

**Reinigung und Charakterisierung der
Diethyltriaminpenta(methylenphosphonsäure) -
DTPMP**

Der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemikerin Andrea Winkler

geboren am 20.06.1986 in Freiberg

Freiberg, den 29. September 2016

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich keinerlei Unterstützung von außenstehenden Personen erhalten.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den

.....

Andrea Winkler

Danksagung

Ich bedanke mich im Besonderen bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolfgang Voigt für sein Vertrauen, mir dieses spannende Thema zu übergeben. Sein großes Interesse sowie viele konstruktive Diskussionen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Frau apl. Prof. Dr. Heike Lorenz danke ich für Ihre Tätigkeit als Zweitgutachterin.

Ein weiterer großer Dank gilt Herrn Dr. Carsten Rudolph sowie der gesamten Arbeitsgruppe Phosphonate der Firma Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG für die gute Zusammenarbeit in meiner Promotionszeit. Ich konnte nicht nur einen Einblick in die Abläufe in der chemischen Industrie gewinnen, sondern auch selbst im Labor zahlreiche Experimente durchführen und neue Analysemethoden kennenlernen. Weiterhin konnten durch den Austausch von Proben zahlreiche neue Erkenntnisse für diese Arbeit gewonnen werden.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Frau Dr. Daniela Freyer für ihre Bemühungen um ein Wiedereinstiegsstipendium nach meiner Elternzeit.

Frau Dr. Erica Brendler möchte ich für die Einweisung am NMR-Spektrometer sowie für Hilfestellungen bei der Auswertung der Spektren danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Iris Paschke und Frau Dipl.-Ing. Regina Moßig für zahlreiche XRD-Messungen und Ideen für probenspezifische Messstrategien.

Herrn Dr. Horst Schmidt gilt ein großer Dank für sein stetes Interesse an der Einkristallstrukturlösung der DTPMP. Zahlreiche Messungen wurden hierfür am Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

Frau Dipl.-Chem. Katharina Strecker vom Institut für Analytische Chemie danke ich für die ICP-Messungen und Frau Lange vom Institut für Physikalische Chemie danke ich für die gekoppelte TG-IR-Messung.

Bei Herrn Dr. Udo Schmidt von der Technischen Universität Ilmenau bedanke ich mich für die Durchführung der gekoppelten HPLC-MS und seine Hilfe bei der Auswertung der Spektren sowie die Möglichkeit selbst an den Messungen teilzunehmen.

Frau Dr. Susanne Fritz, die mich bereits während der Studien- und Diplomarbeit betreut hat, möchte ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Der gesamten Arbeitsgruppe Salzchemie danke ich für das gute Arbeitsklima und den stetigen Ideenaustausch. Ein besonderer Dank gilt M. Sc. Grit Losch, welche das Büro mit mir teilte und täglich Sonne in den Arbeitsalltag brachte.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, vor allem bei meinen Eltern, Großeltern, meiner Schwiegermama und natürlich meinem lieben Ehemann Mirko, von denen ich jederzeit vollste Unterstützung erhalten habe. Meiner Tochter Jasmin danke ich dafür, dass sie unser Leben bereichert hat.

Abkürzungsverzeichnis

α -HH	α -Halbhydrat (Autoklavenhalbhydrat)
ATMP	Aminotrismethylenphosphonsäure
c	Konzentration
CDCl ₃	deutertes Chloroform
D ₂ O	deutertes Wasser
δ	chemische Verschiebung
DETA	Diethyltriämin
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTPMP	Diethyltriäminpenta(methylenphosphonsäure)
EDTMP	Ethylendiämintetra(methylenphosphonsäure)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
HDTMP	Hexamethyldiämintetra(methylenphosphonsäure)
HEDP	1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)
HMP	Hydroxymethylphosphonsäure
ICP	Atomspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
LM	Lösungsmittel
M	Molare Masse
m	Masse
NMR	Kernspinresonanz
PDF	powder diffraction file
ppm	parts per million
P-XRD	Pulverröntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
S-XRD	Einkristalldiffraktometrie
T	Temperatur
t	Zeit
TG	Thermogravimetrie
V	Volumen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Struktur und Eigenschaften der DTPMP	3
2.2	Verfahren zur Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren	5
2.3	Reinigung von Aminoalkylenphosphonsäuren	9
2.4	Analytik der DTPMP	10
2.5	Kristallisation	11
3	Experimentelles	14
3.1	Chemikalien	14
3.2	Analysemethoden	15
4	Synthese der DTPMP	19
5	Löslichkeitsuntersuchungen	24
5.1	Löslichkeit der DTPMP	24
5.2	Löslichkeit der Erdalkali-DTPMP-Salze	26
6	Reinigung der DTPMP	29
6.1	Reinigung über Umkristallisation	29
6.2	Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung	32
7	Kristallzüchtungsexperimente	41
7.1	Kristallisation der DTPMP als Säure	41
7.2	Kristallisation der Alkali-DTPMP-Salze	50
7.3	Kristallisation der Erdalkali-DTPMP-Salze	51
7.3.1	Ca-DTPMP	53
7.3.2	Sr-DTPMP	57
7.3.3	Ba-DTPMP	59
8	Thermisches Verhalten der DTPMP	63
8.1	Untersuchung der DTPMP als Säure	63
8.2	Untersuchung der Erdalkali-DTPMP-Salze	68

