werden [67]. $\text{NH}_4(\text{BEO}_4\text{F})$ ($\text{E} = \text{As}$ [50], P [51]) könnte eventuell exakter als $\text{NH}_4(\text{BEO}_4\text{F}_{1-x}(\text{OH})_x)$ wiedergegeben werden, da nicht wasserfrei synthetisiert wurde. Zum Einen wurde bei 180 bzw. 220 °C u.a. Orthoborsäure als Edukt eingesetzt, welche bereits ab 100 – 130 °C zu Metaborsäure dehydratisiert. Zum Anderen wurden die Produkte mit heißem Wasser gewaschen. Im Falle des Fluoroboratooxoarsenates ist die Anwesenheit von OH nicht auszuschließen, im Falle des Fluoroboratooxophosphates wird diese, entgegen der Erwartung, IR-spektroskopisch belegt [51].

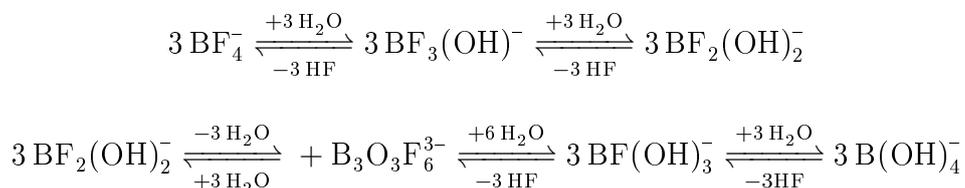
Das erste Lithiumfluorooxoborat ist $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14]. Die Synthese erfolgte unter absolu-

tem Ausschluss von Feuchtigkeit und die Abwesenheit einer O–H-Bindung ist mittels FT-IR-Spektroskopie bestätigt. Für $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ [49], $(\text{NH}_3)\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)[\text{BPO}_4\text{F}_2]$ [46] und Lithium(difluor)boratooxalat (LiDFOB) [52] liegen gleichermaßen spektroskopische und kristallographischen Nachweise vor. Lithium(difluor)boratooxalat ($\text{Li}(\text{BC}_2\text{O}_4)\text{F}_2$) besitzt zudem Bedeutung als Lithium-Ionenleiter [68, 69].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von den hier aufgeführten Beispielen nur die letzten vier spektroskopisch und röntgenographisch als „echte“ Verbindungen mit Bor in gemischter Koordination von Sauerstoff und Fluor nachgewiesen wurden sind.

4.2 Syntheseplanung

Die Synthese von Fluorooxoboraten aus wässrigen Systemen gelingt nur im Ausnahmefall [45]. In den meisten Fällen tritt Hydrolyse ein [70]:



Um Hydrolysegleichgewichte gänzlich zu vermeiden, sollen in der vorliegenden Arbeit Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen durch Festkörpersynthese von ausschließlich wasserfreien Ausgangsstoffen unter inerten Synthesebedingungen erhalten werden. Alle Synthesen sind Lewis-Säure-Base-Reaktionen. Als Lewis-Basen stehen Oxoanionen und das Fluorid zur Verfügung, als Lewis-Säuren Bortrifluorid und saure Borate bzw. Boroxid mit BO_3 -Einheit(en).

Zur Darstellung von Fluorooxoboraten soll ein Alkalitetrafluoroborat mit einem Oxoanion (Borat, Sulfat, Phosphat...) umgesetzt werden. Vermengt man beide Edukte, so findet die in Kapitel 1.2 beschriebene Festkörpersynthese statt. Liegen beide Komponenten räumlich getrennt von einander vor, so handelt es sich um eine in Kapitel 1.3

vorgestellte Begasungsreaktion. Beim thermischen Zerfall des BF_4^- in BF_3 und F^- liegt sowohl eine Lewis-Säure (erstes) als auch eine Lewis-Base (letzteres) vor (Abb. 4.1 linker Teil). Somit bietet die Festkörpersynthese mehr Variationsbreite als die Begasung, bei welcher das Fluorid vom Oxoanion räumlich getrennt ist und damit keiner Reaktion zur Verfügung steht.

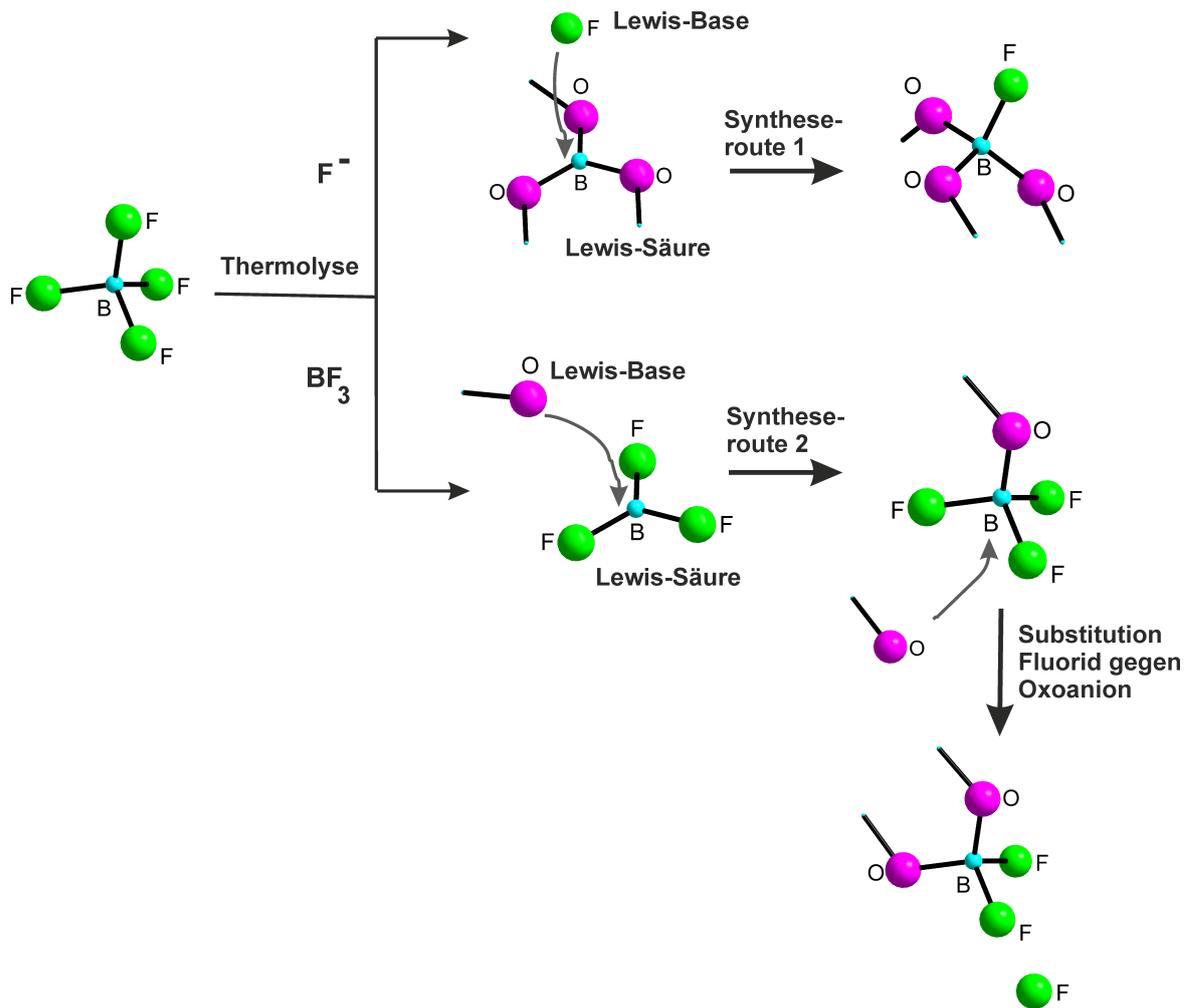
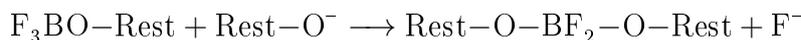


Abbildung 4.1: Schema der möglichen Lewis-Säure-Base-Reaktionen: Durch Thermolyse von BF_4^- erhält man BF_3 sowie F^- (links). Basisches Fluorid addiert an das saure trigonal planar koordinierte Boratom eines Borates bzw. Boroxid (oben). Terminaler Sauerstoff (rot) eines Oxoanion addiert an saures Bortrifluorid (unten), welches durch weitere Substitution in eine verbrückende BO_2F_2^- -Einheit übergeht. Man erhält Bor in gemischter tetraedrischer Umgebung von Fluor und Sauerstoff (rechts).

4 Einführung in das Arbeitsgebiet

- *Syntheseroute 1:* Addition eines Fluorid-Ion (Lewis-Base) an eine trigonal planare BO_3 -Einheit (Lewis-Säure) unter Ausbildung eines BO_3F -Tetraeders, dessen zentrales Boratom die Formalladung -1 trägt.
- *Syntheseroute 2:* Addition eines Oxoanion mit terminalem Sauerstoffatom an trigonal planares BF_3 unter Ausbildung eines BF_3O -Tetraeders, ebenfalls mit negativer Formalladung am Boratom.
- *Syntheseroute 3:* Weitere Substitution von Fluor gegen ein Oxoanion an einem BF_3 -Addukt gemäß



führt zu einem verbrückenden Tetraeder.

Einerseits wurde nach *Syntheseroute 1* $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14] und in analoger Weise dazu MSeO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [71] sowie KTeO_2F [72] isoliert, andererseits führten zahlreiche Umsetzungen von Boraten bzw. dessen Ausgangsstoffen (Metalloxid, Metallcarbonat + Boroxid, Borsäure) mit Fluoriden zu Borat-Fluoriden, welche isoliertes F^- ohne kovalente Bindung zu Bor enthalten [73, 74, 75, 76, 77, 78, 79]. Nachteilig für den Erfolg von *Syntheseroute 1* ist die schwache Basizität des LiF . Entsprechend der *Syntheseroute 2*, führte die Addition von BF_3 an Ether oder Alkohole zu molekularen Addukten mit F_3BO -Einheiten.

Der Reaktionsverlauf wird sowohl von den chemischen Potentialen aller Reaktanden als auch von temperatur- und druckabhängigen. Das chemische Standardpotential μ^\ominus wird durch die Ausgangsstoffe festgelegt. Dieses beinhaltet unter anderem Gitterenergien, Bindungsenergien, Basizitäten bzw. Aciditäten der Edukte. Die temperatur- und druckabhängigen chemischen Potentiale $\mu(T, p)$ eines beliebigen Stoffes ergeben sich aus Gleichung 4.1:

$$\mu(T_{Synthese}, p_{Synthese}) = \mu^{\ominus}(298K, 1bar) - \int_{298K}^{T_{Synthese}} S^{\ominus} dT + \int_{1bar}^{p_{Synthese}} V^{\ominus} dp + RT \cdot \ln(a) \quad (4.1)$$

Liegen keine Mischphasen vor, so entfällt $RT \cdot \ln(a)$ wegen $a = 1$ (Aktivität). Das Schema in Abbildung 4.1 veranschaulicht nur die Teilreaktion zwischen den Oxoanionen mit BF_3 , BF_4^- oder F^- . Selbst wenn ein isoliertes Oxoanion mit einem isoliertem Fluorid oder Bortrifluorid exergonisch das Addukt-Anion bilden, kann die Gesamtbilanz der Festkörperreaktion einschließlich Kation-Anion-Wechselwirkung eine endergonische sein. Schließlich muss die Gitterenergie der Ausgangsstoffe durch die Säure-Base-Reaktion sowie die Gitterenergie des Produktes kompensiert werden. Aus diesem Grund sind BF_3 -Anlagerungen an kristalline Festkörper schwieriger vorhersehbar als die Adduktbildung mit molekularen Verbindungen.

Es werden in dieser Arbeit Synthesen vorgestellt, bei denen die gezeigten Lewis-Säure-Base-Reaktionen (Abb. 4.1) ablaufen. Geschlossene Ampullen gewährleisten einen BF_3 -Druck welcher das Gleichgewicht in Richtung Addukt verschiebt.

4.3 Vorhersage neuer Fluorooxoborate aufgrund des Paraelementkonzeptes

A. Haas bezeichnete das Paraelementkonzept [17] als “a valuable approach with predictive value, when attention is focussed solely on reactions bondings and structures situations common to both paraelements and reference elements”. Die Hydroxogruppe ist nach dem Paraelementkonzept ein Parafluor. Zudem zeigen OH und F vergleichbare Größe und Basizität. Daher sollten die zu den Hydroxooxoboraten analogen Fluorooxoborate darstellbar sein. Die Minerale Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) [80, 81], Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) [82], Tunellit ($\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) [83] und Probertit

($\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [84] zählen neben vielen anderen Vertretern zu den wasserhaltigen Boraten (Hydrate) und enthalten Bor mit kovalenter Bindung zur OH-Gruppe. Obwohl so viele Borate mit B–OH -Bindung bekannt sind, von denen etliche natürlichen Ursprungs sind, sind gut charakterisierte Fluorooxoborate und Fluoroboratoxoanionen mit kovalenter B–F -Bindung eine Seltenheit. Dabei besteht eine hohe Ähnlichkeit zwischen dem Fluorid-Ion und dem Hydroxid-Ion. In Mineralien wie Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$) [85, 86], Muskovit ($\text{KAl}_2\text{X}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) [87] und Topas ($\text{Al}_2\text{X}_2[\text{SiO}_4]$) [88, 89] mit ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) kann F isomorph gegen OH ausgetauscht werden.

Oftmals existiert zur Hydroxoverbindung nur die analoge Fluorverbindung, nicht aber die entsprechende Thio- bzw. Chlorverbindung. So kristallisiert von den BX_4^- -Anionen beispielsweise nur das Tetrafluoroborat und Tetrahydroxoborat ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}; \text{X} \neq \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{HS}^-, \text{HSe}^-$) mit den Kationen Li^+ [90, 91], Na^+ [92, 93], Ca^{2+} [94, 95] Sr^{2+} [96, 97] und Ba^{2+} [98, 96].

Es stellt sich die Frage, warum man kaum die zu den Hydroxooxoboraten (kurz: wasserhaltige Borate) analogen Fluorooxoborate isoliert hat, denn schließlich kann nicht generell von einer höheren Stabilität der Hydroxoverbindungen gegenüber den Fluorverbindungen ausgegangen werden. Für eine erhöhte Stabilität der Hydroxooxoborate gegenüber den Fluorooxoboraten spricht die höhere Basizität des Hydroxid-Ions im Vergleich zum Fluorid-Ion, sowie eine Stabilisierung der Kristallstruktur durch Wasserstoffbrückenbindung. Für eine geringere Stabilität der Hydroxooxoborate hingegen spricht dessen Möglichkeit zu dehydratisieren. Aus diesem Grund beispielsweise existieren zu SF_6 , PF_5 , CF_4 und vielen anderen Fluoriden keine Hydroxo-Analoga mit gleicher Koordination. Umgekehrt allerdings kennt man die entsprechenden Säurefluoride von $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{PO}(\text{OH})_3$ und $\text{CO}(\text{OH})_2$ (SO_2F_2 , POF_3 und COF_2). Weitere Beispiele sind die Fluoridoxide der Halogene EO_2F_3 ($\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), EO_2F_3 ($\text{E} = \text{Cl}, \text{I}$) deren analogen Orthohalogensäuren $\text{EO}(\text{OH})_3$ und Orthoperhalogensäuren $\text{EO}_2(\text{OH})_3$ nicht isoliert wurden.

In dieser Arbeit wurden neue Verbindungen mit BO_3F^- , BO_2F_2^- und BOF_3^- -Tetraedern

synthetisiert. Diese Verbindungen werden in Kapitel 8.2 mit den Hydroxooxoboraten verglichen.

4.4 Anwendungspotentiale neuer Fluorooxoborate

Lithiumfluorooxoborate als potentielle Ionenleiter: Über die ökonomischen, sicherheitsrelevanten, mechanischen und chemischen Anforderungen an einen Elektrolyten für Lithiumionenbatterien ist vielfach diskutiert wurden [99, 100, 101]. Festkörperelektrolyten verfügen über höhere thermische Stabilität, sowie höhere Dichte an Ladungsträgern als Flüssigelektrolyten und Polymerelektrolyten und stellen daher die Basis der in dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen dar.

Alle bisher kommerziell eingesetzten Li^+ -Ionenleiter sind mehr oder weniger ein Kompromiss aus Leitfähigkeitseigenschaften, Sicherheits- und Kostenaspekten. Demnach zeigen Elektrolyte, welche auf organischen Lösungen beruhen, zwar hohe Leitfähigkeiten bei akzeptablen Materialkosten, aber es besteht hierbei ein erhöhtes Sicherheitsrisiko wegen der Brennbarkeit organischer Lösungsmittel, welche zudem thermisch wenig belastbar sind. LISICON ($\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$) [101, 102] zeigt eine hohe Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Redox- und Temperaturstabilität. Nachteilig ist die geringe Verfügbarkeit von Germanium. LLTO ($\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$) [101, 103, 104] zeigt die bisher höchste Li^+ -Leitfähigkeit unter den kristallinen Festkörperelektrolyten. Dennoch ist es wegen des hohen Preises von Lanthan und der Oxidationskraft von vierwertigem Titan für die Anwendung ungeeignet. Innerhalb einer Batterie käme es zur Oxidation des Anodenmaterials durch Ti(IV) .

Das erste Lithiumfluorooxoborat $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14] ist redoxstabil und zersetzt sich erst ab $450\text{ }^\circ\text{C}$. Des Weiteren besteht es aus preisgünstigen Edukten. Nachteil von $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ ist die geringe Ionenleitfähigkeit. Andererseits würde ein Lithiumfluorooxoborat mit hoher Leitfähigkeit einen preisgünstigen, redox- und temperaturstabilen, sicher handhabbaren Li^+ -Ionenleiter darstellen.

Lithiumsalze wie Lithium(difluor)boratooxalat ($\text{Li}(\text{BC}_2\text{O}_4)\text{F}_2$) [52, 68, 69], LiAsF_6

[105], LiPF_6 und LiBF_4 [100, 99] sind aufgrund der geringen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kation und Anion prädestiniert für Polymerelektrolyten bzw. als Elektrolyten in organischer Lösung. Eine ähnliche Situation liegt in Fluorooxoboraten vor. Die Ladungsdichte ist wie im Fall von BF_4^- zum Boratom verschoben, was eine erhöhte Mobilität für Lithiumionen erwarten lässt. Aus diesen Gründen sollen in der vorliegenden Arbeit neue Lithiumfluorooxoborate hergestellt und die Ionenleitfähigkeit untersucht werden. Eine höhere Li-Ionenleitfähigkeit wäre entweder durch Dotierung mit Mg^{2+} und/oder durch einen höheren Li^+ -Gehalt zu erzielen.

Lithiumfluorooxoborate als potentielle NLO-Materialien: NLO-Materialien sind Festkörper welche azentrisch kristallisieren, und bei Durchtritt eines Primärstrahles einen Sekundärstrahl gleicher und doppelter Frequenz erzeugen. Etwa 1/3 aller Borate kristallisieren in nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen, während nur 1/6 aller bekannten Festkörperstrukturen keine Punktspiegelung [106] zeigen. Daher stehen Borate und deren Derivate derzeit im Fokus der Untersuchungen für eine effektive Frequenzverdopplung (SHG, Second Harmonic Generation) [107], wofür unter anderem die asymmetrische Verteilung der Elektronendichte im (nicht planaren) Boroxinring verantwortlich ist [108]. Beispiele hierfür sind LiB_3O_5 (LBO) [109], CsB_3O_5 (CBO) [110, 111], $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KB5) [112] und $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ [113, 114]. Ein Vorteil von Boraten ist deren gute Transmission im UV-Bereich [106]. Demzufolge stellen Lithiumfluorooxoborate potentielle Kandidaten für NLO-Materialien dar. Zur Ermittlung der Suszeptibilitätstensoren zweiter Ordnung wird das Programm ABINIT [43] verwendet.

Kapitel 5

Fluorooxoborate

5.1 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

5.1.1 Darstellung von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ [115] kann auf fünf verschiedenen Syntheserouten gewonnen werden, vier Festkörperreaktionen und eine Begasungsreaktion. Das Temperaturprogramm ist für alle vier Festkörperreaktionen identisch, die Edukte sind jedoch verschieden.

Festkörpersynthese:

Zur Festkörpersynthese von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ wurden ca. 500 mg folgender Ausgangsstoffe eingesetzt:

- (1) $3 \text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{LiBF}_4$
- (2) $2 \text{LiB}_3\text{O}_5 + 1 \text{LiBF}_4$
- (3) $1 \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \text{LiBF}_4$
- (4) $2 \text{LiBO}_2 + 1 \text{LiBF}_4$

Diese wurden in einem Achatmörser fein vermahlen und zu Tabletten ($\varnothing = 6 \text{ mm}$, Pressdruck $\approx 1,5 \text{ t}$) verpresst. Die Tabletten wurden in verschlossenen Silbertiegeln

unter Argon in Duranampullen eingeschmolzen und mit 100 K/h von Raumtemperatur auf 400 °C aufgeheizt, anschließend 500 h bei 400 °C getempert und danach langsam mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Begasungsreaktion:

LiBF_4 befindet sich am Boden einer evakuierten verschlossenen Quarzglasampulle darüber ist, durch einen Quarzglasstab getrennt ein Silbertiegel, welcher mit LiBO_2 gefüllt ist (s. Kap. 1.3). Die Ampulle wird mit 100 K/h von 25 °C auf 350 °C aufgeheizt, anschließend 500 h bei 350 °C getempert und danach mit 1 K/h auf 25 °C abgekühlt. Die Ampullen, welche nach der Reaktion aufgrund des gebildeten BF_3 unter einem hohen Druck stehen, wurden in der Glove-Box in Aluminiumfolie eingewickelt und vorsichtig zerschlagen. Das feste Produkt wurde aus dem Silbertiegel gewonnen.

Sowohl die Festkörperreaktionen bei 400 °C von LiBF_4 mit den Boraten LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 sowie Boroxid (Gl. 5.1) als auch die Begasung von LiBO_2 mit BF_3 bei 350 °C führen zu $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ (Gl. 5.2). Phasenrein erhält man das Fluorooxoborat aus LiB_3O_5 und LiBF_4 im Verhältnis 1 : 2 (Festkörpersynthese (2)) und gleichermaßen aus B_2O_3 und LiBF_4 im Verhältnis 3 : 2 (Festkörpersynthese (1), Gl. 5.1). Die anderen o.g. Synthesewege führen zu mehrphasigen Produkten, die noch LiF , weitere Borate und amorphe Anteile enthalten. Führt man die Reaktion bei 350 °C statt optimal bei 400 °C durch, so erhält man ein deutlich schlechter kristallines Produkt.



$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ ist eine hydrolyseempfindliche Substanz, die nach mehrtägigem Stehen an der Luft teilweise in LiF , kristalline Borsäure und einen amorphen Rückstand zerfällt. Jedoch ist selbst nach mehreren Tagen noch unzersetztes $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ vorhanden.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

5.1.2.1 Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe Cc (Nr. 9). Ein Le Bail-Fit [21] mit Hilfe des Programms TOPAS [22] ergab folgende Zellparameter: $a = 4,821(1)$, $b = 16,149(4)$, $c = 10,057(3)$ Å, $\beta = 92,003(5)^\circ$. Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3. Abbildung 5.1 zeigt die wiederholende Baueinheit ${}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$. Diese besteht aus trigonal planar (B2, B3, B4, B5) und tetraedrisch (B1, B6) koordinierten Boratomen. Zwei Boroxinringe B_3O_3 sind über ein gemeinsames Spiro-Boratom (B1 des BO_4 -Tetraeders) miteinander verbunden. Hieraus resultiert eine B_5O_6 -Baueinheit. Diese besteht aus vier trigonalen und einem tetraedrisch koordinierten Boratom(en). Letztere sind über $-\text{O}4-$ und $-\text{O}8-\text{BF}_2-\text{O}9-$ -Brücken mit weiteren B_5O_6 -Einheiten verknüpft (${}^3_\infty[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{2/2}(\text{BF}_2\text{O}_2)_{2/2}]^{2-}$). Alternativ kann man sich die anionische Struktur auch vorstellen, indem Ketten der Abfolge $-\text{O}4-\text{B}4-\text{O}7-\text{B}5-\text{O}8-\text{BF}_2-\text{O}9-\text{B}2-\text{O}3-\text{B}3-\text{O}4-$ über $>\text{O}_2\text{B}\text{O}_2<$ -Tetraeder (der o.g. B_5O_6 -Einheit) senkrecht zueinander verknüpfen. Somit liegen Ketten im Abstand von $c/2$ senkrecht und im Abstand von c (1 Translationsperiode) parallel zueinander vor (Abb. 5.2 und 5.3). Die tetraedrisch koordinierten Boratome haben somit unterschiedliche Funktionalitäten: BO_4 ist vernetzend während BO_2F_2 verbrückt.

Wie zu erwarten sind B–O-Abstände in trigonal planarer Koordination (1,327(3) – 1,402(2) Å) etwas kleiner als jene in tetraedrischer Umgebung (1,421(2) – 1,487(2) Å). Die in Tabelle 5.4 aufgeführten Abstände stimmen gut mit denjenigen in bekannten Boraten [19, 5, 116, 117, 10, 118, 119, 120] und Tetrafluoroboraten [91, 121] überein. Das Sauerstoffatom O8 verbrückt das trigonal planar koordinierte Boratom B5 und das tetraedrisch koordinierte Boratom B6. Bemerkenswerterweise ist gerade der Winkel B5–O8–B6 am größten ($141,7(2)^\circ$, s. Tab. 5.5). Erweiterte Bindungswinkel werden häufig als Folge partieller Doppelbindung entsprechend der mesomeren Grenzformel $>\text{B}^\ominus = \text{O}^\oplus-\text{B}<$ diskutiert. Diese ist zum tetraedrisch koordiniertem Boratom (B6)

nicht möglich und sollte somit für O8 im Vergleich zu O3, O4 und O7 mit 120,0(2), 130,6(2) sowie 119,2(2)° weniger Auswirkung haben, da letztere ausschließlich trigonal koordinierte Boratome verbrücken. Da hier die Bindungswinkel der Sauerstoffatome den Erwartungen aus elektronische Beiträgen durch π -Bindunganteile entgegengesetzt sind, ist stattdessen von einer sterischen Ursache auszugehen.

Die B_5O_6 -Baueinheit des Fluorooxoborates erinnert an einige Pentaborate [119, 122, 123]. Für $\gamma\text{-RbB}_5\text{O}_8$ und $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ [122] besteht die anionische Matrix aus einem dreidimensionalen Netzwerk entsprechend ${}^3_{\infty}[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{4/2}]^-$ wobei ein zentrales tetraedrisch koordiniertes Boratom zwei Boroxinringe vereint. Die resultierenden B_5O_6 -Einheiten sind über Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Ersetzt man hierbei die Hälfte aller verbrückenden Sauerstoffatome durch die $-\text{OBF}_2\text{O}-$ -Einheit, so gelangt man zur Struktur des Fluorooxoborates formuliert als ${}^3_{\infty}[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{2/2}(\text{BF}_2\text{O}_2)_{2/2}]^{2-}$ was die ausführlichere Form von ${}^3_{\infty}[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ ist. Diese Baueinheit ist einzigartig. Hydroxoborate mit analoger Zusammensetzung des Anions ${}^3_{\infty}[\text{B}_6\text{O}_9\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{OH}$) sind beispielsweise $\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2$ [124] und $\text{CaB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [125]. Keines der beiden Hydroxoborate ist strukturell analog zu $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$.

Jedes der beiden Lithiumatome koordiniert mit drei Sauerstoffatomen und einem Fluoratom (Abb. 5.4). Wie man Tabelle 5.6 entnehmen kann ist die Abweichung vom idealen Tetraeder erheblich. Die starre Anordnung des Anionengerüsts bedingt die Verzerrung des Tetraeders. Am ausgeprägtesten ist die Verzerrung für Li2 wobei die (O,F)–Li–(O,F)-Winkel zwischen 87,4 und 137,7 ° variieren (Tab. 5.6). Eine Ursache dafür ist die Koordination der Sauerstoffatome O4 und O6 im Abstand von 2,428(4) und 2,599(4) Å, welche den F2–Li2–O6 -Winkel gewissermaßen “spreizen”.

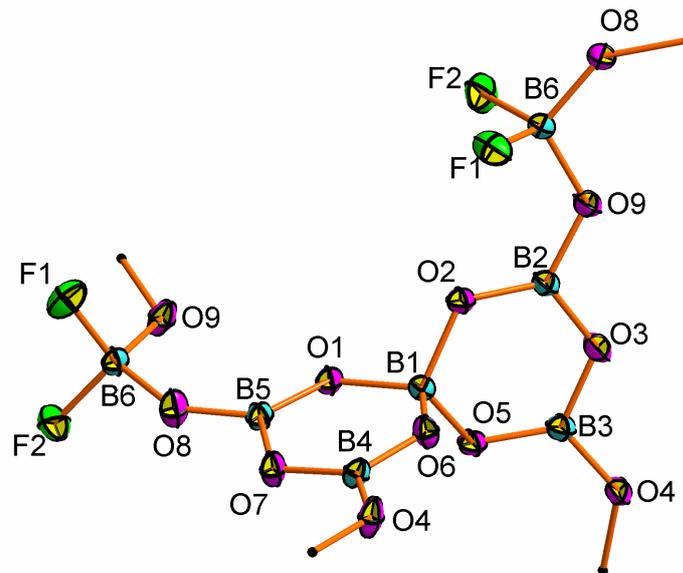


Abbildung 5.1: Repetitionseinheit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$, bestehend aus tetraedrisch und trigonal planar koordinierten Boratomen. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

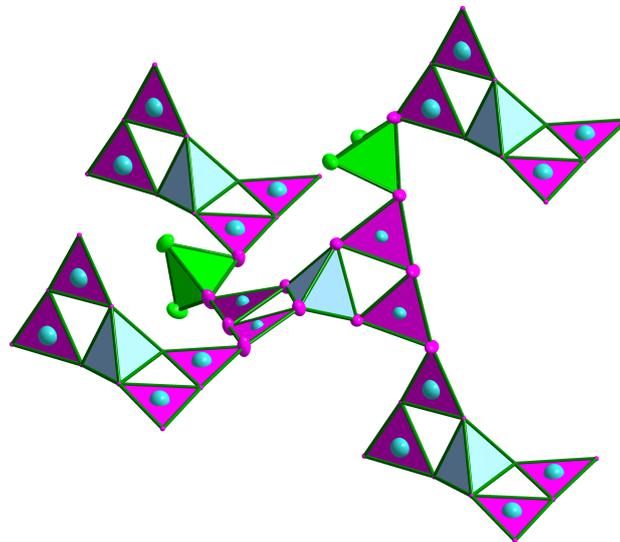


Abbildung 5.2: Verknüpfung der Polyeder in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ durch vernetzende BO_4 -Tetraeder (blau), BO_3 -Dreiecke (magenta) und verbrückende BF_2O_2 -Tetraeder (grün).

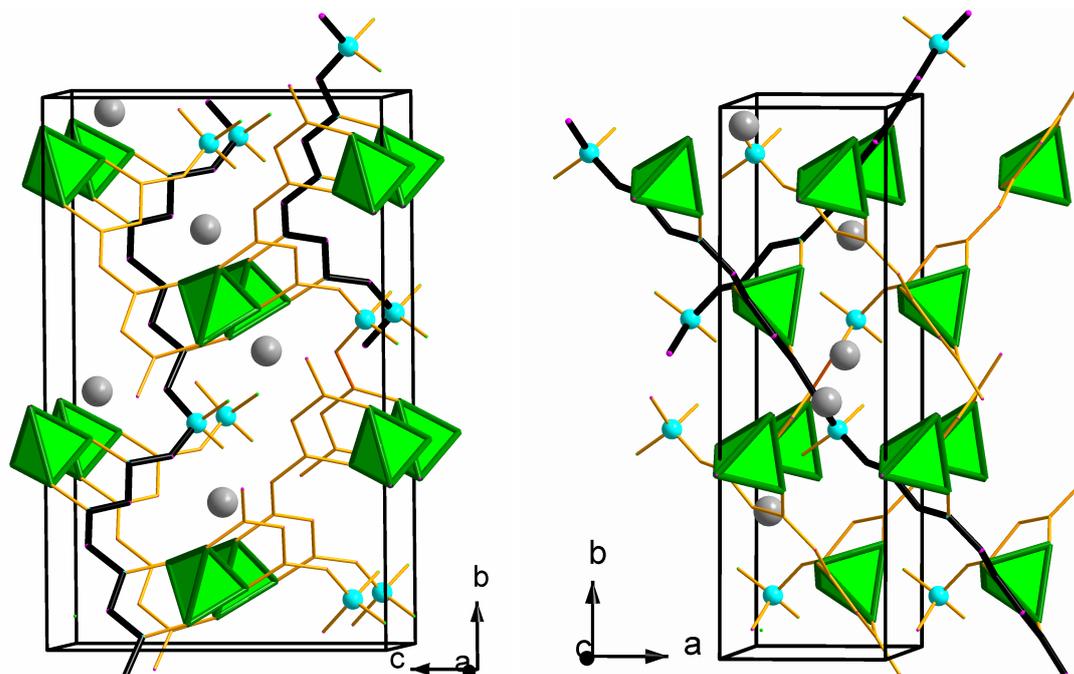


Abbildung 5.3: Die anionische Matrix von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bestehend aus Ketten (fett gedruckt) welche über BO_4 -Tetraeder (grün) im Abstand $c/2$ senkrecht zueinander verlaufen. BO_2F_2 -Tetraeder (B blau hervorgehoben) sind Teil dieser Ketten. Im Abstand c (eine Translationsperiode) befinden sich diese Ketten in paralleler gegenseitiger Orientierung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Teil der Li-Atome (grau) dargestellt.

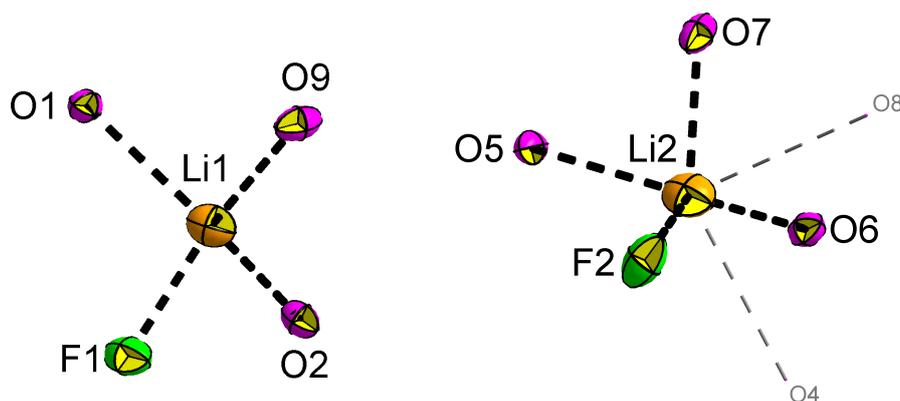


Abbildung 5.4: Koordination der Lithium-Kationen in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Die starke Aufweitung des F2-Li2-O6 -Winkels kann durch die schwache Koordination von O4 und O8 (grau hinterlegt) verstanden werden. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$.

Molgewicht (g/mol)	260,74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
Zellkonstanten / \AA (Röntgenpulverdaten)	$a = 4,821(1)$, $b = 16,149(4)$, $c = 10,057(3)$, $\beta = 92,003(5)^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	782,5 (3)
ber. Dichte / g cm^{-3}	$\rho = 2,213$
Kristallgröße / mm^3	$0,12 \times 0,10 \times 0,08$
Temperatur / $^\circ\text{C}$	25
Diffraktometer	SMART APEX I (Bruker AXS, Karlsruhe)
Strahlenquelle, λ , \AA	Siemens X-ray sealed tube, $\text{MoK}\alpha$, 0,71073
Monochromator	Graphit-Monochromator
Absorbtkoeffizient μ / mm^{-1}	0,23
Messbereich in θ / $^\circ$	2,5 – 27,5
hkl Bereich	$-6 \leq h \leq 6$, $-20 \leq k \leq 20$, $-13 \leq l \leq 13$
Absorbtkorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	3863
Unabhängige Reflexe	1748
Transmission t_{min} , t_{max}	0,6192, 0,7469
Anzahl der Parameter	172
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,030, 0,076
Absoluter Strukturparameter	0,4(6)
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{max}$ / \AA^3	0,2, -0,25

Tabelle 5.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂B₆O₉F₂.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Li1	4a	0,1174(9)	-0,0365(2)	0,8789(4)	0,0305(8)
Li2	4a	-0,3047(9)	0,2424(2)	1,0485(4)	0,0329(8)
B1	4a	-0,3425(4)	-0,1327(1)	0,9838(2)	0,0161(4)
B2	4a	-0,1368(5)	-0,0338(1)	1,1446(2)	0,0204(4)
B3	4a	0,5990(5)	0,1469(1)	0,7223(2)	0,0201(4)
B4	4a	0,8459(4)	-0,2441(1)	0,8417(2)	0,0174(4)
B5	4a	0,4646(4)	0,1626(1)	1,2564(2)	0,0174(4)
B6	4a	0,1190(5)	0,0937(1)	1,0864(2)	0,0181(4)
O1	4a	0,4612(3)	-0,1182(1)	0,8705(1)	0,0176(3)
O2	4a	-0,1869(3)	-0,0573(1)	1,0159(1)	0,0195(3)
O3	4a	0,7691(4)	0,0806(1)	0,7479(2)	0,0329(4)
O4	4a	1,0375(3)	-0,3046(1)	0,8294(1)	0,0247(3)
O5	4a	0,5018(3)	0,1641(1)	0,5967(1)	0,0184(3)
O6	4a	0,8673(3)	-0,1963(1)	0,9508(1)	0,0197(3)
O7	4a	0,6426(3)	-0,2307(1)	0,7448(1)	0,0220(3)
O8	4a	0,3088(3)	0,1509(1)	1,1466(2)	0,0275(3)
O9	4a	0,0151(3)	0,0342(1)	1,1821(1)	0,0241(3)
F1	4a	0,2474(3)	0,0523(1)	0,9820(1)	0,0295(3)
F2	4a	-0,1023(3)	0,1402(1)	1,0301(1)	0,0339(3)

Tabelle 5.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	0,036(2)	0,029(2)	0,027(2)	-0,003(1)	0,003(2)	-0,002(2)
Li2	0,037(2)	0,037(2)	0,025(2)	0,009(1)	-0,001(1)	0,009(2)
B1	0,0171(9)	0,0156(9)	0,0155(8)	0,0002(7)	-0,0008(7)	-0,0026(7)
B2	0,023(1)	0,021(1)	0,017(1)	-0,0005(8)	-0,0011(8)	-0,0078(8)
B3	0,022(1)	0,0189(9)	0,019(1)	0,0007(8)	0,0016(8)	0,0060(8)
B4	0,0177(9)	0,0184(9)	0,0162(9)	0,0008(7)	0,0011(7)	0,0029(8)
B5	0,018(1)	0,0173(9)	0,0171(9)	0,0002(8)	-0,0008(7)	-0,0017(8)
B6	0,0202(9)	0,0165(9)	0,0173(9)	0,0011(8)	-0,0023(7)	-0,0045(8)
O1	0,0187(6)	0,0171(6)	0,0168(6)	-0,0011(5)	-0,0011(5)	0,0031(5)
O2	0,0225(7)	0,0186(6)	0,0172(6)	0,0001(5)	0,0017(5)	-0,0056(5)
O3	0,047(1)	0,0341(8)	0,0177(6)	0,0019(6)	-0,0012(6)	0,0241(8)
O4	0,0283(7)	0,0287(8)	0,0169(6)	-0,0010(5)	-0,0031(5)	0,0150(6)
O5	0,0195(6)	0,0190(6)	0,0168(6)	0,0006(5)	0,0022(5)	0,0050(5)
O6	0,0188(6)	0,0223(7)	0,0177(6)	-0,0026(5)	-0,0030(5)	0,0038(5)
O7	0,0243(7)	0,0226(7)	0,0187(6)	-0,0048(5)	-0,0049(5)	0,0083(6)
O8	0,0343(8)	0,0243(7)	0,0234(7)	0,0063(6)	-0,0091(6)	-0,0139(6)
O9	0,0316(8)	0,0224(7)	0,0184(7)	-0,0020(5)	0,0012(5)	-0,0113(6)
F1	0,0305(7)	0,0303(6)	0,0285(7)	-0,0073(5)	0,0101(5)	-0,0084(5)
F2	0,0309(7)	0,0308(6)	0,0389(8)	-0,0013(6)	-0,0144(5)	0,0058(5)

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der anionischen Matrix im Li₂B₆O₉F₂.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
B1–O2	1,460(2)	O2–B1–O5 ^x	112,9(1)
B1–O5 ^x	1,473(2)	O2–B1–O1 ⁱⁱ	110,5(1)
B1–O1 ⁱⁱ	1,474(2)	O2–B1–O6 ⁱⁱ	106,1(1)
B1–O6 ⁱⁱ	1,487(2)	O5 ^x –B1–O1 ⁱⁱ	108,6(1)
∅ B–O	1,473(2)	O5 ^x –B1–O6 ⁱⁱ	107,6(1)
		∅ O–B–O	109,1(1)
B6–F2	1,407(2)	F2–B6–F1	107,5(1)
B6–F1	1,407(2)	F2–B6–O8	107,0(2)
B6–O8	1,421(2)	F2–B6–O9	110,1(2)
B6–O9	1,461(3)	F1–B6–O8	109,5(2)
∅ B–F	1,407(2)	F1–B6–O9	110,4(2)
∅ B–O	1,441(2)	O8–B6–O9	112,2(2)
		∅ O(F)–B–O(F)	109,4(2)
B2–O2	1,362(3)	O2–B2–O9	124,3(2)
B2–O9	1,366(3)	O2–B2–O3 ^x	120,8(2)
B2–O3 ^x	1,375(3)	O9–B2–O3 ^x	114,9(2)
∅ B–O	1,368(3)	∅ O–B–O	120,0(2)
B3–O5	1,361(3)	O5–B3–O3	121,3(2)
B3–O3	1,368(3)	O5–B3–O4 ^{xi}	122,4(2)
B3–O4 ^{xi}	1,372(3)	O3–B3–O4 ^{xi}	116,3(2)
∅ B–O	1,367(3)	∅ O–B–O	120,0(2)
B4–O6	1,343(2)	O6–B4–O4	117,2(2)
B4–O4	1,354(3)	O6–B4–O7	121,5(2)
B4–O7	1,375(2)	O4–B4–O7	121,3(2)
∅ B–O	1,357(2)	∅ O–B–O	120,0(2)
B5–O8	1,327(3)	O8–B5–O1 ⁱ	127,3(2)
B5–O1 ⁱ	1,354(2)	O8–B5–O7	111,9(2)
B5–O7	1,402(2)	O1 ⁱ –B5–O7	120,8(2)
∅ B–O	1,361(2)	∅ O–B–O	120,0(2)

i: $x-3/2, y+1/2, z$ ii: $x-1/2, y+1/2, z$ iii: $x-1, y, z$
iv: $x-1, -y, z+1/2$ v: $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ vi: $x, -y, z+1/2$
vii: $x+1, y, z$ viii: $x+1, -y, z-1/2$ ix: $x+3/2, y-1/2, z$
x: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ xii: $x, -y, z-1/2$ xii: $x+1/2, y-1/2, z$

Tabelle 5.5: Ausgewählte B–O–B -Bindungswinkel / ° im $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.4.