9	Kristallstruktur der DTPMP	71
9.1	Cutterförmige DTPMP	71
9.2	Plättchenförmige DTPMP	71
9.3	Quaderförmige DTPMP	75
10	Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation	79
10.1	Einfluss auf die Geschwindigkeit der Abbindereaktion	79
10.2	Einfluss auf die Gipsmorphologie	85
10.2.1	Gipskristallisation in wässriger Lösung	85
10.2.2	Gipskristallisation im Gel.....	86
10.2.3	Gipskristallisation in der Paste	88
11	Zusammenfassung	91
12	Literaturverzeichnis	94

1 Einleitung

Phosphonsäuren und deren Salze waren bis in die 1960er Jahre relativ unbekannte Verbindungen. Aufgrund ihrer zahlreichen positiven Eigenschaften fanden sie seitdem immer mehr Interesse. Heute gibt es unzählige Veröffentlichungen, die sich mit Phosphonsäuren und Phosphonaten beschäftigen.

Das besondere Merkmal der Phosphonsäuren ist das Vorhandensein mindestens einer der funktionellen Gruppe $-PO_3H_2$, welche an ein C-Atom gebunden sind. Damit besitzen sie drei wichtige Eigenschaften: Phosphonate sind effektive Chelatbildner für zwei- und dreiwertige Ionen, sie verzögern Kristallwachstum und die Ablagerung schwerlöslicher Verbindungen und sie sind sehr stabil in wässrigen Systemen über den gesamten pH-Bereich, bei hohen Temperaturen und hohen Drücken (Nowack 2006). Aufgrund dieser Eigenschaften finden Phosphonate in der Gegenwart Anwendung in der Ölfeldchemie und in der Wasserbehandlung für Kühlwasserkreisläufe oder Meerwasserentsalzungsanlagen, um Ablagerungen zu verhindern. Von großem Vorteil sind hierbei die Threshold-Eigenschaften der Phosphonate. Das bedeutet, sie verhindern bzw. verzögern die Bildung schwerlöslicher Niederschläge in stark unterstöchiometrischen Verhältnissen. In der Zellstoff- und Papierherstellung sowie in der Textilindustrie werden Phosphonate zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid zugesetzt, um Metalle zu komplexieren, welche Peroxide zersetzen können. Da Phosphonate hervorragend auf Metalloberflächen adsorbieren, dienen sie auch als Korrosionsinhibitoren (Demadis et al. 2004; Demadis et al. 2005). Auch in der Baustoffindustrie werden Phosphonate eingesetzt. Hier fungieren sie als Abbindeverzögerer oder Verflüssiger.

In der Biochemie und Pharmazie sind Aminomethylenphosphonsäuren aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Aminosäuren von besonderem Interesse (Manabe et al. 2000; Chandrasekhar et al. 2001). Auch in bildgebenden Verfahren der medizinischen Diagnostik wie der Kernspintomographie spielen Aminomethylenphosphonsäuren eine wichtige Rolle (Labadi et al. 2009). Als Kontrastmittel werden bei dieser Methode Gadolinium(III)-Komplexe verwendet. Diese müssen eine sehr hohe Komplexstabilität aufweisen, um die Freisetzung toxischer Gd^{3+} -Ionen im Körper zu verhindern. Die Stabilität von Metallkomplexen nimmt mit steigender Anzahl an Phosphonsäuregruppen im Molekül zu (Nowack 2003).

Beschäftigt man sich mit den Eigenschaften und den möglichen Einsatzgebieten von verschiedenen Phosphonsäuren, so ist die DTPMP (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)) im Vergleich von besonderem Interesse. Aufgrund ihrer hohen Anzahl funktioneller Gruppen besitzt die DTPMP hervorragende Komplexierungseigenschaften für Metallionen mit hohen Komplexstabilitäten sowie sehr viele Möglichkeiten auf Oberflächen zu adsorbieren. Nach der Herstellung der DTPMP enthält diese jedoch typische synthesebedingte Verunreinigungen, welche sich aufgrund der Ähnlichkeit zum Hauptprodukt nur schwer abtrennen lassen.

Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es, eine hochreine DTPMP herzustellen, da wichtige Produkteigenschaften bei unreinen Substanzen nicht eindeutig der Zielverbindung zuordenbar sind und damit eine effiziente Produktformulierung und -kontrolle schwierig ist. Vor allem für spezielle Anwendungen im medizinischen und pharmazeutischen Bereich ist der Einsatz einer hochreinen Substanz notwendig.

Zur strukturellen Charakterisierung der DTPMP wurden in dieser Arbeit Kristallisationsexperimente zur Züchtung von Kristallen der DTPMP als Säure und deren Alkali- und Erdalkalisalzen durchgeführt. Diese sollten mittels Mikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Da bisher keine Veröffentlichungen zu Kristallstrukturen der DTPMP existieren, war die Lösung der Einkristallstruktur ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Weiterhin sollte das thermische Verhalten der DTPMP und deren Salzen untersucht werden. Unter den zahlreichen möglichen Anwendungen der DTPMP wurde beispielhaft die Wirksamkeit auf die Gipskristallisation untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften der DTPMP

Bei Phosphonaten handelt es sich ganz allgemein um Verbindungen mit direkter P-C-Bindung, die sehr stabil ist. Organische Phosphonsäuren besitzen die funktionelle Gruppe R-PO(OH)₂, wobei R ein Alkyl- oder Aryl-Rest sein kann. Die DTPMP gehört zu den Aminomethylenphosphonsäuren, wodurch diese nicht nur die Eigenschaften der Phosphonsäure- sondern auch die der Aminogruppe besitzt. Die Strukturformel der DTPMP ist in Abb. 2-1 dargestellt. In der neutralen Säure liegt DTPMP in der tautomeren Form mit protoniertem Aminostickstoff vor.

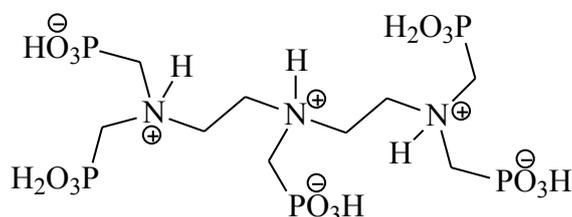


Abb. 2-1: DTPMP - Diethyentriaminpenta(methylenphosphonsäure)

Gillard et al. (1989) beobachteten in den Titrationskurven der DTPMP zwei Wendepunkte und schlussfolgerten daraus, dass die Dissoziation vom stark sauren bis stark basischen pH-Bereich in drei Stufen verläuft. Zwei Protonen an den endständigen Phosphonsäuregruppen werden vergleichsweise schnell abgegeben. Anschließend erfolgt die schrittweise Abgabe der fünf Protonen aller Phosphonsäuregruppen. Zuletzt werden die drei Protonen am Stickstoff abgegeben, wobei das Proton am mittleren Stickstoff zuerst abgegeben wird, weil dieses saurer ist als die Protonen an den endständigen Stickstoffen. Dieses Dissoziationsverhalten wurde auch von Tomson et al. (1994) und Hussein (2014) beobachtet. Beispielhaft für die schrittweise Deprotonierung der DTPMP bei Erhöhung des pH-Wertes ist in Gl. 2-1 die einfache und in Gl. 2-2 die vollständige Deprotonierung angegeben.



In Tab. 2-1 werden die in der Literatur gefundenen pK_S-Werte von Kabachnik et al. (1967), Tikhonova (1968), Tomson et al. (1994) und Hussein (2014) bei einer Temperatur von 25 °C verglichen. In den Arbeiten von Tomson und Hussein wurde mit NaCl eine Ionenstärke von 1 molal eingestellt und potentiometrische Titrations durchgeführt. Hussein ermittelte zusätzlich die pK_S-Werte einer technischen Na₇DTPMP-Lösung. Insgesamt befinden sich die einzelnen pK_S-Werte in einem ähnlichen Größenbereich. Da in den Titrationskurven nur zwei Wendepunkte beobachtet werden,

obwohl es zehn Dissoziationsstufen gibt, mussten die pK_s -Werte jeweils modelliert werden. Unterschiede zwischen den einzelnen Arbeiten könnten auch mit der Reinheit der jeweils verwendeten DTPMP zusammenhängen.