Atomkontakt	Winkel
$^{ix}\text{B5-O1-B1}^{ii}$	123,0(1)
B2–O2–B1	121,1(2)
B3–O3–B2 iv	120,0(2)
B4–O4–B3 vi	130,6(2)
B3–O5–B1 vi	118,5(2)
B4–O6–B1 ii	123,1(1)
B4–O7–B5 ix	119,2(2)
B5–O8–B6	141,7(2)
B2–O9–B6	122,6(2)

Tabelle 5.6: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der Lithiumatome im $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.4.

Li(1)			
Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
Li1–F1	1,865(4)	F1–Li1–O9	126,6(2)
Li1–O9 ix	2,023(4)	F1–Li1–O2	89,3(2)
Li1–O2	2,075(5)	F1–Li1–O1	104,6(2)
Li1–O1	2,122(4)	O9–Li1–O2	119,9(2)
		O9–Li1–O1	97,8(2)
		O2–Li1–O1	119,8(2)
Li(2)			
Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
Li2–F2	1,930(4)	F2–Li2–O7	95,5(2)
Li2–O7 x	2,008(4)	F2–Li2–O6	137,7(2)
Li2–O6 vii	2,083(4)	F2–Li2–O5	106,0(2)
Li2–O5 xii	2,156(4)	O7–Li2–O6	112,9(2)
		O7–Li2–O5	87,4(2)
		O6–Li2–O5	106,0(2)

5.1.2.2 IR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

Tabelle 5.7 gibt die Zuordnung der Schwingungsmoden (s. Kap. 3.3 auf Seite 20) aus Abbildung 5.5 wieder. Man kann zwar nicht zweifelsfrei zwischen B–F und B–O unterscheiden [126], wohl aber zwischen tetraedrisch und trigonal planar koordinierten Boratomen [27, 28, 29]. Das Fehlen der O–H-Streckschwingung welche bei etwa 3300 cm^{-1} auftauchen würde belegt dass es sich tatsächlich um BF_2O_2 und nicht um $\text{B}(\text{OH})_2\text{O}_2$ handelt.

Die Zuordnung der Banden geschah mit Hilfe der Daten, die für Borat-Hydrate [30], Borate [29], LiB_3O_5 [32] und Tetrafluoroborate [126, 31] publiziert wurden.

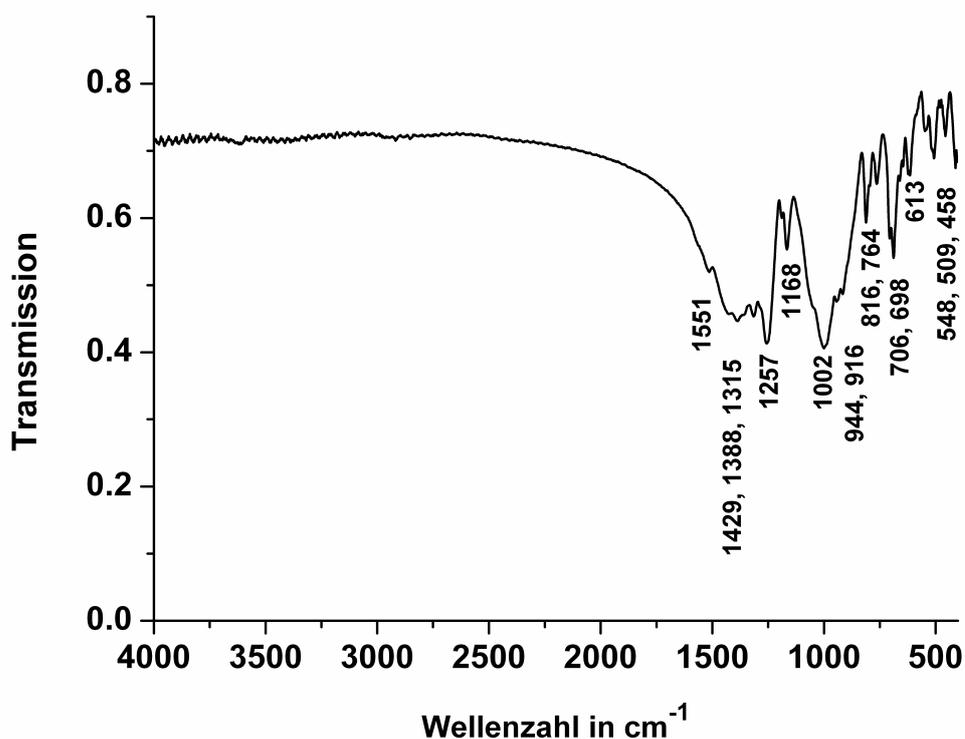


Abbildung 5.5: IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).

Tabelle 5.7: FT-IR-Banden im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sowie dessen Zuordnung für $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ (Transmission, KBr-Pressling).

Wellenzahl in cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
1551-1315	w-m	$\nu_{as}(\text{BO}_3)$
1257	s	$\nu(\text{Ring})$
1168, 1002	w, s	$\nu_{as}(\text{B}(\text{O},\text{F})_4)$
944, 916	m	$\nu_s(\text{BO}_3)$
816, 764	m	$\nu_s(\text{B}(\text{O},\text{F})_4)$
706, 698	m	$\delta_{oop}(\text{BO}_3)$
613, 548, 509, 458	w	Deformationsschwingungen

w: weak	m: medium	s: strong
---------	-----------	-----------

5.1.2.3 NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

Wie dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz MAS) zu entnehmen ist, zeigt $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ vier Resonanzen mit isotropen chemischen Verschiebungen von $\delta_{iso} = -2,9; 0,8; 13,5$ und $16,8 \text{ ppm}$ (Abb. 5.6) [33]. Die ersten beiden Resonanzen sind tetraedrisch koordiniertem Bor zuzuordnen, die letzten beiden trigonal planar koordiniertem Bor [34, 35, 36]. ^{19}F -Entkopplungsexperimente belegen, dass es sich bei $\delta_{iso} = 0,8 \text{ ppm}$ um tetraedrisch koordiniertes Bor mit Fluor in direkter Umgebung handelt, also um B6. Daraus ergibt sich die Zuordnung $\delta_{iso} = -2,9 \text{ ppm}$ für B1. Für trigonal planare Koordination wurden zwei Resonanzen mit $\delta_{iso} = 13,5$ und $16,8 \text{ ppm}$ beobachtet. Es liegt nahe, dass zwischen B4 und B3 sowie B2 und B5 kaum ein Unterschied in der chemischen Verschiebung auftreten sollte. Im ersten Fall (B3, B4) verbrücken die BO_3 -Einheiten über gemeinsame Sauerstoffatome mit $\text{B}(1)\text{O}_4$ sowie zwei weiteren BO_3 -Gruppen. Im letzteren Fall (B2, B5) ist es jeweils $\text{B}(1)\text{O}_4$, $\text{B}(6)\text{O}_2\text{F}_2$ und ein trigonal planar koordiniertes Boratom.

Abbildung 5.7 zeigt das 3QMAS-Spektrum mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome.

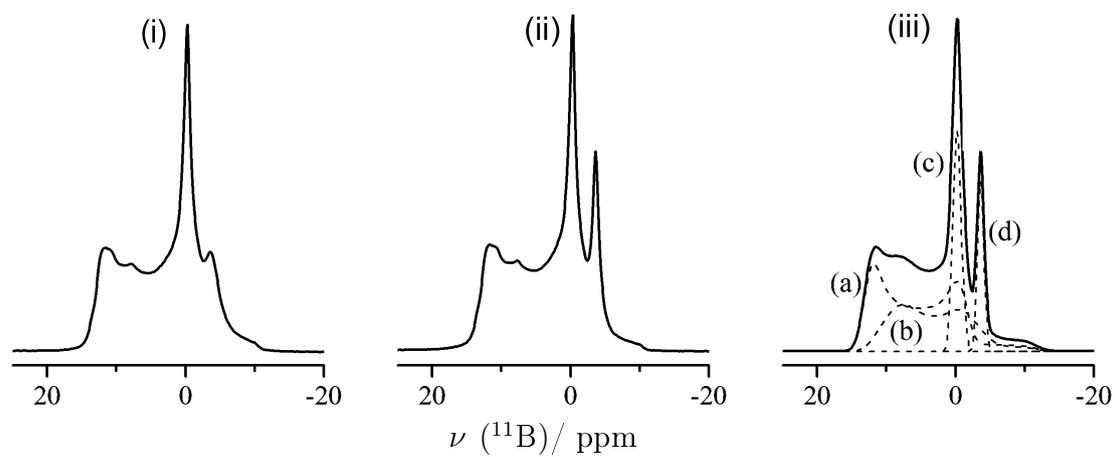


Abbildung 5.6: ^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz, MAS) von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ ohne (i) und mit (ii) ^{19}F -Spin-Kopplung sowie Extraktion der einzelnen Beiträge (gestrichelte Linien) des entkoppelten Spektrums (iii) für B2, B5 (a), B3, B4 (b), B1 (c) und B6 (d).

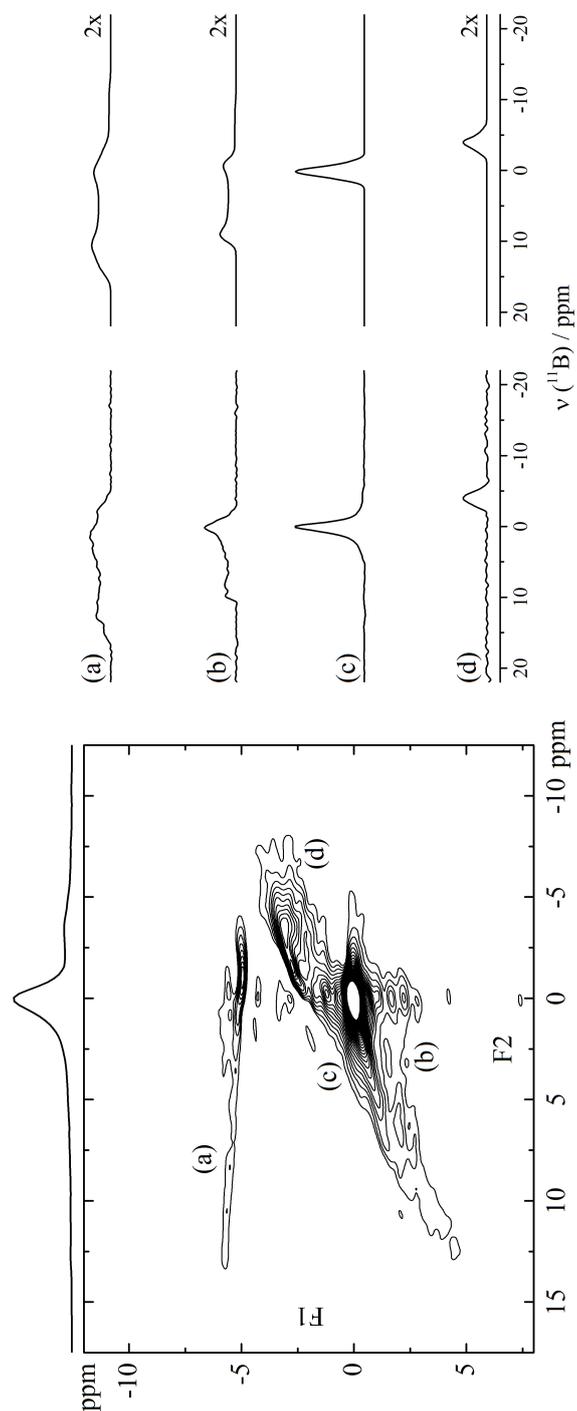


Abbildung 5.7: ^{11}B -3QMAS Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bei 12 kHz MAS (links) mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome B1 (c), B3, B4 (b), B2, B5 (a) und B6 (d). Zur Vermeidung von Nutationseffekten wurde ein kleiner Pulswinkel ($< \pi/12$) verwendet. Das ^{11}B -3QMAS Spektrum wurde über die Z-Filter-Methode [39] mit einem entsprechenden Phasenzzyklus für die Kohärenzselektion erhalten und für die 2D-Spektren 2048 sowie 80 Punkte für F_2 sowie F_1 aufgenommen.

5.1.2.4 Thermisches Verhalten von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

Die thermogravimetrische Untersuchung im Temperaturintervall von 25 bis 1000 °C (Heizrate = 5 K min⁻¹) zeigt ab 480 °C einen Masseverlust der Probe von 12 % (Abb. 5.8). Simultan wurde mit einem QMS (Quatropolmassespektrometer) in der Gasphase BF_3 anhand von dessen Fragmenten detektiert ($m/z = 10, 11, 19, 48, 49$ entsprechend $^{10}\text{B}^+, ^{11}\text{B}^+, ^{19}\text{F}^+, ^{10}\text{BF}_2^+, ^{11}\text{BF}_2^+$).

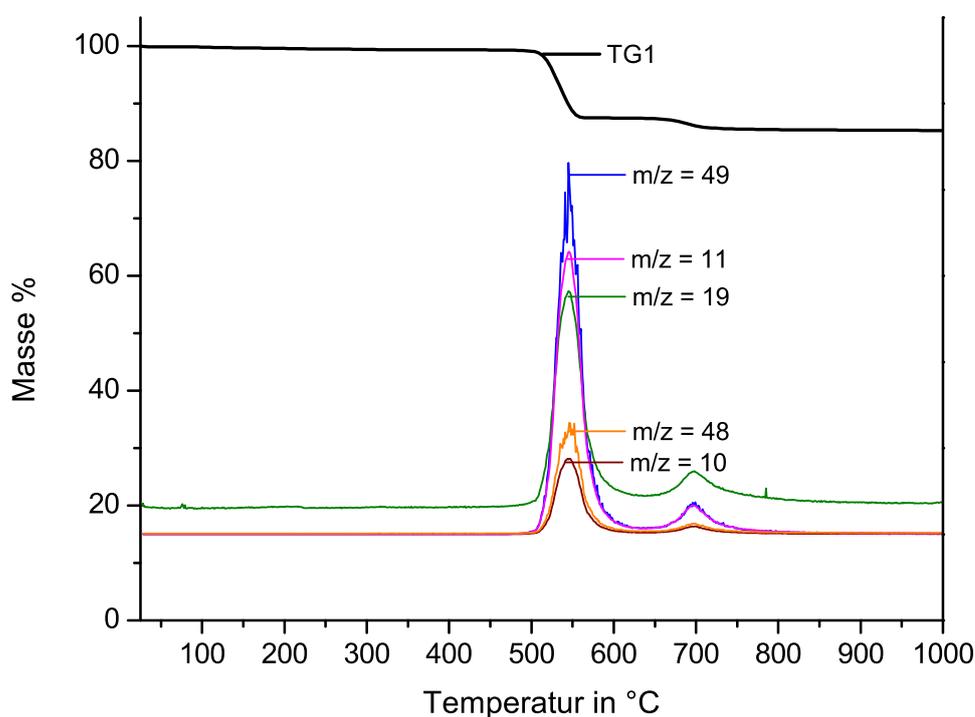


Abbildung 5.8: Thermogravimetrische Untersuchung mit simultaner massenspektrometrischer Detektion der flüchtigen Zersetzungsprodukte von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Die Heizrate betrug 10 K/min von 25 bis 1000 °C. Onset der BF_3 -Abgabe ist 480 °C.

5.1.2.5 Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

Die ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ zeigt im Temperaturbereich von 170 bis 370 °C typisches Arrhenius-Verhalten. Unterhalb von 170 °C ist die Leitfähigkeit zu gering um sie mit befriedigender Genauigkeit bestimmen zu können. Als Ersatzschalt-

Tabelle 5.8: Ausgewählte Werte der ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ mit den dazugehörigen Parametern des CPE (Constant Phase Element).

T in °C	σ in S cm^{-1}	Q	n	C in pF
175	$1,50 \cdot 10^{-10}$	10,72	0,8177	4,82
200	$5,52 \cdot 10^{-10}$	13,31	0,8212	4,81
225	$1,84 \cdot 10^{-9}$	14,46	0,8367	4,68
250	$4,92 \cdot 10^{-9}$	17,95	0,8303	4,70
275	$1,30 \cdot 10^{-8}$	20,43	0,832	4,58
300	$3,16 \cdot 10^{-8}$	22,50	0,8342	4,42
325	$7,74 \cdot 10^{-8}$	22,35	0,8457	4,25
350	$1,49 \cdot 10^{-7}$	26,10	0,8381	4,26

bild wurde ein CPE (Constant Phase Element), mit der Kapazität $C = \sqrt[n]{\frac{Q \cdot R}{R^n}}$ parallel zu einem ohmschen Widerstand verwendet (s. Kap. 3.6 auf Seite 25). Damit wird nur der erste Halbkreis in Abb. 5.9 wiedergegeben. Der beginnende zweite Halbkreis, welcher vermutlich auf Korngrenzenbeiträge zurückzuführen ist, wird damit nicht mehr erfasst. Es war diesem Fall genauer, Messdaten des niederen Frequenzbereiches nicht mit zu berücksichtigen, anstelle mit zu wenigen Messpunkten ein weiteres R||C- oder R||CPE-Glied zu modellieren. Alle Parameter wurden mit Hilfe des Programms WinFit [42] (Tabelle 5.8) ermittelt. Die Kapazitäten liegen je nach Temperatur im Bereich von 4 bis 5 pF, was der zu erwartende Wert für die Volumenleitfähigkeit (bulk capacity) ist. Die Aktivierungsenergie errechnet sich zu $89,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

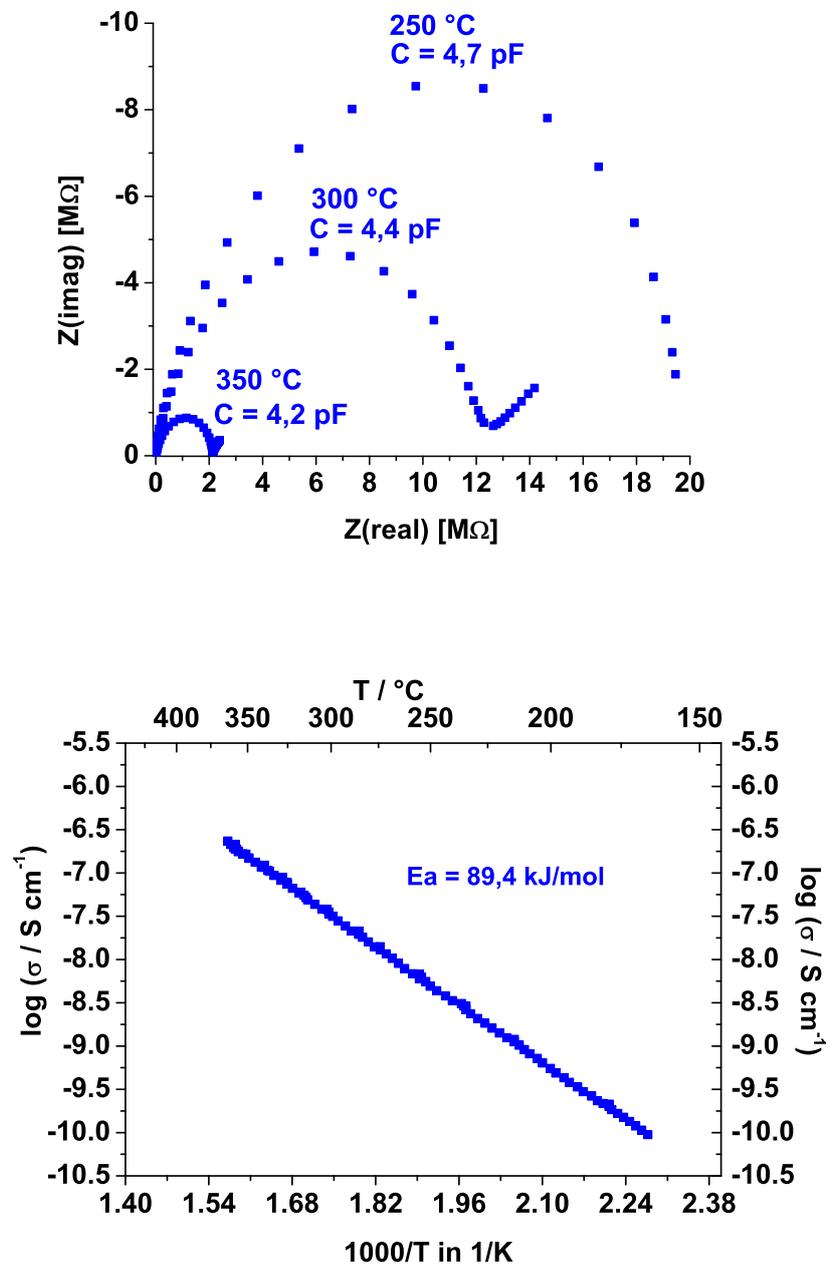


Abbildung 5.9: Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bei verschiedenen Temperaturen, repräsentiert als Nyquist (oben) und Arrhenius (unten) -Plot(s). Die Messung wurde an einer Tablette (Durchmesser = 6 mm, Dicke = 1,1 mm) mit 0,5 K/min zwischen 25 und 375 °C, bei einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz durchgeführt.

5.1.3 Zusammenfassung

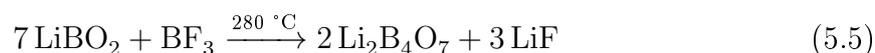
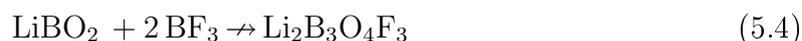
$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ wurde durch Festkörpersynthese verschiedener Borate mit LiBF_4 und Be-
gasung von LiBO_2 mit BF_3 erhalten und mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse,
FT-IR- und ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die anionische Matrix stellt ein
dreidimensionales Netzwerk entsprechend $^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ dar. Das neue Fluorooxoborat
ist bis 480 °C stabil und ein Lithiumionenleiter mit einer ionischen Leitfähigkeit von
 $1,49 \cdot 10^{-7}$ bei 350 °C und einer Aktivierungsenergie von 89,4 kJ mol $^{-1}$.

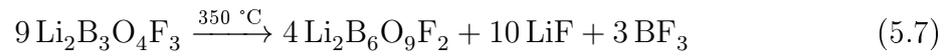
5.2 $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

5.2.1 Darstellung von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ [127] bildet sich durch Festkörperreaktion von LiBF_4 mit LiBO_2 bei 280 °C (Gl. 5.3). Als Nebenprodukt dieser Synthese tritt LiF auf, welches sich durch lösen in $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ vom schwer löslichen Fluorooxoborat entfernen lässt. Die wasserfreien Edukte LiBO_2 und LiBF_4 wurden im Verhältnis 2 : 1 im Achatmörser fein vermahlen, zu einer Tablette ($\varnothing = 6$ mm, Pressdruck = 1,5 t) verpresst und im verschlossenen Silbertiegel in einer mit Argon-befüllten Duranampulle mit 100 K/h von Raumtemperatur auf 280 °C aufgeheizt, dann für 300 h bei 280 °C getempert und anschließend mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt enthält zu 1/3 LiF als Nebenphase und wurde von diesem separiert durch Behandlung mit einer Lösung von $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ (50 % BF_3) in absolutiertem THF (3 Tage bei Raumtemperatur gerührt). Das phasenreine schwer lösliche Fluorooxoborat befindet sich im Rückstand, von welchem anhaftendes THF bei 60 °C im Vakuum abgezogen wurde.

Versuche phasenreines $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ (summarisch: $2 \text{LiBO}_2 \cdot \text{BF}_3$) durch Begasung von LiBO_2 mit BF_3 nach Gleichung 5.4 zu erhalten blieben erfolglos. Stattdessen bildete sich auf diesem Wege bei 280 °C $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und LiF (Gl. 5.5) und bei 350 °C $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ und LiF (Gl. 5.2).





Tempert man $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ so erhält man $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ (Gl. 5.7).

$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ ist hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei mehrstündigem Stehen an der Luft zu H_3BO_3 , LiF und amorphen Hydrolyseprodukten.

Tabelle 5.9: Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$.

Molgewicht (g/mol)	334,62
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1$ (Nr. 19), 4
Zellkonstanten / Å (Röntgenpulverdaten)	$a = 4,8915(9)$, $b = 8,734(2)$, $c = 12,301(2)$
Zellvolumen / Å ³	525,71 (17)
ber. Dichte / g cm ⁻³	$\rho = 2,115$
Kristallgröße / mm ³	0,20 × 0,18 × 0,10
Temperatur / °C	25
Diffraktometer	Smart APEX I, Bruker AXS
Strahlenquelle, λ, Å	Siemens X-ray sealed tube, MoK _α , 0,71073
Monochromator	Graphit-Monochromator
Absorbtionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0,235
Messbereich in θ /°	2,9 – 27,5
hkl Bereich	$-6 \leq h \leq 6$, $-11 \leq k \leq 11$, $-15 \leq l \leq 15$
Absorbtionskorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	5480
Unabhängige Reflexe	1216
Transmission t_{min} , t_{max}	0,9545, 0,9769
Anzahl der Parameter	109
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,0356, 0,104
Absoluter Strukturparameter	-0,2(10)
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}/e\text{Å}^{-3}$	0,27, 0,21

Tabelle 5.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Li1	4a	0,414(1)	0,6451(5)	0,3966(3)	0,022(1)
Li2	4a	1,659(1)	0,2057(6)	0,5717(4)	0,025(1)
B1	4a	1,0819(6)	0,3181(3)	0,6600(2)	0,015(6)
B2	4a	0,9078(6)	0,5316(3)	0,5384(2)	0,0162(6)
B3	4a	1,0217(6)	0,5792(3)	0,7304(2)	0,0154(5)
O1	4a	0,9650(4)	0,3733(2)	0,5596(1)	0,0193(4)
O2	4a	1,0596(3)	0,4268(2)	0,7484(1)	0,0173(4)
O3	4a	0,9581(4)	0,6340(2)	0,6288(1)	0,0205(4)
O4	4a	1,0528(4)	0,6741(2)	0,8175(1)	0,0189(4)
F1	4a	1,0711(3)	0,5797(2)	0,4476(1)	0,0277(4)
F2	4a	0,6350(3)	0,5504(2)	0,5033(1)	0,0263(4)
F3	4a	1,3675(3)	0,2878(2)	0,6448(1)	0,0298(4)

Tabelle 5.11: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	0,028(3)	0,018(2)	0,019(2)	0,001(2)	0,002(2)	0,001(2)
Li2	0,026(2)	0,029(2)	0,021(2)	0,001(2)	-0,004(2)	-0,004(2)
B1	0,017(1)	0,013(1)	0,014(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
B2	0,018(2)	0,014(1)	0,017(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,002(1)
B3	0,015(1)	0,014(1)	0,018(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,0003(1)
O1	0,032(1)	0,0131(8)	0,0130(8)	0,0023(7)	-0,0048(8)	-0,0011(6)
O2	0,0276(9)	0,0107(8)	0,0136(8)	0,0014(7)	-0,0022(7)	-0,0013(6)
O3	0,032(1)	0,0101(7)	0,0190(8)	0,0024(7)	-0,0059(8)	0,0006(7)
O4	0,0275(9)	0,0112(8)	0,0181(8)	0,0034(7)	-0,0044(8)	-0,0004(6)
F1	0,0309(9)	0,0314(8)	0,0207(8)	-0,0064(7)	0,0054(7)	0,0064(6)
F2	0,0214(8)	0,0297(8)	0,0276(8)	0,0042(7)	-0,0051(7)	0,0018(7)
F3	0,0201(8)	0,0341(9)	0,0351(9)	0,0047(7)	0,0017(7)	-0,0077(8)

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.2.1 Kristallstruktur von Li₂B₃O₄F₃

Li₂B₃O₄F₃ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19). Ein Le Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms mit Hilfe des Programms TOPAS ergab die Gitterparameter: $a = 4,8915(9)$, $b = 8,734(2)$, $c = 12,301(2)$ Å. Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 5.9, 5.10 und 5.11. Die absolute Struktur war röntgenographisch nicht bestimmbar. Das anionische Gerüst besteht aus der trigonal planaren Einheit BO₃ und den Tetraedern BO₂F₂ sowie BO₃F. Die durchschnittlichen B–O -Abstände (Tab. 5.12) von 1,367(3) und 1,443(3) Å für trigonal und tetraedrisch koordinierte Boratome sowie der durchschnittliche B–F -Abstand von 1,428(3) Å, sind in guter Übereinstimmung mit denen, welche für Borate [19, 5, 116] sowie Terafluoroborate [91, 97, 121] publiziert wurden. Der mittlere O–B–O -Winkel der trigonal planar koordinierten Boratome beträgt 120°. Über gemeinsame Sauerstoffatome (O1, O2, O3) ist die trigonale mit den tetraedrischen Einheiten zu einem fluorierten Boroxinring ${}^1_{\infty}[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_3\text{O}_{2/2}]^{2-}$ verknüpft, welcher die Repetitionseinheit der anionischen Matrix darstellt (Abb. 5.10). Dieser sechsgliedrige Ring weicht mit dem maximalen Diederwinkel von B3–O3–B1–O2 = 20,96° und dem maximalen Abstand zur Ringebeine von 0,172(3) Å für B1 von der Planarität ab. Diese Ringe sind über gemeinsame Sauerstoffatome transoid miteinander verknüpft. Daraus resultiert eine 2₁-Schraubenachse. Die Ketten verlaufen in der orthorhombischen Zelle in *b*-Richtung, welche die Länge von zwei fluorierten Boroxinringen hat. Projiziert man die Ketten in die *cb*-Ebene so ist eine hexagonale Stabpackung erkennbar (Abb. 5.11).

Die Lithiumatome sind jeweils vierfach koordiniert (Abb. 5.12). Li1 koordiniert mit jeweils zwei Sauerstoff und Fluoratomen und Li2 mit einem Fluor und drei Sauerstoffatomen. Die Li···(O,F)-Abstände liegen zwischen 1,832(4) und 2,094(4) Å (Tab. 5.13). Der auffallend geringe Bindungswinkel O4^{vi}–Li2–O1ⁱⁱ von 68,9(1)° ist eine Folge der Nähe von O4 zu O1 aufgrund der kovalenten Verknüpfung von O4–B1–O1.

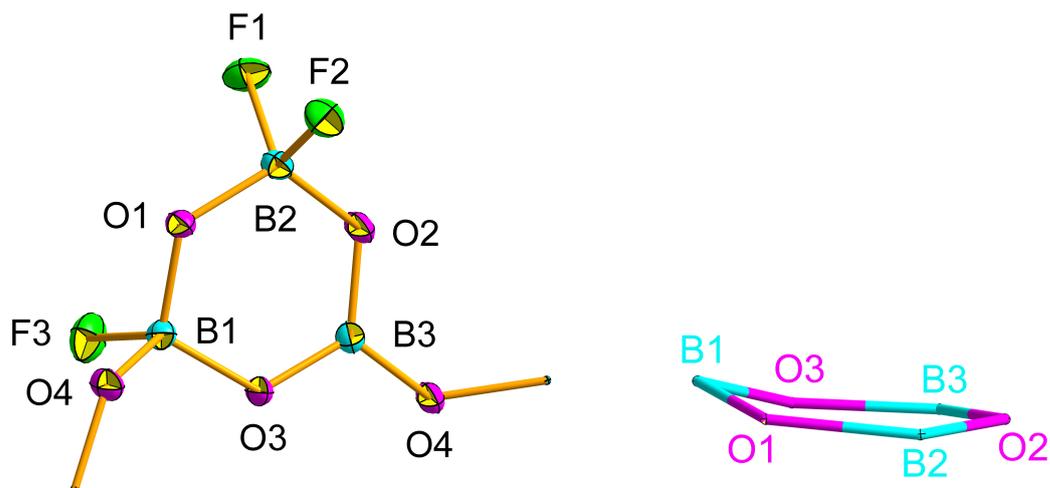


Abbildung 5.10: Repetitionseinheit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, bestehend aus den Einheiten BO_2F_2 , BO_3F und BO_3 welche zu einem sechsgliedrigen fluorierten, nicht planaren Boroxonring verknüpfen (links). Das Boratom B1 zeigt mit $0,172(3) \text{ \AA}$ den maximalen Abstand zur idealen Ebene des sechsgliedrigen B_3O_3 -Ringes (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

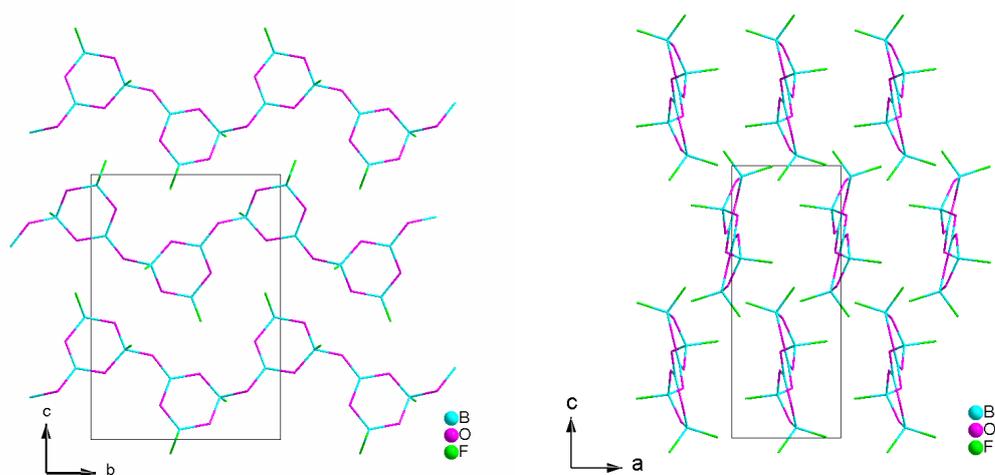


Abbildung 5.11: Das Anionengerüst von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ als Projektion der orthorhombischen Zelle in bc (links) und ac -Ebene (rechts). Die Anordnung der Ketten entspricht annähernd der einer hexagonalen Stabpackung.

Werden die Lithiumatome aus der Struktur entfernt ergeben sich Kanäle in Richtung b -Achse. Diese stellen mögliche Trajektorien der Lithiumionen während der Ionenwanderung dar. Das entsprechende Transportvolumen ist in Abb. 5.13 (rechts) illustriert.

Tabelle 5.12: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der anionischen Matrix im $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.13.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
B1–F3	1,436(3)	F3–B1–O1	109,6(2)
B1–O1	1,444(3)	F3–B1–O3	106,9(2)
B1–O3	1,444(3)	F3–B1–O4 ⁱ	107,9(2)
B1–O4	1,445(3)	O1–B1–O3	113,3(2)
		O1–B1–O4 ⁱ	105,6(2)
		O3–B1–O4 ⁱ	113,2(2)
B2–F1	1,435(3)	F1–B2–O1	108,4(2)
B2–F2	1,412(3)	F1–B2–O2	108,8(2)
B2–O1	1,433(3)	F2–B2–O1	110,5(2)
B2–O2	1,448(3)	F2–B2–O2	108,9(2)
		F1–B2–F2	104,6(2)
		O1–B2–O2	115,0(2)
B3–O2	1,371(3)	O2–B3–O3	121,3(2)
B3–O3	1,364(3)	O2–B3–O4	121,9(2)
B3–O4	1,365(3)	O3–B3–O4	116,8(2)

Hierfür wurden die Lithiumatome als starre Kugeln mit einem Radius von 0,7 Å angenommen. Basierend darauf ist eine eindimensionale Ionenleitung zu erwarten.

Zur anionischen Kette ${}^1_{\infty}[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$ gibt es das Hydroxo-Analogon ${}^1_{\infty}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ u.a. in den Mineralen Colemanit $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128, 129] und Hydroboracit $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [130]. Alle hier erwähnten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{B}_3\text{O}_4\text{X}_2^{2-}$ (X = F, OH) zeigen gleiche Konstitution, aber unterschiedliche räumliche Orientierung der Tetraeder und Dreiecke zueinander, was eine Folge von H-Brückenbindungen bei den Hydroxooxoboraten und unterschiedlichen Wechselwirkungen zu den Kationen ist (Abb. 5.14). Die Isolierung von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ untermauert die Ausgangshypothese, dass für jedes Hydroxooxoborat ein entsprechendes Fluorooxoborat realisierbar erscheint.

Tabelle 5.13: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der Lithiumatome im Li₂B₃O₄F₃.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
Li1–F1 ⁱⁱ	1,881(4)	F1 ⁱⁱ –Li2–F2	98,4(2)
Li1–F2	1,891(4)	F1 ⁱⁱ –Li1–O3 ⁱⁱⁱ	106,0(2)
Li1–O2 ^{iv}	1,966(4)	F2–Li1–O3 ⁱⁱⁱ	118,4(2)
Li1–O3 ⁱⁱⁱ	1,933(4)	F1 ⁱⁱ –Li1–O2 ^{iv}	116,7(2)
		F2–Li1–O2 ^{iv}	118,5(2)
		O3 ⁱⁱⁱ –Li1–O2 ^{iv}	99,2(2)
Li2–F3	1,832(4)	F3–Li2–O4 ^{vi}	105,8(2)
Li2–O1 ^{vii}	2,000(4)	F3–Li2–O1 ^{vii}	99,2(2)
Li2–O1 ⁱⁱ	2,094(4)	O4 ^{vi} –Li2–O1 ^{vi}	147,7(2)
Li2–O4 ^{vi}	1,979(4)	F3–Li2–O1 ⁱⁱ	108,7(2)
		O4 ^{vi} –Li2–O1 ⁱⁱ	58,9(1)
		O1 ^{vii} –Li2–O1 ⁱⁱ	121,6(2)
i: $-x+2, y-0,5, -z+0,6667$		ii: $x-1, y, z$	
iii: $-x+2/3, -y+1, z+2/3$		iv: $x-0,5, -y+2/3, -z+1$	
v: $x-2/3, -y+0,5, -z+1$		vi: $-x+3, y-0,5, -z+2/3$	
vii: $x+0,5, -y+0,5, -z+1$		viii: $x+2/3, -y+0,5, -z+1$	

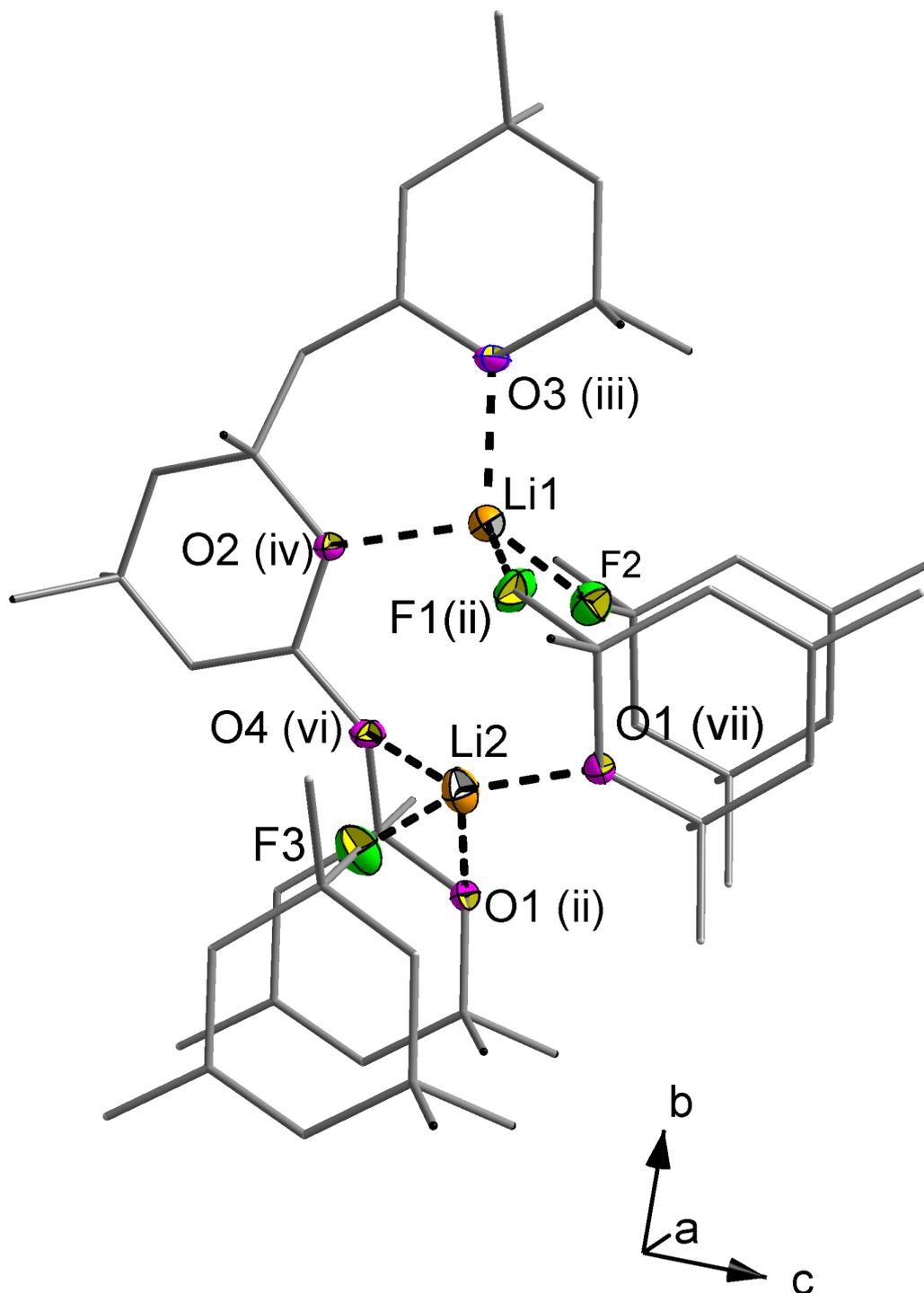


Abbildung 5.12: Koordination der Lithium-Kationen in $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$.