Tab. 2-1: Vergleich der in der Literatur gefundenen pK_s -Werte bei 25 °C (I = Ionenstärke)

pK_n	Kabachnik et al. (1967) I = 0,1	Tikhonova (1968) I = 0,1	Tomson et al. (1994) I = 1	Hussein (2014) I = 1	
	H_{10} DTPMP	H_{10} DTPMP	H_{10} DTPMP	H_{10} DTPMP	Na_7 DTPMP
pK_1	-	1,52	1,04	1,02	1,14
pK_2	-	2,64	2,08	1,95	2,11
pK_3	2,80	3,10	3,11	3,27	3,01
pK_4	4,45	3,82	4,15	4,35	4,31
pK_5	5,50	5,38	5,19	5,31	5,11
pK_6	6,38	6,28	6,23	6,62	5,83
pK_7	7,17	7,07	7,23	7,65	6,36
pK_8	8,15	7,74	8,30	8,47	7,31
pK_9	10,10	9,36	11,18	10,92	8,24
pK_{10}	12,04	11,12	12,58	12,40	12,50

Es gibt nur wenige Literaturstellen, welche sich mit der Komplexbildung der DTPMP mit Metallionen beschäftigt. Tab. 2-2 enthält die von Hussein (2014) bestimmten Komplexbildungskonstanten von verschiedenen Ca-DTPMP-Komplexen sowie die dazugehörigen Reaktionen der H_{10} DTPMP und einer technischen Na_7 DTPMP. Weitere Komplexbildungskonstanten von Ca-DTPMP-Komplexen wurden von Tomson et al. (1994) bestimmt. Eine Berechnung der Bruttokomplexbildungskonstanten zeigt, dass diese sich in einem ähnlichen Bereich befinden wie die von Hussein, obwohl Tomson die Komplexbildungskonstanten bei 70 °C angibt. Tomson weist darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit gering ist. Die Arbeiten von Hussein zeigen, dass sich die Ca-DTPMP-Komplexe bevorzugt bei höheren pH-Werten bilden. Es zeigen sich Unterschiede der Komplexstabilitätskonstanten bei Verwendung unterschiedlicher Reinheitsgrade.

Tab. 2-2: Typische Komplexbildungskonstanten von Ca-DTPMP-Komplexen der Literatur (I = 1, T = 25 °C)

$\lg_{10}K_{CaHL}$	Reaktion	Hussein (2014)	
		H ₁₀ DTPMP	Na ₇ DTPMP
$\lg_{10}K_{101}$	$L^{10-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaL^{8-}$	7,44	7,01
$\lg_{10}K_{111}$	$CaL^{8-} + H^+ \rightleftharpoons CaHL^{7-}$	10,32	7,63
$\lg_{10}K_{121}$	$CaHL^{7-} + H^+ \rightleftharpoons CaH_2L^{6-}$	9,24	6,98
$\lg_{10}K_{131}$	$CaH_2L^{6-} + H^+ \rightleftharpoons CaH_3L^{5-}$	8,46	6,79
$\lg_{10}K_{141}$	$CaH_3L^{5-} + H^+ \rightleftharpoons CaH_4L^{4-}$	7,06	5,86
$\lg_{10}K_{151}$	$CaH_4L^{4-} + H^+ \rightleftharpoons CaH_5L^{3-}$	5,68	5,03
$\lg_{10}K_{161}$	$CaH_5L^{3-} + H^+ \rightleftharpoons CaH_6L^{2-}$	3,41	3,18
$\lg_{10}K_{201}$	$CaL^{8-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca_2L^{6-}$	2,82	3,05

2.2 Verfahren zur Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren

Bereits 1948 beschäftigte sich Schmidt mit „einer neuen Gruppe organischer Phosphorverbindungen“. Er setzte Amine mit Aldehyden oder Ketonen und Phosphinsäure um, wobei α -Alkylaminoalkylphosphinige Säuren entstanden. Als Zwischenstufe vermutete er eine Schiff'sche Base (Imin). Die Umsetzung ist jedoch auf primäre Amine beschränkt.

Bersworth (1952) ließ ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenpolyaminmethylphosphonsäuren patentieren. Hierbei reagiert ein Methylphosphonsäurehalogenid mit einem Alkylenamin. Das Alkylenamin wird in verdünnter NaOH gelöst und auf Rückfluss erhitzt. Zu dieser Lösung wird langsam das Methylphosphonsäurehalogenid gegeben und die Reaktionsmischung einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung und pH-Wert-Erniedrigung mit HCl auf ca. 6 - 7 werden NaCl-Kristalle und andere unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die gewünschte Aminophosphonsäure erhält man nach Aufkonzentrierung der Lösung und Ausfällung mit Ethanol. Als Beispiel wird die Herstellung von EDTMP angegeben.

Im gleichen Jahr beschäftigten sich Kabachnik et al. (1952) und Fields (1952) unabhängig voneinander mit der Herstellung von Aminophosphonaten. Bei der nach ihnen benannten Kabachnik-Fields-Reaktion handelt es sich um eine Drei-Komponenten-Reaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Amin und Dialkylphosphit, wobei sowohl Säuren als auch Basen als Katalysator verwendet werden können.

Die Monsanto Company (1966) ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salzen patentieren. Es handelt sich hierbei ebenfalls um eine Drei-Komponenten-Reaktion. Ammoniak oder ein Amin werden mit einem Aldehyd oder Keton und Phosphoriger Säure oder einem Salz derer umgesetzt. Als typisches Beispiel für ein Amin wird das Diethylentriamin angegeben, welches das Grundgerüst für die DTPMP darstellt. Die Komponenten werden in bestimmten Verhältnissen in saurem Medium gemischt. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll für kurze Zeit erhöht werden, da die Reaktion bei Raumtemperatur zu langsam abläuft. Unter optimalen Reaktionsbedingungen werden relativ kurze Reaktionszeiten von 10 min bis 3 h angesetzt. Bei Verwendung von Formaldehyd wurde beobachtet, dass eine langsame Zugabe dessen bzw. die Zugabe von festem Formaldehyd die Ausbeute des gewünschten Produktes erhöht. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass eine Zugabe katalytischer Mengen Halogenid zum Reaktionsgemisch die Oxidation von Phosphonsäure zur Phosphorsäure hemmt, wodurch sich sonst die Ausbeute verringern würde.

Den gleichen Sachverhalt beschreibt eine Veröffentlichung von Moedritzer et al. (1966). Auch hier wird Ammoniak oder ein Amin mit Formaldehyd und Phosphoriger Säure umgesetzt. Bezeichnet wird dies als Mannich-Typ-Reaktion (die Mannich-Reaktion beschreibt die Amino-Methylierung von Aldehyden, Ketonen oder anderer C-acider Verbindungen). Bei der Verwendung von sekundären Aminen wurden sehr gute Ausbeuten erzielt. Die entstandenen Reaktionsmischungen werden als sirupartig beschrieben, ohne dass eine Kristallisation stattfindet. Auch Polyamine wurden erfolgreich eingesetzt. So konnte zum Beispiel EDTMP synthetisiert werden. Die Reaktionsprodukte wurden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom pH-Wert der Lösung beobachtet wurde.

Peck et al. (1969; 1971) ließen sich ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren patentieren. Sie verwendeten ein Phosphortrihalogenid PX_3 anstelle von Phosphoriger Säure.

Rieger et al. (1971) ließen sich schließlich ein Verfahren und eine Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren patentieren. Sie sehen bei der batch-Herstellung einen Nachteil bei der Verwendung von PCl_3 anstelle von Phosphoriger Säure. Bei Zugabe des PCl_3 tritt eine stark exotherme Reaktion ein, da PCl_3 jedoch einen niedrigen Siedepunkt besitzt, muss die Reaktionslösung von außen gekühlt werden, damit dieses nicht abdestilliert oder von Chlorwasserstoffgasen mitgerissen wird. Der Vorteil des kontinuierlichen Verfahrens liegt ihrer Meinung nach in der steten Zugabe kleiner Mengen Edukte bei Vorliegen großer Mengen fertiger Reaktionslösung, so dass sich die exotherme Reaktion nicht so stark auswirkt und die Komponenten schneller zusammengegeben werden können. Somit wird eine höhere Stundenleistung erreicht.

Häckert et al. (1973) beschäftigten sich speziell mit der Herstellung von Aminotrimethylenphosphonsäure. Da die bereits bekannten Verfahren den Nachteil besaßen, mit Halogenidionen verunreinigte Produkte zu liefern, welche nur schwierig aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden können, war das Ziel ein Verfahren zur Herstellung von ATMP in hoher Ausbeute und Reinheit, ohne Verwendung von Halogenidionen zu finden. Sie beobachteten, dass ATMP in sehr guter Ausbeute entsteht, wenn Säureamide, wie Formamid, Acetamid, Harnstoff oder Alkannitrile mit Formaldehyd und Phosphoriger Säure umgesetzt werden.

Einen möglichen Hinweis auf den Mechanismus der Synthese von Aminophosphonsäuren fanden Redmore et al. (1983). Sie setzten Diamine (zur Herstellung von Tetramethylenphosphonsäuren) mit zwei Äquivalenten Phosphoriger Säure und Formaldehyd in stark salzsaurem Medium um. Hierbei wurden zunächst zwei Protonen am gleichen Stickstoff durch die Methylphosphonsäuregruppe ersetzt und somit die unsymmetrische ω -Aminodimethylenphosphonsäure als Hauptprodukt und die Tetramethylenphosphonsäure als Nebenprodukt erhalten. Dieses Ergebnis war für die Autoren überraschend, da sie als Hauptprodukt die α,ω -Aminodimethylenphosphonsäure erwartet hätten.