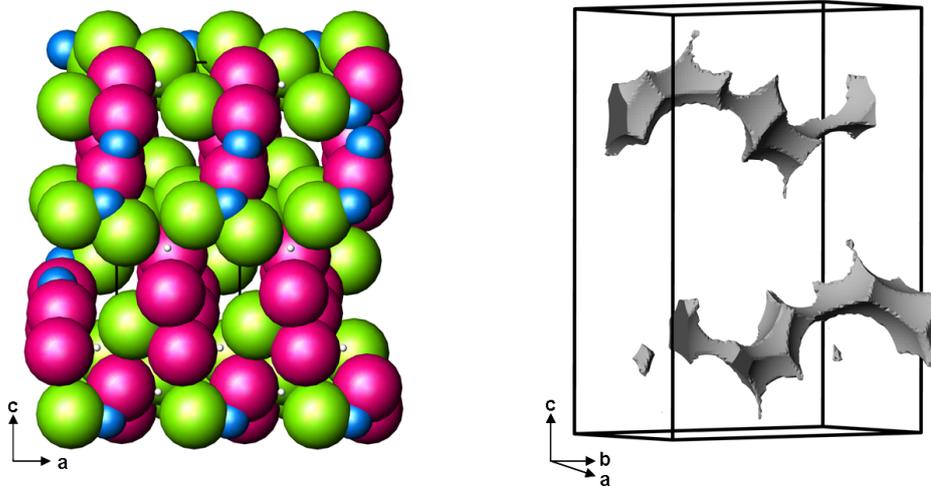


Abbildung 5.13: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ unter Aussparung der Li-Atome (links) lässt Kanäle in b -Richtung erkennen. Diese Kanäle sind mögliche Trajektorien für Lithiumionen, welche bei einem Radius von $0,7 \text{ \AA}$ das rechts abgebildete freie Transportvolumen aufweisen.

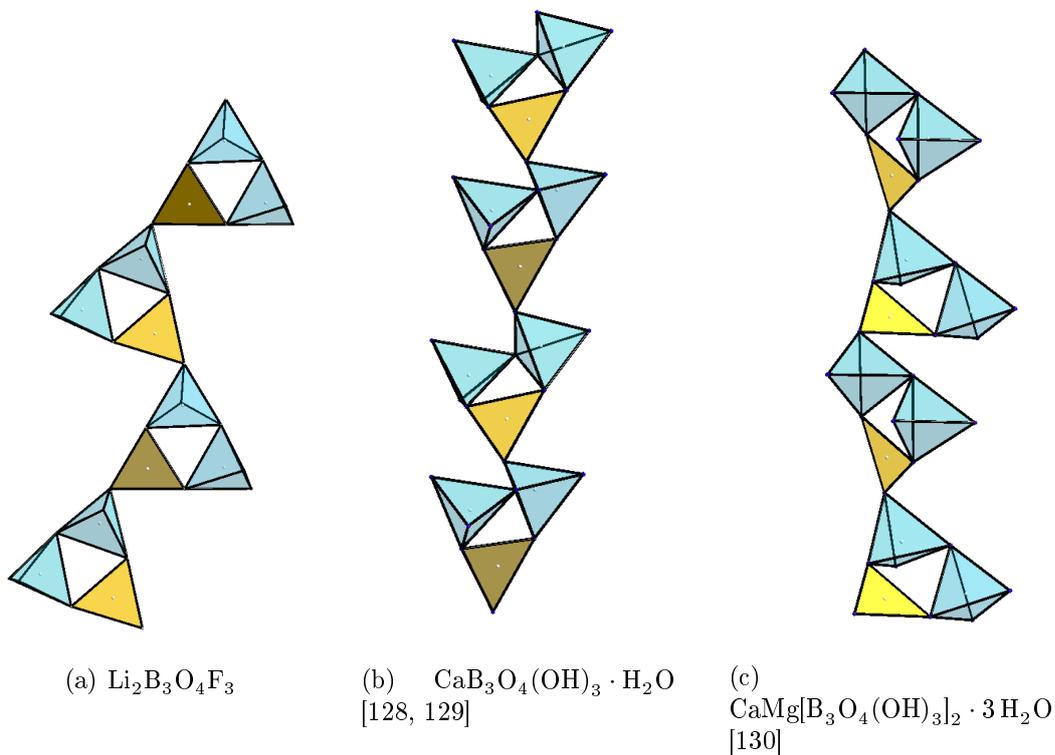


Abbildung 5.14: Polyedrische Darstellung von Strukturen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{B}_3\text{O}_4\text{X}_2^-$. In der Konstitution sind die Ketten gleich, in der räumlichen Orientierung der Polyeder zueinander hingegen verschieden.

5.2.2.2 IR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

Abb. 5.15 zeigt das IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Die starken Banden bei 1047 und 1035 cm^{-1} sind charakteristisch für die asymmetrischen Streckschwingungen von Bor in vierfacher Koordination mit Sauerstoff und/oder Fluor (s. Kap. 3.3 auf Seite 20). Diese sind auf die Gruppen BO_2F_2 und BO_3F zurückzuführen. Die starke Bande bei 941 cm^{-1} ist Folge einer symmetrischen Streckschwingung der BO_3 -Einheit. Weitere mittelstarke bis schwache Banden sind in Tabelle 5.14 aufgelistet. Im Bereich von 3000 bis 4000 cm^{-1} ist keine Bande vorhanden, woraus die Abwesenheit der OH-Streckschwingung hervorgeht. Somit ist spektroskopisch belegt, dass es sich tatsächlich um ein Fluorooxoborat handelt und nicht um ein Hydroxooxoborat.

Die Zuordnung der Banden geschah mit Hilfe der Daten, die für Borat-Hydrate [30], Borate [29], LiB_3O_5 [32] und Tetrafluoroborate [126, 31] publiziert wurden.

Tabelle 5.14: FT-IR-Banden im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ sowie dessen Zuordnung für $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).

Wellenzahl in cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
1435, 1336	m	$\nu_{as}(\text{BO}_3)$
1226	m	$\nu(\text{Ring})$
1047, 1035	s	$\nu_{as}(\text{B}(\text{O},\text{F})_4)$
941	s	$\nu_s(\text{BO}_3)$
827, 798	w	$\nu_s(\text{B}(\text{O},\text{F})_4)$
727, 698, 675	w-m	$\delta_{oop}(\text{BO}_3)$
567, 546, 442, 416	w-m	Deformationsschwingungen
w: weak	m: medium	s: strong

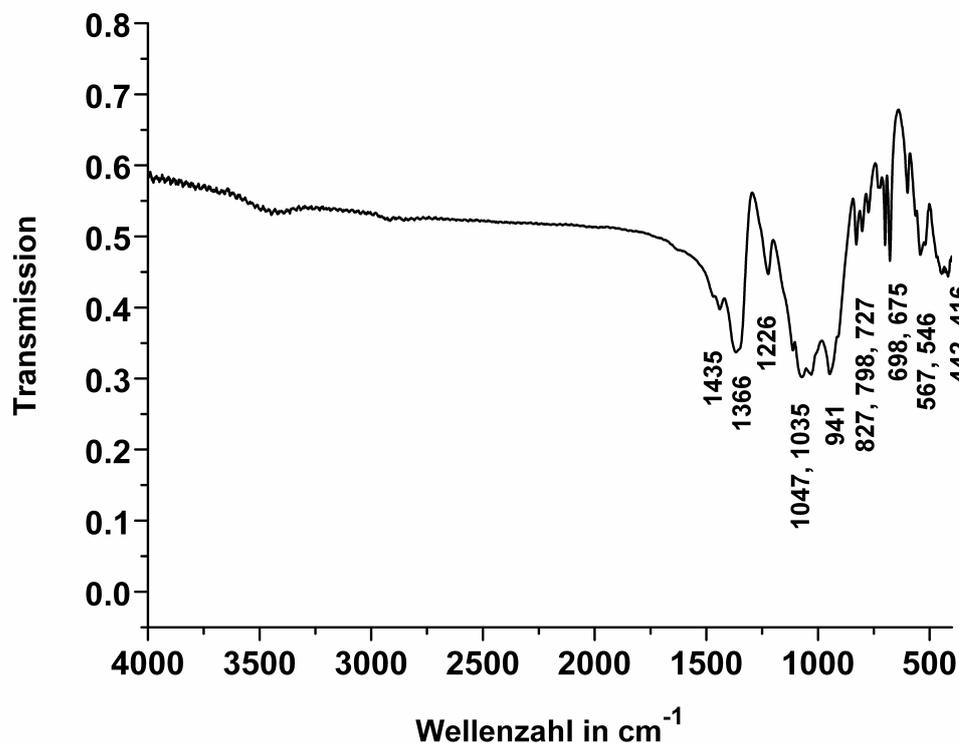


Abbildung 5.15: IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).

5.2.2.3 NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

Wie dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz MAS) zu entnehmen ist, zeigt $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ drei Resonanzen mit isotropen chemischen Verschiebungen von $\delta_{iso} = -1,9$; $-0,2$ und $14,9$ ppm (Abb. 5.16). Die ersten beiden Resonanzen sind tetraedrisch koordiniertem Bor zuzuordnen, letztere trigonal planar koordiniertem Bor [34, 35, 36]. ^{19}F -Entkopplungsexperimente belegen dass es sich bei $\delta_{iso} = -1,9$ und $-0,2$ ppm um Bor mit kovalenter Bindung zum Fluor handelt, während dies bei dem Boratom mit $\delta_{iso} = 14,9$ ppm nicht der Fall ist. Letzteres ist damit aufgrund der isotropen Verschiebung sowie des Entkopplungsexperimentes der BO_3 -Gruppe zuzuordnen. Da die Reaktion des Signals auf die ^{19}F -Entkopplung bei $\delta_{iso} = -0,2$ ppm stärker ausgeprägt ist als bei $\delta_{iso} = -1,9$ ppm, ist ersteres der $(\text{B}2)\text{O}_2\text{F}_2$ -Einheit und letzteres der $(\text{B}1)\text{O}_3\text{F}$ -

Einheit zuzuordnen.

Abbildung 5.17 zeigt das 3QMAS-Spektrum mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome.

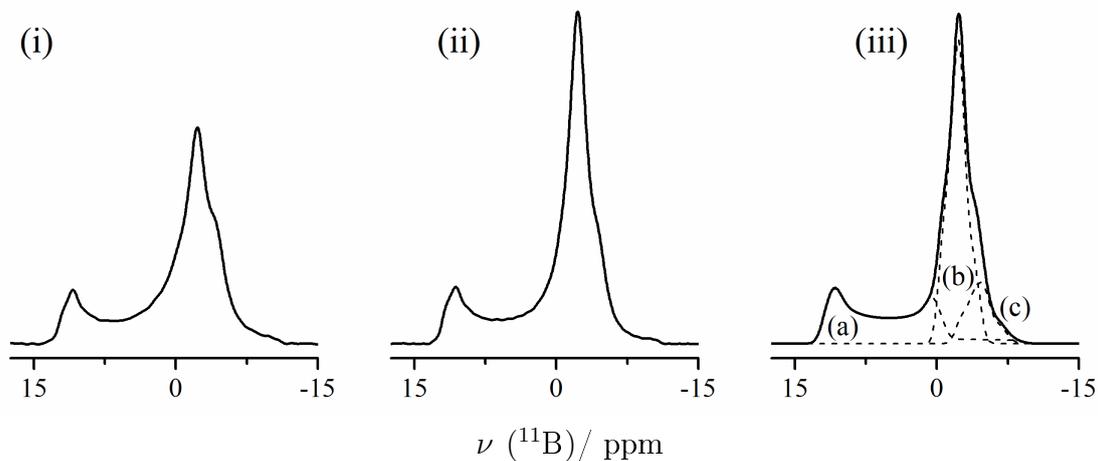


Abbildung 5.16: ^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz, MAS) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_2$ ohne (i) und mit (ii) ^{19}F -Spinentkopplung sowie Extraktion der einzelnen Beiträge (gestrichelte Linien) des entkoppelten Spektrums (iii) für B1 (c), B2 (b) und B3 (a).

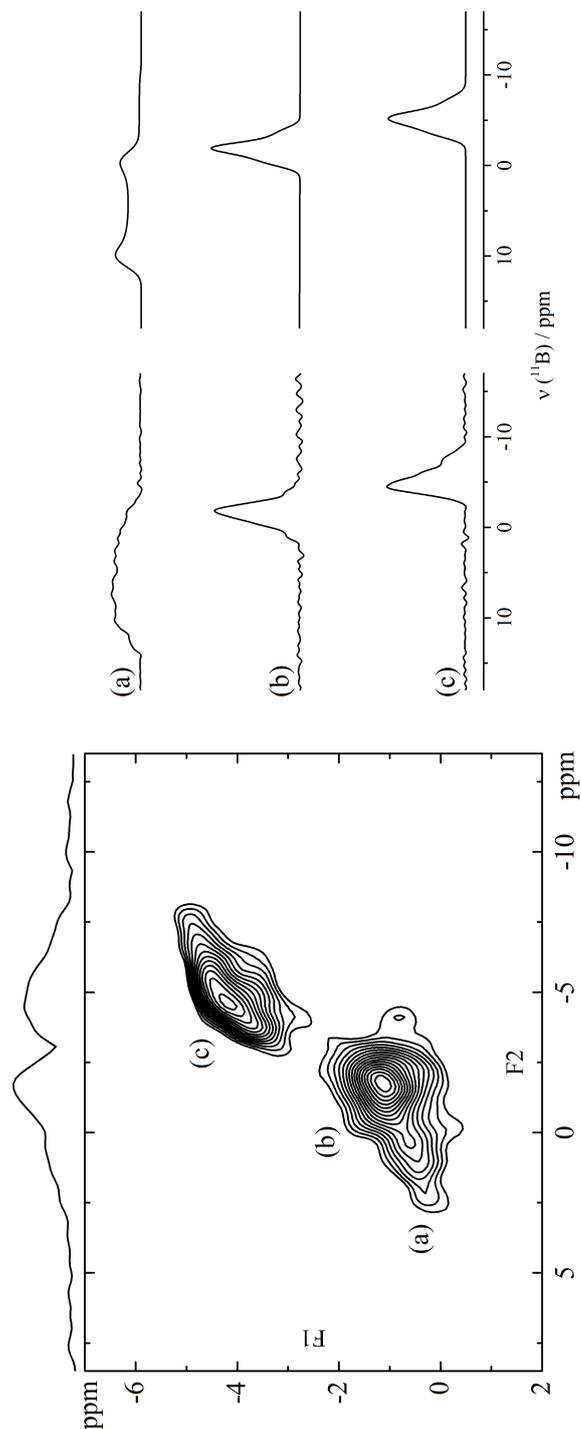


Abbildung 5.17: ^{11}B -3QMAS-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ bei 12 kHz MAS (links) mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome B1 (c), B2 (b) und B3 (a) (rechts). Zur Vermeidung von Nutationseffekten wurde ein kleiner Pulswinkel ($< \pi/12$) verwendet. Das ^{11}B -3QMAS-Spektrum wurde über die Z-Filter-Methode [39] mit einem entsprechenden Phasenzyklus für die Kohärenzselektion erhalten und für die 2D-Spektren 2048 sowie 80 Punkte für F_2 sowie F_1 aufgenommen.

5.2.2.4 Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

Die Impedanzspektren wurden bei einer Heiz- und Kühlrate von 0,5 K/min zwischen 25 und 280 °C aufgenommen und mit dem Programm WinFit ausgewertet. Stellt man im Frequenzbereich von 1 Hz bis 5 MHz den Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil dar, so ist bei 150 °C ein Halbkreis zu erkennen (Abb. 5.18). Dieser ist mit einem CPE (Constant Phase Element) parallel geschaltet zu einem ohmschen Widerstand ($R||\text{CPE}$) modellierbar (s. Kap. 3.6 auf Seite 25). Die Kapazität ergibt sich zu $C = \sqrt[n]{\frac{Q \cdot R}{R^n}}$. Die Werte für n liegen zwischen 0,66 und 0,69, was auf eine raue Oberfläche des Pellet hindeutet (Bei idealer Planarität gilt: $n = 1$). Die ermittelten Kapazitäten von 8 - 9,5 pF sind charakteristisch für die Volumenleitfähigkeit. Bei 250 °C ist im Nyquist-Plot neben dem ersten Halbkreis der Ansatz für einen zweiten zu erkennen. Dieser ist vermutlich auf Korngrenzenbeiträge zurückzuführen. Dessen Kapazität und Widerstand konnte jedoch aus den Messdaten nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ zeigt Arrhenius-Verhalten der ionischen Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 101 kJ mol⁻¹ (Abb. 5.19). Die Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ übertrifft jene von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ und $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ um etwa eine bzw. drei Größenordnungen. Somit zeigt sich eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit mit dem Verhältnis Li : B.

Tabelle 5.15: Ausgewählte Werte der ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ mit den dazugehörigen Parametern des CPE (Constant Phase Element).

Temperatur in °C	Q	n	C in pF	σ in S cm ⁻¹
175	$4,552 \cdot 10^{-11}$	0,686	8,9	$3,701 \cdot 10^{-10}$
200	$6,884 \cdot 10^{-11}$	0,692	8,9	$1,573 \cdot 10^{-9}$
225	$1,086 \cdot 10^{-10}$	0,686	9,2	$5,475 \cdot 10^{-9}$
250	$1,630 \cdot 10^{-10}$	0,643	9,4	$1,804 \cdot 10^{-8}$
275	$2,485 \cdot 10^{-10}$	0,677	9,7	$5,180 \cdot 10^{-8}$

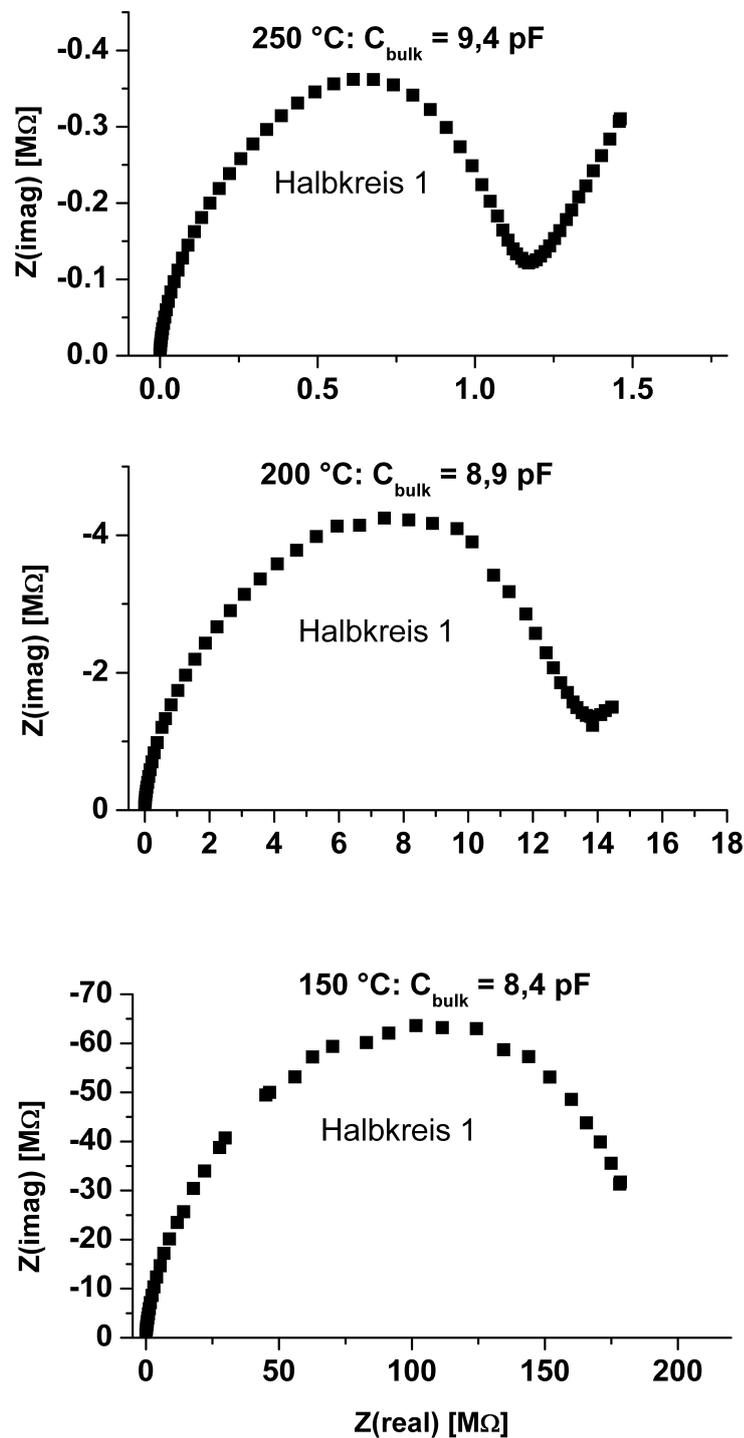


Abbildung 5.18: Nyquist-Plots für $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ bei 150, 200 und 250 °C. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit 0,5 K/min zwischen 25 und 275 °C an einer Tablette (Durchmesser = 6 mm, Dicke von 0,65 mm) durch Anlegen einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz durchgeführt.

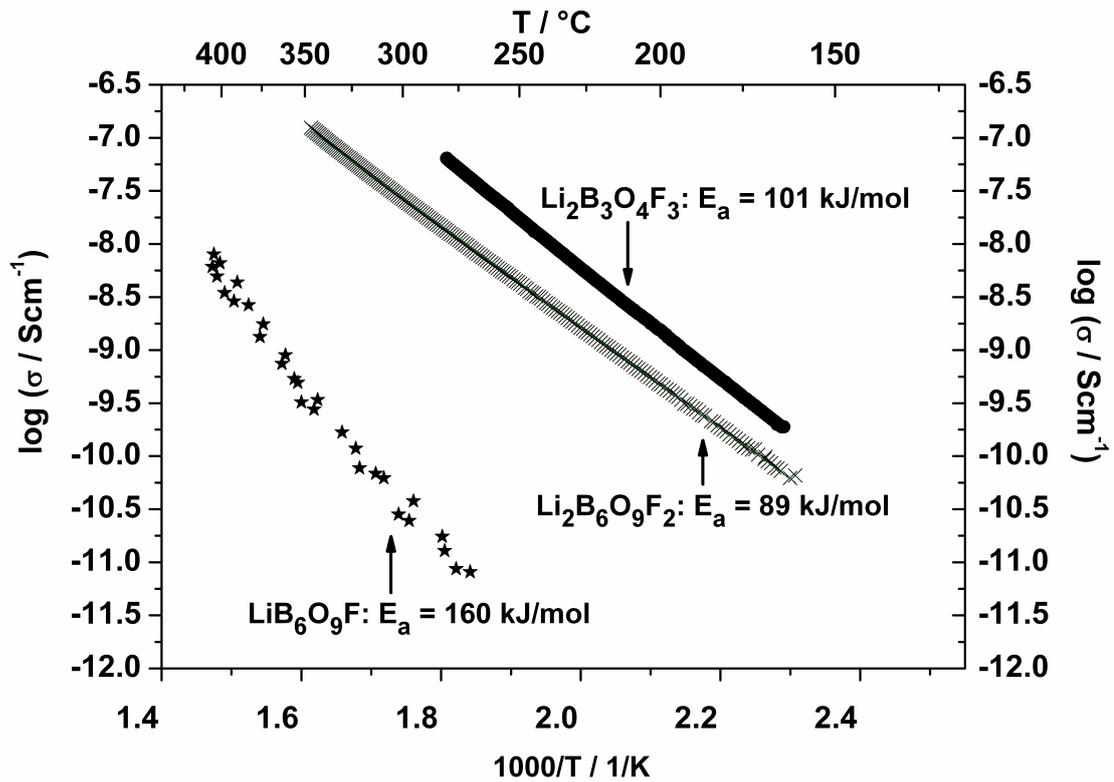


Abbildung 5.19: Arrhenius-Plots für die Lithiumfluorooxoborate $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14, 62], $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ und $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Die Leitfähigkeiten steigen mit dem Verhältnis von Li : B. Zur Leitfähigkeitsbestimmung von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ diente eine Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 0,65 mm welche mit 0,5 K/min zwischen 25 und 250 °C bei einer Wechselfspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz vermessen wurde. Experimentelle Details zu $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ und $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ siehe [14] und Abbildung 5.9.

5.2.3 Zusammenfassung

$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ wurde durch Festkörpersynthese von LiBF_4 mit LiBO_2 bei 280 °C und anschließender Entfernung des Nebenproduktes LiF reinphasig erhalten und durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse, FT-IR- und ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es ist das Lithiumfluorooxoborat mit dem bisher höchsten gravimetrischen Lithiumgehalt. Die anionische Matrix besteht aus Ketten entsprechend ${}^1_\infty[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$, welche parallel zur b -Achse der orthorhombischen Zelle verlaufen. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ wandelt sich ab etwa 350 °C in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ um. Es ist ein Lithiumionenleiter mit einer ioni-schen Leitfähigkeit von $1,630 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ bei 250 °C bei einer Aktivierungsenergie von 101,1 kJ mol^{-1} .

5.3 Na₃B₃O₃F₆

Bereits in den 1950er Jahren stellten Ryss *et. al.* fest [45], dass bei der Umsetzung von NaHF₂ mit H₃BO₃ ein festes Produkt der Bruttozusammensetzung Na₃B₃O₃F₆ entsteht. Die Autoren vertraten die Auffassung es handle sich um eine Verbindung mit zyklischem Anion aus drei kantenverknüpften BF₂O₂-Tetraedern. Es folgten weitere unter anderem spektroskopische Untersuchungen [60, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138] bis schließlich im Jahr 2009 [62] erstmalig ein Einkristall erhalten wurde, welcher zu einer Lösung der Struktur (Abb. 5.20) führte. Obwohl jener Kristall durch hydrothermale Nachbehandlung einer entsprechenden Pulverprobe erhalten wurden, stimmt das aus Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm nicht mit dem gemessenen des Pulvers überein (Abb. 5.21 und 5.22). Wesentliche Reflexe waren im gemessenen Pulverdiffraktogramm verglichen zu dem aus Einkristalldaten berechneten nicht hinreichend aufgespalten. Es liegt der Verdacht nahe, dass bei der hydrothermalen Gewinnung des Einkristalls aus der Pulverprobe eine strukturelle Veränderung stattgefunden hat, die sich möglicherweise nicht nur auf Umordnung von Stapelfehlern beschränkt.

Um mit letzter Sicherheit die Struktur von Na₃B₃O₃F₆ zu verifizieren ist es erforderlich eine Probe ausreichender Kristallinität durch Variation der Syntheseparameter darzustellen. Bisherige Versuche [62] dies durch Umsetzung von H₃BO₃ mit NaBF₄ zu erzielen schlugen fehl. Aus diesem Grund soll das Fluorooxoborat nun völlig trocken und unter inerten Bedingungen aus NaBF₄ und NaBO₂ anstelle von H₃BO₃ dargestellt werden, wodurch ebenfalls Hydrolyse unter Bildung von HF ausgeschlossen wird.

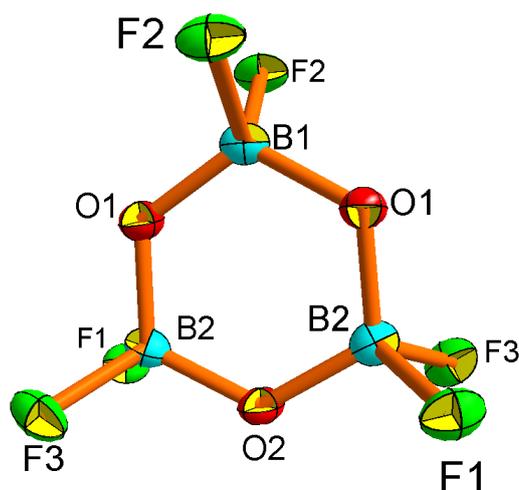


Abbildung 5.20: Das $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ -Anion von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ in $C2/c$. [62, 139].

5.3.1 Alternativer Weg zur Darstellung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$

Die wasserfreien Edukte NaBO_2 und NaBF_4 wurden im Verhältnis 1 : 1 im Achatmörser fein vermahlen, zu einer Tablette ($\varnothing = 6$ mm, Pressdruck = 1,5 t) verpresst und im verschlossenen Silbertiegel in einer Argon-befüllten Duranampulle mit 100 K/h von Raumtemperatur auf 400 °C aufgeheizt, dann für 150 h bei 400 °C getempert und anschließend mit 5 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt (Gl. 5.8) [139].

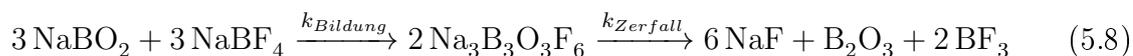
5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

5.3.2.1 Alternative Darstellung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$

$\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ hinreichender Kristallinität konnte durch (komplett wasserfreie) Festkörperreaktion von NaBF_4 mit NaBO_2 bei 400 °C dargestellt werden. Es wurden Ansätze bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C und Reaktionszeiten zwischen 10 bis 500 h getestet, um die Bedingungen für optimale Ausbeute und Kristallinität an $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ zu erfassen. Als Optimum stellte sich eine Reaktionsdauer von 150 h bei 400 °C heraus. Temperaturerniedrigung sowie Reaktionszeitverkürzungen führen zu schlechterem Umsatz, Reaktionszeitverlängerung sowie höhere Synthesetemperaturen

hingegen führen zum Zerfall des Fluorooxoborates.

Na₃B₃O₃F₆ ist vermutlich ein Zwischenprodukt der Reaktion von NaBO₂ mit NaBF₄ zu NaF und weiteren Boraten / Boroxid. Die Geschwindigkeitskonstante (s. Gl. 5.8) der Fluorooxoborat-Bildung (k_{Bildung}) sollte dabei in der gleichen Größenordnung liegen wie die des Zerfalls (k_{Zerfall}). Andernfalls ließe es sich nicht isolieren ($k_{\text{Bildung}} \ll k_{\text{Zerfall}}$) oder läge es über einen längeren Bereich der Reaktionszeit ($k_{\text{Bildung}} \gg k_{\text{Zerfall}}$) vor.



Gleichung 5.8 stellt nur eine Möglichkeit des Zerfalls dar. Anstelle von B₂O₃ können auch weiter Borate (z.B. Na₂B₄O₇) entstehen.

5.3.2.2 XRPD von Na₃B₃O₃F₆

Die Übereinstimmung vom gemessenen Pulverdiffraktogramm (Abb. 5.21 und 5.22) mit dem berechneten (Na₃B₃O₃F₆ in C2/c.) ist für die neu hergestellte Probe (NaBO₂ + NaBF₄, 400 °C, 150 h) besser als für die ursprüngliche [62] (H₃BO₃ + NaBF₄, 350 °C). Ersteres ist kristalliner und die Reflexe sind deutlicher aufgespalten, beispielsweise zwischen 15 und 17° 2θ (Abb. 5.22 oben).

Für die Rietveld-Verfeinerung wurden die Phasen NaF und Na₃B₃O₃F₆ sowie einige unabhängige breite Reflexe verwendet, deren maximale Intensität bei 18 bis 28° 2θ liegt und charakteristisch für amorphes Boroxid sind (Abb. 5.23).

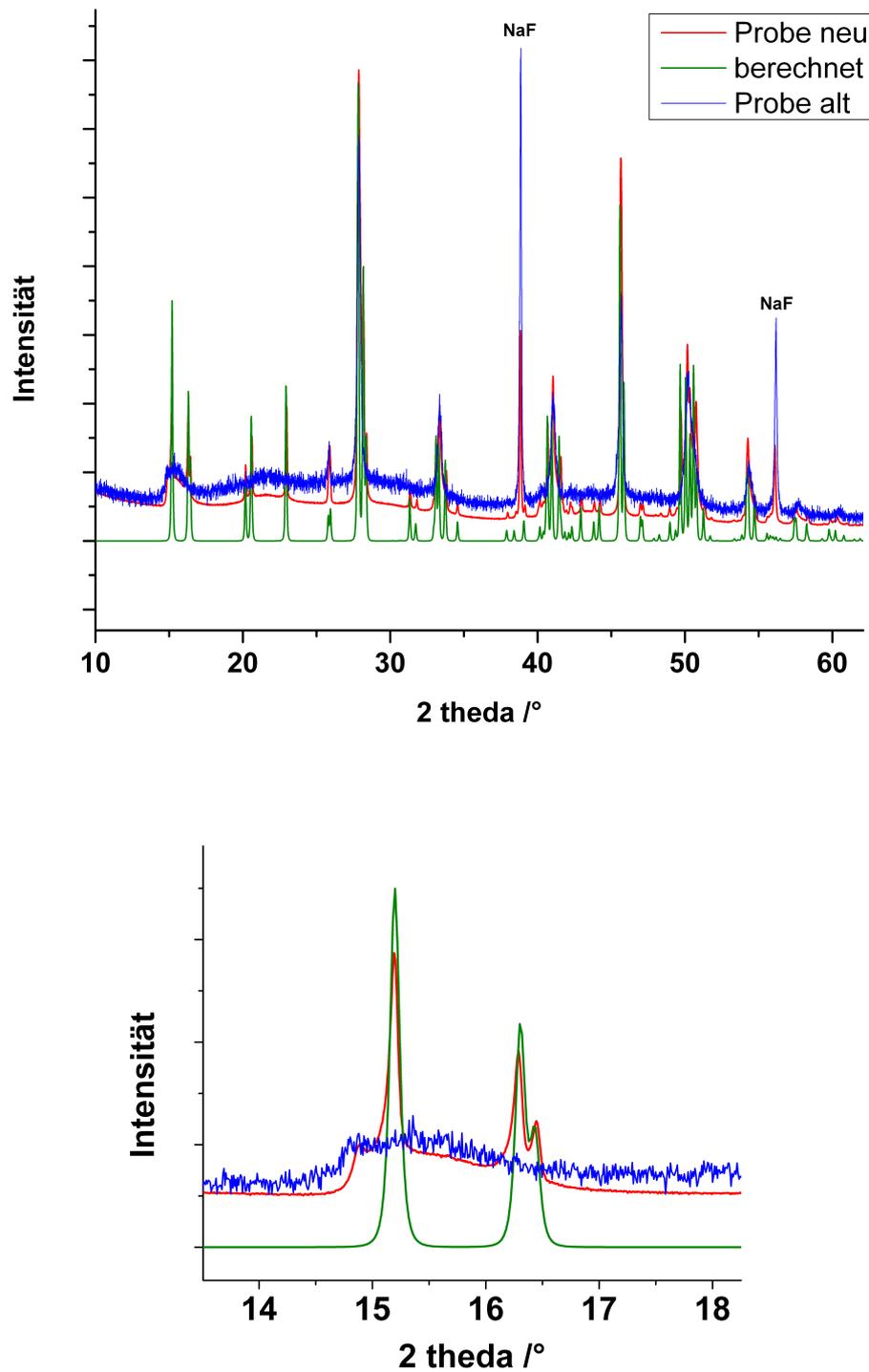


Abbildung 5.21: XRPD von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$: Das Diffraktogramm der neu hergestellten Probe (rot) aus NaBO_2 und NaBF_4 bei 400 °C zeigt bessere Übereinstimmung mit dem berechneten (grün) als das der ursprünglichen Probe [62] (blau) (synthetisiert aus H_3BO_3 und NaBF_4 bei 350 °C).

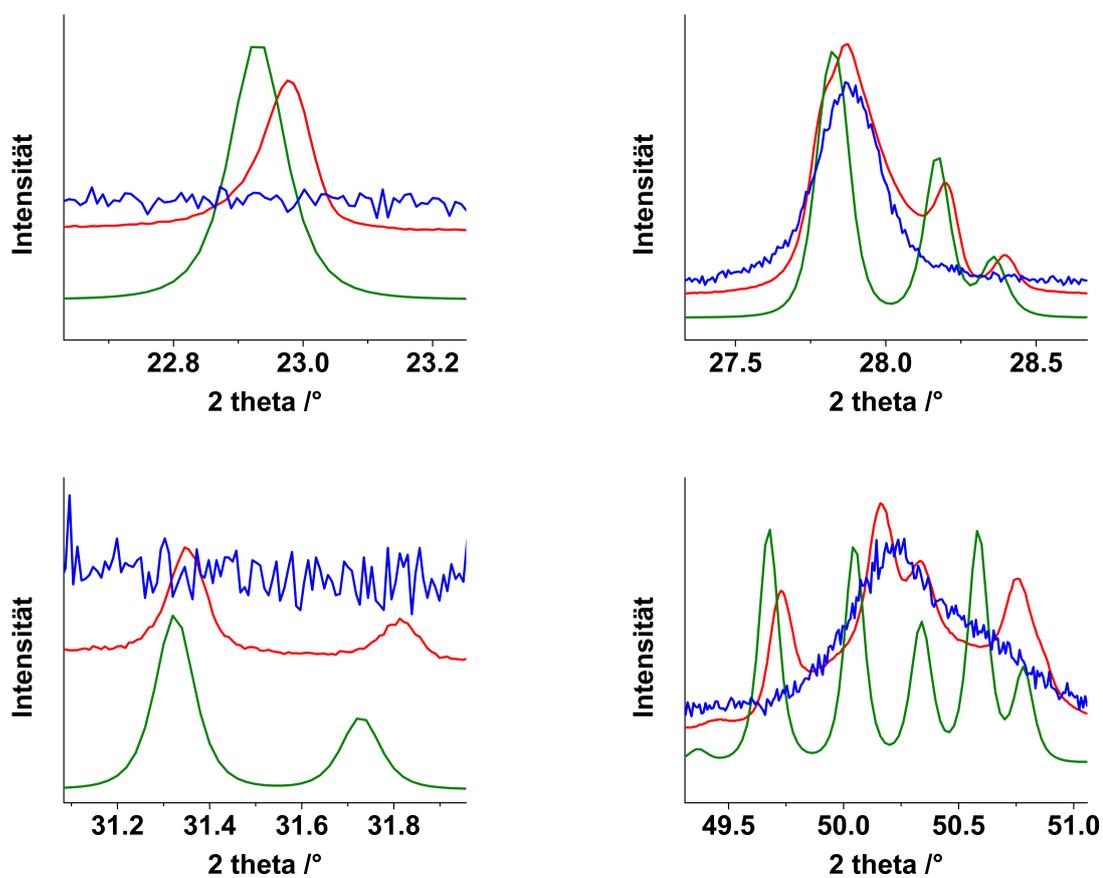


Abbildung 5.22: XRPD von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$: Fortsetzung von Abb. 5.21.

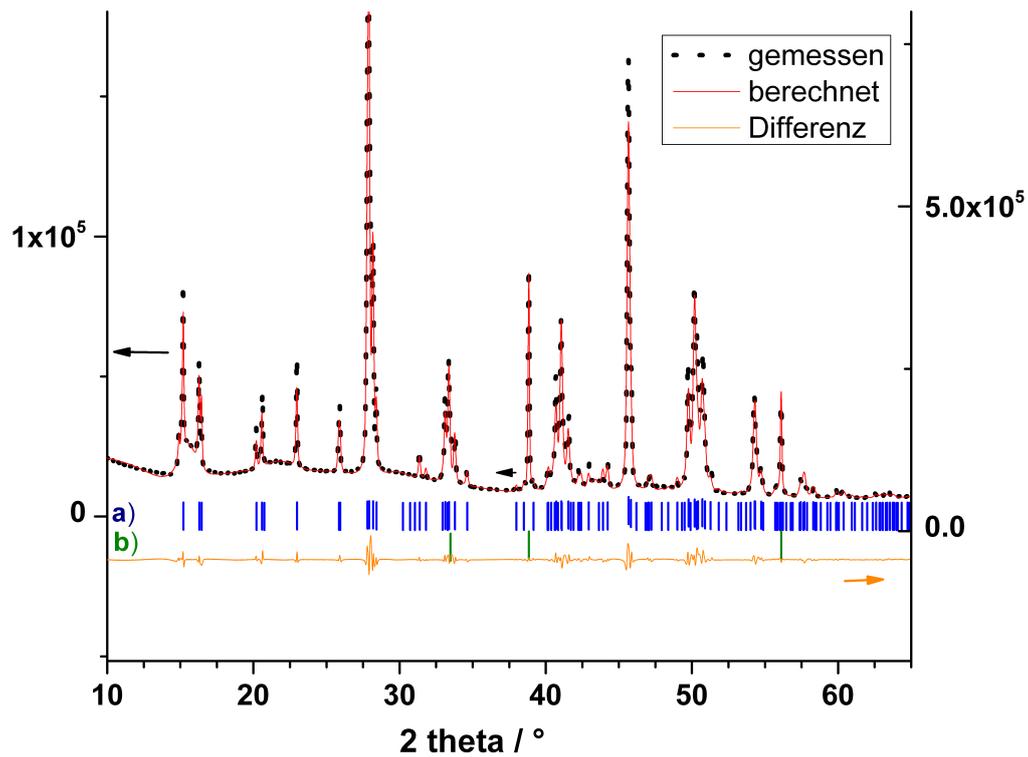


Abbildung 5.23: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ (a) mit der Nebenphase NaF (b). Dargestellt sind das gemessene (punktiert) und berechnete (rot) Diffraktogramm sowie dessen Differenz (orange). Diffuse Reflexe bei $18 - 28^\circ 2\theta$ sind auf amorphes Boroxid zurück zu führen. Die unvollständige Separation der Reflexe beispielsweise bei $14 - 17^\circ 2\theta$ ist Folge von Stapelfehlern in $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$.

5.3.3 Zusammenfassung

Na₃B₃O₃F₆ konnte mit ausreichender Kristallinität aus NaBO₂ und NaBF₄ hergestellt werden. Somit betätigen die Pulverdaten die Einkristallstruktur. Nach 5 Dekaden erweist sich die von *Ryss et al.* [45] vorgeschlagene, jedoch nicht belegte Konstitution des B₃O₃F₆³⁻ von Na₃B₃O₃F₆ als richtig.

Kapitel 6

Fluoroboratooxoanionen

6.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$

6.1.1 Darstellung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ [140] bildet sich bei der Begasung von trockenem Na_2SO_4 mit BF_3 bei 330 °C (Gl. 6.1). Als kristallines Nebenprodukt dieser Synthese tritt in geringer Menge (7,6 w%, Mehrphasenverfeinerung nach Rietveld) NaBF_4 auf (Abb. 6.1). Vermutlich entsteht NaBF_4 unter gleichzeitiger Bildung von Natrium(catena-)polysulfaten (Gl. 6.2). Versuche das phasenreine Produkt durch Optimierung der Synthesetemperatur zu erhalten blieben erfolglos. Bei Temperaturerniedrigung (280 – 330 °C) steigt der Anteil an unreaktiertem Na_2SO_4 , bei Temperaturerhöhung (330 – 400 °C) der an NaBF_4 .



Na_2SO_4 wird in geschlossener Quarzglasampulle bei 330 °C mit BF_3 (Quelle: LiBF_4) begast (s. Kap. 1.3). Die evakuierte Ampulle ($p = 10^{-3}$ bar) wird mit 100 K/h von Raumtemperatur auf 330 °C aufgeheizt, danach 300 h bei 330 °C getempert und anschließend

mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion steht die Ampulle unter einem hohen Druck und wird in der Glove-Box zerschlagen. Aus dem Silbertiegel gewinnt man das grob kristalline Produkt. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ ist hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an Luft zu NaBF_4 , Na_2SO_4 und eine nicht näher charakterisierte amorphe Phase.