Auch aktuellere Patente beschäftigen sich mit der Herstellung von Aminophosphonsäuren. Notte et al. (2006) untersuchten die Herstellung von Aminopolyalkylenphosphonsäuren unter Verwendung definierter Verhältnisse an Phosphoriger Säure, Amin und Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators mit einem pK_a gleich oder kleiner 3,1. Als Beispiel wird die Synthese der DTPMP mit Methansulfonsäure als Katalysator beschrieben, wobei unterschiedliche Konzentrationen verwendet wurden. Die Reinheit des Reaktionsproduktes wurde mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Im besten Ergebnis enthielt die Rohlösung 66,0 % DTPMP.

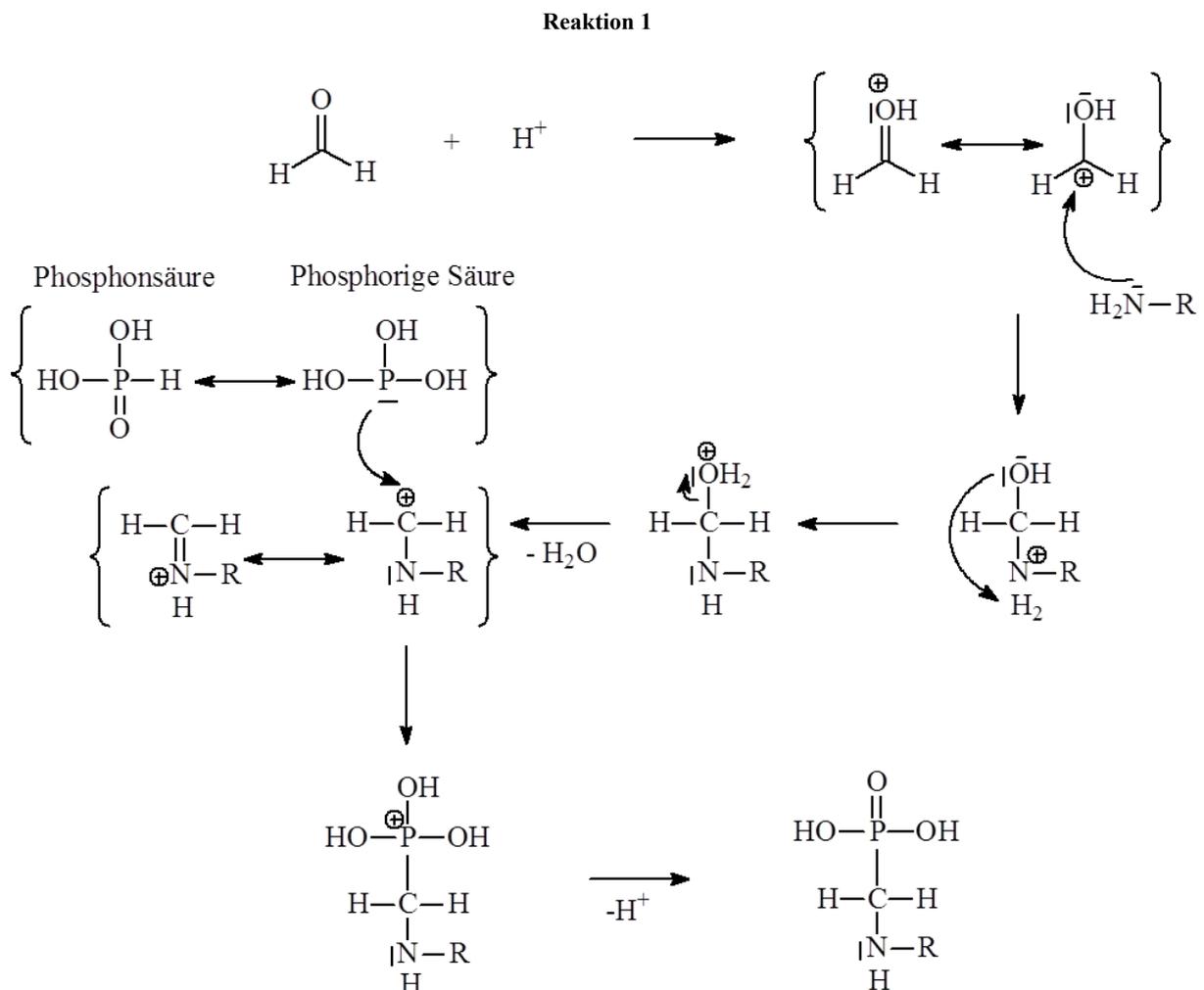
Rippel (2009) verwendet in einem neueren Patent P_4O_6 anstelle von Phosphoriger Säure. P_4O_6 hydrolysiert in Gegenwart einer Brønstedtsäure als Katalysator, im Anschluss wird erst das Amin und danach Formaldehyd zugegeben. Auch hier wird die Herstellung von DTPMP als Beispiel angegeben. Die ^{31}P -NMR-Analyse der rohen Reaktionslösung zeigte 66,6 % DTPMP. Außerdem wurden Tetra- und Trimethylenphosphonsäure, Phosphorsäure, Phosphorige Säure und HMP gefunden.

Weitere Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Herstellung von Aminophosphonaten (Aminophosphonsäureestern) unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren, wie z. B. Lanthanid-Triflate, $\text{TaCl}_5\text{-SiO}_2$, Montmorillonit, ZrCl_4 , $\text{LiClO}_4/\text{Ether}$, $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ (Qian et al. 1998; Chandrasekhar et al. 2001; Yadav et al. 2001a; Yadav et al. 2001b; Azizi et al. 2003; Rezaei et al. 2011). Hierbei handelt es sich jedoch um spezielle Aminophosphonate, welche meist Einsatz in der Pharmazie finden sollen.

Für die großtechnische Synthese der DTPMP ist der Einsatz von Katalysatoren nicht sinnvoll, weil dadurch die Herstellungskosten extrem erhöht werden, während die DTPMP aus relativ günstigen

Ausgangsstoffen auch ohne Katalysatorzusatz in guten Ausbeuten hergestellt werden kann. Jedoch kann durch keines der genannten Herstellungsverfahren eine reine DTPMP gewonnen werden.

Um mögliche Nebenprodukte leichter identifizieren zu können, wurden Überlegungen zu einem möglichen Reaktionsmechanismus angestellt (Reaktion 1). Zunächst wird Formaldehyd in Anwesenheit der starken Säure als Katalysator protoniert. Anschließend erfolgt ein nukleophiler Angriff des Diethylentriamin am positiven C-Atom des Formaldehyds. Nach Umlagerung und Wasserabspaltung wird ein Iminiumion gebildet. Hier kann nun die Phosphorige Säure angreifen, so dass nach Abspaltung des Protons die Aminomethylenphosphonsäure entsteht. Bei Verwendung von Diethylentriamin können insgesamt fünf Methylene phosphonsäuregruppen und damit die DTPMP entstehen. Läuft die Reaktion nicht vollständig ab, entstehen mindersubstituierte Aminomethylenphosphonsäuren.



Die Reaktion kann als Kabachnik-Fields-Reaktion bezeichnet werden. Häufig findet man auch die Bezeichnung Mannich-Typ-Reaktion (z.B. Moedritzer et al. 1966). Jedoch liegt bei der Mannich-Reaktion ein ganz anderes Nukleophil (Carbanion bzw. C=C-Bindung des Enols) vor. Analogie besteht nur im vorgelagerten Teilschritt der Bildung eines Imins bzw. Iminiumions.

2.3 Reinigung von Aminoalkylenphosphonsäuren

Nach der Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren befinden sich zahlreiche Verunreinigungen im Rohprodukt. Neben Salzsäure, welche meist als Katalysator zugesetzt wird, findet man über ^{31}P -NMR-Spektroskopie phosphorhaltige Verbindungen wie nicht umgesetzte Phosphorige Säure, Phosphorsäure und mindersubstituierte Aminoalkylenphosphonsäuren. Dadurch ist eine Reinigung schwierig und es gibt nur wenige Patente, welche sich mit der Reinigung von Aminomethylenphosphonsäuren beschäftigen.

Davies et al. (1989) untersuchten, wie man den Gehalt an Salzsäure und Phosphoriger Säure in roher Aminophosphonsäure, speziell DTPMP, reduzieren kann. Die Aminophosphonsäure wird mit einem Alkohol einige Zeit vermischt, danach können sich die wässrige und die organische Phase trennen. Die wässrige Phase enthält die Aminophosphonsäure mit einem geringeren Gehalt an Salzsäure und Phosphoriger Säure. Aus der organischen Phase werden diese extrahierten Substanzen mit Wasser zurückextrahiert, so dass der Alkohol erneut eingesetzt werden kann. Mindersubstituierte Aminophosphonsäuren, welche ebenfalls im Rohprodukt zu finden sind, können mit dieser Methode jedoch nicht entfernt werden.

Bei einem Verfahren von Garlich et al. (1990) wird die zu reinigende Aminomethylenphosphonsäure zunächst in einer wässrigen Base gelöst. Anschließend wird diese Lösung zu einer heißen sauren Lösung gegeben und die Reaktionsmischung auf Rückfluss erhitzt. Hierbei soll die Kristallisation der Aminomethylenphosphonsäure beginnen. Danach wird die Lösung bzw. Suspension etwas abgekühlt und bei dieser Temperatur stehen gelassen, um weitere Präzipitation zu ermöglichen. Die umkristallisierte Phosphonsäure wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise konnte für EDTMP eine höhere Reinheit erzielt werden.