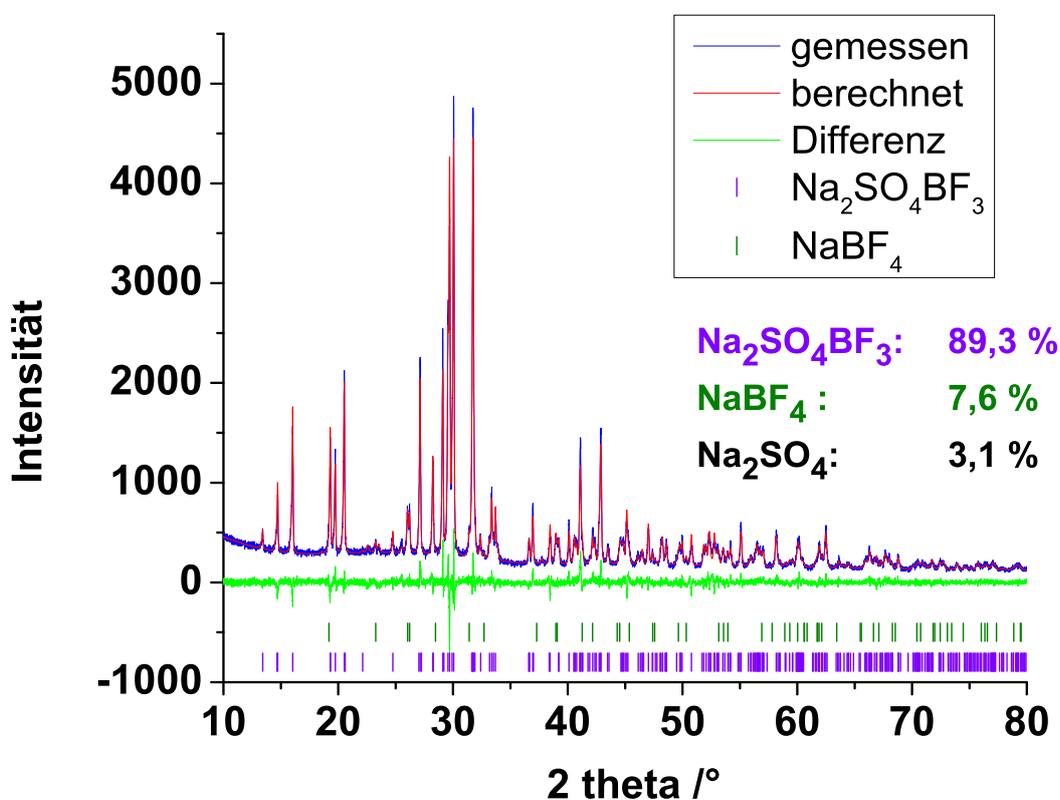


Abbildung 6.1: Quantitative Rietveld Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ (89,3 w%) mit kleineren Mengen NaBF_4 (7,6 w%) und Na_2SO_4 (3,1 w%). Das Pulverdiffraktogramm wurde mit dem Diffraktometer Bruker D8 (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) aufgenommen. Dargestellt sind das gemessene (blau) und berechnete (rot) Diffraktogramm sowie dessen Differenz (grün).

6.1.2 Ergebnisse und Diskussionen

Na₂SO₄BF₃ wurde durch Lewis-Säure-Base-Reaktion von Na₂SO₄ mit BF₃ erhalten. Das Anion stellt ein Säure-Base-Addukt aus BF₃ und SO₄²⁻ da.

6.1.2.1 Kristallstruktur von Na₂SO₄BF₃

Na₂SO₄BF₃ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellparametern $a = 6,6033(2)$, $b = 6,6328(2)$, $c = 6,6349(1)$ Å, $\alpha = 84,542(2)$, $\beta = 84,458(1)$ und $\gamma = 65,762(1)^\circ$ (Pulverdaten, Le Bail-Fit [21]). Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3. Den Zellparametern mit $a \approx b \approx c$ und $\alpha \approx \beta$ zufolge ist eine monokline Zelle nicht zweifelsfrei auszuschließen. Der interne R -Wert aus Einkristalldaten (monoklin: 23 %) und das Pulverdiffraktogramm hingegen sind mit einer monoklinen Aufstellung nicht vereinbar (Le Bail-Fit, TOPAS).

Die Kristallstruktur ist wie folgt aufgebaut: Ein SO₄-Tetraeder und ein BF₃O-Tetraeder verknüpfen über ein gemeinsames Sauerstoffatom zum diskreten Anion [O₃SOBF₃]²⁻ (Tab. 6.4, Abb. 6.2 (oben)). Es handelt sich somit um ein Lewis-Säure-Base-Addukt aus SO₄²⁻ und BF₃. Ähnlich wie in Pyrosulfaten ist der Abstand von Schwefel zu terminalen Sauerstoffatomen ($\varnothing = 1,448(3)$ Å) kleiner als zum verbrückenden Sauerstoffatom ($d(\text{S1}-\text{O1}) = 1,532(2)$ Å), da erstere partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen. Im Durchschnitt ergibt sich ein S–O^{terminal, verbrückend}-Abstand (1,469(3) Å) der in etwa denen in zahlreichen (Mono)sulfaten (z. B. BaSO₄, Na₂SO₄, CaSO₄, Li₂SO₄: 1,475, 1,479, 1,475, 1,470 Å [141, 142, 143, 144]) entspricht. Alle B–F, B–O und S–O -Abstände sind in guter Übereinstimmung mit vorher für Tetrafluoroborate [91, 97, 121], Borate [19, 5, 116] und Disulfate (Pyrosulfate) [145] publizierten.

Na1 und Na2 befinden sich in verzerrt oktaedrischer bzw. verzerrt trigonal bipyramidaler Koordination von Sauerstoff und Fluor (Tab. 6.5, Abb. 6.2 (unten)). Jedes der koordinierenden Sauerstoff- und Fluoratome stammt von einem anderen Anion,

mit Ausnahme von O4(i) und F2(i), welche Na1 koordinieren. Alle koordinierenden O und F-Atome sind *terminale* Atome des komplexen Anions. Das *verbrückende* Sauerstoffatom O1 liegt außerhalb der Koordinationsphäre von Na1 und Na2. Die Na(O,F)-Polyeder sind über gemeinsame Kanten und Ecken zu Schichten verknüpft. Innerhalb dieser Schichten treten NaO₃F₃-Oktaeder und trigonale NaO₃F₂-Bipyramiden jeweils paarweise auf (Abb. 6.3 (unten)). Sowohl Natriumatome als auch Anionen bilden jeweils Schichten, welche in alternierender Abfolge sich parallel zur Ebene (111) erstrecken (Abb. 6.3 (unten)).

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von Na₂SO₄BF₃.

Molgewicht (g/mol)	209,85
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Zellkonstanten / Å (Röntgenpulverdaten)	$a = 6,6033(2)$, $b = 6,6328(2)$, $c = 6,6349(1)$, $\alpha = 84,542(2)^\circ$, $\beta = 84,458(1)^\circ$, $\gamma = 65,762(1)^\circ$
Zellvolumen / Å ³	263,25(1)
ber. Dichte / g cm ⁻³	$\rho = 2,647$
Kristallgröße / mm ³	0,08 × 0,06 × 0,04
Temperatur / °C	25
Diffraktometer	Smart APEX I, Bruker AXS
Strahlenquelle, λ, Å	Siemens X-ray sealed tube, MoK _α , 0,71073
Monochromator	Graphit-Monochromator
Absorbtionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0,802
Messbereich in θ / °	3,1 – 25,0
hkl Bereich	$-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 7$, $-7 \leq l \leq 7$
Absorbtionskorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	2110
Unabhängige Reflexe	925
Transmission t_{min} , t_{max}	0,6083, 0,7468
Anzahl der Parameter	100
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,0395, 0,1198
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}/e\text{Å}^{-3}$	0,62, -0,60

Tabelle 6.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₂SO₄BF₃.

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Na1	2i	-0,2684(2)	1,3835(3)	0,8455(2)	0,0303(5)
Na2	2i	-0,2772(3)	0,7662(3)	1,4009(3)	0,0415(5)
B1	2i	-0,1655(6)	0,8557(7)	0,8760(6)	0,0200(8)
S1	2i	0,2281(1)	0,7277(1)	0,6507(1)	0,0214(3)
O1	2i	0,0220(4)	0,8947(4)	0,7619(4)	0,0239(6)
O2	2i	0,3489(4)	0,8570(4)	0,5623(4)	0,0258(6)
O3	2i	0,1543(4)	0,6335(4)	0,4993(4)	0,0276(6)
O4	2i	0,3493(4)	0,5568(4)	0,8000(4)	0,0283(6)
F1	2i	-0,2356(4)	0,7260(4)	0,7740(3)	0,0323(6)
F2	2i	-0,0994(4)	0,7497(4)	1,0669(3)	0,0323(6)
F3	2i	-0,3322(4)	1,0640(4)	0,9006(4)	0,0366(6)

Tabelle 6.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₂SO₄BF₃.

Atom	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Na1	0,0297(9)	0,039(1)	0,0238(8)	-0,0158(7)	-0,0005(7)	-0,0021(7)
Na2	0,049(1)	0,029(1)	0,046(1)	-0,0178(8)	0,0154(8)	-0,0098(8)
B1	0,018(2)	0,019(2)	0,023(2)	-0,007(2)	0,001(2)	-0,005(2)
S1	0,0238(5)	0,023(5)	0,0196(5)	-0,0110(4)	0,0003(4)	-0,0026(4)
O1	0,02(1)	0,021(1)	0,030(1)	-0,013(1)	0,005(1)	-0,006(1)
O2	0,027(1)	0,029(1)	0,025(1)	-0,017(1)	0,002(1)	0,001(1)
O3	0,034(1)	0,032(1)	0,023(1)	-0,019(1)	0,003(1)	-0,011(1)
O4	0,027(1)	0,026(1)	0,026(1)	-0,006(1)	-0,002(1)	0,006(1)
F1	0,035(1)	0,036(1)	0,035(1)	-0,022(1)	-0,005(1)	-0,007(1)
F2	0,038(1)	0,036(1)	0,026(1)	-0,018(1)	-0,006(1)	0,001(1)
F3	0,032(1)	0,026(1)	0,045(1)	-0,007(1)	0,008(1)	-0,006(1)

Tabelle 6.4: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° des Anions im Na₂SO₄BF₃.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
B1–F3	1,381(5)	O1–B1–F3	105,2(3)
B1–F1	1,383(4)	F1–B1–F2	108,6(3)
B1–F2	1,404(5)	F2–B1–F3	109,6(3)
B1–O1	1,489(5)	O1–B1–F2	109,8(3)
		F1–B1–F3	111,5(3)
		F1–B1–O1	112,0(3)
S1–O2	1,447(3)	O1–S1–O2	104,4(2)
S1–O3	1,449(2)	O1–S1–O4	107,4(1)
S1–O4	1,449(3)	O1–S1–O3	108,2(1)
S1–O1	1,532(2)	O3–S1–O4	110,4(2)
		O1–S1–O3	112,7(2)
		O2–S1–O4	113,3(2)

Tabelle 6.5: Koordination der Natriumatome in Na₂SO₄BF₃.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Abstand
Na1–F2	2,314(3)	Na2–O2 ⁱ	2,377(3)
Na1–F1 ⁱ	2,331(3)	Na2–F2	2,396(3)
Na1–O3 ⁱⁱ	2,337(3)	Na2–O2 ^v	2,449(3)
Na1–O4 ⁱⁱⁱ	2,342(3)	Na2–O3 ^{vi}	2,476(3)
Na1–F1 ^{iv}	2,369(3)	Na2–F1 ^{vii}	2,494(3)
Na1–O4 ⁱ	2,395(3)		

i: $-x, -y+2, -z+2$, ii: $-x, -y+2, -z+1$, iii: $x-1, y+1, z$
iv: $x, y+1, z$, v: $x-1, y, z+1$

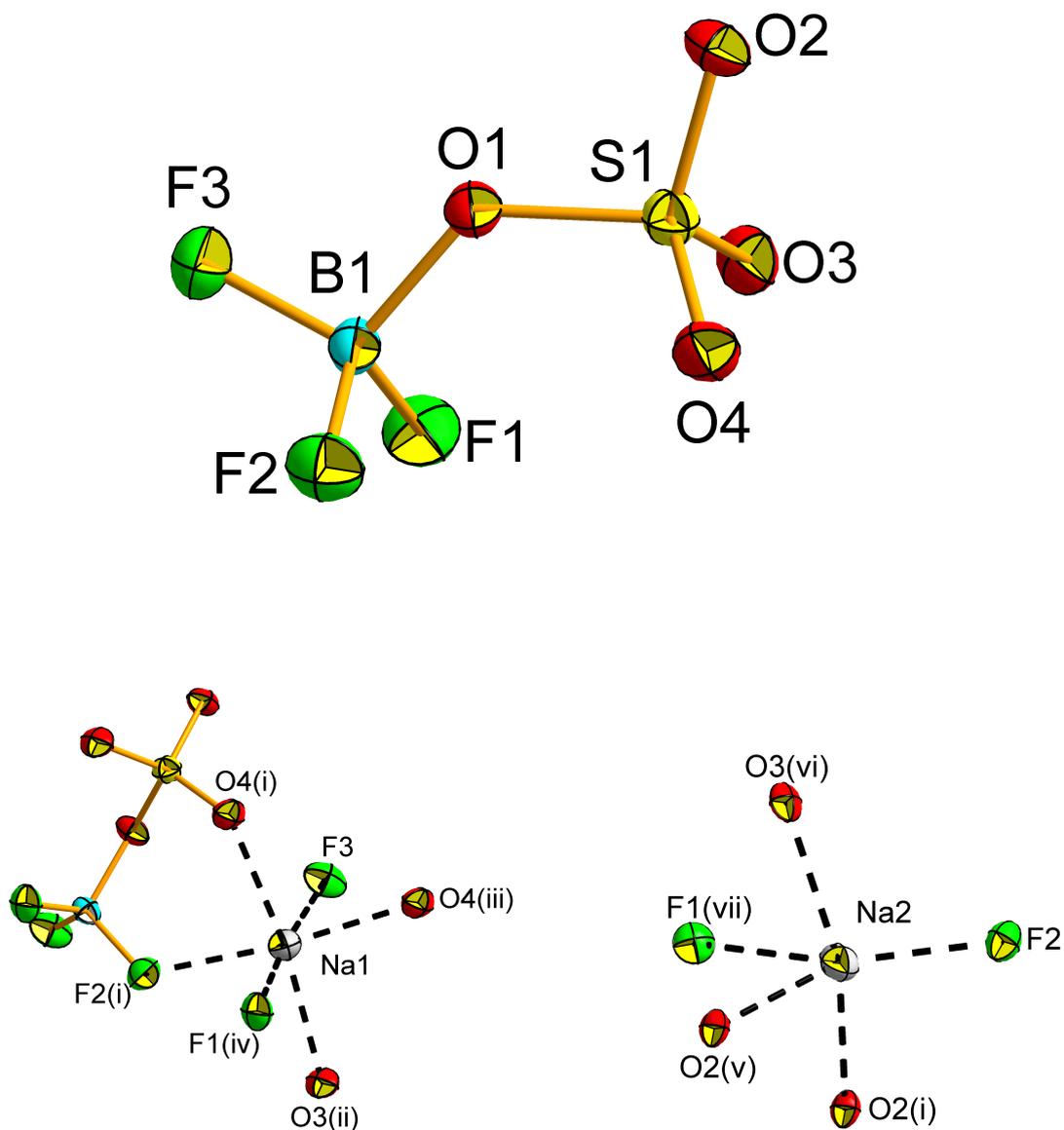


Abbildung 6.2: Struktureller Aufbau von Na₂SO₄BF₃: Das Anion [F₃BOSO₃]²⁻ besteht aus zwei miteinander eckenverknüpften Tetraedern F₃BO und SO₄. Die Natriumatome sind von terminalen Fluor- und Sauerstoffatomen der Anionen koordiniert. Nur F2(i) und O4(i) stammen von dem selben Anion. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

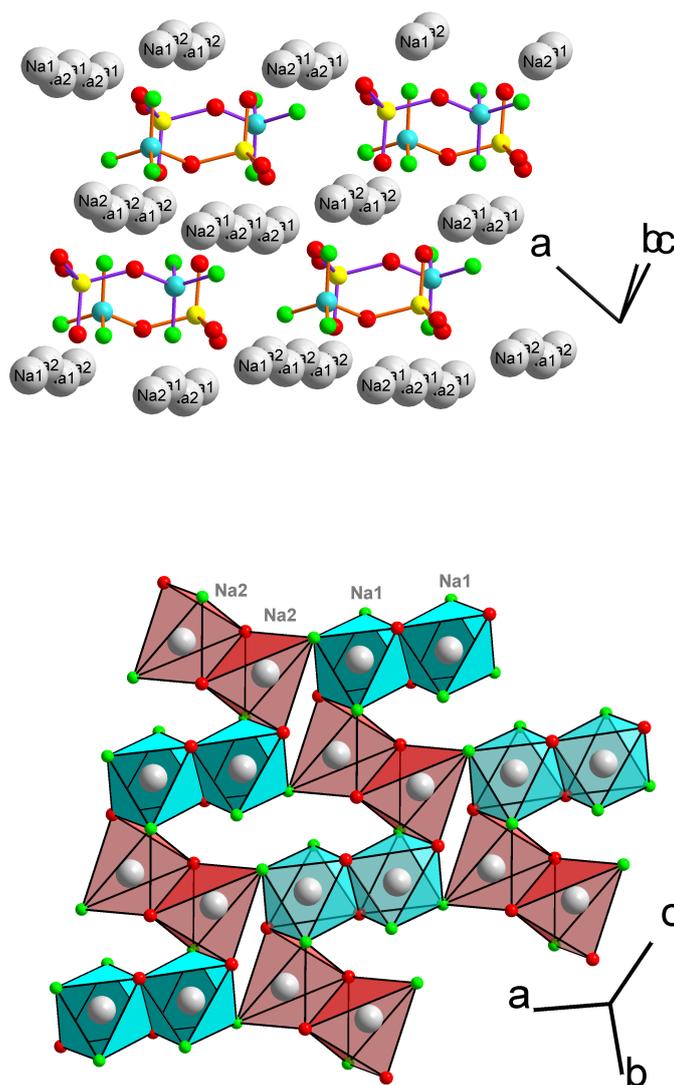


Abbildung 6.3: Schichten aus Natriumatomen und Anionen erstrecken sich parallel zu (111) in alternierender Abfolge (oben). Die NaO_3F_3 und NaO_3F_2 -Polyeder bilden Schichten parallel zur Ebene (111) (unten).

Das Anion $[\text{SO}_4\text{BF}_3]^{2-}$ ist isovalenzelektronisch zu verschiedenen Spezies der allgemeinen Summenformel $\text{A}_2\text{X}_7^{n-}$ (Cl_2O_7 , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [145] besitzt zusätzlich noch die gleiche Anzahl von Atomen pro Formeleinheit wie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$. Bezüglich des Anions sind sich beide Verbindungen sehr ähnlich, bezüglich der Gesamtstruktur jedoch verschieden. Ersteres folgt aus den ähnlichen F–B–S–O- und O–S–S–O-Torsionswinkeln sowie B–(F,O)- und S–O-Bindungslängen von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [145] (Tab. 6.6, Abb. 6.4).

Die Kristallstrukturen von Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇ wurden mit Hilfe des CMPZ-Algorithmus [146] (Austausch von B und F gegen S und O) auf Strukturverwandschaft überprüft. Trotz ähnlicher Geometrie des Anions und vergleichbarem Zellvolumen können die beiden Kristallstrukturen nicht annähernd miteinander zur Deckung gebracht werden. Ausschlaggebend hierfür scheint die schwächere Koordination von F im Vergleich zum O an die Kationen zu sein. Berechnungen der Valenzbindungssummen [147] belegen, dass im Falle von Na₂S₂O₇ alle terminalen O-Atome etwa den gleichen Beitrag zur Kompensation der Kationenladung leisten, während im Falle des Na₂SO₄BF₃ die F-Atome deutlich schwächer zur Valenzbindungssumme der Natriumatome beitragen als die O-Atome (Tab. 6.7). Verglichen mit Na₂S₂O₇ kommt es folglich in Na₂SO₄BF₃ zu einer Umverteilung der Kationen von F₃BO- in Richtung -OSO₃ (Abb. 6.4). Dies steht im Einklang mit der Tatsache dass SO₄²⁻ stärker koordiniert als BF₄⁻.

Baumgarten et al. [48] veröffentlichten bereits 1939 Ergebnisse zur Begasung von Na₂SO₄ und erhielten ein Produkt der Bruttozusammensetzung Na₂SO₄BF₃. Die Autoren konnten weder die Kristallstruktur noch die Konstitution des Anions belegen. Sie schlugen jedoch eine mögliche Konstitution des Anion vor. Dieser Vorschlag ist mit der tatsächlich gefundenen Struktur vereinbar.

Tabelle 6.6: Vergleich von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torosionswinkeln der Anionen von Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇ [145].

Na ₂ SO ₄ BF ₃		Na ₂ S ₂ O ₇	
Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Abstand
∅ S1–O ^{terminal}	1,448(3)	∅ S 1–O ^{terminal}	1,439(2)
S1–O ^{verbrückend}	1,532(2)	S1–O4 ^{verbrückend}	1,602(2)
∅ B1–F ^{terminal}	1,390(5)	∅ S2–O ^{terminal}	1,438(2)
B1–O1 ^{verbrückend}	1,489(5)	S2–O4 ^{verbrückend}	1,652(2)
Atomkontakt	Bindungswinkel Torosionswinkel	Atomkontakt	Bindungswinkel Torosionswinkel
B1–O1–S1	128,2(3)	S1–O4–S2	125,7(1)
O2–S1–B1–F3	17,0(4)	O3–S1–S2–O5	17,0(2)
O3–S1–B1–F1	14,1(2)	O2–S1–S2–O7	14,3(1)
O4–S1–B1–F2	12,8(3)	O1–S1–S2–O6	11,5(1)
∅ O–S1–B1–F	14,6(3)	∅ O–S1–S2–O	14,3(1)

Tabelle 6.7: Valenzbindungssummen [147] der terminalen O/F-Atome im Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇ [145]. Fluor liefert einen signifikant geringeren Beitrag als Sauerstoff. Na-Atome sind stärker an Sauerstoff als an Fluor koordiniert (s. Valenzbindungssumme Na zu (O,F)).

Na ₂ SO ₄ BF ₃				Na ₂ S ₂ O ₇			
O,F	-S	-Na	-(S + Na)	O	-S	-Na	-(S + Na)
O2	1,615	0,387	2,002	O1	1,630	0,408	2,110
O3	1,605	0,398	2,003	O2	1,638	0,447	2,085
O4	1,603	0,435	2,038	O3	1,673	0,404	2,077
F1	0,761	0,264	1,025	O5	1,662	0,323	1,985
F2	0,715	0,314	1,029	O6	1,653	0,326	1,979
F3	0,764	0,195	0,959	O7	1,647	0,397	2,044

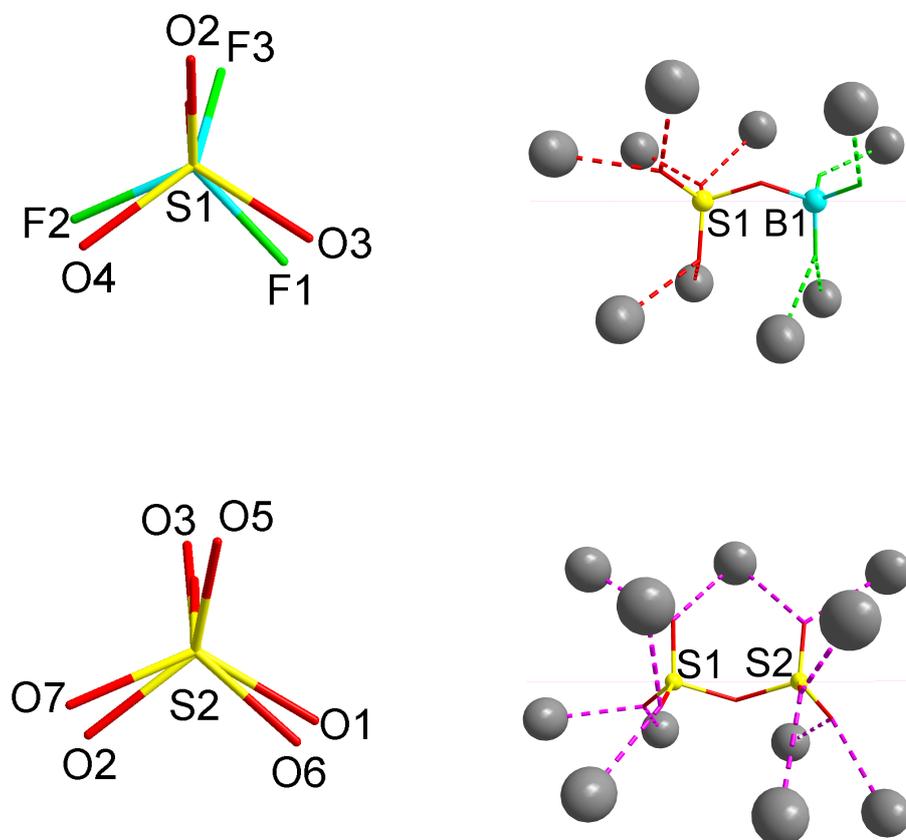


Abbildung 6.4: Gegenüberstellung von Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇: Die Anionen (links) sind sich konformativ sehr ähnlich. Während in Na₂S₂O₇ die Na-Atome (grau) beide SO₄-Gruppen gleichmäßig stark koordinieren (unten rechts), kommt es in Na₂SO₄BF₃ zu einer Umverteilung der Na-Atome von F₃BO- in Richtung -SO₄ (oben rechts).

6.1.2.2 IR-Spektroskopie an Na₂SO₄BF₃

Na₂SO₃BF₃ zeigt im Vergleich zu den Edukten Na₂SO₄ aus Symmetriegründen zusätzliche charakteristische IR-aktive Banden. Insbesondere die Streckschwingungen $\nu_{as}(\text{B}-\text{O}-\text{S})$ und $\nu_s(\text{SO}_4)$ können als spektroskopischer Nachweis für die Entstehung des Anions [SO₄BF₃]²⁻ dienen (s. Kap. 3.3 auf Seite 20). Von den vier Grundschwingungen $\nu_{as}(\text{SO}_4)$, $\nu_s(\text{SO}_4)$, $\delta(\text{SO}_4)$ und $\delta(\text{SO}_3)$ des ideal tetraedrischen SO₄²⁻ (Punktgruppe T_d , z.B. bei Li₂SO₄ in $Fm\bar{3}m$) sind nur die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{as}(\text{SO}_4)$ (Na₂SO₄: 1122 cm⁻¹) und die asymmetrische Deformationsschwingung $\delta(\text{SO}_3)$

(Na₂SO₄: 639, 617 cm⁻¹) IR-aktiv [28, 148] (Vgl. Abb. 3.1), die symmetrischen Streck- und -Deformationsschwingungen $\nu_s(\text{SO}_4)$ und $\delta(\text{SO}_4)$ sind Raman-aktiv. Analoges gilt auch für BF₄⁻ (NaBF₄: $\nu_{as}(\text{BF}_4)$: 1078, 1067, 1038 cm⁻¹, $\delta(\text{BF}_3)$: 551, 527, 517 cm⁻¹). Bildet sich das Addukt, so wird die Symmetrie des SO₄-Tetraeders reduziert, und somit die ursprünglich symmetrischen Streck- und -Deformationsschwingungen ($\nu_s(\text{SO}_4)$: 994, 957 cm⁻¹, $\delta(\text{SO}_4)$ 528, 472) auch IR-aktiv. Weniger ausgeprägt wird dies auch in einigen Sulfaten beobachtet, in denen eine Verzerrung von SO₄²⁻ vorliegt [149, 150]. Die Banden bei 1112, 1079 und 537 cm⁻¹ können ganz oder (neben OBF₃) zum Teil von NaBF₄ stammen (eigene Messung sowie publizierte Daten [31, 29]). Weiterhin belegt das Spektrum die Abwesenheit von OH-Gruppen, welche bei ca. 3300 cm⁻¹ absorbieren würden und röntgenographisch nicht zweifelsfrei von Fluor unterschieden werden können.

Die Zuordnung der Banden (Abb. 6.5), Tab. 6.8) geschah mit Hilfe von Daten, die für Borat-Hydrate [30], Borate [29], LiB₃O₅ [32], Tetrafluoroborate [126, 31] und Sulfate [149, 150, 126, 148, 151] publiziert wurden.

Tabelle 6.8: Beobachtete FT-IR-Banden für Na₂SO₄BF₃ (ATR) sowie deren Zuordnung im Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹.

Wellenzahl in cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung
1236, 1168, 1161	m	$\nu_{as}(\text{SO}_4)$
1112*, 1079*	m	$\nu_{as}(\text{BF}_3\text{O})$
994, 957	s, m	$\nu_s(\text{SO}_4)$, $\nu_{as}(\text{S-O-B})$
927	m	$\nu_s(\text{SO}_4)$, $\nu_{as}(\text{S-O-B})$
818	w	$\nu_s(\text{BF}_3\text{O})$
735, 652, 598	m, w, s	$\delta_{\text{terminal}}(\text{SO}_3)$
551, 537*	w	$\delta_{\text{terminal}}(\text{BF}_3)$
528	w	$\delta_{\text{terminal}}(\text{BF}_3)$, $\delta_s(\text{SO}_4)$
472	w	$\delta_s(\text{SO}_4)$

*: Intensität stammt entweder komplett oder teilweise von NaBF₄

s: strong

m: medium

w: weak

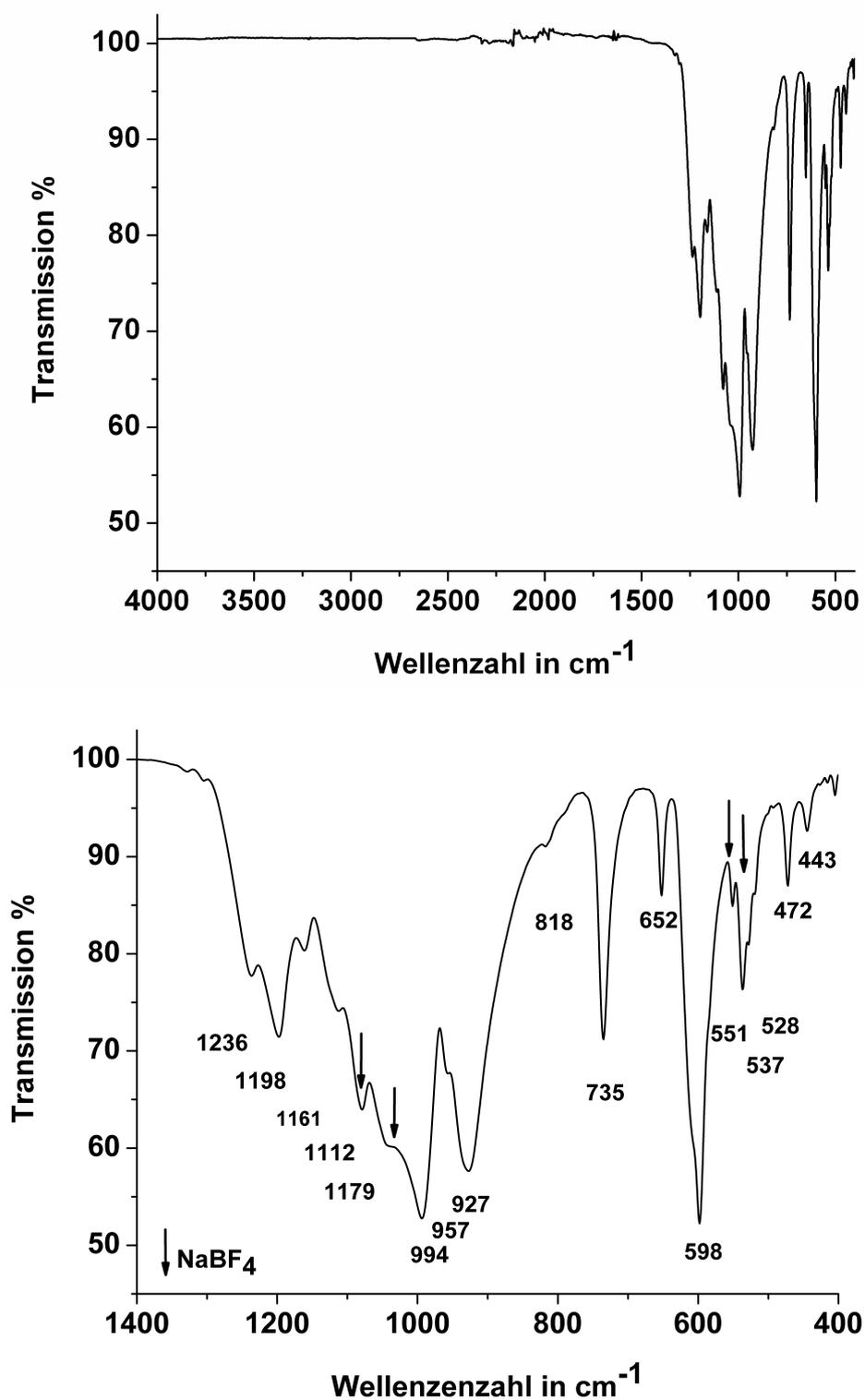


Abbildung 6.5: IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ (ATR) im Bereich von 4000 – 400 cm^{-1} (oben) und 1400 – 400 cm^{-1} (unten). Banden des Nebenproduktes NaBF_4 sind mit schwarzen Pfeilen \downarrow gekennzeichnet.

6.1.2.3 NMR-Spektroskopie an Na₂SO₄BF₃

Abb. 6.6 gibt das ¹¹B-NMR Spektrum bei 8 und 12 kHz MAS wieder. Die chemische Verschiebung für B1 liegt bei $\delta_{peak} = -22$ ppm bezogen auf den Standard B(OCH₃)₃, was gleichbedeutend mit $\delta_{peak} = -3,9$ ppm bezogen auf den Standard BF₃ · O(C₂H₅)₂ ist. Dies liegt im Erwartungsbereich für mit Fluor und Sauerstoff tetraedrisch koordinierte Boratome [34, 35, 36]. Im Falle der Lithiumfluorooxoborate Li₂B₆O₉F₂ und Li₂B₃O₄F₃ bewegen sich diese zwischen 0,8 und -2,9 ppm (Standard BF₃ · O(C₂H₅)₂). ¹⁹F-Entkopplungsexperimente belegen, dass sich Fluor in direkter Umgebung von Bor befindet.

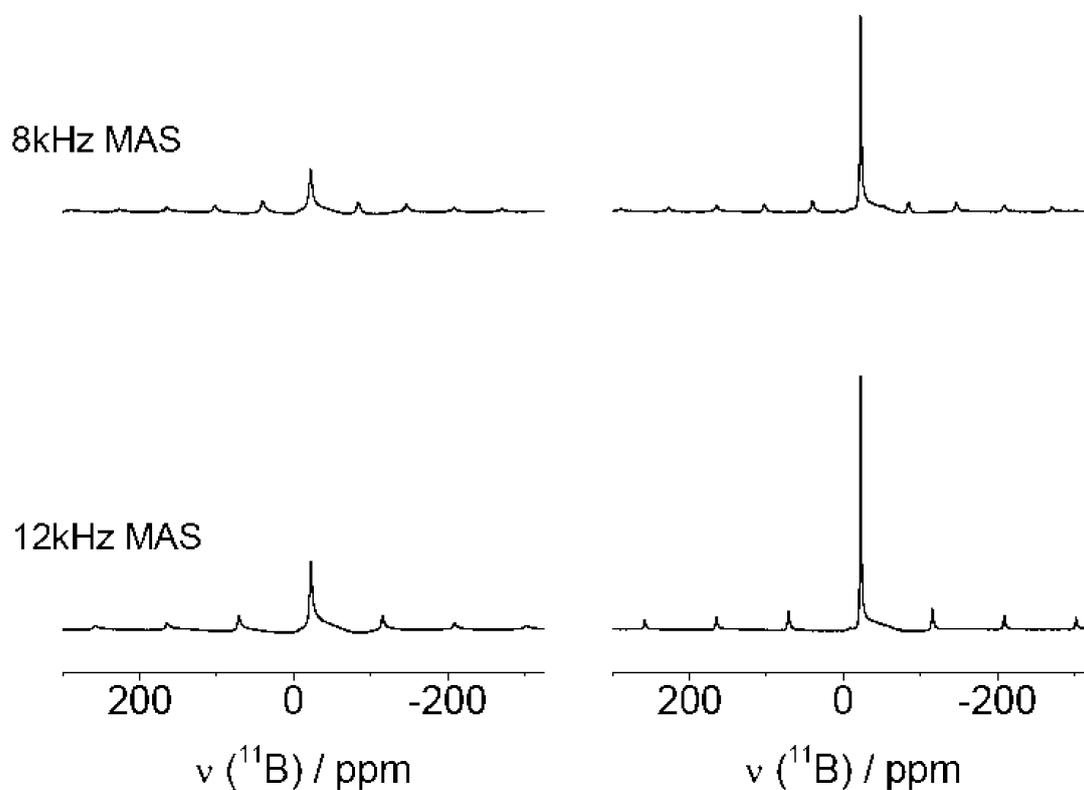


Abbildung 6.6: ¹¹B-Kernresonanzspektren (oben: 8 kHz, unten: 12 kHz MAS, Standard B(OCH₃)₃) von Na₂SO₄BF₃ ohne (links) und mit (rechts) ¹⁹F-Spinentkopplung.

6.1.2.4 Thermisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ wurde bei 330 °C in geschlossener Quarzglasampulle unter einem Druck von BF_3 synthetisiert. Im Gegensatz dazu beginnt die Zersetzung während der thermogravimetrischen Analyse bereits bei 246 °C. Tempert man $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_4$ längere Zeit bei 280 °C in einem Argon-Strom, so erhält man unter BF_3 -Abgabe das Edukt Na_2SO_4 zurück. Während in geschlossener Ampulle ein ständiger BF_3 -Druck vorliegt welcher der Zersetzung entgegenwirkt, wird in der STA 409 C während des TG/DTA-Experimentes das BF_3 durch Austragen im Argon-Strom (100 ml/min) kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt und somit die Zersetzung gefördert.

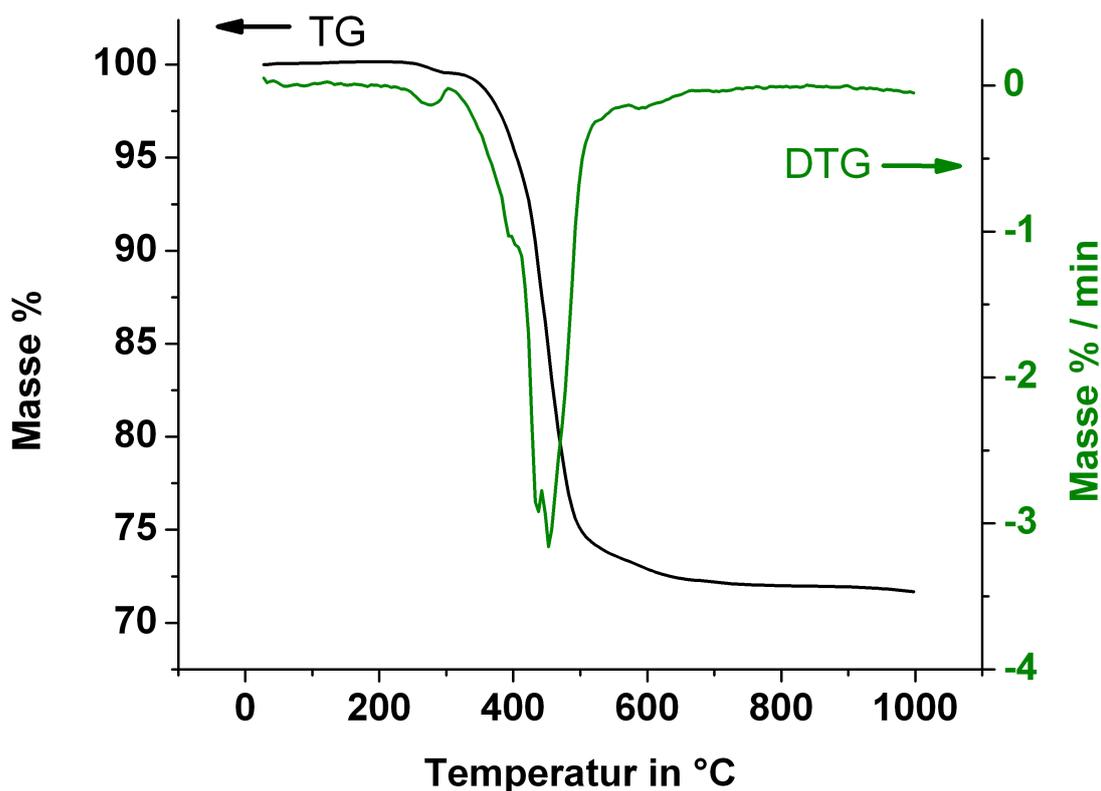


Abbildung 6.7: Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Der Beginn der Masseabnahme liegt bei 246 °C.

6.1.3 Zusammenfassung

Na₂SO₄BF₃ entsteht durch direkte Reaktion von Na₂SO₄ mit BF₃ bei 330 °C in geschlossener Quarzglasampulle und wurde sowohl kristallographisch als auch spektroskopisch charakterisiert. Die Synthese entspricht einer Gratwanderung zwischen Adduktbildung und Zerfall. Das Anion ist isovalenzelektronisch mit S₂O₇²⁻. Dennoch sind die Kristallstrukturen von Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇ verschieden. Mit der Synthese von Na₂SO₄BF₃ scheint sich ein allgemein gängiger Zugang zu einer neuen Klasse anorganischer Festkörper, den Fluoroboratooxoanionen, zu eröffnen.

6.2 Na₃B₂PO₅F₄

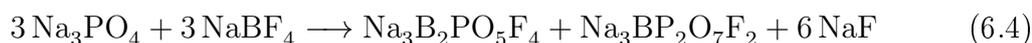
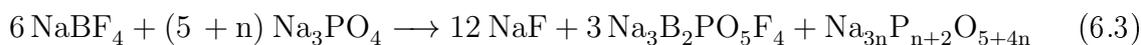
Na₃B₂PO₅F₄ existiert in zwei Modifikationen in den Raumgruppen $P2_1/n$ (Na₃B₂PO₅F₄-I) und $Cmcm$ (Na₃B₂PO₅F₄-II).

6.2.1 Darstellung von Na₃B₂PO₅F₄

Na₃B₂PO₅F₄ bildet sich durch Festkörperreaktion von Na₃PO₄ mit NaBF₄ bei 350 bis 400 °C oder aus Na₃PO₄ mit BF₃ (Begasung) bei 350 °C. Als Nebenprodukte treten NaF und eine oder mehrere unbekannte kristalline Phasen auf. Vermutlich handelt es sich dabei um Polyphosphate (Gl. 6.3) oder um das Fluoroborato-phosphat Na₃BP₂O₇F₂ (Gl. 6.4). Letzteres erscheint sehr wahrscheinlich, da mehrere Hinweise auf die Existenz von [BP₂O₇F₂]³⁻ (siehe unten) vorliegen. Dieses Heteropolyanion [(PO₂O_{2/2})₂(BF₂O_{2/2})₁]³⁻ lässt sich formal durch Austausch eines PO₄-Tetraeders gegen einen BO₂F₂-Tetraeder in der Titelverbindung [(PO₂O_{2/2})₁(BF₂O_{2/2})₂]³⁻ erhalten. Durch Veränderung der Reaktionstemperaturen im Intervall von 350 bis 400 °C, lässt sich belegen, dass im Produkt der Anteil von Na₃B₂PO₅F₄-II in $Cmcm$ mit steigender Temperatur auf Kosten von Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$ zunimmt. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, dass Hochtemperaturmodifikationen jeweils eine höhere Symmetrie aufweisen als Tieftemperaturmodifikationen.

Festkörpersynthese:

Die wasserfreien Edukte Na₃PO₄ und NaBF₄ wurden in verschiedenen Verhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 2 im Achatmörser fein vermahlen, zu einer Tablette (Ø = 6 mm, Pressdruck = 1,5 t) verpresst und im verschlossenen Silbertiegel in einer Argon-gefüllten Glasampulle (Duran) mit 100 K/h von Raumtemperatur auf Synthesetemperatur (350 – 400 °C) aufgeheizt, dann für 500 h getempert und anschließend mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.



Begasungsreaktion:

Na₃PO₄ wird in geschlossener Quarzglasampulle bei 350 °C mit BF₃ (Quelle LiBF₄) begast (s. Kap. 1.3 auf Seite 13). Die evakuierte Ampulle ($p = 10^{-3}$ bar) wird mit 100 K/h von Raumtemperatur auf 350 °C aufgeheizt, danach 500 h bei 350 °C getempert und anschließend mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion steht die Ampulle unter Druck (BF₃) und wird in der Glove-Box zerschlagen. Aus dem Silbertiegel gewinnt man das grob kristalline Produkt.

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Durch Reaktion von BF₃ bzw. NaBF₄ mit Na₃PO₄ wurden Na₃B₂PO₅F₄-I und Na₃B₂PO₅F₄-II erhalten.

6.2.2.1 Kristallstruktur von Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$

Bei 350 °C synthetisiertes Na₃B₂PO₅F₄-I kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Ein Le Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms mit Hilfe des Programms TOPAS ergab die Gitterparameter: $a = 6,5230(6)$, $b = 12,174(1)$, $c = 8,8279(8)$ Å und $\beta = 102,322(5)^\circ$. Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabelle 6.9, 6.10 und 6.11.

In Na₃BPO₅F₄ sind zwei BF₂O₂- und ein PO₄-Tetraeder über gemeinsame O-Atome zu einem sechsgliedrigen Ring verknüpft (Abb. 6.8 (links)). Alle P–O und B–F,O -Abstände (Tab. 6.12) stimmen gut mit denjenigen in bekannten Phosphaten [152, 153, 154, 155, 156, 157], Boraten [19, 5, 116] und Tetrafluoroboraten [91, 97, 121] überein. Wie im isovalenzelektronischen Na₃P₃O₉ (P–O^{terminal} = 1,476 – 1,494 Å , P–O^{Ring} = 1,610 – 1,627 Å [152]) sind die terminalen P–O -Abstände kürzer als die innerhalb des Ringes. Durch den sechsgliedrigen Ring verlaufen die Ebenen 1, 2 und 3 (Abb. 6.9, Tab. 6.13). Ebene 1, welche durch die Atome P1, O3, O4 und O5 verläuft, erfüllt näherungsweise die Bedingungen für eine Spiegelebene. Die Abstände P1–O1, B1–(F4, F3, O1, O3) sind sehr ähnlich zu den Abständen P1–O2, B2–(F2, F1, O2, O3) (Tab. 6.12 auf Seite 119). Die Entfernungen zur Ebene 1 von O1, F3, F4 und B1 sind ähnlich denen von O2, F1, F2 und B2. Die Atomverbindungslinien O1···O2, F3···F1, F4···F2 und B1···B2 verlaufen nahezu senkrecht zur Ebene 1 (max. Abweichung 2,11(3)°). Die Ebenen 2 und 3 erfüllen die Bedingungen einer Spiegelebene (bei Austausch von P gegen B) nicht mehr befriedigend. Der PB₂O₃-Ring (Abb. 6.8 (rechts)) weicht mit einem maximalen Abstand von 0,294(5) Å des Atoms O1 von der “besten Ebene” durch den Ring ab. Die Anionen bilden eine verzerrte hexagonale primitive Packung (Abb. 6.10). Die Schichten erstrecken sich entlang und parallel zur Ebene (101). Jede zweite Schicht ist deckungsgleich.

Es liegen drei kristallographisch verschiedene Na⁺-Kationen vor, welche von F und O koordiniert werden (Abb. 6.11). Die Koordinationszahlen für Na1, Na2 und Na3 sind jeweils 6 (3 × F + 3 × O) , 4 (2 × F + 2 × O) und 5 (2 × F + 3 × O) mit Abständen von 2,269(1) bis 2,540(1) Å (Tab. 6.14).

Die Titelverbindung in der Raumgruppe $P2_1/n$ zeigt neben der exakten Zusammensetzung Na₃B₂PO₅F₄ auch leichte Abweichungen davon. Mit Hilfe des EXYZ und des EADP -Befehls für B2/P2 ergab sich z.B. für einen konkreten Kristall die Zusammensetzung Na₃B_{2-0,085}P_{1+0,085}O_{5+0,17}F_{4-0,17} . Hierbei sind sind 8,5 % der BO₂F₂ gegen PO₄ -Tetraeder ausgetauscht.

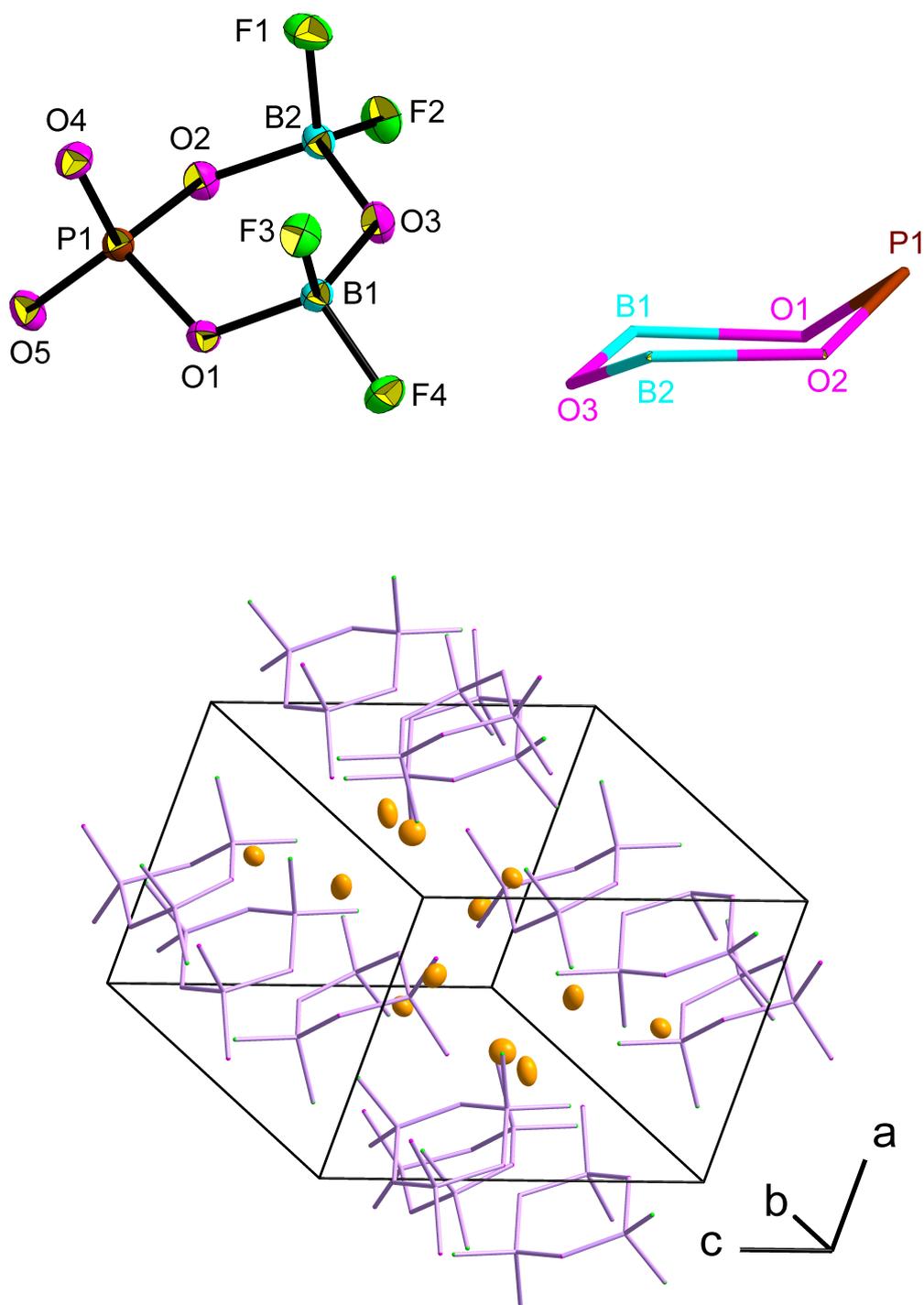


Abbildung 6.8: Der sechsgliedrige $\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4^{3-}$ -Ring (oben links) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$ besitzt Sessel-Konformation (B_2PO_3 -Ring: oben rechts). Elementarzelle (unten) mit Anionen (rosa) und Kationen (gelbbraun). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

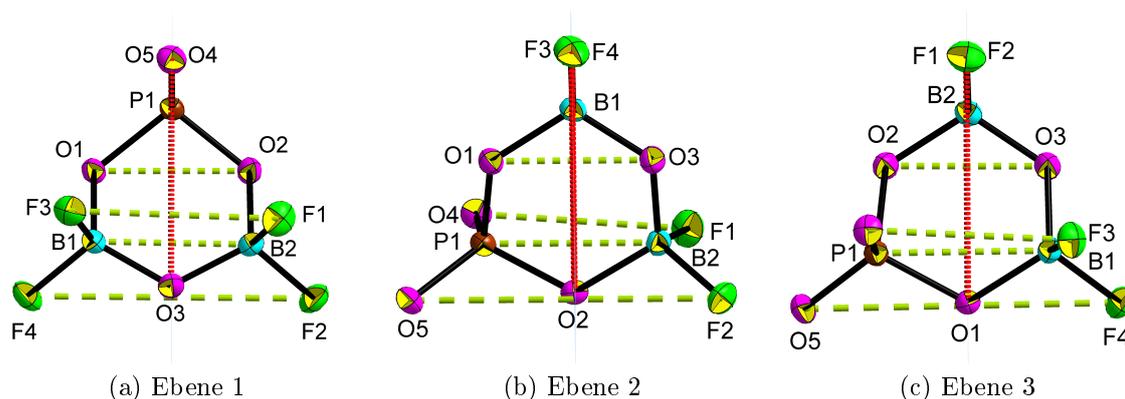


Abbildung 6.9: Darstellung des Anions $\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4^{3-}$ in verschiedenen Orientierungen: Senkrecht zur Papierebene erstrecken sich die Ebenen 1, 2 und 3 (rot), welche in Tabelle 6.13 aufgeführt sind. Ebene 1 stellt näherungsweise eine Spiegelebene dar. Die Atomverbindungen (grün) entsprechen $\text{A1} \cdots \text{A2}$ ($\text{A1}, \text{A2} = \text{B}, \text{O}, \text{F}, \text{P}$) in Tab. 6.13. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Da O und F röntgenographisch nicht eindeutig unterschieden werden können, wurden deren Valenzbindungssummen [147] für terminale Atome berechnet (Tab. 6.20). Diese bestätigen die vorliegende Struktur, in der Fluor terminal an Bor und Sauerstoff an Phosphor gebunden ist. Darüber hinaus ist vierfach koordiniertes Bor mit ausschließlich terminal gebundenem Sauerstoff (beide Atome mit negativer Formalladung) für ein Natriumsalz unwahrscheinlich, da solch ein Anionen bevorzugt an ein mehrfach geladenes Kation koordinieren würde um die negative Ladung zu minimieren. (z. B. TaBO_4 [1]).

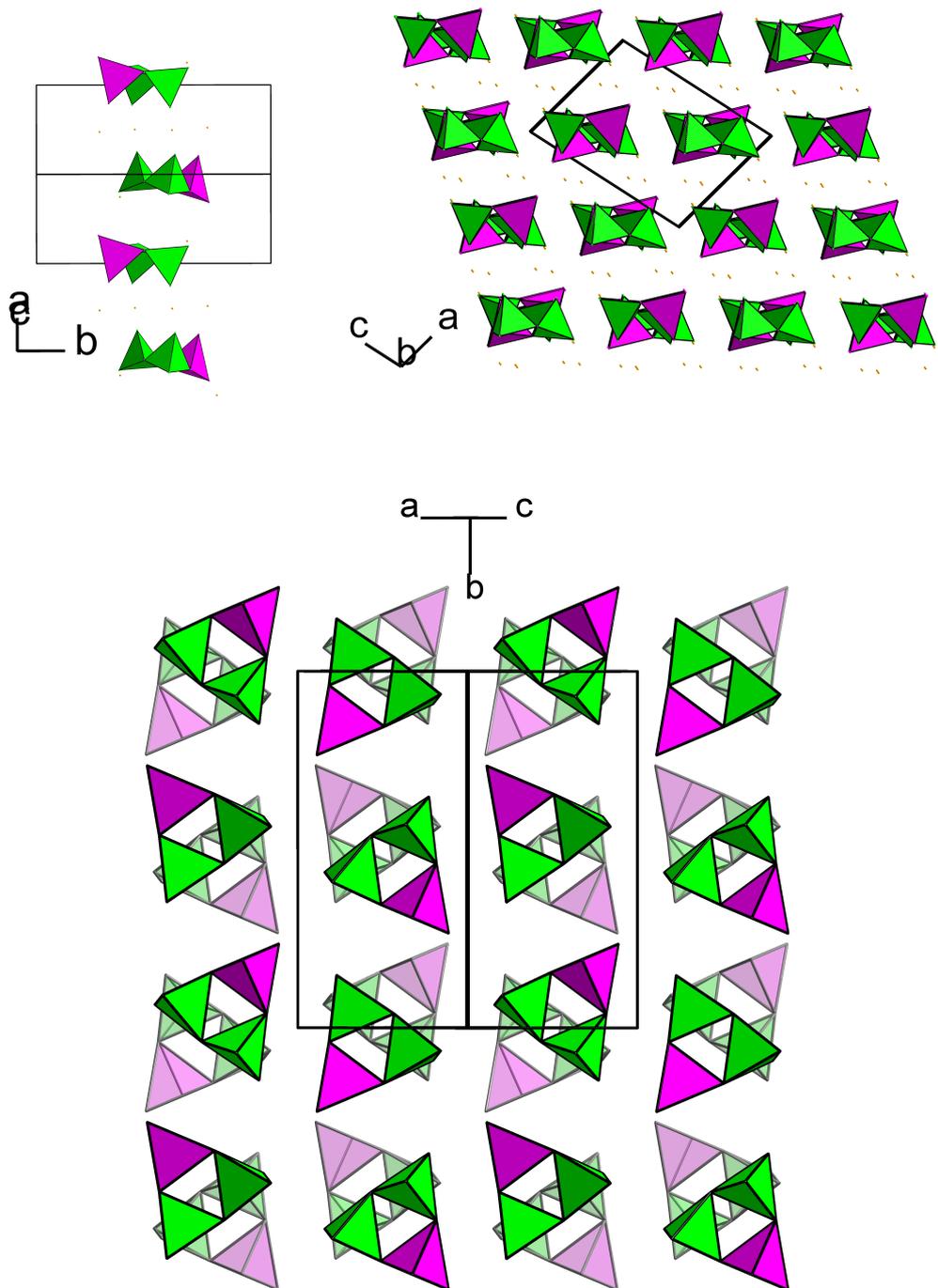


Abbildung 6.10: Die Anionen von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$ bilden Schichten, welche sich entlang und parallel zu (101) erstrecken (oben rechts, unten). Jede zweite Schicht ist deckungsgleich (oben links). Die Anionen bilden zusammen eine annähernd hexagonal primitive Packung. Es sind jeweils verschiedene Projektionen senkrecht (oben) und parallel (unten) zu den Schichten dargestellt.

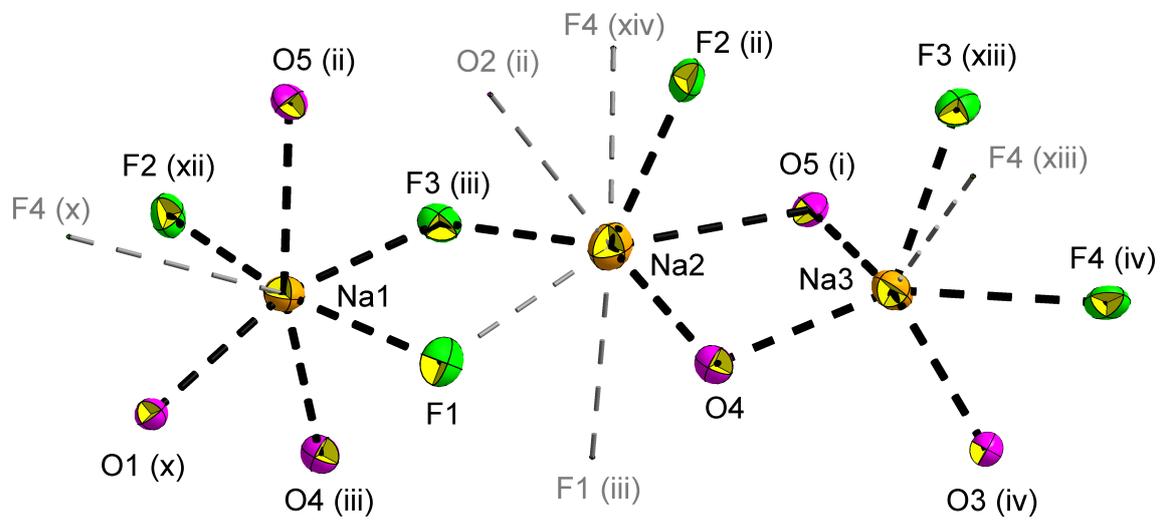


Abbildung 6.11: Koordination der Natriumatome in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$. Abstände $> 2,65 \text{ \AA}$ sind grau hinterlegt.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten von Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$.

Molgewicht (g/mol)	277,56
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P2_1/n$, 4
Zellkonstanten / Å (Röntgenpulverdaten)	$a = 6,5230(6)$, $b = 12,174(1)$, $c = 8,8279(8)$, $\beta = 102,322(5)^\circ$
Zellvolumen / Å ³	684,9(1)
ber. Dichte / g cm ⁻³	$\rho = 2,692$
Kristallgröße / mm ³	0,12 × 0,06 × 0,06
Temperatur / °C	23
Diffraktometer	Smart APEX I, Bruker AXS
Strahlenquelle, λ , Å	Siemens X-ray sealed tube, MoK α , 0,71073
Monochromator	Graphit-Monochromator
Absorbtionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0,67
Messbereich in θ / °	2,89 – 30,0
hkl Bereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-17 \leq k \leq 17$, $-12 \leq l \leq 12$
Absorbtionskorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	8297
Unabhängige Reflexe	1991
Transmission t_{min} , t_{max}	0,5503, 0,6487
Anzahl der Parameter	136
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,0316, 0,0853
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}/e\text{Å}^{-3}$	0,452, -0,484

Tabelle 6.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
P1	4e	0,08528(6)	0,83869(3)	0,81012(5)	0,0159(1)
Na1	4e	0,3867(1)	1,23039(6)	1,08888(8)	0,0228(2)
Na2	4e	0,3323(1)	0,92067(7)	1,16344(9)	0,0315(2)
Na3	4e	0,2104(1)	0,64304(6)	1,0411(1)	0,0290(2)
F1	4e	0,3071(2)	1,07081(9)	0,9423(1)	0,0277(2)
F2	4e	0,0168(2)	1,14746(8)	0,7893(1)	0,0258(2)
F3	4e	0,5095(2)	0,90862(9)	0,7118(1)	0,0237(3)
F4	4e	0,3094(2)	0,93562(9)	0,4701(1)	0,0264(2)
O1	4e	0,1587(2)	0,84489(9)	0,6500(1)	0,0176(2)
O2	4e	0,0147(2)	0,96041(9)	0,8314(1)	0,0192(2)
O3	4e	0,2404(2)	1,0396(1)	0,6745(1)	0,0226(3)
O4	4e	0,2659(2)	0,8086(1)	0,9387(1)	0,0202(2)
O5	4e	-0,1013(2)	0,7652(1)	0,7875(1)	0,0214(2)
B1	4e	0,2982(3)	0,9347(1)	0,6284(2)	0,0162(3)
B2	4e	0,1469(3)	1,0538(1)	0,8057(2)	0,0168(3)

Tabelle 6.11: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₃B₂PO₅F₄-I in *P2₁/n*.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0,0150(2)	0,0166(2)	0,0163(2)	-0,0014(1)	0,0038(1)	0,0003(1)
Na1	0,0213(3)	0,0250(3)	0,0230(3)	-0,0007(3)	0,0071(3)	-0,0001(3)
Na2	0,0333(4)	0,0286(4)	0,0317(4)	-0,0038(3)	0,0052(3)	-0,0067(3)
Na3	0,0405(4)	0,0258(4)	0,0231(4)	-0,0092(3)	0,0122(3)	-0,0024(3)
F1	0,0253(5)	0,0281(5)	0,0261(5)	-0,0024(4)	-0,0028(4)	-0,0052(4)
F2	0,0263(5)	0,0184(5)	0,0329(6)	0,0065(4)	0,0068(4)	0,0016(4)
F3	0,0164(4)	0,0285(5)	0,0258(5)	0,0005(4)	0,0036(4)	0,0040(4)
F4	0,0327(6)	0,0319(5)	0,0165(5)	-0,0053(4)	0,0096(4)	-0,0012(4)
O1	0,0205(5)	0,0172(5)	0,0160(5)	-0,0035(4)	0,0060(4)	-0,0023(4)
O2	0,0184(5)	0,0182(5)	0,0227(6)	0,0005(4)	0,0084(4)	-0,0008(4)
O3	0,0285(6)	0,0161(5)	0,0266(6)	-0,0018(4)	0,0136(5)	-0,0004(4)
O4	0,0190(5)	0,0230(6)	0,0173(5)	0,0012(4)	0,0009(4)	0,0027(4)
O5	0,0189(5)	0,0205(5)	0,0263(6)	-0,0054(4)	0,0080(5)	-0,0015(4)
B1	0,0168(7)	0,0180(7)	0,0142(7)	-0,0012(6)	0,0046(6)	0,0000(6)
B2	0,0166(7)	0,0145(7)	0,0190(8)	0,0010(6)	0,0031(6)	0,0006(6)

Tabelle 6.12: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° des Anions von Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$. Würde Ebene 1 (Abb. 6.9 und Tab. 6.13) eine ideale Spiegelebene darstellen, so wären die mit gleichem Buchstaben markierten Abstände und Winkel ($a, b, c\dots k$) exakt gleich. Dieser Zusammenhang gilt im Realfall als Näherung.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
P1–O5	1,489(1)	O5–P1–O4	116,3(1)
P1–O4	1,496(1)	O5–P1–O2	109,3(1)
P1–O2	1,575(1) ^a	O5–P1–O1	107,6(1)
P1–O1	1,588(1) ^a	O4–P1–O2	110,4(1)
		O4–P1–O1	110,4(1)
		O2–P1–O1	102,3(1)
B1–F4	1,415(2) ^b	F4–B1–O3	110,5(1) ^f
B1–O3	1,415(2) ^c	F4–B1–F3	105,0(1) ^g
B1–F3	1,452(2) ^d	F4–B1–O1	107,5(1) ^h
B1–O1	1,461(2) ^e	O3–B1–F1	109,5(1) ⁱ
		O3–B1–O1	115,2(1) ^j
		F3–B1–O1	108,7(1) ^k
B2–F2	1,411(2) ^b	F2–B2–O3	111,5(1) ^f
B2–O3	1,430(2) ^c	F2–B2–F1	106,5(1) ^g
B2–F1	1,433(2) ^d	F2–B2–O2	106,3(1) ^h
B2–O2	1,473(2) ^e	O3–B2–F1	109,8(1) ⁱ
		O3–B2–O2	113,5(1) ^j
		F1–B2–O2	109,2(1) ^k
		B1–O1–P1	117,8(1)
		B2–O2–P1	120,8(1)
		B1–O3–B2	121,8(1)

Tabelle 6.13: Abstände von Atomen (links, rechts) zu den Ebenen 1, 2 und 3 (s. Abb. 6.9) des anionischen Ringes sowie die Winkel \sphericalangle zwischen den Flächennormalen $\overrightarrow{n_{Ebene}}$ (Vektor senkrecht zur Ebene) und den Atomverbindungslinien A1...A2.

Atom (A1)	Abstand zur Ebene	Atom	Abstand zur Ebene	Atom (A2)	Abstand zur Ebene	\sphericalangle (A1...A2), ($\overrightarrow{n_{Ebene}}$)
Ebene 1						
O1	1,234(1)	P1	-0,002(4)	O2	1,229(2)	0,67(5)°
F3	1,605(1)	O3	0,005(1)	F1	1,610(1)	2,11(3)°
F4	2,276(1)	O4	0,006(1)	F2	2,253(1)	1,44(3)°
B1	1,229(2)	O5	0,010(1)	B2	1,257(2)	0,98(5)°
Ebene 2						
O1	1,123(1)	B1	0,012(2)	O3	1,159(1)	0,82(5)°
O4	1,452(1)	F3	0,001(1)	F1	1,722(1)	7,77(4)°
O5	2,486(1)	F4	0,002(1)	F2	2,216(1)	4,57(3)°
P1	1,362(1)	O2	0,001(1)	B1	1,275(2)	5,67(5)°
Ebene 3						
O2	1,220(1)	B2	-0,024(2)	O3	1,205(1)	1,62(4)°
O4	1,493(2)	F1	0,003(1)	F3	1,557(1)	5,04(3)°
O5	2,468(1)	F2	0,004(1)	F4	2,278(1)	1,76(3)°
P1	1,374(1)	O1	0,002(1)	B1	1,232(2)	3,73(4)°

Tabelle 6.14: Koordination der Natriumatome in (Abstände in Å) Na₃BP₂O₅F₄-I in $P2_1/n$.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Abstand
Na1–F2 ^{xi}	2,328(1)	Na2–O4	2,370(1)	Na3–O4	2,269(1)
Na1–F1	2,330(1)	Na2–F3 ⁱⁱ	2,472(1)	Na3–F3 ^{xiii}	2,286(1)
Na1–O5 ⁱⁱ	2,350(1)	Na2–O5 ⁱ	2,510(1)	Na3–O3 ^{iv}	2,361(1)
Na1–O4 ⁱⁱⁱ	2,378(1)	Na2–F2 ⁱⁱ	2,540(1)	Na3–O5 ⁱ	2,520(1)
Na1–F3 ⁱⁱⁱ	2,431(1)			Na3–F4 ^{iv}	2,529(1)
Na1–O1 ^x	2,492(1)	Na2–F1	2,653(1)		
		Na2–O2 ⁱⁱ	2,695(1)	Na3–F4 ^{xiii}	2,730(1)
Na1–F4 ^x	2,804(1)	Na2–F1 ⁱⁱⁱ	2,712(1)		
		Na2–F4 ^{xiv}	2,749(1)		

i: $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ iv: $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ vii: $x, y, z-1$ x: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ xiii: $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$ ii: $-x, -y+2, -z+2$ v: $-x+1/2, y-1/2, -z+5/2$ viii: $-x+1/2, y+1/2, -z+5/2$ xi: $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$ xiv: $x, y, z+1$ iii: $-x+1, -y+2, -z+2$ vi: $x-1/2, -y+5/2, z-1/2$ ix: $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ xii: $x+1/2, -y+5/2, z+1/2$

6.2.2.2 Kristallstruktur von Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*

Na₃B₂PO₅F₄ kristallisiert in der Raumgruppe *Cmcm* mit den Zellkonstanten $a = 12,175(2) / 12,133(2)$, $b = 6,719(1) / 6,784(1)$, $c = 9,077(1) / 9,133(2)$ Å und $V = 742,5(2) / 751,0(0)$ Å³ bei -173 °C (Einkristallmessung) / 23 °C (Pulverdaten, Le Bail-Fit). Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 6.15, 6.16 und 6.17. Sowohl bei 23 °C als auch bei -173 °C sind die Atompositionen innerhalb experimenteller Fehlergrenzen identisch. Einige Atome (O4, B2, F2) zeigen stark anisotrope Schwingungsellipsoide. Da diese bei -173 °C (Tab. 6.17) gleichermaßen stark anisotrop sind wie bei 23 °C ist von einer statischen Fehlordnung auszugehen. Die Atomposition P1/B1 ist jeweils zu 50 % mit Bor und zu 50 % mit Phosphor besetzt. Um zu bestätigen, dass es sich hierbei nicht um die Eigenschaft eines zufällig ausgewählten Kristalls, sondern um die repräsentative Eigenschaft einer Verbindung handelt, wurden mehrere Kristalle vermessen und die Atompositionen der Zentralatome P1, B1 und B2 mit dem EXYZ und dem EADP -Befehl (SHELXL 97) verfeinert. Für alle fünf gemessenen Kristalle wichen die Besetzungsfaktoren für P1, B1 und B3 maximal um 3 % von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ und 1 ab ($50 \pm 3\%$ P1, $50 \pm 3\%$ B1, 97 – 100 % B3). (Anschließend wurden die Besetzungsfaktoren von B1 und P1 für F1 und O1 übernommen).

Diesen Besetzungsfaktoren zufolge setzt sich dieses zyklische Anion aus einem BO₂F₂-Tetraeder und zwei weiteren Tetraedern zusammen, welche mit einer Wahrscheinlichkeit von jeweils 50 % durch PO₄ oder BO₂F₂ vertreten werden (Abb. 6.12). Es können somit im gesamten Festkörper Ringe der Zusammensetzung [B₃O₃F₆]³⁻, [P₂BO₇F₂]³⁻ und [B₂PO₄F₅]³⁻ vorhanden sein, von denen jeder eine eigene Konformation eingehen würde. Einen weiteren Hinweis auf ein solches Szenario geben die Auslenkungsparameter von O4, O3 und F2. Diese sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -173 °C gleichermaßen anisotrop und somit statischer Natur, und rühren von der Überlagerung verschiedener individueller Ringe in Sessel-Konformation und/oder unterschiedlicher

Orientierung von zyklischen $\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4^{3-}$ her.

Die B2–F2 und B2–O4 -Abstände von 1,399(3) und 1,440(3) Å stimmen gut mit denjenigen in bekannten Boraten [19, 5, 116] und Tetrafluoroboraten [91, 97, 121] überein (Tab. 6.18). Der P/F1–O/F1 Abstand liegt mit 1,453(1) Å zwischen dem einer B–F und einer P–O Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter [152, 153, 154, 155, 156, 157] (vgl. P–O -Bindungen im $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ [152] und $\text{Na}_3\text{B}_3\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$). Die gemessene mittlere Struktur des Anion ist sehr symmetrisch mit jeweils einer Spiegelebene auf der und senkrecht zur Ringebene. Diese Symmetrie ist aufgrund statischer Fehlorderungen vorgetäuscht. Wie oben bereits erwähnt überlagern die sechsgliedrigen Ringe im gesamten Kristall in der Weise, dass sich ihre Abweichungen von der Planarität statistisch gegenseitig ausmitteln. Die Anionen bilden näherungsweise zusammen eine hexagonal primitive Packung. Die Schichten dieser Packung erstrecken sich bei $c = 1/4$ und $3/4$ parallel zur ab -Ebene (Abb. 6.13). Jeder Ring ist zum darüber liegenden Ring entlang der c -Achse um 180° verdreht. Somit ist jede zweite Schicht deckungsgleich.

Es liegen zwei kristallographisch verschiedene Na-Atome vor, mit jeweils einem Na1 und zwei Na2 pro Anion (Wyckoff-Positionen jeweils: 4b, 8e). Na1 ist achtfach und Na2 sechsfach von O und F im Abstand von 2,302(1) bis 2,594(1) Å koordiniert (Tab. 6.19, Abb.6.14). Diese Atome stammen für Na1 und Na2 aus jeweils vier verschiedenen Ringen. Die Natriumatome bilden planare deckungsgleiche Schichten in und parallel zur ab -Achse bei $c = 0$ und $1/2$ (Abb. 6.13). Die Polyeder um Na1 und Na2 sind innerhalb dieser Schichten zweifach bzw. dreifach über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Die O/F -Atome an den nicht verknüpften Polyederspitzen spannen stark verzerrte kubischer Hohlräume auf (Abb. 6.15).

Da O und F röntgenographisch nicht eindeutig unterschieden werden können, wurden deren Valenzbindungssummen für terminale Atome [147] berechnet (Tab. 6.20). Diese bestätigen die vorliegende Struktur, in der Bor terminal an Fluor und Phosphor an Sauerstoff gebunden ist.

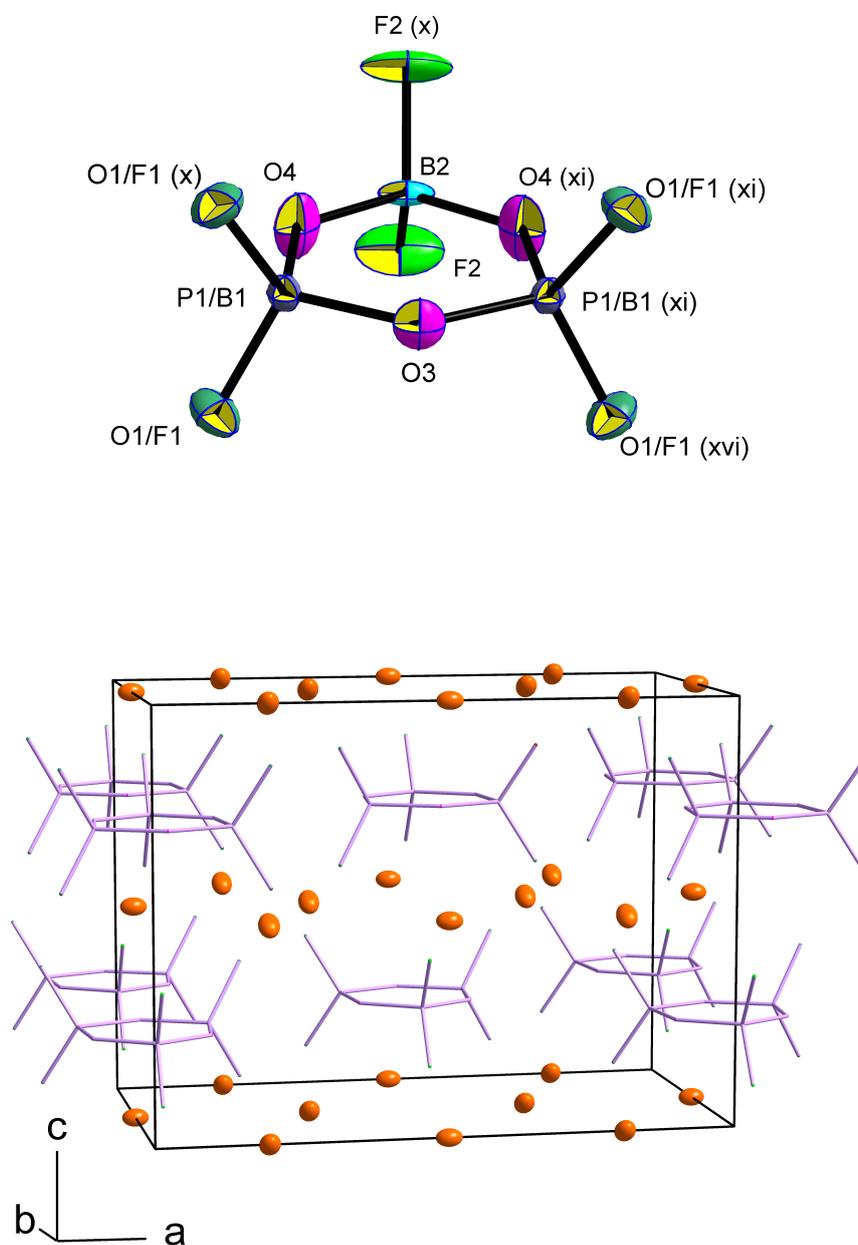


Abbildung 6.12: Anion von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$ (oben) und eine Elementarzelle (unten) bestehend aus sechsgliedrigen Ringen (rosa) und Natriumatomen (gelbbraun). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Tabelle 6.15: Kristallographische Daten von Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*.

Molgewicht (g/mol)	277,56
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	<i>Cmcm</i> , 4
Zellkonstanten / Å (Einkristalldaten, -173 °C)	$a = 12,175(2)$, $b = 6,719(1)$, $c = 9,077(1)$
Zellvolumen / Å ³	742,5(2)
ber. Dichte / g cm ⁻³	$\rho = 2,483$
Kristallgröße / mm ³	0,10 × 0,05 × 0,04
Temperatur / °C	-173
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Strahlenquelle, λ, Å	Siemens X-ray sealed tube, MoK _α , 0,71073
Monochromator	Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0,614
Messbereich in θ / °	3,35 – 29,98
<i>hkl</i> Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-9 \leq k \leq 9$, $-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	4431
Unabhängige Reflexe	599
Transmission t_{min} , t_{max}	0,6719, 0,7471
Anzahl der Parameter	45
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,0338, 0,0820
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}/e\text{Å}^{-3}$	0,383, -0,339

Tabelle 6.16: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*.

Atom	Besetzungs- faktor	Wykoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Na1	1,0	4b	1/2	0	1/2	0,0222(3)
Na2	1,0	8e	0,30658(8)	1/2	1/2	0,0251(3)
P/B1	0,5 / 0,5	8g	0,38850(7)	0,23249(13)	3/4	0,0145(2)
B2	1,0	4c	1/2	0,5752(5)	3/4	0,0189(7)
O/F1	0,5 / 0,5	16h	0,3301(1)	0,17474(19)	0,6164(1)	0,0290(3)
F2	1,0	8f	1/2	0,6969(3)	0,6249(2)	0,0523(6)
O3	1,0	4c	1/2	0,1380(4)	3/4	0,0256(6)
O4	1,0	8g	0,4015(2)	0,4567(3)	3/4	0,0355(5)

Tabelle 6.17: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å²) von Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*.

Atom	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Na1	0,0337(7)	0,0170(6)	0,0160(6)	0,00000	0,00000	0,0007(5)
Na2	0,0210(5)	0,0291(5)	0,0253(5)	0,00000	0,00000	0,0108(4)
P/B1	0,0136(4)	0,0135(4)	0,0164(4)	-0,0010(3)	0,00000	0,00000
B2	0,039(2)	0,009(1)	0,009(1)	0,00000	0,00000	0,00000
O/F1	0,0301(6)	0,0348(6)	0,0221(6)	-0,0020(5)	-0,0090(5)	0,0022(5)
F2	0,105(2)	0,0273(9)	0,0245(9)	0,00000	0,00000	0,0142(8)
O3	0,029(1)	0,013(1)	0,035(1)	0,00000	0,00000	0,00000
O4	0,0260(9)	0,0168(8)	0,064(2)	0,0066(7)	0,00000	0,00000

Tabelle 6.18: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° des Anions im Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
P/B1–O/F1	1,453(1)	O/F1–P/B1–O/F1 ^x	113,1(1)
P/B1–F/O1 ^x	1,453(1)	O/F1–P/B1–O3	108,9(1)
P/B1–O3	1,499(1)	O/F1 ^x –P/B1–O3	108,9(1)
P/B1–O4	1,515(2)	O/F1–P/B1–O4	108,4(1)
		O/F1 ^x –P/B1–O4	108,4(1)
		O3–P/B1–O4	109,1(1)
B2–F2	1,399(3)	F2– B2 –F2	108,5(1)
B2–F2 ^x	1,399(3)	F2– B2 –O4	108,8(1)
B2–O4	1,440(3)	F2 ^x – B2 –O4	108,8(1)
B2–O4 ^x	1,440(3)	F2– B2 –O4 ^{xi}	108,8(1)
		F2 ^x – B2 –O4 ^{xi}	108,8(1)
		O4– B2 –O4 ^{xi}	112,8(1)
		P/B1– O3 –P/B1 ^{xi}	129,9(1)
		P/B1– O4 –B2	129,6(1)
iv: $x, y-1, z$	vi: $-x+1, -y, -z+1$	vii: $-x+1, -y+1, -z+1$	
x: $x, y, -z+3/2$	xi: $-x+1, y, -z+3/2$	xiii: $x, -y+1, z-1/2$	
xiv: $x, -y, -z+1$	xv: $x, -y+1, -z+1$	xvi: $-x+1, y, z$	
	xvii: $-x+1/2, y+1/2, z$		

Tabelle 6.19: Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der Natrium-
atome im Na₃B₂PO₅F₄-II in *Cmcm*. Symmetriebeziehungen sind in Tab. 6.18 gegeben.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Abstand
Na1–F2 ^{vii}	2,331(2)	Na2–F/O1 ^{vii}	2,302(1)
Na1–F4 ^{iv}	2,331(2)	Na2–F/O1 ^{xvii}	2,302(1)
Na1–O3 ^{vi}	2,451(1)	Na2–F/O1 ^{xv}	2,445(1)
Na1–O3	2,451(1)	Na2–O1	2,445(1)
Na1–F/O1 ^{xvi}	2,594(1)	Na2–O4	2,563(1)
Na1–F/O1 ^{xiv}	2,594(1)	Na2–O4 ^{xiii}	2,563(1)
Na1–O1	2,594(1)		
Na1–F/O1 ^{vi}	2,594(1)		

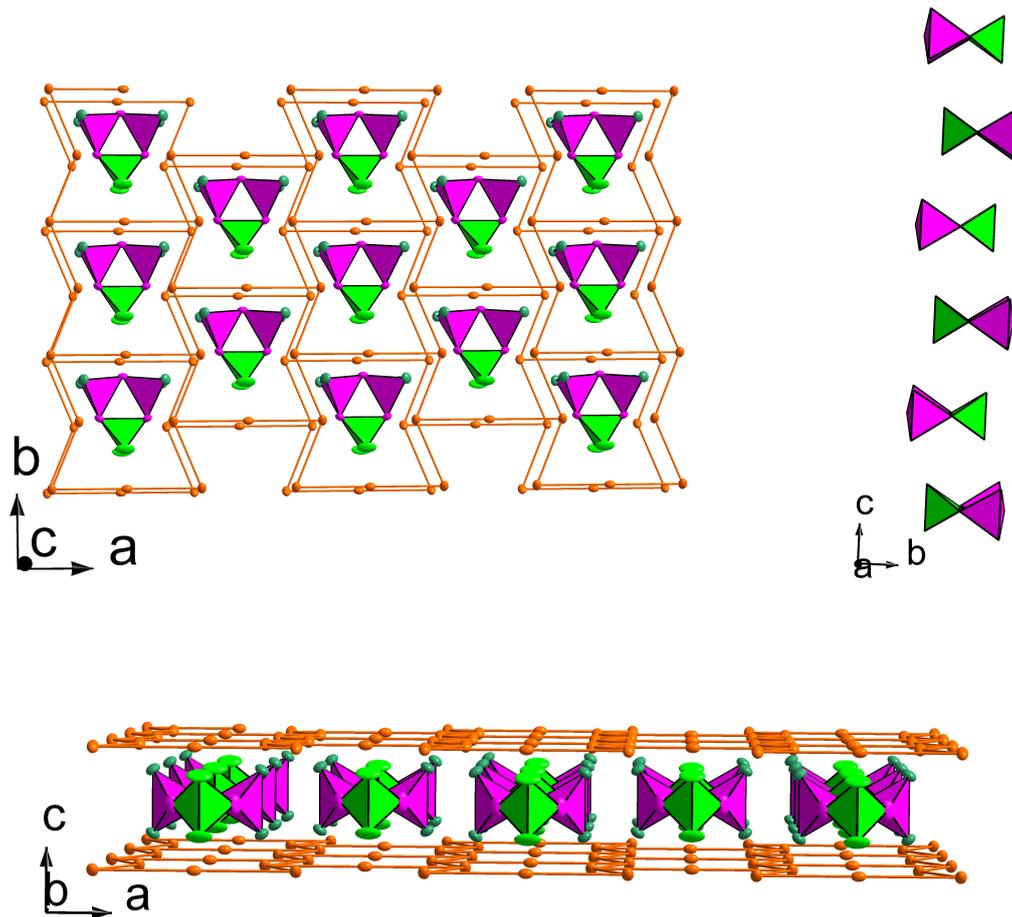


Abbildung 6.13: Das Anion von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$ bestehend aus BO_2F_2 (grün) und $(\text{P/B})(\text{O/F})_4$ -Tetraedern (rot) bildet Schichten parallel zur ab -Ebene (links oben). Jedes Anion ist von acht weiteren umgeben, sechs innerhalb der Schicht und jeweils eins oberhalb sowie unterhalb der Schicht (rechts oben). Daraus ergibt sich eine annähernd hexagonal primitive Packung der Anionen. Entlang der c -Achse wechseln sich die Schichten der Anionen und die der Natriumatome (gelbbraun) gegenseitig ab (unten). Während die Natriumatome im Abstand von c deckungsgleich zueinander liegen, sind die Anionen im Abstand von $c/2$ jeweils um 180° gedreht (links oben).

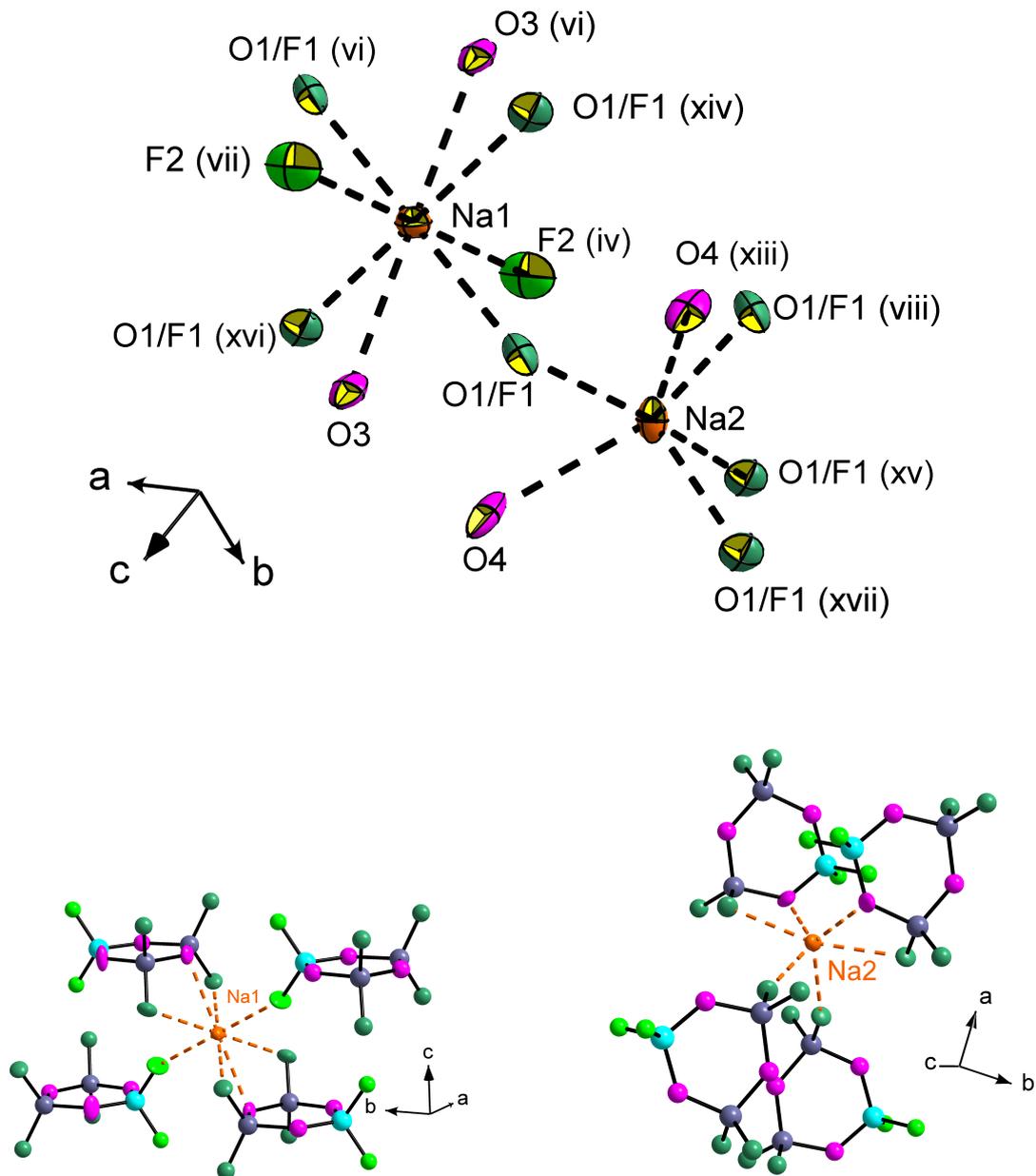


Abbildung 6.14: Koordination der Natriumatome in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$: Die koordinierenden O und F -Atome stammen sowohl für Na1 als auch Na2 von vier verschiedenen Anionen.

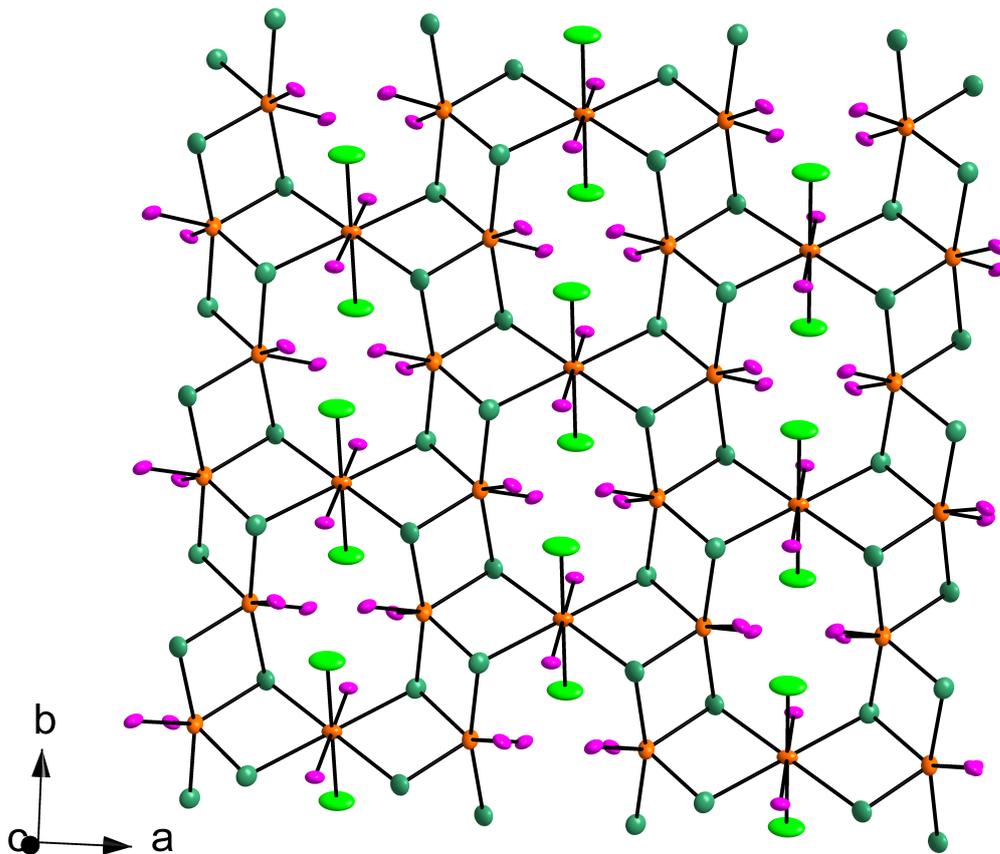


Abbildung 6.15: $\text{NaO}_2\text{F}_2(\text{O},\text{F})_4^-$ und $\text{NaO}_2(\text{O},\text{F})_4^-$ -Polyeder verknüpfen in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II (*Cmcm*) zu Schichten parallel zur *ab*-Ebene.

6.2.2.3 Vergleich der Kristallstrukturen

Na₃B₂PO₅F₄ kristallisiert in den Raumgruppen *Cmcm* (Na₃B₂PO₅F₄-II) und *P2₁/n* (Na₃B₂PO₅F₄-I). In beiden Modifikationen besteht das Anion aus sechsgliedrigen Ringen, welche sich aus Tetraedern der Sorte BO₂F₂ und PO₄ zusammensetzen. Drei Tetraeder sind über jeweils zwei Sauerstoffatome miteinander eckenverknüpft. Entsprechend der Bruttozusammensetzung Na₃B₂PO₅F₄ = Na₃(PO₂O_{2/2})(BF₂O_{2/2})₂ enthalten beide Modifikationen doppelt so viele BO₂F₂- wie PO₄-Tetraeder.

Na₃B₂PO₅F₄ lässt sich strukturell zwischen Na₃B₃O₃F₆ und Na₃P₃O₉ einordnen. Ersteres zeigt einen planaren B₃O₃-Ring [139] und letzteres eine Sessel-Konformation des P₃O₃-Ringes [152]. Durch Austausch von BO₂F₂-Tetraedern gegen PO₄-Einheiten innerhalb des Ringes lassen sich diese formal ineinander überführen. In der Raumgruppe *P2₁/n* (Na₃B₂PO₅F₄-I) wurden die sechsgliedrigen Ringe in [B₂PO₅F₄]³⁻ sowohl ohne als auch mit Fehlbesetzung der BF₂O₂- und PO₄-Tetraeder nachgewiesen. Da auch ein Kristall vermessen wurde bei dem etwa 8,4 % der Bor-Positionen mit Phosphor besetzt waren, ist neben [B₂PO₅F₄]³⁻ auch [P₂BO₇F₂]³⁻ vorhanden. Nach den Ergebnissen der Strukturverfeinerung könnten in der Raumgruppe *Cmcm* (Na₃B₂PO₅F₄-II) grundsätzlich [B₂PO₅F₄]³⁻, [B₃O₃F₆]³⁻ und [BP₂O₇F₂]³⁻ vorhanden sein.

Das Zellvolumen (bei 23 °C) in der Raumgruppe *Cmcm* (751,0(1) Å³) ist ca. 10 % größer als dasjenige in der Raumgruppe *P2₁/n* (684,9(0) Å³). Da sich zwischen beiden Modifikationen die durchschnittlichen intramolekularen P/B–O/F -Abstände nur um 0,7 % voneinander unterscheiden, ist die Ursache in den intermolekularen Abständen zu sehen. Der Abstand zwischen den Schichten der Anionen ist in der Raumgruppe *Cmcm* um 2,5 % kleiner als in *P2₁/n* (Tab. 6.21). Die Verdichtung liegt somit innerhalb der Schichten. Der Flächenbedarf pro Anion innerhalb der Schichten ist in *P2₁/n* um 7,5 % geringer als in *Cmcm*. Während in *Cmcm* alle (gemittelten) Ringe innerhalb einer Schicht gleiche Orientierung aufweisen, sind in *P2₁/n* benachbarte Ringe um 60° zueinander verdreht, was hierbei eine dichtere Packung ermöglicht.

Baumgarten et al. [48] schlugen für das Produkt der Reaktion von BF₃ mit Na₃PO₄

Tabelle 6.20: Valenzbindungssummen (VBS) [147] terminaler O- und F-Atome von Na₃B₂PO₅F₄. Sauerstoff ist terminal an Phosphor und Fluor an Bor gebunden (fett gedruckt).

<i>P2₁/n</i>						<i>Cmcm</i>		
Atom	VBS(F)	VBS(O)	Atom	VBS(F)	VBS(O)	Atom	VBS(F)	VBS(O)
F1	0,967	1,272	F2	0,973	1,277	O1(-P1)	1,963	1,664
F3	1,069	1,420	F4	0,957	1,263	F1(-B1)	1,022	1,354
O4	1,901	2,096	O5	1,790	1,934	F2	0,966	1,263

bei 400 °C das Addukt aus PO₄³⁻ und 3 × BF₃ (3 Na⁺ + PO₄(BF₃)₃³⁻) vor, ohne es strukturell nachzuweisen. Diese Konstitution konnte mit den vorliegenden Ergebnissen nicht bestätigt werden, auch wenn analog zu *Baumgarten et al.* mit einem Überschuss an BF₃ gearbeitet wurde.

Bisher kristallographisch bestätigte Fluoroboratoxophosphate sind NH₄(BPO₄F) [51] und (NH₃)C₂H₄(NH₃)[BPO₄F₂] [46] mit anionischen Ketten bzw. Schichten. Die hier vorgestellten Strukturen von Na₃B₂PO₅F₄ sind die ersten Fluoroboratoxophosphate mit zyklischem Anion.

Tabelle 6.21: Vergleich der Packungsdichte der Anionen von Na₃B₂PO₅F₄ in den Raumgruppen *Cmcm* und *P2₁/n*: Es sind die Abstände zu den jeweils deckungsgleichen übernächsten Anionen innerhalb (d_1 , d_2) und zwischen den Schichten (d_3) angegeben. Der Abstand zwischen den Schichten ist in *Cmcm* um 2,5 % geringer, der Flächenbedarf ($d_1 \cdot d_2$) der Anionen innerhalb der Schichten um 7,5 % größer als in *P2₁/n*.

	<i>Cmcm</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Cmcm</i> / <i>P2₁/n</i>
			$\frac{d_n(Cmcm) - d_n(P2_1/n)}{d_n(Cmcm)}$
Abstand innerhalb der Schicht	$d_1 = a = 12,133(2) \text{ \AA}$	$d_1 = \sqrt{a^2 + c^2 + 2 \cdot ac \cdot \cos \beta} = 12,425 \text{ \AA}$	- 2,05 %
Abstand innerhalb der Schicht	$d_2 = 2b = 13,568 \text{ \AA}$	$d_2 = b = 12,174 \text{ \AA}$	+ 9,41 %
Abstand zwischen den Schichten	$d_3 = c = 9,133 \text{ \AA}$	$d_3 = \sqrt{a^2 + c^2 - 2 \cdot ac \cdot \cos \beta} = 9,305 \text{ \AA}$	- 2,51 %
			$\frac{\text{Fläche / Anion}(Cmcm)}{\text{Fläche / Anion}(P2_1/n)}$
Fläche pro Anion innerhalb der Schicht	$\frac{a \cdot 2b}{4 \text{ Ringe}} = 40,90 \text{ \AA}^2 / \text{Anion}$	$\frac{b \cdot \sqrt{a^2 + c^2 + 2 \cdot ac \cdot \cos \beta}}{4 \text{ Ringe}} = 37,81 \text{ \AA}^2 / \text{Anion}$	+ 7,54 %

6.2.2.4 IR-Spektroskopie an Na₃B₂PO₅F₄

Abbildung 6.16 gibt das IR -Spektrum einer Probe wieder, welche Na₃B₃PO₅F₄-II in *Cmcm* und Na₃B₃PO₅F₄-I in *P2₁/n* sowie eine oder mehrere unbekannte Phasen enthält. Beide Ausgangsverbindungen Na₃PO₄ und NaBF₄ enthalten tetraedrische Anionen, von deren Grundschrwingungen nur die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{as}(\text{EO}_4)$ und die asymmetrische Deformationsschwingung $\delta(\text{EO}_3)$ IR-aktiv sind (E = B, P) [28]. Im Gegensatz dazu treten im Fluorooxoboratosulfat zahlreiche weitere IR-aktive Banden auf (z.B. $\nu_{as}(\text{P-O-P})$), welche als spektroskopischer Nachweis der stattgefunden Synthese dienen. Weiterhin belegt das Spektrum die Abwesenheit von OH-Gruppen, welche bei ca 3300 cm⁻¹ absorbieren würden und röntgenographisch nicht zweifelsfrei von Fluor unterschieden werden können.

Die Zuordnung der Banden (Tab. 6.22) geschah mit Hilfe der Daten, die für Borat-Hydrate [30], Borate [29], LiB₃O₅ [32], Tetrafluoroborate [126, 31] und Phosphate (PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, P₃O₉³⁻) [126, 158, 159] publiziert wurden.

Tabelle 6.22: Beobachtete FT-IR-Banden für Na₃B₂PO₅F₄ (ATR) sowie deren Zuordnung im Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹.

Wellenzahl in cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung
1225, 1204, 1166	m	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu(\text{Ring})$
1128	m	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu(\text{Ring})$, $\nu_{as}(\text{BO}_2\text{F}_2)$
1049	s	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu_{as}(\text{BO}_2\text{F}_2)$,
988	m	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu_{as}(\text{P-O-P})$
962	m	$\nu_{as}(\text{PO}_4)$, $\nu_{as}(\text{P-O-P})$, $\nu_s(\text{BO}_2\text{F}_2)$, $\nu_s(\text{BOF}_2)$
906	m	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$, $\nu_s(\text{BO}_2\text{F}_2)$
774, 764, 728, 621	s-m	$\delta(\text{PO}_4)$
577, 550	m	$\delta(\text{PO}_4)$, $\delta(\text{PO}_3)$
536, 526	s	$\delta(\text{BO}_2\text{F}_2)$, $\delta(\text{BOF}_2)$, $\delta(\text{BO}_2\text{F})$
494, 476, 413	m	$\delta(\text{BO}_2\text{F}_2)$
w: weak	m: medium	s: strong

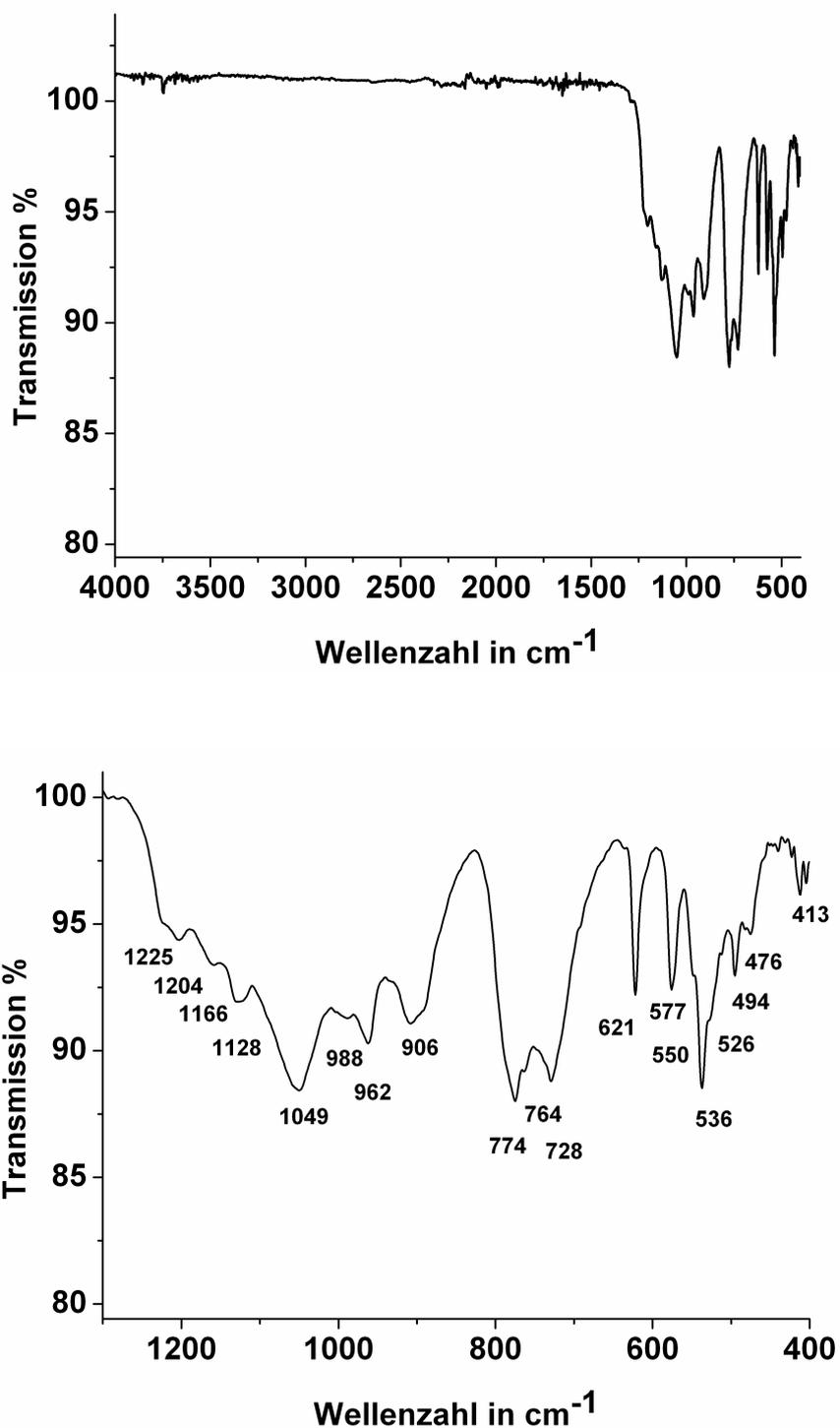


Abbildung 6.16: IR-Spektrum von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ (ATR) im Bereich von 4000 – 400 cm^{-1} (oben) und 1500 – 400 cm^{-1} (unten).

6.2.3 Zusammenfassung

$\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ wurde durch Reaktion von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ mit NaBF_4 oder BF_3 bei 350 – 400 °C hergestellt. Es kristallisiert in den Raumgruppe $Cmcm$ und $P2_1/n$. Die Anionen bestehen aus sechsgliedrigen Ringen von drei eckenverknüpften PO_4^- - bzw. BO_2F_2^- -Tetraedern. Diese Ringe befinden sich strukturell zwischen $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ und $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$. $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ ist das erste zyklische Fluoroborato-phosphat, welches kristallographisch und spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Kapitel 7

Lithium-fluorid-tetrafluoroborat

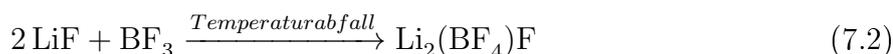
7.1 $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ ist ein Kokristall aus LiF und LiBF_4 . Obwohl die Titelverbindung formal als Produkt unvollständiger LiBF_4 -Zersetzung nach Gleichung 7.1 angenommen werden kann, geben sowohl eigene (s. Abb. 7.4) als auch publizierte [160, 161, 91, 162] thermogravimetrische Untersuchungen keinen Hinweis auf $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ als isolierbare Zwischenstufe partieller BF_3 -Abspaltung.

7.1.1 Darstellung von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ entsteht bei thermischer Behandlung von LiBF_4 in geschlossener Ampulle. Es wurden die Rückstände der LiBF_4 -Zersetzung aus den Begasungsexperimenten bei 280 bis 350 °C untersucht. Bei der Begasung von KClO_4 bei 300 °C befand sich $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ neben LiF und LiBF_4 im Bodenkörper der Quarzglasampulle. Die idealen Synthesebedingungen wie beispielsweise das Verhältnis von Einwaage des LiBF_4 zum Volumen der Ampulle, Temperatur, Heiz und -Abkühlrate und Reaktionszeit wurden noch nicht weiter untersucht. Ob sich $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ durch partielle Zersetzung von LiBF_4 beim Aufheizen (Gl. 7.1) oder durch Rückreaktion des LiF mit BF_3 beim Abkühlen (Gl. 7.2) bildet ist bisher noch nicht geklärt worden.

LiBF₄ befand sich am Boden einer evakuierten Quarzglasampulle (darüber im Ag-Tiegel KClO₄) und wurde mit 5 K/h von Raumtemperatur bis 300 °C aufgeheizt, anschließend 500 h bei 300 °C getempert und dann mit 1 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.



7.1.2 Ergebnisse und Diskussion

7.1.2.1 Kristallstruktur von Li₂(BF₄)F

Li₂(BF₄)F kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I*4₁/*amd* (Nr. 141) mit den aus Pulverdaten (Le Bail-Fit, TOPAS) ermittelten Zellparametern $a = 5,128(2)$ und $b = 13,266(4)$ Å. Kristallographische Daten, Atomkoordinaten mit isotropen Auslenkungsparametern und die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3.

Li₂(BF₄)F besteht aus zwei kristallographisch voneinander abhängigen Li⁺-Ionen (Li1), einem BF₄⁻-Ion dessen F-Atome (F2, Wyckoff-Position 16h) alle zueinander in Symmetriebeziehung stehen, und einem F⁻-Ion (F1). Das Tetrafluoroborat-Ion weist nahezu ideale Tetraedersymmetrie auf mit einem B–F -Abstand von 1,386(3) Å. Lithium ist annähernd ideal oktaedrisch von zwei mal F1 (isoliertes F⁻) und vier mal F2 (von BF₄⁻) im Abstand von 2,069(5) bzw. 2,104(2) Å koordiniert (Tabelle 7.4, Abb. 7.1). Das dem BF₄⁻ entstammende F2 koordiniert an zwei und das isolierte F⁻ (F1) an vier Li-Atome. Alle Li–F und B–F -Abstände stimmen gut mit denen überein, welche für Tetrafluoroborate [91, 97, 121] und Lithiumfluorometallate [163, 164, 165, 166] publiziert wurden. Die LiF₆-Oktaeder (LiF_{2/4}F_{4/2}) sind miteinander über gemeinsame Flächen zu Oktaedersträngen verknüpft. Diese verlaufen bei $z = 0$, $1/2$ und $z = 1/4$, $3/4$ parallel zur

b bzw. a -Achse. Durch eine Elementarzelle erstrecken sich vier Schichten dieser Oktaederstränge senkrecht zur c -Achse (Abb. 7.2). Innerhalb dieser zur ab -Ebene parallelen Schichten entspricht der Abstand zwischen benachbarten Oktaedersträngen ($d(\text{Li}\cdots\text{Li})$) den Kantenlängen a bzw. b . Entlang eines Oktaederstranges ist der Abstand zwischen den Zentralatomen (Lithium) $a/2$ bzw. $b/2$. Oktaederstränge aus zwei im Abstand von $c/4$ übereinanderliegenden Schichten verlaufen senkrecht zueinander und sind über gemeinsame BF_4^- und F^- -Anionen miteinander verknüpft. Im Abstand von $c/2$ zeigen die (übernächsten) Stränge gleiche Orientierung, sind aber um $a/2$ bzw. $b/2$ zueinander parallel verschoben, und somit auf Lücke zueinander versetzt, woraus sich jeweils eine hexagonale Stabpackung ergibt (Abb. 7.3 unten). Jede vierte Schicht im Abstand von c , also einer Translation, ist zueinander deckungsgleich.

7 Li₂(BF₄)FTabelle 7.1: Kristallographische Daten von Li₂(BF₄)F.

Molgewicht (g/mol)	334,88
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe (Nr.), Z	<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i> (141), 4
Zellkonstanten / Å (Röntgenpulverdaten)	<i>a</i> = 5,128(2), <i>b</i> = 13,266(4)
Zellvolumen Å ³	348,88(20)
ber. Dichte g cm ⁻³	$\rho = 1,594$
Kristallgröße mm ³	0.03 × 0.02 × 0.02
Temperatur / °C	25
Diffraktometer	Smart APEX I, Bruker AXS
Strahlenquelle, λ , Å	Siemens X-ray sealed tube, MoK α , 0,71073
Monochromator	Graphit Monochromator
Absorbtionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0,58
Messbereich in θ / °	4,3 – 25,1
<i>hkl</i> Bereich	$-5 \leq h \leq 6, -3 \leq k \leq 6, -15 \leq l \leq 15$
Absorbtionskorrektur	multi scan SADABS [24]
Gemessene Reflexe	848
Unabhängige Reflexe	100
Anzahl der Parameter	15
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0568, 0,1586
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}/e\text{Å}^{-3}$	0,30, -0,58

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂(BF₄)F.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Li1	8c	0	1/2	0	0,080(6)
B1	4b	1/2	1/4	1/8	0,025(2)
F1	4a	0	3/4	1/8	0,043(2)
F2	16h	0,2777(6)	1/4	0,0655(2)	0,040(1)

Tabelle 7.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å²) von Li₂(BF₄)F.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	0,107(15)	0,07(1)	0,06(1)	∅	∅	-0,009(8)
B1	0,021(3)	0,021(3)	0,033(5)	∅	∅	∅
F1	0,043(2)	0,043(2)	0,042(3)	∅	∅	∅
F2	0,037(2)	0,038(2)	0,046(2)	∅	-0,020(1)	∅

Tabelle 7.4: Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° im Li₂(BF₄)F.

Atomkontakt	Abstand	Atomkontakt	Winkel
Li–F			
Li1–F1	2,096(5)	F1 ⁱ –Li–F1	180,0(0)
Li1–F1 ⁱ	2,096(5)	F1 ⁱ –Li–F2 ⁱⁱ	87,4(7)
Li1–F2	2,104(2)	F1 ⁱ –Li–F2 ^{iv}	92,6(7)
Li1–F2 ⁱ	2,104(2)	F1 ⁱ –Li–F2 ⁱ	92,6(7)
Li1–F2 ⁱⁱ	2,104(2)	F1 ⁱ –Li–F2	87,4(7)
Li1–F2 ^{iv}	2,104(2)	F1–Li–F2 ⁱⁱ	92,6(7)
		F1–Li–F2 ⁱⁱ	92,6(7)
		F1–Li–F2 ^{iv}	87,4(7)
		F1–Li–F2 ⁱ	87,4(7)
		F1–Li–F2 ⁱ	87,4(7)
		F1–Li–F2	92,6(7)
		F2 ⁱⁱ –Li–F2 ^{iv}	180,0(2)
		F2 ⁱⁱ –Li–F2 ⁱ	94,8(1)
		F2 ⁱⁱ –Li–F2	85,2(1)
		F2 ^{iv} –Li–F2 ⁱ	85,2(1)
		F2 ^{iv} –Li–F2	94,8(1)
		F2 ⁱ –Li–F2	180,0(2)
B–F			
B1–F2 ^v	1,386(3)	F2 ^v –B1–F2	108,9(1)
B1–F2	1,386(3)	F2 ^v –B1–F2 ^{vi}	110,6(3)
B1–F2 ^{vi}	1,386(3)	F2 ^v –B1–F2 ⁱⁱⁱ	108,9(1)
B1–F2 ⁱⁱⁱ	1,386(3)	F2–B1–F2 ^{vi}	108,9(1)
		F2–B1–F2 ⁱⁱⁱ	110,6(3)
		F2 ^{vi} –B1–F2 ⁱⁱⁱ	108,9(1)
i: $-x, -y+1, -z$ ii: $-x, -y+1/2, z$ iii: $-x+1, -y+1/2, z$ iv: $x, y+1/2, -z$ v: $y+1/4, -x+3/4, -z+1/4$ vi: $-y+3/4, x-1/4, -z+1/4$ vii: $-x, -y+3/2, z$ viii: $-y+1/4, x+3/4, z+1/4$ ix: $y-1/4, -x+3/4, z+1/4$			

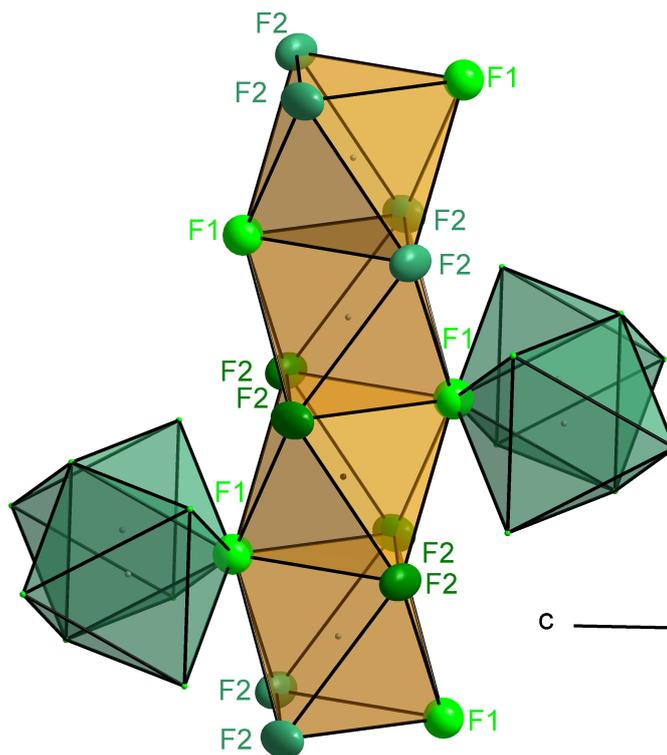
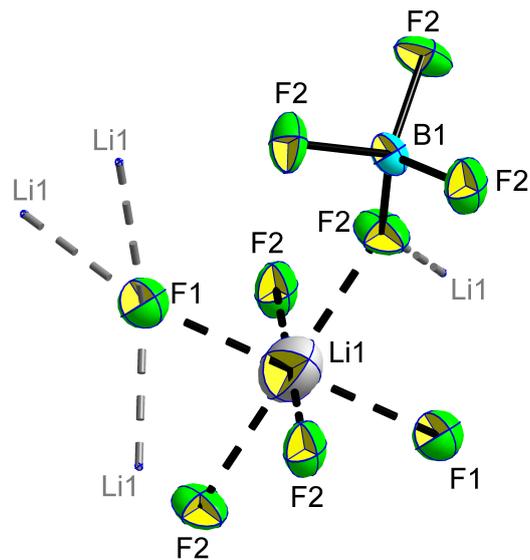


Abbildung 7.1: Aufbau von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$: Das Lithiumatom (grau) wird von Fluor oktaedrisch (LiF_6 -Oktaeder gelb und grün dargestellt) und das Boratom (blau) tetraedrisch koordiniert (oben). Das isolierte Fluoridion (F1) ist von vier und das an Bor (blau) gebundene Fluoratom (F2) von zwei Lithiumatomen umgeben. LiF_6 -Oktaederstränge verlaufen parallel zu a bzw. b (unten).

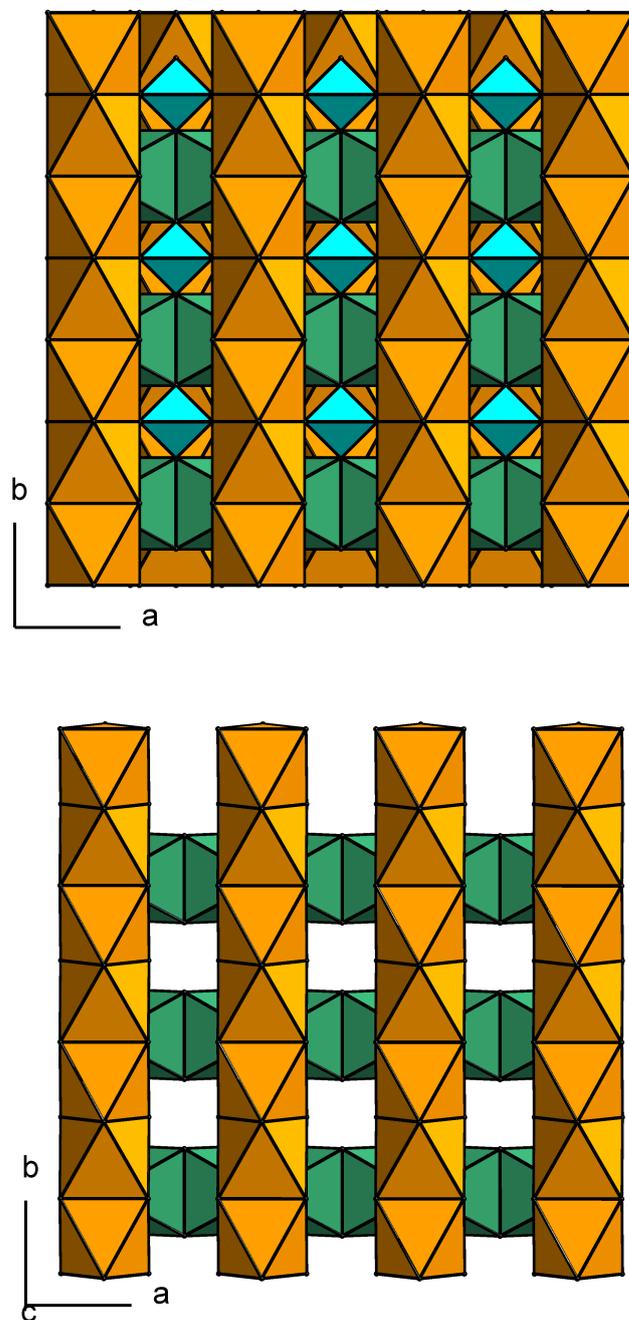


Abbildung 7.2: Kristallstruktur (Projektion in ab -Ebene) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ bestehend aus zu a (grün) und b (gelb) parallel verlaufenden flächenverknüpften LiF_6 -Oktaedern und dazwischenliegenden BF_4 -Tetraedern (blau) (oben). Oktaederstränge übereinanderliegender Schichten ($d(\text{Schicht} \cdots \text{Schicht}) = c/4$) parallel zur ab -Ebene sind senkrecht zueinander ($\text{gelb} \perp \text{grün}$) ausgerichtet (unten).

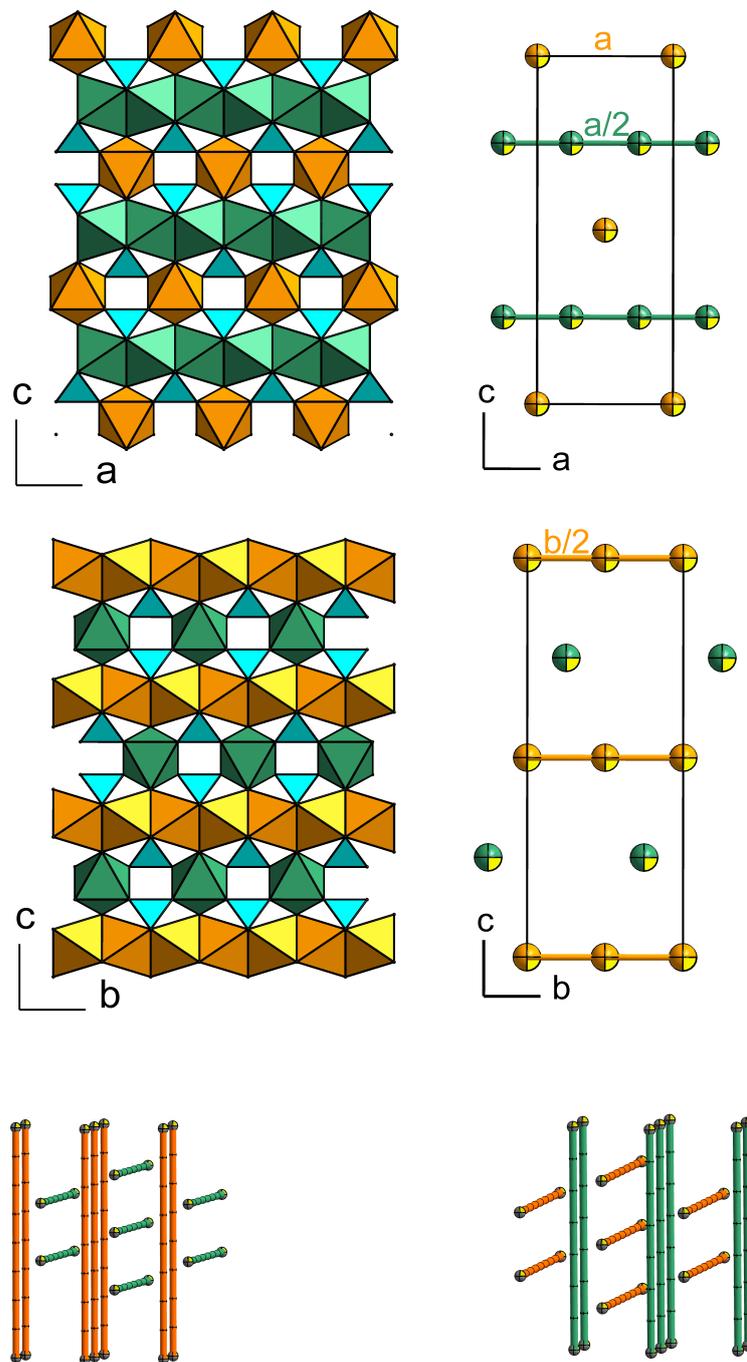


Abbildung 7.3: Kristallstruktur (Projektion in *ac* und *bc*-Ebene) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ bestehend aus zu *a* (grün) und *b* (gelb) parallel verlaufenden flächenverknüpften LiF_6 -Oktaedern und BF_4 -Tetraedern (blau) (links). Der Abstand von zwei Li-Atomen innerhalb eines Oktaederstranges (Verbindungsline gelb bzw. grün eingezeichnet) beträgt $a/2$ bzw. $b/2$ und zwischen parallel verlaufenden Oktaedersträngen einer Schicht (parallel zur *ab*-Ebene) *a* bzw. *b* (rechts). Oktaederstränge gleicher Orientierung bilden untereinander eine hexagonale Stabpackung (unten).

7.1.2.2 Thermische Zersetzung von LiBF_4

Die Thermolyse des LiBF_4 wird bisher als einstufiger Prozess beschreiben. Bei unvollständiger Zersetzung liegt nach bisherigen Erkenntnissen ein Gemisch aus LiF und LiBF_4 , aber kein Mischkristall aus Fluorid und Tetrafluoroborat entsprechend der Zusammensetzung $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ vor. Sollte LiBF_4 zunächst vollständig in $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ zerfallen, bevor dieses beginnt sich in LiF und BF_3 umzusetzen, müsste dies aus dem TG-Experiment bei ausreichend langsamer Heizrate und Sensitivität der Waage erkennbar sein. Um dies zu überprüfen wurden die älteren thermischen Untersuchungen [160, 161, 162] mit Hilfe einer modernen deutlich sensibleren thermoanalytischen Messanlage (STA 409 C) reproduziert, jedoch ohne klaren Hinweis auf ein Zwischenprodukt (Abb. 7.4 auf der nächsten Seite). Die Heizraten wurden von 0,2 bis 10 K/min variiert. Selbst bei 0,2 K/min ist ein Zwischenprodukt, mit eigenem thermischen Existenzbereich, durch einen Zweistufenprozess nicht erkennbar. Dies kann möglicherweise als Hinweis gedeutet werden, dass sich $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ eher bei der Rückreaktion nach Gl. 7.2 als bei der Zersetzung nach Gl. 7.1 bildet. Weitere thermogravimetrische Untersuchungen, etwa durch Verwendung von BF_3 anstelle von Argon als Trägergas würden weitere Aufschlüsse dazu geben. Aus Sicherheitsgründen konnte dies jedoch nicht durchgeführt werden.

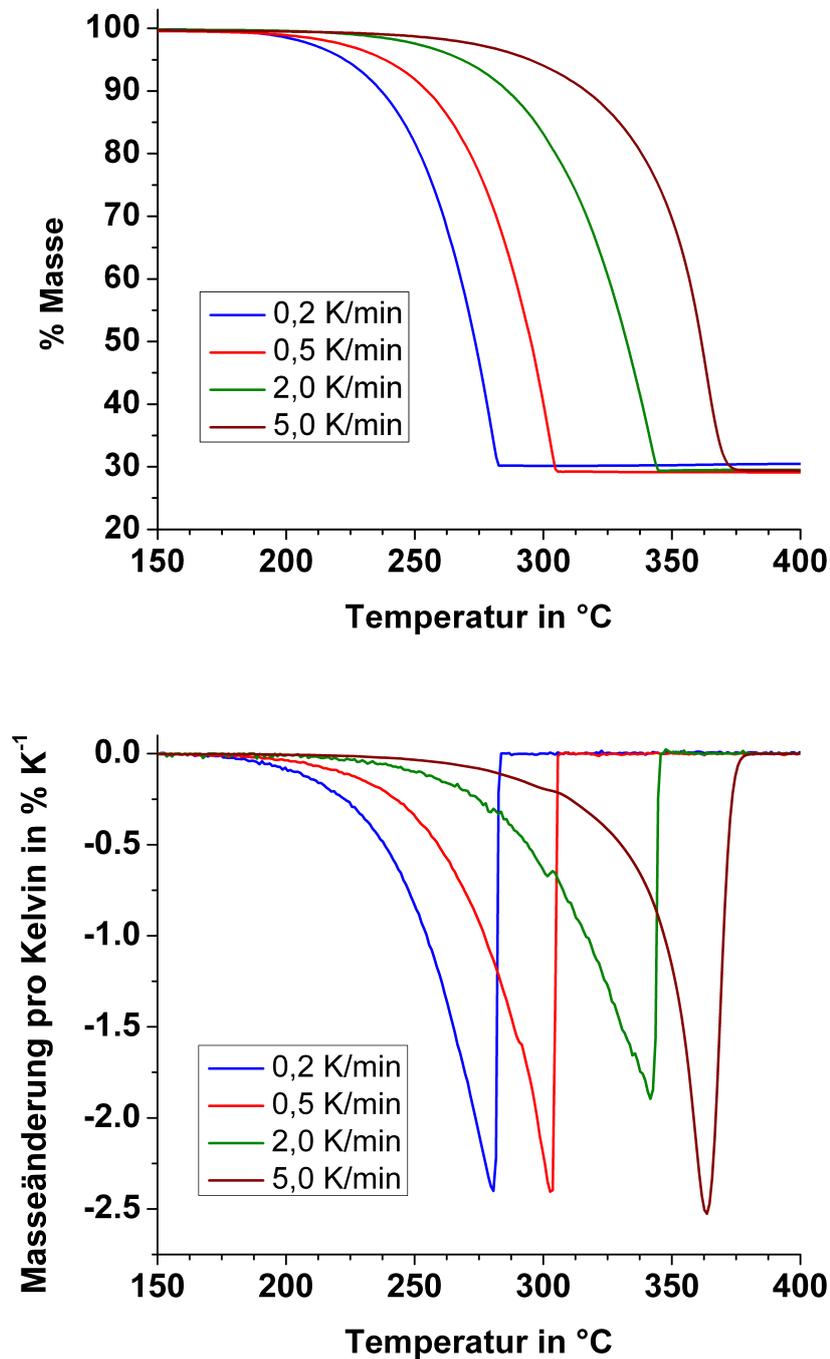


Abbildung 7.4: Thermische Zersetzung von LiBF_4 (STA 409C): Sowohl aus den Verläufen der Massenabnahme (oben) als auch aus dessen ersten Ableitungen (unten) ist selbst bei niedriger Heizrate von 0,2 K/min kein zweistufiger Prozess mit dem Zwischenprodukt $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ erkennbar.

Kapitel 8

Zusammenfassende Diskussion

Neue Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen wurden durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Tetrafluoroboraten bzw. Bortrifluorid mit Oxosalzen dargestellt. Die Verbindungen enthalten Bor in gemischter tetraedrischer Koordination von Sauerstoff und Fluor. Die tetraedrische Einheit BF_3O wurde in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$, BF_2O_2 in $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ sowie $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$, und BFO_3 in $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ kristallographisch und spektroskopisch nachgewiesen. Bei den Lithiumfluorooxoboraten zeigt sich ein Anstieg der ionischen Leitfähigkeiten um 3 – 4 Größenordnungen mit Zunahme des Li : B-Verhältnis von 1 : 6 ($\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14]) zu 4 : 6 ($\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$). Die berechneten Intensitäten der optischen Frequenzverdopplung von Lithiumfluorooxoboraten sind vergleichbar mit denjenigen von KDP.

8.1 Syntheseführung: Einfluss von Basizität, Temperatur, Druck und Reaktionszeit

Die optischen Basizitäten von Oxosalzen stellen bei Festkörperreaktionen das Gegenstück zu den Base-Konstanten (K_B) von Anion-Basen im wässrigen Milieu dar. Während man in wässrigen Systemen den Verlauf von Säure-Base-Reaktion anhand der Säure- und Base-Konstanten sicher vorhersagen kann, ist dies bei Festkörperreaktionen auf-

grund verschiedener Einflüsse wie z.B. strukturgeometrischer Faktoren nicht zweifelsfrei möglich. Dennoch dienen verschiedene thermodynamisch und spektroskopisch basierte Skalen der Stärke von Lewis-Säuren bzw. Basen als wertvolle Orientierung zur Synthesepanung [44]. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden die Reaktionen der Alkalicarbonate, -sulfate und -phosphate mit BF_3 bzw. LiBF_4 im Temperaturbereich von 280 bis 400 °C untersucht. Empirisch wurden verschiedene übergeordnete Zusammenhänge aufgefunden.

1) Verbindungen mit Bor in gemischter tetraedrischer Koordination von Sauerstoff und Fluor bilden sich bei 280 - 400 °C bevorzugt aus BF_3 bzw. BF_4^- und Oxosalzen mittlerer Basestärke Λ .

Alle Oxosalze, welche zwischen 280 und 400 °C zu Fluorooxoboraten und Fluoroboratooxoanionen führten, haben optische Basenstärken Λ (s. Kap. 3.8 auf Seite 30) im mittleren Bereich von $\Lambda = 0,48$ (Na_2SO_4) bis $\Lambda = 0,64$ (Na_3PO_4). Mittlere Basenstärke des Oxosalzes ist jedoch im Umkehrschluss keinesfalls hinreichende Bedingung für eine BF_3 -Anlagerung. So bildet K_2SO_4 der mittleren Basenstärke von $\Lambda = 0,53$ zwischen 150 (keine Reaktion) und 400 °C (KBF_4 , KBO_2 , amorphe Produkte) kein Fluoroboratosulfat. Demzufolge ist der Zusammenhang zwischen den optischen Basenstärken Λ und dem Reaktionsverlauf nicht so streng wie im wässrigen System für die OH^- und F^- -konzentrationsabhängigen Gleichgewichte $\text{BF}_4^-/\text{BF}_3(\text{OH})^-/\text{BF}_2(\text{OH})_2^-/\text{BF}(\text{OH})_3^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$ [70], welche aufgrund der Gleichgewichtskonstanten berechnet werden können.

Von den Alkalisulfaten reagierte nur Na_2SO_4 mit $\Lambda = 0,48$ (im Temperaturbereich von 300 bis 350 °C) in zu einem BF_3 -Addukt. Acideres Li_2SO_4 ($\Lambda = 0,44$) reagiert bei gleichen Bedingungen nicht mit BF_3 und stärker basische Sulfate wie K_2SO_4 ($\Lambda = 0,53$) und Rb_2SO_4 ($\Lambda = 0,60$) führen zu Boraten, Fluoriden oder Tetrafluoroboraten. Die im Vergleich zu den Sulfaten deutlich stärker basischen Alkalicarbonate und das stark basische Li_2O ($\Lambda = 1,0$) führten bei 300 – 350 °C mit BF_3 ebenfalls nicht zu Fluoro-

boratooxoanionen sondern ausschließlich zu Fluoriden, Tetrafluoroboraten und Boraten ($M_2B_4O_7$, MB_3O_5 etc.).

2) *Acides BF_3 und nicht-acides BF_4^- können bei Umsetzung mit gleichem Oxoanion zu unterschiedlichen Produkten führen.*

So führt die Begasung von $LiBO_2$ bei 290 °C mit BF_3 zu $Li_2B_4O_7$ ($2 \times BO_4$, $2 \times BO_3$ -Einheit(en)) und LiF . Im Gegensatz dazu entsteht bei Umsatz des Metaborates mit $LiBF_4$ das Fluorooxoborat $Li_2B_3O_4F_3$ ($1 \times BO_2F_2$, $1 \times BO_3F$, $1 \times BO_3$ -Einheit(en)).

Die Ausbeute an $Na_3B_2PO_5F_4$ ($2 \times BO_2F_2$, $1 \times PO_4$ -Einheit(en)) ist bei der Reaktion von Na_3PO_4 mit $NaBF_4$ deutlich höher als mit BF_3 . Eine Umsetzung mit BF_3 führt zu einem höheren Anteil an Zersetzungsprodukten (Phosphat, Borat, Fluorid).

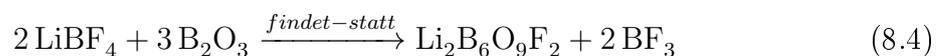
3) *$LiBF_4$ ist oberhalb der Zersetzungstemperatur eine aktivere F^- -Base als LiF .*

LiF reagiert im Vergleich zu $LiBF_4$ bei 400 °C deutlich langsamer mit B_2O_3 zu LiB_6O_9F (Gl. 8.1). Der Umsatz mit $LiBF_4$ führt bereits bei 350 °C zum Fluorooxoborat (Gl. 8.2).



Hierbei könnte $Li_2(BF_4)F$ (Kap. 7.1 auf Seite 139) als Zwischenstufe eine entscheidende Rolle spielen.

$Li_2B_6O_9F_2$ lässt sich nicht aus LiF und B_2O_3 im Verhältnis 2 : 3 nach Gl. 8.3 darstellen, sondern nur aus $LiBF_4$ und B_2O_3 nach Gl. 8.4:



4) *Mit steigender Temperatur wächst einerseits die Reaktivität der Edukte sowie die Kristallinität der Zielverbindung, andererseits das Bestreben der Produkte unter BF_3 -Abspaltung zu zerfallen. Daher ist die Wahl der Synthesetemperatur häufig ein Kompromiss zwischen Ausbeute sowie Kristallinität der Produkte und der Anwesenheit von Edukten oder Zerfallsprodukten in der Probe.*

In diesem Sinne bilden sich $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ nur zwischen 280 und 330 °C bzw. 350 und 400 °C. Oberhalb und unterhalb der erwähnten Temperaturbereiche tritt entweder keine Reaktion oder Zersetzung ein. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ ließ sich durch Variation der Temperatur nicht reinphasig darstellen. Bevor es zum vollständigen Verbrauch der Edukte kommt beginnt die Zersetzung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ in NaBF_4 und weitere Borate. Besonders schwierig gestaltete sich die Synthese von kristallinem $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$. Produktbildung und Zersetzung laufen parallel. Hier ließen sich Ausbeute und Kristallinität nur über die Reaktionszeit optimieren (Optimum bei 150 h und 400 °C).

5) *Ein erhöhter BF_3 -Partialdruck fördert dessen Anlagerung an Oxoanionen.*

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ beispielsweise entsteht in geschlossener Ampulle bei 330 °C bei einem Überschuss an BF_3 , während es in einer Argonatmosphäre bereits bei 280 °C zerfällt (Prinzip des kleinsten Zwangs).

8.2 Strukturelle Beziehungen und das Paraelementkonzept.

Wie eingangs (s. Kap. 4.3) bereits erwähnt bezeichnete A. Haas das Paraelementkonzept [17] als “a valuable approach with predictive value, when attention is focussed solely on reactions bondings and structures situations common to both paraelements and reference elements”. Die Verbindungen $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ und $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ sind isovalenzelektronisch mit $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Das Natriumfluoroxoborat ist isostrukturell mit Tricyclosilicat SrSiO_3 . Die entsprechenden Anionen der genannten Verbindungen sind aus

sechsgliedrigen Ringen von drei zweifach eckenverknüpften $-(\text{O-BF}_2\text{-O})-$, $-(\text{O-PO}_2\text{-O})-$ sowie $-(\text{O-SiO}_2\text{-O})-$ Tetraedern aufgebaut. Sie sind somit als Parachalkogene einzuordnen (Tab. 8.1). $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ ist (bei Austausch von B/F gegen S/O) zwar isovalenzelektronisch aber aufgrund der Verteilung von Na^+ nicht isostrukturell zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (s. Tab. 8.2). Die endständige $(\text{F}_3\text{BO})-$ Gruppe von $[\text{F}_3\text{BOSO}_3]^{2-}$ stellt gleichermaßen wie $(\text{O}_3\text{SO})-$ von $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ ein Parahalogen da. (Tab. 8.1). Somit belegen die neuen Strukturen die Tragfähigkeit des Paraelementkonzeptes [16, 17]. Bisher sind Fluoroboratooxoanionen gegenüber den reinen Oxoanionen immer noch stark unterrepräsentiert. Da nach der optischen Basizität BF_3 ($\Lambda = 0,18$) acider ist als SO_3 ($\Lambda = 0,25$) bzw. P_2O_5 ($\Lambda = 0,33$) sollte es noch bereitwilliger als die genannten Oxide an Orthosulfate und -phosphate anlagern. Dies ist nach bisherigem Kenntnisstand nicht der Fall. Jedenfalls sind viele der isovalenzelektronischen Fluorooxoborate nicht realisiert. Während Fluoroboratooxoanionen bei ca. 450°C unter BF_3 -Abgabe zerfallen ist unter gleichen Bedingungen keine P_2O_5 oder SO_3 -Abgabe aus Cyclotriphosphaten und Disulfaten zu beobachten. Somit ist die geringe Anzahl isolierter Fluoroboratosulfate und -phosphate im Vergleich zu den isovalenzelektronischen Oxoanion nicht allein eine Frage der berechneten optischen Aciditäten der Lewis-Säuren sondern auch der höheren Flüchtigkeit von BF_3 im Vergleich zu SO_3 und P_2O_5 .

8 Zusammenfassende Diskussion

Tabelle 8.1: Fluorooxoborate sowie Fluoroboratooxoanionen und deren isovalenzelektronische Analoga unter den Oxoanionen.

E–O (E = S, Si, P, Cl)	E–O (E = S, Si, P, Cl)	B–F	Paraelement
	$M^+[O_{3/2}SiO_2^{term}]^-$ z.B. $K_2Si_2O_5$ [167], $\delta-Na_2Si_2O_5$ [168] ⁱ	$[O_{3/2}BF]^-$	←Para- stickstoff
$M^{2+}[O_{2/2}SiO_2^{term}O_{2/2}]^{2-}$ z.B. $SrSi_3O_9$ [169], $CaSi_3O_9$ [170], $CaMgSi_2O_6$ [171] ⁱⁱ	$M^+[O_{2/2}PO_2^{term}O_{2/2}]^-$ z.B. $Na_3P_3O_9$ [152], $K_3P_3O_9$ [154]	$[O_{2/2}BF_2O_{2/2}]^-$	←Para- sauerstoff
$M^{2+}[O_{2/2}PO_3^{term}]^{2-}$ z.B. $Ba_2P_2O_7$ [172], $Sr_2P_2O_7$ [173]	$M^+[O_{2/2}SO_3^{term}]^-$ z.B. $K_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ [145]	$[O_{2/2}BF_3]^-$	←Parafluor
$M^{2+}[SO_4^{term}]^{2-}$ z.B. $CaSO_4$ [174], $SrSO_4$ [175]	$M^+[ClO_4^{term}]^-$ z.B. $NaClO_4$ [176], $LiClO_4$ [177]	$[BF_4]^-$ z.B. $LiBF_4$ [91], KBF_4 [178]	
ii: Anion ist analog zu $C_2H_{10}N_2BPO_4F_2$ verknüpft [46]	i: Anion ist analog zu NH_4BAsO_4F verknüpft [50]	O_n^{term} : terminale Sauerstoff- atome	

Tabelle 8.2: Fluorooxoborate und isovalenzelektronische Oxoanionen.

Fluorooxoborat bzw. Fluoroboratooxoanion	Isoelektronisches Oxoanion
$Na_3B_3O_3F_6$	gleiche Kristallstruktur wie, und isovalenzelektronisch zu $SrSi_3O_9$ [169]
$Li_2B_6O_9F_2$ / $Li_2B_3O_4F_3$	kein Analogon unter den Phosphaten, Sulfaten (wegen BO_3 -Einheit)
$Na_2SO_4BF_3$	isovalenzelektronisch zu $Na_2S_2O_7$ [145], $Ba_2P_2O_7$ [172], $Sr_2P_2O_7$ [173]
$Na_3B_2PO_5F_4$	isovalenzelektronisch zu $M_3P_3O_9$ (M = Na, K [152][154]), $SrSi_3O_9$ [169], $CaSi_3O_9$ [170]

Die Hydroxogruppe ist nach dem Paraelementkonzept ein Parafluor. Zudem zeigen OH^- und F^- vergleichbare Größe und Basizität. Aufgrund der immensen Anzahl an isolierten Hydroxooxoboraten und der genannten Ähnlichkeit von F^- zu OH^- , ließ sich vor Beginn der Arbeit vermuten, dass eine Reihe von Fluorooxoboraten darstellbar sein sollten (s. Kap. 8.2). Aspekte, die sowohl für als auch gegen eine erhöhte Stabilität eines Fluorooxoborates im Vergleich zum Hydroxoborat sprechen, wurden bereits aufgeführt. Das Anion von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ zeigt die selbe Konstitution wie einige Borat-Hydrate ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ [179], $\text{ZnB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ [180], $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128, 129], $\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2$ [181], $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [130]). Allerdings stellen die neuen Lithiumfluorooxoborate keine strukturellen Analoga zu den bisher isolierten Lithiumhydroxooxoboraten (z.B. $\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$ [182], $\text{LiB}_5\text{O}_7(\text{OH})$ [183]) dar und umgekehrt. Die anionische Matrix von $\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2$ [181] zeigt nicht die gleiche Konstitution (Austausch von OH gegen F) wie $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Zu $\text{Na}_2\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ wurde bisher kein Hydroxoborato-phosphat gleicher Konstitution isoliert und strukturell nachgewiesen (vgl.: $\text{Na}_2\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})$ [184], $\text{Mg}_2(\text{BPO}_7(\text{OH})_3)$ [185], $\text{Pb}_2(\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH}))$ [186]). Gleiches gilt auch für $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$. Ein Grund könnten unterschiedlicher Synthesewege und Polaritäten von H_2O und BF_3 sein. Die bisher empirisch gefundenen Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen sind nur ein geringer Teil der in diesen Systemen thermodynamisch stabilen und metastabilen Verbindungen. Eine umfassende Untersuchung nach dem Energielandschafts-Konzept [187, 188] gäbe Aufschluss über alle Minima der freien Energie und der damit darstellbaren neuen Verbindungen.

8.3 Physikalische Eigenschaften

8.3.1 Leitfähigkeit

Es wurden zwei Wege getestet, um die ionischen Leitfähigkeiten von Fluorooxoboraten im Vergleich zum ersten Vertreter, dem $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$, zu verbessern. Zum einen sollte der Li^+ -Gehalt erhöht werden und zum anderen Li^+ mit Mg^{2+} (teilweise) substituiert werden. Ersteres gelang, letzteres nicht, da das dem Edukt-Gemenge zugesetzte MgF_2 zu reaktionsträge ist. Ob eine Dotierung durch Umsetzung mit Magnesiumboraten möglich ist, bleibt noch zu überprüfen. Die Leitfähigkeit konnte mit der Synthese von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ und $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ im Vergleich zum $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ um 3 – 4 Größenordnungen gesteigert werden. Ebenfalls beobachtet man einen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit mit dem Verhältnis $\text{Li} : \text{B}$ bei rein oxidischen Verbindungen, etwa bei LiBO_2 mit $9 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ ($E_a = 124 \text{ kJ/mol}$) und $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mit $1 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ ($E_a = 134 \text{ kJ/mol}$) bei jeweils $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [189].

Trotz der bisher noch nicht für die Anwendung (10^{-3} S/cm) ausreichend hohen ionischen Leitfähigkeiten ist die Stoffklasse der Fluorooxoborate wegen ihrer thermischen Stabilität, der geringen Dichten und preiswerten Edukte durchaus eine Alternative für Elektrolyten in Sekundärelementen. Durch Variation der bereits besprochenen Parameter Druck, Temperatur und Basizität sollten weitere Vertreter mit noch höherem $\text{Li} : \text{B}$ Verhältnis und somit erhöhter Leitfähigkeit darstellbar sein.

8.3.2 Nicht-lineare optische Eigenschaften

Alle Lithiumfluorooxoborate kristallisieren in azentrischen Raumgruppen. Die mit dem Programm ABINIT [43] berechneten Suszeptibilitätstensoren zweiter Ordnung sind in Tab. 8.3 aufgeführt. Alle Boroxinringe sind (im Gegensatz zu $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$) nicht planar, was durch die damit bedingte asymmetrische Elektronendichteverteilung die Frequenzverdopplung fördert.

Tabelle 8.3: Berechnete Suszeptibilitätstensoren zweiter Ordnung $\chi_{xyz}^{(2)}$ [190, 191, 15]. Elemente des Tensors mit dem höchsten Wert sind hervor gehoben.

$\chi^{(2)}$	LiB ₃ O ₅ (LBO)	KH ₂ PO ₄ (KDP)	LiB ₆ O ₉ F	Li ₂ B ₆ O ₉ F ₂	Li ₂ B ₃ O ₄ F ₃
$\chi_{111}^{(2)}$	-	-	-	0,36	-
$\chi_{113}^{(2)}$	-	-	-	-1,012	-
$\chi_{122}^{(2)}$	-	-	-	1,482	-
$\chi_{133}^{(2)}$	-1,63	-	0,058	-1,326	-
$\chi_{123}^{(2)}$	-	-	-	-	0,330
$\chi_{311}^{(2)}$	-1,63	-0,854	0,058	-	-
$\chi_{322}^{(2)}$	2,184	0,926	0,510	1,092	-
$\chi_{333}^{(2)}$	-0,186	0,044	-0,470	-0,15	-

Kapitel 9

Zusammenfassung

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ wurde erstmals durch Umsetzung verschiedener Borate (LiBO_2 , LiB_3O_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sowie B_2O_3 mit LiBF_4 bei 400 °C erhalten. Phasenreines Produkt gewinnt man aus den Gemengen von LiB_3O_5 mit LiBF_4 im Verhältnis 2 : 1 sowie LiBF_4 mit B_2O_3 im Verhältnis 2 : 3. Das Fluorooxoborat zersetzt sich bei 480 °C unter Abspaltung von BF_3 . $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit den Zellparametern $a = 4,821(1)$, $b = 16,149(4)$, $c = 10,057(3)$ Å, $\beta = 92,003(5)^\circ$. Die wiederholende Baueinheit ${}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ zeigt vier trigonal planar (jeweils BO_3) und zwei tetraedrisch (BO_2F_2 , BO_4) koordinierte Bor-Atome. Das dreidimensionale anionische Netzwerk leitet sich von den Pentaboraten $\gamma\text{-RbB}_5\text{O}_8$ sowie $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ [122] ab, durch Ersatz von zwei verbrückenden Sauerstoffatomen in ${}^3_\infty[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{4/2}]^-$ gegen eine verbrückende $[-\text{O} - \text{B}^\ominus\text{F}_2 - \text{O}-]$ -Einheit resultierend in ${}^3_\infty[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{2/2}(\text{BF}_2\text{O}_2)_{2/2}]^{2-} = {}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$. Die anionische Baueinheit ist einzigartig. Hydroxoborate mit analoger summarischer Zusammensetzung des Anions ${}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{OH}$) zeigen andere Konstitutionen. Die ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ liegt mit $1,3 \cdot 10^{-8}$ und $2,2 \cdot 10^{-10}$ S·cm⁻¹ bei 300 bzw. 200 °C zwischen der von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}$ und $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ ist potentiell NLO-Material ($\chi_{122}^{(2)} = 1,482$).

$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$

Neues $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ wurde durch Umsetzung von LiBO_2 mit LiBF_4 bei 280 °C und anschließende Entfernung des Nebenprodukts LiF durch Lösen in $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ reinphasig gewonnen. Während des Temperns bei 350 °C wandelt sich $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ um. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Zellparametern $a = 4,8915(9)$, $b = 8,734(2)$, $c = 12,301(2)$ Å. Das anionische Gerüst besteht aus einer BO_3 einer BO_2F_2 und einer BO_3F -Einheit pro Formeleinheit. Ketten aus fluorierten Boroxinringen ${}^1_\infty[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$ verlaufen parallel zur b -Achse und bilden untereinander eine hexagonale Stabpackung. Die Konstitution dieser Ketten entspricht denen von ${}^1_\infty[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ in den Mineralen Hydroboracit $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [130] und Colemanit $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128, 129]. Unter den bisher bekannten Lithiumfluorooxoboraten zeigt $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ den größten gravimetrischen Lithiumgehalt und somit die höchste ionische Leitfähigkeit, welche mit $1,6 \cdot 10^{-9}$ und $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 200 bzw. 250 °C jene von $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ um 3 – 4 Größenordnungen übersteigt. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ ist potentiell NLO-Material ($\chi_{123}^{(2)} = 0,33$).

 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$

Eine Pulverprobe von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ in ausreichender Kristallinität wurde durch Synthese aus den wasserfreien Edukten NaBO_2 und NaBF_4 bei 400 °C gewonnen. Das entsprechende Pulverdiffraktogramm bestätigt, im Gegensatz zu bisherigen Pulveraufnahmen die Einkristallstrukturlösung. Das Fluorooxoborat kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, ($a = 11,866(7)$, $b = 6,901(4)$, $c = 9,367(6)$ Å, $\beta = 113,724(9)^\circ$) und enthält das zyklische Anion $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$. Fünf Dekaden nach dem ersten Strukturvorschlag [45] ist die endgültige Identifizierung von $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ mit dem hiermit erhaltenen Pulverdiffraktogramm abschließend gelungen.

Na₂SO₄BF₃

Na₂SO₄BF₃ entsteht durch Lewis-Säure-Base-Reaktion von Na₂SO₄ mit BF₃ bei 330 °C in geschlossener Quarzglasampulle. Na₂SO₄BF₃ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 6,6033(2)$, $b = 6,6328(2)$, $c = 6,6349(1)$ Å, $\alpha = 84,542(2)$, $\beta = 84,458(1)$ und $\gamma = 65,762(1)^\circ$. Ein SO₄ und ein BF₃O-Tetraeder verknüpfen über ein gemeinsames Sauerstoffatom zum diskreten Anion [O₃SOBF₃]²⁻, welches das Lewis-Säure-Base-Addukt aus SO₄²⁻ und BF₃ darstellt. Sowohl Natrium-atome als auch Anionen bilden jeweils Schichten welche sich in alternierender Abfolge parallel zur Ebene (111) erstrecken. Die Anionen [O₃SOBF₃]²⁻ und S₂O₇²⁻ beider Natriumsalze sind isovalenzelektronisch bei nahezu identischen Bindungsabständen und Torosionswinkeln. Die Kristallstrukturen von Na₂SO₄BF₃ und Na₂S₂O₇ sind durch unterschiedliche Anordnungen der Na-Atome jedoch deutlich verschieden.

Na₃B₂PO₅F₄

Von vorher unbekanntem Na₃B₂PO₅F₄ wurden zwei Modifikationen erhalten. Sie kristallisieren in den Raumgruppen $P2_1/n$ (Na₃B₂PO₅F₄-I) und $Cmcm$ (Na₃B₂PO₅F₄-II). Aufgrund der Synthesebedingungen lässt sich darauf schließen, dass ersteres die Tieftemperaturmodifikation und letzteres die Hochtemperaturmodifikation ist. Na₃B₂PO₅F₄ bildet sich durch Festkörperreaktion von Na₃PO₄ mit NaBF₄ bei 350 bis 400 °C oder durch Begasung des Phosphates mit BF₃ bei 350 °C. Na₃B₂PO₅F₄-I in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert mit den Gitterparametern $a = 6,5230(6)$, $b = 12,174(1)$, $c = 8,8279(8)$ Å und $\beta = 102,322(5)^\circ$ (Pulverdaten). Das zyklische Anion besteht aus einem PO₄ und zwei BO₂F₂-Tetraedern welche über jeweils zwei gemeinsame O-Atome zu dem sechsgliedrigen Ring [(B₂PO₃)^{Ring}O₂F₄]³⁻ verknüpfen. Die Ringe bilden Schichten parallel zur Ebene (101), woraus eine hexagonal primitive Packung dieser untereinander resultiert. Na₃B₂PO₅F₄-II in der Raumgruppe $Cmcm$ kristallisiert mit den Zellkonstanten $a = 12,133(2)$, $b = 6,784(1)$, $c = 9,133(2)$ Å (Pulverdaten). Das

9. Zusammenfassung

zyklische Anion setzt sich aus durchschnittlich einem PO_4 und zwei BO_2F_2 -Tetraedern zusammen. Für zwei der drei Tetraeder innerhalb des sechsgliedrigen Ringes herrscht eine Fehlordnung vor. Die Besetzungen sind jeweils 50 % PO_4 und 50 % BO_2F_2 . Die Anionen bilden untereinander eine hexagonale primitive Packung, deren Schichten sich parallel zur ab -Ebene erstrecken. Beide Modifikationen stellen Zwischenglieder im Übergang von $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ zu $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dar. Das Zellvolumen von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I ist im Vergleich zu $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II um 10 % kleiner, da die Anionen aufgrund ihrer Anordnungen dichter gepackt sind. $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ ist das erste zyklische Fluoroboratophosphat welches kristallographisch und spektroskopisch nachgewiesen wurde.

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ entstand bei der thermischen Behandlung von LiBF_4 bei 300 °C in geschlossener Quarzglasampulle. Es ist ein Kokristall aus LiF und LiBF_4 und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141) mit den aus Pulverdaten ermittelten Zellparametern $a = 5,128(2)$ und $b = 13,266(4)$ Å. LiF_6 -Oktaeder sind miteinander über gemeinsame Flächen zu Oktaedersträngen verknüpft, welche parallel zur a bzw. b -Achse verlaufen. Jeder Oktaederstrang ist über gemeinsame Fluorid- und Tetrafluoroborat-Anionen mit dem darüber bzw. darunter senkrecht verlaufenden Oktaederstrang verbunden. Das isolierte Fluorid-Ion koordiniert an vier und das an Bor gebundene Fluoratom an zwei Lithiumionen.

Chapter 10

Summary

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$

$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ was for the first time synthesized by the reaction of several borates (LiBO_2 , LiB_3O_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) or B_2O_3 with LiBF_4 at 400 °C. Phase pure samples were obtained from LiB_3O_5 and LiBF_4 in a molar ratio of 2 : 1 as well as from LiBF_4 and B_2O_3 in a molar ratio of 2 : 3. The lithium fluorooxoborate decomposes at 480 °C evolving BF_3 . $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ crystallizes in the monoclinic space group Cc with the cell parameters $a = 4.821(1)$, $b = 16.149(4)$, $c = 10.057(3)$ Å, $\beta = 92.003(5)^\circ$. The fundamental building block ${}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ consists of four trigonal planar (BO_3) and two tetrahedrally (BO_2F_2 , BO_4) coordinated boron atoms. The three-dimensional anionic network is related to the anion of the pentaborates $\gamma\text{-RbB}_5\text{O}_8$ and $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ [122]; replacing one bridging oxygen atom per repetition unit of ${}^3_\infty[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{4/2}]^-$ by $[-\text{O} - \text{B}^\ominus\text{F}_2 - \text{O}-]$ results in ${}^3_\infty[(\text{B}_5\text{O}_6)\text{O}_{2/2}(\text{BF}_2\text{O}_2)_{2/2}]^{2-} = {}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$. This fundamental building block is unique. Hydroxooxoborates with analogous composition for the anion ${}^3_\infty[\text{B}_6\text{O}_9\text{X}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{OH}$) show different arrangements. The ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ yields $1.3 \cdot 10^{-8}$ and $2.2 \cdot 10^{-10}$ S·cm⁻¹ at 300 and 200 °C, respectively, which lies between the values of $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}$ and $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ is a potential NLO material ($\chi_{122}^{(2)} = 1.482$).

Li₂B₃O₄F₃

New Li₂B₃O₄F₃ was obtained by solid state reaction from LiBO₂ and LiBF₄ at 280 °C. Phase pure samples were gained by subsequent removal of the byproduct LiF using BF₃ · THF. Li₂B₃O₄F₃ converts into Li₂B₆O₉F₂ during annealing at 350 °C. Li₂B₃O₄F₃ crystallizes in the orthorhombic space group *P*2₁2₁2₁ with the cell parameters $a = 4.8915(9)$, $b = 8.734(2)$, $c = 12.301(2)$ Å. The anionic matrix consists of one BO₃, one BO₂F₂ and one BO₃F unit per formula unit. Chains of fluorinated boroxine rings according to the formula ${}^1_{\infty}[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$ run parallel to the *b* axis and are arranged as a hexagonal rod packing. The chain is also found in the minerals hydroboracite CaMg[B₃O₄(OH)₃]₂ · 3 H₂O [130] and colemanite CaB₃O₄(OH)₃ · H₂O [128, 129] with F replaced by OH. Li₂B₃O₄F₃ shows the highest gravimetric lithium content and the highest ionic conductivity among the lithium fluorooxoborates, with conductivities of $1.6 \cdot 10^{-9}$ and $1.8 \cdot 10^{-8}$ S · cm⁻¹ at 200 and 250 °C, respectively. The ionic conductivity exceeds those of LiB₆O₉F by 3 – 4 orders of magnitude. Li₂B₃O₄F₃ is a potential NLO material ($\chi_{123}^{(2)} = 0.33$).

Na₃B₃O₃F₆

A good crystalline sample of Na₃B₃O₃F₆ was obtained by the reaction of NaBO₂ with NaBF₄ at 400 °C. The powder pattern of these sample confirms, in contrast to earlier powder patterns, the structure solution from single crystal. The fluorooxoborate crystallizes in the space group *C*2/*c* ($a = 11.866(7)$, $b = 6.901(4)$, $c = 9.367(6)$ Å, $\beta = 113.724(9)^\circ$) and contains the cyclic anion [B₃O₃F₆]³⁻. Herewith the structure is finally confirmed five decades after the first suggestion of its possible structural formula [45].

Na₂SO₄BF₃

Na₂SO₄BF₃ was obtained by Lewis-acid-base-reaction from Na₂SO₄ and BF₃ at 330 °C in a sealed quartz ampoule. Na₂SO₄BF₃ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the cell parameters $a = 6.6033(2)$, $b = 6.6328(2)$, $c = 6.6349(1)$ Å, $\alpha = 84.542(2)$, $\beta = 84.458(1)$ and $\gamma = 65.762(1)^\circ$. The SO₄ and the BF₃O tetrahedra are interlinked via a common oxygen atom, building up the anion [O₃SOBF₃]²⁻ which is the Lewis adduct of SO₄²⁻ and BF₃. Sodium atoms and anions are arranged to layers, extended parallel to (111). [O₃SOBF₃]²⁻ and S₂O₇²⁻ are isovalence electronic and the distances as well as the angles of the appropriate sodium compounds are very similar. Nevertheless Na₂SO₄BF₃ and Na₂S₂O₇ show not the same crystal structure, because of the different arrangement of the sodium atoms.

Na₃B₂PO₅F₄

Two modifications of the hitherto unknown Na₃B₂PO₅F₄ were obtained. They crystallize in the space groups $P2_1/n$ (Na₃B₂PO₅F₄-I) and $Cmcm$ (Na₃B₂PO₅F₄-II). The former is the low-temperature modification and the latter the high-temperature modification. Na₃B₂PO₅F₄ was formed by solid state reaction from Na₃PO₄ and NaBF₄ between 350 and 400 °C or by reaction of the phosphate with BF₃ at 350 °C. Na₃B₂PO₅F₄-I in $P2_1/n$ crystallizes with the cell parameters $a = 6.5230(6)$, $b = 12.174(1)$, $c = 8.8279(8)$ Å and $\beta = 102.322(5)^\circ$ (powder data). The cyclic anion consists of one PO₄ and two BO₂F₂ tetrahedra which are interlinked by common oxygen atoms forming the six-membered ring [(B₂PO₃)^{Ring}O₂F₄]³⁻. These rings are arranged in primitive hexagonal manner, layers are extended parallel to (101). Na₃B₂PO₅F₄-II in $Cmcm$ shows the cell parameters $a = 12.133(2)$, $b = 6.784(1)$, $c = 9.133(2)$ Å (powder data). On average, the cyclic anion consists of one PO₄ and two BO₂F₂ tetrahedra, with a mixed occupation for two of the three tetrahedra. The occupancy is 50 % PO₄ and 50 % BO₂F₂. The anion is arranged in a hexagonal primitive manner, with layers, parallel to

the *ab*-plane. In both modifications the cyclic rings are structural intermediate stages between $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$. The cell volume of $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I is 10 % smaller than the one of $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II because the anions are arranged more densely in the former compared to the latter compound. $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ is the first crystallographically and spectroscopically confirmed cyclic fluoroborato-phosphate.

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$

$\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ was obtained by thermal treatment of LiBF_4 at 300 °C in a closed quartz ampoule. This co-crystal of LiF and LiBF_4 crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/amd$ (Nr. 141) with the cell parameters $a = 5.128(2)$ and $b = 13.266(4)$ Å (powder data). LiF_6 octahedra are interconnected by chains to face sharing, which run parallel to the *a* or *b* -axis. The chains of face-connected octahedra in perpendicular mutual orientation are interconnected by common fluoride and tetrafluoroborate ions. The isolated fluoride ion coordinates to four and the fluorine atom, covalently bonded to boron, to two lithium ions.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Fotos verschiedener Werkzeuge und Ampullen.	13
1.2	Schlenk-Apparatur zur Trocknung der Ausgangsstoffe (a, b) und Ampulle für Begasungsreaktionen (c). Während der Trocknung unter Vakuum befindet sich die (Quarzglas angreifende) Substanz in einem Tiegel am Boden der Schlenk-Apparatur (a). Der Quarzglasstab verhindert bei Befüllen von Kapillare und Ampulle das Wegrutschen des Tiegels (b). Zur Begasung eines Oxosalzes sind in der evakuierten Quarzglasampulle die BF_3 -Quelle LiBF_4 und das im Silbertiegel vorliegende Oxosalz voneinander durch einem Quarzglasstab getrennt (c).	14
3.1	Fundamentalschwingungen trigonal planar (D_{3h}) und tetraedrisch (T_d) koordinierter Boratome mit Kennzeichnung (*) der IR-aktiven Schwingungen [28, 27].	22
3.2	Querschnitt von STA 409C mit Skimmer-Kopplung [40].	24

- 3.3 Der Pulverpressling eines Ionenleiters liefert zur Impedanz (Scheinwiderstand) einen Volumenbeitrag (blau), einen Korngrenzenbeitrag (orange) und einen Beitrag der Grenzfläche Probe/Elektrode (grün). Jeder Beitrag wird durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und eines Kondensators wiedergegeben (c). Unterscheiden sich die Kapazitäten um 3 bis 4 Größenordnungen ergibt sich der dargestellte Nyquist-Plot (b). Mit steigender Frequenz sinkt $Z(real)$ während $-Z(imag)$ für jeden Beitrag ein Maximum (bei $R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C}$) durchläuft (b). Die Kapazitäten sind proportional zur reziproken Korngröße bzw. Schichtdicke l^{-1} (a). Wird die Messung bei 1 Hz bis 5 MHz durchgeführt und liegt R_b im $G\Omega$ und C_b im pF-Bereich so erhält man als Spektrum in etwa den grau unterlegten Ausschnitt (b). 27
- 3.4 Darstellung der frequenzabhängigen Impedanz (rot) einer verpressten Pulverprobe des Li-Ionenleiters $Li_2B_2O_9F_2$ (s. Abschnitt: 5.1.2.5) bei 350 °C. $Z(real)$ (Projektion in $Z(real) - f$ -Ebene, grün) sinkt mit steigender Frequenz während der Betrag von $Z(imag)$ (Projektion in $Z(imag) - f$ -Ebene, blau) ein Maximum durchläuft. Die Projektion in $Z(real) - Z(imag)$ -Ebene (schwarz) entspricht dem Nyquist-Plot. 28
- 3.5 Aufbau der Zelle zur Erfassung der ionischen Leitfähigkeit. Die Probe (blau) befindet sich zwischen 2 fein polierten Silberelektroden. Mit einem Thermoelement (violett) wird die Temperatur möglichst dicht an der Probe erfasst. Die Zelle ist während der Messung mit der Argon-Zufuhr verbunden. 29
- 3.6 Die optische Basizität wird durch die Verschiebung des UV-aktiven $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Überganges eines Indikator-kations definiert. In oktaedrischer Koordination (rechts) von basischen Anionen, tritt der Übergang bei geringeren Wellenzahlen auf als im Vakuum (links). Je basischer eine Verbindung ist, desto geringer ist die Wellenzahl. 31

4.1	Schema der möglichen Lewis-Säure-Base-Reaktionen: Durch Thermolyse von BF_4^- erhält man BF_3 sowie F^- (links). Basisches Fluorid addiert an das saure trigonal planar koordinierte Boratom eines Borates bzw. Boroxid (oben). Terminaler Sauerstoff (rot) eines Oxoanion addiert an saures Bortrifluorid (unten), welches durch weitere Substitution in eine verbrückende BO_2F_2 -Einheit übergeht. Man erhält Bor in gemischter tetraedrischer Umgebung von Fluor und Sauerstoff (rechts).	39
5.1	Repetitionseinheit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$, bestehend aus tetraedrisch und trigonal planar koordinierten Boratomen. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	49
5.2	Verknüpfung der Polyeder in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ durch vernetzende BO_4 -Tetraeder (blau), BO_3 -Dreiecke (magenta) und verbrückende BF_2O_2 -Tetraeder (grün).	49
5.3	Die anionische Matrix von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bestehend aus Ketten (fett gedruckt) welche über BO_4 -Tetraeder (grün) im Abstand $c/2$ senkrecht zueinander verlaufen. BO_2F_2 -Tetraeder (B blau hervorgehoben) sind Teil dieser Ketten. Im Abstand c (eine Translationsperiode) befinden sich diese Ketten in paralleler gegenseitiger Orientierung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Teil der Li-Atome (grau) dargestellt.	50
5.4	Koordination der Lithium-Kationen in $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Die starke Aufweitung des F2-Li2-O6 -Winkels kann durch die schwache Koordination von O4 und O8 (grau hinterlegt) verstanden werden. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	50
5.5	IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).	56

- 5.6 ^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz, MAS) von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ ohne (i) und mit (ii) ^{19}F -Spinentkopplung sowie Extraktion der einzelnen Beiträge (gestrichelte Linien) des entkoppelten Spektrums (iii) für B2, B5 (a), B3, B4 (b), B1 (c) und B6(d). 58
- 5.7 ^{11}B -3QMAS Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bei 12 kHz MAS (links) mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome B1 (c), B3, B4 (b), B2, B5 (a) und B6 (d). Zur Vermeidung von Nutationseffekten wurde ein kleiner Pulswinkel ($< \pi/12$) verwendet. Das ^{11}B -3QMAS Spektrum wurde über die Z-Filter-Methode [39] mit einem entsprechenden Phasenzyklus für die Kohärenzselektion erhalten und für die 2D-Spektren 2048 sowie 80 Punkte für F_2 sowie F_1 aufgenommen. 59
- 5.8 Thermogravimetrische Untersuchung mit simultaner massespektrometrischer Detektion der flüchtigen Zersetzungsprodukte von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Die Heizrate betrug 10 K/min von 25 bis 1000 °C. Onset der BF_3 -Abgabe ist 480 °C. 60
- 5.9 Ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ bei verschiedenen Temperaturen, repräsentiert als Nyquist (oben) und Arrhenius (unten) -Plot(s). Die Messung wurde an einer Tablette (Durchmesser = 6 mm, Dicke = 1,1 mm) mit 0,5 K/min zwischen 25 und 375 °C, bei einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz durchgeführt. 62
- 5.10 Repetitionseinheit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, bestehend aus den Einheiten BO_2F_2 , BO_3F und BO_3 welche zu einem sechsgliedrigen fluorierten, nicht planaren Boroxonring verknüpfen (links). Das Boratom B1 zeigt mit 0,172(3) Å den maximalen Abstand zur idealen Ebene des sechsgliedrigen B_3O_3 -Ringes (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 70

5.11	Das Anionengerüst von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ als Projektion der orthorhombischen Zelle in bc (links) und ac -Ebene (rechts). Die Anordnung der Ketten entspricht annähernd der einer hexagonalen Stabpackung.	70
5.12	Koordination der Lithium-Kationen in $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	73
5.13	Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ unter Aussparung der Li-Atome (links) lässt Kanäle in b -Richtung erkennen. Diese Kanäle sind mögliche Trajektorien für Lithiumionen, welche bei einem Radius von $0,7 \text{ \AA}$ das rechts abgebildete freie Transportvolumen aufweisen.	74
5.14	Polyedrische Darstellung von Strukturen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{B}_3\text{O}_4\text{X}_2^{2-}$. In der Konstitution sind die Ketten gleich, in der räumlichen Orientierung der Polyeder zueinander hingegen verschieden.	74
5.15	IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).	76
5.16	^{11}B -Kernresonanzspektrum (12 kHz, MAS) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_2$ ohne (i) und mit (ii) ^{19}F -Spinentkopplung sowie Extraktion der einzelnen Beiträge (gestrichelte Linien) des entkoppelten Spektrums (iii) für B1 (c), B2 (b) und B3 (a).	77
5.17	^{11}B -3QMAS-Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ bei 12 kHz MAS (links) mit experimentellen und simulierten F_2 -Spuren der Boratome B1 (c), B2 (b) und B3 (a) (rechts). Zur Vermeidung von Nutationseffekten wurde ein kleiner Pulswinkel ($< \pi/12$) verwendet. Das ^{11}B -3QMAS-Spektrum wurde über die Z-Filter-Methode [39] mit einem entsprechenden Phasenzyklus für die Kohärenzselektion erhalten und für die 2D-Spektren 2048 sowie 80 Punkte für F_2 sowie F_1 aufgenommen.	78

5.18 Nyquist-Plots für $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ bei 150, 200 und 250 °C. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit 0,5 K/min zwischen 25 und 275 °C an einer Tablette (Durchmesser = 6 mm, Dicke von 0,65 mm) durch Anlegen einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz durchgeführt.	80
5.19 Arrhenius-Plots für die Lithiumfluorooxoborate $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ [14, 62], $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ und $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Die Leitfähigkeiten steigen mit dem Verhältnis von Li : B. Zur Leitfähigkeitsbestimmung von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ diente eine Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 0,65 mm welche mit 0,5 K/min zwischen 25 und 250 °C bei einer Wechselspannung von 10 mV im Frequenzbereich von 1 Hz – 5 MHz vermessen wurde. Experimentelle Details zu $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ und $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ siehe [14] und Abbildung 5.9.	81
5.20 Das $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ -Anion von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ in $C2/c$. [62, 139].	84
5.21 XRPD von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$: Das Diffraktogramm der neu hergestellten Probe (rot) aus NaBO_2 und NaBF_4 bei 400 °C zeigt bessere Übereinstimmung mit dem berechneten (grün) als das der ursprünglichen Probe [62] (blau) (synthetisiert aus H_3BO_3 und NaBF_4 bei 350 °C).	86
5.22 XRPD von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$: Fortsetzung von Abb. 5.21.	87
5.23 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ (a) mit der Nebenphase NaF (b). Dargestellt sind das gemessene (punktiert) und berechnete (rot) Diffraktogramm sowie dessen Differenz (orange). Diffuse Reflexe bei 18 – 28° 2 θ sind auf amorphes Boroxid zurück zu führen. Die unvollständige Separation der Reflexe beispielsweise bei 14 – 17° 2 θ ist Folge von Stapelfehlern in $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$	88

-
- 6.1 Quantitative Rietveld Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ (89,3 w%) mit kleineren Mengen NaBF_4 (7,6 w%) und Na_2SO_4 (3,1 w%). Das Pulverdiffraktogramm wurde mit dem Diffraktometer Bruker D8 (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) aufgenommen. Dargestellt sind das gemessene (blau) und berechnete (rot) Diffraktogramm sowie dessen Differenz (grün). 92
- 6.2 Struktureller Aufbau von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$: Das Anion $[\text{F}_3\text{BO}\text{SO}_3]^{2-}$ besteht aus zwei miteinander eckenverknüpften Tetraedern F_3BO und SO_4 . Die Natriumatome sind von terminalen Fluor- und Sauerstoffatomen der Anionen koordiniert. Nur F2(i) und O4(i) stammen von dem selben Anion. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 98
- 6.3 Schichten aus Natriumatomen und Anionen erstrecken sich parallel zu (111) in alternierender Abfolge (oben). Die NaO_3F_3 und NaO_3F_2 - Polyeder bilden Schichten parallel zur Ebene (111) (unten). 99
- 6.4 Gegenüberstellung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$: Die Anionen (links) sind sich konformativ sehr ähnlich. Während in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ die Na-Atome (grau) beide SO_4 -Gruppen gleichmäßig stark koordinieren (unten rechts), kommt es in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ zu einer Umverteilung der Na-Atome von F_3BO - in Richtung $-\text{SO}_4$ (oben rechts). 102
- 6.5 IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ (ATR) im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (oben) und $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (unten). Banden des Nebenproduktes NaBF_4 sind mit schwarzen Pfeilen \downarrow gekennzeichnet. 105
- 6.6 ^{11}B -Kernresonanzspektren (oben: 8 kHz, unten: 12 kHz MAS, Standard $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ ohne (links) und mit (rechts) ^{19}F -Spinentkopplung. 106

6.7	Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Der Beginn der Masseabnahme liegt bei 246 °C.	107
6.8	Der sechsgliedrige $\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4^{3-}$ -Ring (oben links) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$ besitzt Sessel-Konformation (B_2PO_3 -Ring: oben rechts). Elementarzelle (unten) mit Anionen (rosa) und Kationen (gelbbraun). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	112
6.9	Darstellung des Anions $\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4^{3-}$ in verschiedenen Orientierungen: Senkrecht zur Papierebene erstrecken sich die Ebenen 1, 2 und 3 (rot), welche in Tabelle 6.13 aufgeführt sind. Ebene 1 stellt näherungsweise eine Spiegelebene dar. Die Atomverbindungslinien (grün) entsprechen $\text{A1} \cdots \text{A2}$ ($\text{A1}, \text{A2} = \text{B}, \text{O}, \text{F}, \text{P}$) in Tab. 6.13. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	113
6.10	Die Anionen von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$ bilden Schichten, welche sich entlang und parallel zu (101) erstrecken (oben rechts, unten). Jede zweite Schicht ist deckungsgleich (oben links). Die Anionen bilden zusammen eine annähernd hexagonal primitive Packung. Es sind jeweils verschiedene Projektionen senkrecht (oben) und parallel (unten) zu den Schichten dargestellt.	114
6.11	Koordination der Natriumatome in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$. Abstände $> 2,65 \text{ \AA}$ sind grau hinterlegt.	115
6.12	Anion von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$ (oben) und eine Elementarzelle (unten) bestehend aus sechsgliedrigen Ringen (rosa) und Natriumatomen (gelbbraun). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	124

- 6.13 Das Anion von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$ bestehend aus BO_2F_2 (grün) und $(\text{P/B})(\text{O/F})_4$ -Tetraedern (rot) bildet Schichten parallel zur ab -Ebene (links oben). Jedes Anion ist von acht weiteren umgeben, sechs innerhalb der Schicht und jeweils eins oberhalb sowie unterhalb der Schicht (rechts oben). Daraus ergibt sich eine annähernd hexagonal primitive Packung der Anionen. Entlang der c -Achse wechseln sich die Schichten der Anionen und die der Natriumatome (gelbbraun) gegenseitig ab (unten). Während die Natriumatome im Abstand von c deckungsgleich zueinander liegen, sind die Anionen im Abstand von $c/2$ jeweils um 180° gedreht (links oben). 129
- 6.14 Koordination der Natriumatome in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$: Die koordinierenden O und F -Atome stammen sowohl für Na1 als auch Na2 von vier verschiedenen Anionen. 130
- 6.15 $\text{NaO}_2\text{F}_2(\text{O,F})_4$ - und $\text{NaO}_2(\text{O,F})_4$ -Polyeder verknüpfen in $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II ($Cmcm$) zu Schichten parallel zur ab -Ebene. 131
- 6.16 IR-Spektrum von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ (ATR) im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (oben) und $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (unten). 136
- 7.1 Aufbau von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$: Das Lithiumatom (grau) wird von Fluor oktaedrisch (LiF_6 -Oktaeder gelb und grün dargestellt) und das Boratom (blau) tetraedrisch koordiniert (oben). Das isolierte Fluoridion (F1) ist von vier und das an Bor (blau) gebundene Fluoratom (F2) von zwei Lithiumatomen umgeben. LiF_6 -Oktaederstränge verlaufen parallel zu a bzw. b (unten). 145

- 7.2 Kristallstruktur (Projektion in ab -Ebene) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ bestehend aus zu a (grün) und b (gelb) parallel verlaufenden flächenverknüpften LiF_6 -Oktaedern und dazwischenliegenden BF_4 -Tetraedern (blau) (oben). Oktaederstränge übereinanderliegender Schichten ($d(\text{Schicht}\cdots\text{Schicht}) = c/4$) parallel zur ab -Ebene sind senkrecht zueinander (gelb \perp grün) ausgerichtet (unten). 146
- 7.3 Kristallstruktur (Projektion in ac und bc -Ebene) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ bestehend aus zu a (grün) und b (gelb) parallel verlaufenden flächenverknüpften LiF_6 -Oktaedern und BF_4 -Tetraedern (blau) (links). Der Abstand von zwei Li-Atomen innerhalb eines Oktaederstranges (Verbindungsline gelb bzw. grün eingezeichnet) beträgt $a/2$ bzw. $b/2$ und zwischen parallel verlaufenden Oktaederstängen einer Schicht (parallel zur ab -Ebene) a bzw. b (rechts). Oktaederstränge gleicher Orientierung bilden untereinander eine hexagonale Stabpackung (unten). 147
- 7.4 Thermische Zersetzung von LiBF_4 (STA 409C): Sowohl aus den Verläufen der Massenabnahme (oben) als auch aus dessen ersten Ableitungen (unten) ist selbst bei niedriger Heizrate von 0,2 K/min kein zweistufiger Prozess mit dem Zwischenprodukt $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$ erkennbar. 149

Tabellenverzeichnis

2.1	Liste der eingesetzten Ausgangsstoffe	18
3.1	Moderationsparameter γ [44] verschiedener Ionen / Atome und daraus folgende optische Basizitäten Λ	32
4.1	Verbindungen mit Bor in gemischter tetraedrischer Koordination von Sauerstoff und Fluor. Für die mit (*) gekennzeichneten Vertreter liegen Kristall-Strukturanalysen vor.	36
5.1	Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	51
5.2	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	52
5.3	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	53
5.4	Ausgewählte Bindungslängen / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ der anionischen Matrix im $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	54
5.5	Ausgewählte B–O–B -Bindungswinkel / $^\circ$ im $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.4.	55
5.6	Ausgewählte Bindungslängen / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ der Lithiumatome im $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.4.	55
5.7	FT-IR-Banden im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sowie dessen Zuordnung für $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ (Transmission, KBr-Pressling).	57

5.8	Ausgewählte Werte der ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ mit den dazugehörigen Parametern des CPE (Constant Phase Element).	61
5.9	Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	67
5.10	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	68
5.11	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	68
5.12	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / $^\circ$ der anionischen Matrix im $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$. Symmetriebeziehungen s.Tab. 5.13.	71
5.13	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / $^\circ$ der Lithiumatome im $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$	72
5.14	FT-IR-Banden im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sowie dessen Zuordnung für $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Transmission, KBr-Pressling).	75
5.15	Ausgewählte Werte der ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ mit den dazugehörigen Parametern des CPE (Constant Phase Element).	79
6.1	Kristallographische Daten von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	95
6.2	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	96
6.3	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	96
6.4	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / $^\circ$ des Anions im $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	97
6.5	Koordination der Natriumatome in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$	97
6.6	Vergleich von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln der Anionen von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [145].	101

6.7	Valenzbindungssummen [147] der terminalen O/F-Atome im $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [145]. Fluor liefert einen signifikant geringeren Beitrag als Sauerstoff. Na-Atome sind stärker an Sauerstoff als an Fluor koordiniert (s. Valenzbindungssumme Na zu (O,F)).	101
6.8	Beobachtete FT-IR-Banden für $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{BF}_3$ (ATR) sowie deren Zuordnung im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$	103
6.9	Kristallographische Daten von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$	116
6.10	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$	117
6.11	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$	118
6.12	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / $^\circ$ des Anions von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$. Würde Ebene 1 (Abb. 6.9 und Tab. 6.13) eine ideale Spiegelebene darstellen, so wären die mit gleichem Buchstaben markierten Abstände und Winkel ($a, b, c\dots k$) exakt gleich. Dieser Zusammenhang gilt im Realfall als Näherung.	119
6.13	Abstände von Atomen (links, rechts) zu den Ebenen 1, 2 und 3 (s. Abb. 6.9) des anionischen Ringes sowie die Winkel \angle zwischen den Flächennormalen $\overrightarrow{n_{ebene}}$ (Vektor senkrecht zur Ebene) und den Atomverbindungsli-nien $A1\dots A2$	120
6.14	Koordination der Natriumatome in (Abstände in Å) $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_5\text{F}_4$ -I in $P2_1/n$	121
6.15	Kristallographische Daten von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$	125
6.16	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$	126
6.17	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å^2) von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in $Cmcm$	126

6.18	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° des Anions im $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in <i>Cmcm</i>	127
6.19	Ausgewählte Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° der Natriumatome im $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ -II in <i>Cmcm</i> . Symmetriebeziehungen sind in Tab. 6.18 gegeben.	128
6.20	Valenzbindungssummen (VBS) [147] terminaler O- und F-Atome von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$. Sauerstoff ist terminal an Phosphor und Fluor an Bor gebunden (fett gedruckt).	133
6.21	Vergleich der Packungsdichte der Anionen von $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ in den Raumgruppen <i>Cmcm</i> und $P2_1/n$: Es sind die Abstände zu den jeweils deckungsgleichen übernächsten Anionen innerhalb (d_1 , d_2) und zwischen den Schichten (d_3) angegeben. Der Abstand zwischen den Schichten ist in <i>Cmcm</i> um 2,5 % geringer, der Flächenbedarf ($d_1 \cdot d_2$) der Anionen innerhalb der Schichten um 7,5 % größer als in $P2_1/n$	134
6.22	Beobachtete FT-IR-Banden für $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$ (ATR) sowie deren Zuordnung im Bereich von 4000 – 400 cm^{-1}	135
7.1	Kristallographische Daten von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	142
7.2	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	143
7.3	Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in Å ²) von $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	143
7.4	Bindungslängen / Å und Bindungswinkel / ° im $\text{Li}_2(\text{BF}_4)\text{F}$	144
8.1	Fluorooxoborate sowie Fluoroboratooxoanionen und deren isovalenzelektronische Analoga unter den Oxoanionen.	156
8.2	Fluorooxoborate und isovalenzelektronische Oxoanionen.	156
8.3	Berechnete Suszeptibilitätstensoren zweiter Ordnung $\chi_{xyz}^{(2)}$ [190, 191, 15]. Elemente des Tensors mit dem höchsten Wert sind hervor gehoben. . .	159

Literaturverzeichnis

- [1] Range, K. J.; Wildenauer, M.; Andratschke, M. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 815–815.
- [2] Koenig, H.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *434*, 225–232.
- [3] Stewner, F. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 904–910.
- [4] Effenberger, H.; Pertlik, F. *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 129–140.
- [5] König, H.; Hoppe, R.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *449*, 91–101.
- [6] Kirfel, A.; Will, G.; Stewart, R. F. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1983**, *39*, 175–185.
- [7] Will, G.; Kirfel, A.; Josten, B. *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 255–267.
- [8] Zachariasen, W. H. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 749–751.
- [9] Marezio, M.; Plettinger, H. A.; Zachariasen, W. H. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 594–595.
- [10] Schmid, S.; Schnick, W. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2004**, *60*, 69–70.
- [11] Schneider, W.; Carpenter, G. B. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26*, 1189–1191.

- [12] Christ, C. L.; Clark, J. R. *Phys. Chem. Miner.* **1977**, *2*, 59–87.
- [13] Heller, G. *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 39–98.
- [14] Cakmak, G.; Nuss, J.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 631–636.
- [15] Andriyevsky, B.; Doll, K.; Cakmak, G.; Jansen, M.; Niemer, A.; Betzler, K. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125112 1–8.
- [16] Haas, A. *Chem.-Ztg.* **1982**, *106*, 239–248.
- [17] Haas, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1577–1590.
- [18] Plakhotnik, V. N.; Tulchinskii, V. B. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 346–349.
- [19] König, H.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *439*, 71–79.
- [20] Lissel, E.; Jansen, M.; Jansen, E.; Will, G. *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 233–243.
- [21] Bail, A. L.; Duroy, H.; Fourquent, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [22] Coelho, A. A. *Graphics based profile and structure analysis software, Version 3.0*, Bruker AXS Inc., Madison, USA 2008.
- [23] Bruker-Suite, *Version 2008/3*, Bruker AXS Inc., Madison, USA 2008.
- [24] Sheldrick, G. M. *SADABS - Bruker AXS Inc., Madison, USA* 2008.
- [25] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [26] Brandenburg, K. “DIAMOND-Visual Crystal Structure Information Systems, Version 3.2c”, 2009.
- [27] Nyquist, R. A.; Putzig, C. A.; Leugers, M. A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 1, Academic Press: 1997, 6–8.

- [28] Nyquist, R. A.; Putzig, C. A.; Leugers, M. A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 1, Academic Press: 1997, 9–10.
- [29] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley and Sons, Ltd.: 3rd ed.; 2001, 247–252.
- [30] Jun, L.; Shuping, X.; Shiyang, G. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 519–532.
- [31] Nyquist, R. A.; Putzig, C. A.; Leugers, M. A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 1, Academic Press: 1997, 39.
- [32] Xiong, G.; Lan, G.; Wang, H.; Huang, C. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 785–789.
- [33] Bräuniger, T.; Pilz, T.; Chandran, V.; Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **2012**, *194*, 245–249.
- [34] Turner, G. L.; Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E. *J. Magn. Reson. (1969-1992)* **1986**, *67*, 544–550.
- [35] Müller, E.; Grimmer, A. R.; Timper, U.; Heller, G.; Shakibaie-Moghadam, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1262–1268.
- [36] Hansen, M. R.; Vosegaard, T.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 586–594.
- [37] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- [38] Bräuniger, T.; Chandran, V. *J. Magn. Reson.* **2009**, *200*, 226–232.
- [39] Amoureux, J.-P.; Pruski, M. *Encycl. Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *9*, 226–251.
- [40] NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-95100 Selb (2010).

- [41] Novocontrol-GmbH, *WinDeta, Version 4.5* 1995–2003.
- [42] Novocontrol-GmbH, *WinFit, Version 2.9* 1996.
- [43] Veithen, M.; Gonze, X.; Ghosez, P. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125107 1–14.
- [44] Duffy, J. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 3961–3970.
- [45] Ryss, I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1954**, *97*, 691–693.
- [46] Huang, Y. X.; Schäfer, G.; Borrmann, H.; Zhao, J. T.; Kniep, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 3–5.
- [47] Baumgarten, P.; Müller, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1936**, *69*, 2688–2690.
- [48] Baumgarten, P.; Henning, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72*, 1743–1753.
- [49] Li, L.; Li, G.; Wang, Y.; Liao, F.; Lin, J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4174–4180.
- [50] Lieb, A.; Weller, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1877–1881.
- [51] Li, M. R.; Liu, W.; Ge, M. H.; Chen, H. H.; Yang, X. X.; Zhao, J. T. *Chem. Commun.* **2004**, 1272–1273.
- [52] Allen, J. L.; Han, S.-D.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9737–9742.
- [53] Plakhotnik, V. N.; Parkhomenko, N. G.; Kharchenko, L. V.; Kopanov, V. D. *Koord. Khim.* **1986**, *12*, 1341–1344.
- [54] Diehl, P. *Helv. Phys. Acta* **1958**, *31*, 685–712.
- [55] Chernyshov, B. N.; Shchetinina, G. P.; Ippolitov, E. G. *Koord. Khim.* **1979**, *5*, 1788–1791.
- [56] Ryss, I. G. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. A* **1946**, *54*, 325–327.

- [57] Ryss, I. G.; Slutskaya, M. M. *Izvest. Sektora Platiny i Drug. Blagorod. Metal., Akad Nauk S.S.R., Inst. Obshchei i Neorg. Khim.* **1951**, 26, 216–234.
- [58] Ryss, I. G.; Bogdanova, L. P. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1959**, 4, 1839–1843.
- [59] Ryss, I. G.; Bogdanova, L. P. *Ukrainskii Khemichnii Zhurnal* **1960**, 26, 403–408.
- [60] Barner, J. H.; Anderson, K. B.; Berg, R. W. *J. Mol. Liquids* **1999**, 83, 141–151.
- [61] Maya, L. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2179–2184.
- [62] Cakmak, G. *Synthesis and Characterization of Ion Conducting Solid Polyelectrolytes and Alkali Fluorooxoborates*, Thesis, Max-Planck Institute for Solid-State Research, 2009.
- [63] Kolditz, L.; Lung, C.-S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 360, 25–30.
- [64] Gutmann, V.; Mayer, U.; Krist, R. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, 4, 523–533.
- [65] Wang, S.; Alekseev, E. V.; Diwu, J.; Miller, H. M.; Oliver, A. G.; Liu, G.; Depmeier, W.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2931–2939.
- [66] Chackraburttu, D. M. *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 199–200.
- [67] Clark, M. J.; Lynton, H. *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2943–2946.
- [68] Zhou, L.; Li, W.; Xu, M.; Luchta, B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, 14, A161–A164.
- [69] Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Winter, M.; Gores, H. J. *J. Chem. & Eng. Data* **2011**, 56, 4786–4789.
- [70] Meyer, R. J.; Pietsch, E. H.; Kotowski, A. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; volume 8, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York: 1976.

- [71] Feldmann, C.; Jansen, M. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2173–2176.
- [72] Kessler, U.; Jansen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *200*, 1767–1770.
- [73] Müller-Bunz, H.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2750–2756.
- [74] Alekel, T.; Keszler, D. A. *J. Solid State Chem.* **1993**, *106*, 310–316.
- [75] Lei, S.; Huang, Q.; Zheng, Y.; Jiang, A.; Chen, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 1861–1863.
- [76] Pitscheider, A.; Enders, M.; Huppertz, H. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, *65*, 1439–1444.
- [77] Zhao, W.; Pan, S.; Han, J.; Zhou, Z.; Tian, X.; Li, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 566–568.
- [78] Haberera, A.; Kaindlb, R.; Oecklerc, O.; Huppertz, H. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1970–1979.
- [79] Haberer, A.; Kaindl, R.; Konzett, J.; Glaum, R.; Huppertz, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1326–1332.
- [80] Levy, H. A.; Lisensky, G. C. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 3502–3510.
- [81] Gainsford, G. J.; Kemmitt, T.; Higham, C. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, 124–125.
- [82] Cooper, W.; Larsen, F.; Coppens, P.; Giese, R. *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 21–31.
- [83] Burns, P.; Hawthorne, F. *Can. Mineral.* **1994**, *32*, 895–902.
- [84] Menchetti, S.; Sabelli, C.; Trosti-Ferroni, R. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 3072–3075.

-
- [85] Elayaraja, K.; Rajesh, P.; Ahymah, J. M.; Sarath, C. V.; Suganthi, R.; Kennedy, J.; Kulriya, P.; Sulania, I.; Asokan, K.; Kanjilal, D.; Avasthi, D.; Varma, H.; Narayana, K. S. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 464–477.
- [86] Balan, E.; Delattre, S.; Roche, D.; Segalen, L.; Morin, G.; Guillaumet, M.; Blanchard, M.; Lazzeri, M.; Brouder, C.; Salje, E. *Phys. Chem. Miner.* **2011**, *38*, 111–122.
- [87] Richardson, S. M.; Richardson, J. W. *Am. Mineral.* **1982**, *67*, 69–75.
- [88] Gatta, G.; Nestola, F.; Bromiley, G.; Loose, A. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 1839–1846.
- [89] Zobetz, E.; Zemann, J.; Heger, G.; Voellenkle, H. *Anz. Oesterr. Akad. Wiss., Math.-Naturwiss. Kl.* **1979**, *116*, 145–147.
- [90] Fronczek, F. R.; Aubry, D. A.; Stanley, G. G. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, 162–163.
- [91] Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Mazej, Z.; Goreshnik, E.; Aemva, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2138–2141.
- [92] Lapshin, A.; Medvedev, E.; Polyakova, I.; Shepelev, Y. *Glass Phys. Chem.* **2009**, *35*, 308–312.
- [93] Rheingold, A. L. *Private Communication* **2008**, 1-1 FIZ Karlsruhe ICSD 161160.
- [94] Zeigan, D. *Z. Chem.* **1967**, *7*, 241–242.
- [95] Jordan, T. H.; Dickens, B.; Schroeder, L. W.; Brown, W. E. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 669–672.
- [96] Kravchenko, V. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1965**, *6*, 872–878.
- [97] Goreshnik, E.; Vakulka, A.; Zemva, B. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, *66*, 9–9.

- [98] Bunic, T.; Tavcar, G.; Goreshnik, E.; Zemva, B. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007**, *63*, 75–76.
- [99] Goodenough, J. B.; Kim, Y. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6688–6694.
- [100] Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [101] Knauth, P. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911–916.
- [102] Abrahams, I.; Bruce, P.; David, W.; West, A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1989**, *45*, 457–462.
- [103] Bohnke, O. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 9–15.
- [104] Jimenez, R.; Rivera, A.; Varez, A.; Sanz, J. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1362–1371.
- [105] Zhang, C.; Gamble, S.; Ainsworth, D.; Slawin, A. M. Z.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 580–584.
- [106] Becker, P. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1998**, *10*, 979–992.
- [107] Yang, L.; Tian Liao, L. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1246–1250.
- [108] Huang, Y. Z.; Wu, L. M.; Wu, X. T.; Li, L. H.; Chen, L.; Zhang, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12788–12789.
- [109] Chuangtian, C.; Yicheng, W.; Aidong, J.; Bochang, W.; Guming, Y. “LiB₃O₅: Crystal and its Non-linear Optical Devices”, 1989.
- [110] Suzuki, M. *JAEA-Conference* **2010**, *2010-002*, 124.
- [111] Duan, C.-G.; Li, J.; Gu, Z.-Q.; Wang, D.-S. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9435–9443.
- [112] Mary, S. S.; Kirupavathy, S. S.; Mythili, P.; Srinivasan, P.; Kanagasekaran, T.; Gopalakrishnan, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, *71*, 10–16.

- [113] Yamamotoa, Y.; Hashimotoa, T.; Nasua, H.; Hashimotoa, T.; ; Kamiyaa, K. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 3110–3116.
- [114] Wang, L.; Chen, S. *JETP Lett.* **2002**, *75*, 513–516.
- [115] Pilz, T.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2148–2152.
- [116] Jansen, M.; Brachtel, G. *Naturwissenschaften* **1980**, *67*, 606–606.
- [117] Schläger, M.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1867–1871.
- [118] Bubnova, R.; Krivovichev, S.; Shakhverdova, I.; Filatov, S.; Burns, P.; Krzhizhanovskaya, M.; Polyakova, I. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 985–992.
- [119] Bubnova, R.; Dinnebier, R. E.; Filatov, S.; Anderson, J. *Cryst. Res. Technol.* **2007**, *42*, 143–150.
- [120] Knyrim, J. S.; Römer, S. R.; Schnick, W.; Huppertz, H. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 336–342.
- [121] Mazej, Z.; Goreshnik, E.; Hironaka, K.; Katayama, Y.; Hagiwara, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2309–2315.
- [122] Penin, N.; Seguin, L.; Touboul, M.; Nowogrocki, G. *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 205–213.
- [123] Krogh-Moe, J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 168–172.
- [124] Li, H. J.; Liu, Z. H.; Sun, L. M. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1131–1134.
- [125] Karanovic, L.; Rosic, A.; Poleti, D. *Eur. J. Mineral.* **2004**, *16*, 825–833.
- [126] Nyquist, R. A.; Kagel, R. O. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 4, Academic Press, Inc.: 1971.
- [127] Pilz, T.; Nuss, H.; Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **2012**, *186*, 104–108.

- [128] Burns, P. C.; Hawthorne, F. C. *Can. Mineral.* **1993**, *31*, 297–304.
- [129] Christ, C. L.; Clark, J. R.; Evans, H. T. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 761–770.
- [130] Sabelli, C.; Stoppioni, A. *Can. Mineral.* **1978**, *16*, 75–80.
- [131] Akhmanova, M. V.; Kuril'chikova, G. E. *Optika i Spektroskopia* **1960**, *8*, 498–504.
- [132] Akhmanova, M. V.; Kuril'chikova, G. E. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1962**, *7*, 516–521.
- [133] Akhmanova, M. V.; Kuril'chikova, G. E. *Fiz. Probl. Spektroskopii, Akad. Nauk SSSR, Materialy 13-go [Trinadtsatogo] Soveshch., Leningrad* **1963**, *2*, 51–53.
- [134] Babich, N. N.; Dmitruk, B. F.; Novitskaya, G. N. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1992**, *37*, 1443–1446.
- [135] Chernyshov, B. N.; Brovkina, O. V. *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Kimijas Serija* **1988**, *4*, 422–428.
- [136] Kuril'chikova, G. E. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1961**, *6*, 2387–2389.
- [137] Ryss, I. G.; Bogdanova, L. P. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1956**, *1*, 2264–2271.
- [138] Ryss, I. G.; Bogdanova, L. P. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1958**, *3*, 1669–1674.
- [139] Cakmak, G.; Pilz, T.; Jansen, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1411–1415.
- [140] Pilz, T.; Jansen, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 733–736.
- [141] Hill, R. J. *Can. Mineral.* **1977**, *15*, 522–526.
- [142] Hawthorne, F. C.; Ferguson, R. B. *Can. Mineral.* **1975**, *13*, 181–187.

- [143] Morikawa, H.; Tomita, T.; Minato, I.; Iwai, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 2164–2165.
- [144] Nilsson, L.; Thomas, J. O.; Tofield, B. C. *J. Phys. B* **1980**, *13*, 6441–6451.
- [145] Stahl, K.; Balic-Zunic, T.; da Silva, F.; Eriksen, K. M.; Berg, R. W.; Fehrmann, R. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697–1704.
- [146] Hundt, R.; Schön, C.; Jansen, M. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 6–16.
- [147] Brown, I. D. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 359–376.
- [148] Nyquist, R. A.; Putzig, C. A.; Leugers, M. A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 1, Academic Press: 1997, 33.
- [149] Apella, M. C.; Baran, E. J. *Spectrosc. Lett.* **1979**, *12*, 1–6.
- [150] Pradeep, T.; Suresh, G.; Pillai, V. P. M.; Nayar, V. U. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 287–289.
- [151] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley and Sons, Ltd.: 3rd ed.; 2001, 210–227.
- [152] Ondik, H. M. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 226–232.
- [153] Voronin, V. I.; Ponosov, Y. S.; Berger, I. F.; Proskurnina, N. V.; Zubkov, V. G.; Tyutyunnik, A. P.; Bushmeleva, S. N.; Balagurov, A. M.; Sheptyakov, D. V.; Burmakin, E. I.; Shekhtman, G. S.; Vovkotrub, E. G. *Neorg. Mater.* **2006**, *42*, 1001–1006.
- [154] Bagieu-Beucher, M.; Tordjman, I.; Durif, A.; Guitel, J. C. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 1427–1430.
- [155] Immirzi, A.; Porzio, W. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 2788–2792.

- [156] Jost, K. H.; Schulze, H. J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 1345–1353.
- [157] Leung, K. Y.; Calvo, C. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2519–2526.
- [158] Nyquist, R. A.; Putzig, C. A.; Leugers, M. A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*; volume 1, Academic Press: 1997, 25–28.
- [159] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley and Sons, Ltd.: 3rd ed.; 2001, 229–240.
- [160] Zachara, J.; Wiajniewski, W. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1995**, *44*, 929–935.
- [161] Plakhotnik, V. N.; Tul'chinskii, V. B.; Steba, V. K. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1976**, *21*, 830–833.
- [162] Kana'an, A. S.; Kanamueller, J. M. *High Temp. Sci.* **1979**, *11*, 23–29.
- [163] Fitz, H.; Mueller, B.; Grandejus, O.; Bartlett, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 133–137.
- [164] Tyagi, A. K.; Köhler, J.; Balog, P.; Weber, J. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2620–2625.
- [165] Mazej, Z.; Goreshnik, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1795–1812.
- [166] Grzechnik, A.; Dmitriev, V.; Weber, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1769–1774.
- [167] de Jong, B.; Super, H.; Spek, A.; Veldman, N.; Nachtegaal, G.; Fischer, J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1998**, *54*, 568–577.
- [168] Rakic, S.; Kahlenberg, V.; Schmidt, B. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 473–480.

- [169] Machida, K. I.; Adachi, G. Y.; Shiokawa, J.; Shimada, M.; Koizumi, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 386–389.
- [170] Yamanaka, T.; Mori, H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *37*, 1010–1017.
- [171] Warren, B. E.; Bragg, W. L. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1928**, *69*, 168–193.
- [172] Zakaria, D.; Erragh, F.; Oudahmane, A.; El-Ghozzi, M.; Avignant, D. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, *66*, 76–77.
- [173] Barbier, J.; Echard, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 2–5.
- [174] Christensen, A.; Olesen, M.; Cerenius, Y.; Jensen, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2124–2132.
- [175] Burger, K.; Cox, D.; Papoular, R.; Prandl, W. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 789–797.
- [176] Zhang, G. L.; Li, Y. T.; Wu, Z. Y.; Song, Y. L. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, 150–151.
- [177] Henderson, W. A.; Brooks, N. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4522–4524.
- [178] Brunton, G. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 2161–2162.
- [179] Yamnova, N. A.; Egorov, Tismenko, Y. K.; Malinko, S. V.; Pushcharovskii, D. Y.; Dorokhova, G. I. *Kristallografiya* **1994**, *39*, 991–993.
- [180] Schubert, D. M.; Alam, F.; Visi, M. Z.; Knobler, C. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 866–871.
- [181] Limei, L. H.; Liu, Z. H. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1131–1134.

- [182] Cardenas, A.; Solans, J.; Byrappa, K.; Shekar, K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 645–647.
- [183] Hong, L. P.; Liu, Z. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2682–2686.
- [184] Kniep, R.; Engelhardt, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1291–1297.
- [185] Hauf, C.; Boy, I.; Kniep, R. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 3–4.
- [186] Belokoneva, E. L.; Ruchkina, E. A.; Dimitrova, O. V. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **2003**, *48*, 204–207.
- [187] Jansen, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746–3766.
- [188] Schön, C.; Jansen, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [189] Button, D.; Mason, L.; Tuller, H.; Uhlmann, D. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 585–592.
- [190] Andriyevsky, B.; Doll, K.; Pilz, T.; Jansen, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 624–629.
- [191] Andriyevsky, B.; Pilz, T.; Yeon, J.; Halasyamani, P. S.; Doll, K.; Jansen, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 616–623.

Liste der Publikationen

- 1) T. Pilz, M. Jansen: $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$, a New Acentric Fluorooxoborate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2148–2152.
- 2) T. Pilz, H. Nuss, M. Jansen, $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, a New Lithium-rich Fluorooxoborate, *J. Solid State Chem.* **2012**, *186*, 104–108.
- 3) T. Pilz, M. Jansen, Lewis Acid Base Reactions between Boron Trifluoride and Complex Oxoanions as a Versatile Access to Fluorooxoanions: Synthesis of Sodium (Trifluoroborato)sulfate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 733–736.
- 4) G. Cakmak, T. Pilz, M. Jansen, Martin, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$: Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1411–1415.
- 5) T. Bräuniger, T. Pilz, C. Vinod Chandran, M. Jansen, Full differentiation and assignment of boron species in the electrolytes $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ and $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ by solid-state ^{11}B -NMR spectroscopy, *J. Solid State Chem.* **2012**, *194*, 245–249.
- 6) T. Pilz, M. Jansen, Fluorooxoborate und Fluoroboratooxoanionen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1624–1624.

Liste der Publikationen

- 7) B. Andriyevsky, K. Doll, T. Pilz, M. Jansen, DFT-based ab initio study of electronic band structure and elastic properties of $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ and $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ crystals, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 624–629.
- 8) B. Andriyevsky, T. Pilz, J. Yeon, P. S. Halasyamani, K. Doll, M. Jansen, DFT-based ab initio study of dielectric and optical properties of bulk $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ and $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 616–623.
- 9) T. Pilz, M. Jansen, Novel Fluorooxo Anions via Lewis Acid Base Reactions - Synthesis and Crystal Structure Determination of $\text{Na}_3\text{B}_2\text{PO}_5\text{F}_4$, *Z. Krist.* **2013** (eingereicht).

Lebenslauf

Thomas Pilz

geb. 14.10.1981 in Räckelwitz

Schulische Ausbildung:

09/88 - 06/93

Grundschule in Burkau

09/93 - 06/98

Mittelschule in Burkau

08/98 - 06/01

Technisches Gymnasium, BSZ Kamenz

Akademische Ausbildung:

10/02 - 01/08

Studium der Chemie an der TU Bergakademie Freiberg

10/08 - 02/13

Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Dr. h.c.

Martin Jansen (MPI Stuttgart)

Sonstiges:

07/01 - 04/02

Wehrersatzdienst, Gemeindeverwaltung Panschwitz

Kukau

05/02 - 09/02

Ehrenamtlicher Dienst bei der Deutschen Zeltmission

(Siegen)

02/08 - 09/08

Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Pigmente und

Lacke e.V. (Stuttgart)

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen danke ich herzlich für die umfangreiche Unterstützung während der Zeit als Doktorand in seinem Arbeitskreis, insbesondere für die zahlreichen Anregungen und sehr bereichernden Gespräche zur anorganischen Festkörperchemie, von denen ich auch zukünftig sehr profitieren werde.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes und seine ausgesprochen gewinnbringenden Vorlesungen.

Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie seine anregenden und interessanten Vorlesungen.

Für die hilfreiche Mitbetreuung meiner Arbeit und die fachliche Durchsicht der Dissertation gilt mein Dank Herrn Dr. Dieter Fischer.

Ich bedanke mich bei Frau Dr. Hanne Nuss und Herrn Dr. Jürgen Nuss für die Aufzeichnung der Einkristallstrukturdaten und die freundliche Unterstützung bei kristallographischen Fragestellungen.

Herrn Dr. Thomas Bräuninger und Herrn Dr. Vinod Chandran danke ich für die Vermessung und Auswertung der Kernresonanzspektren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Bohdan Andriyevsky, Herrn Dr. Klaus Doll und Herrn Prof. Dr. Shiv Halasyamani für die Berechnung und experimentelle Bestimmung der nicht-linearen optischen Eigenschaften von Lithiumfluorooxoboraten.

Frau Oxana Magdysyuk möchte ich sowohl für die Unterstützung bei röntgenografi-

schen Problemen als auch für ihr hilfreiches Engagement um meine Arbeit danken.

Ich danke Herrn Dr. Dominik Samuelis für die hilfreichen Gespräche zur Impedanz-Messtechnik.

Herrn Ramu Pradip, Herrn Moritz Stahl, Herrn Markus König, Frau Sabine Prill-Diemer und den Praktikantinnen Frau Kisten Hessler sowie Frau Clarissa Pirocia danke ich für die Mithilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Synthesen.

Herrn Werner Giering sei für seine Hilfe bei der Suche nach Einkristallen gedankt.

Allen Kollegen im Labor 5D12 danke ich für das angenehme Arbeitsklima und für freundliche und kollegiale Unterstützung.

Ich danke herzlich Herrn Ingo Berchter für das Korrekturlesen der Dissertation.

Danken möchte insbesondere meiner Ehefrau Valeria Pilz für die Unterstützung während der Promotionszeit und meiner Großmutter Gertraut Pilz für ihre Förderung während meiner Schulzeit. Leider kann sie die Promotion, welche auch ihrem pädagogischen Geschick zu verdanken ist, nicht mehr selbst miterleben.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den 04. 12. 2012

Thomas Pilz