DTPMP konnte mit dieser Methode nicht gereinigt werden. Die DTPMP wurde in ammoniakalischer Lösung gelöst und diese Lösung in unter Rückfluss kochende HCl gegossen. Eine Stunde wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss gekocht und die Lösung im Anschluss auf 43 °C abgekühlt und weitere 91 Stunden gerührt. Jedoch konnte auch nach dieser langen Rührzeit keine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Weitere acht Tage wurde die Lösung bei Raumtemperatur ohne Rühren stehen gelassen, ohne dass sich ein Niederschlag bildete (Garlich et al. 1990).

Belinka et al. (1996) ließen sich ein Verfahren zur nichtalkalischen Reinigung von Aminophosphonsäuren patentieren. Die zu reinigende Aminophosphonsäure wird hierbei in Wasser mit neutralem oder saurem pH-Wert aufgeschlämmt und die Aufschlammung auf Rückfluss erhitzt, welcher einige Stunden aufrecht erhalten wird. Anschließend wird die Aufschlammung bei oder unterhalb der

Rückflusstemperatur filtriert. Das Patent bezieht sich ausdrücklich auch auf DTPMP, jedoch ist kein experimentelles Beispiel zur Reinigung der DTPMP angegeben.

Popov et al. (2001) erklären in einem IUPAC Technical Report, dass die höchste bis zum damaligen Zeitpunkt gefundene Reinheit einer pulverförmigen DTPMP bei 93 % liegt. Diese Reinheit wurde bereits 1989 über NMR-Messungen von Gillard et al. ermittelt. Auch nach 2001 wurde keine höhere Reinheit für DTPMP erwähnt.

Handelsübliche DTPMP-Produkte werden als flüssige Formulierungen mit einem Aktivgehalt als Säure zwischen 25 % und 52 % verkauft.

2.4 Analytik der DTPMP

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist sehr gut geeignet, um die Reinheit von Phosphonsäuren zu untersuchen. Die DTPMP besitzt fünf Phosphoratome im Molekül, wobei die vier Phosphoratome der endständigen Phosphonatgruppen chemisch äquivalent sind und damit nur ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum liefern, welches die vierfache Intensität im Vergleich zum Peak der mittleren Phosphonatgruppe besitzt.

Phosphor gehört aufgrund seiner Bedeutung in der organischen, anorganischen und vor allem der Biochemie zu den am sorgfältigsten untersuchten Elementen in der NMR-Spektroskopie (Berger 1997). Zu den Vorteilen des ^{31}P -Isotopes gehören eine natürliche Häufigkeit von 100 %, eine Kernspinnquantenzahl von $I = 1/2$, wodurch der Kern kein elektrisches Quadrupolmoment besitzt, sowie ein großes gyromagnetisches Verhältnis.

Eine Besonderheit der ^{31}P -NMR-Spektren im Vergleich zu denen von ^1H oder ^{13}C stellt der große mögliche Verschiebungsbereich von ca. 4000 ppm dar. Weiterhin ist eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zu erwarten, welche je nach vorliegender Verbindung größer als 1 ppm pro Kelvin sein kann (Friebolin 2013).

Die Signale von protonierten Phosphonsäuren liegen in einem ähnlichen Verschiebungsbereich. Als Standard wird häufig 85 %ige Phosphorsäure H_3PO_4 verwendet, deren chemische Verschiebung bei $\delta = 0$ ppm liegt. Das Signal für Phosphorige Säure H_3PO_3 liegt bei 5 ppm. Beide Substanzen liegen vermutlich nach der DTPMP-Synthese in der Rohlösung vor. Je nach pH-Wert der Lösung kann es bei der Untersuchung von Aminophosphonsäure zu einer schrittweisen Deprotonierung kommen, welche eine Änderung der chemischen Verschiebung zur Folge hat.

Kopplungen des ^{31}P -Kerns konnten mit fast allen Kernen des Periodensystems gemessen werden (Berger 1997). Im Falle der DTPMP wird somit eine Kopplung zu ^1H sowie ^{13}C -Satelliten erwartet. Chemische Verschiebungen werden bei der ^{31}P -NMR-Spektroskopie üblich den entkoppelten Spektren entnommen.

^{31}P -NMR-Spektren lassen sich prinzipiell gut quantitativ auswerten. Liegen Signale jedoch sehr dicht beieinander ist eine quantitative Auswertung über Integrale schwierig. In diesem Fall kann eine Lorentz-Gauss-Dekonvolution der NMR-Spektren vorgenommen werden. Hierbei können die Signalintensitäten durch Aufsummierung der einzelnen Datenpunkte bestimmt werden. In der Lösungs-NMR-Spektroskopie haben die Signale für Kerne mit einem Kernspin von $I = 1/2$ die Form von Lorentz-Kurven. Für ein aufgenommenes NMR-Spektrum wird ein Modellspektrum berechnet, welches eine Summe von mehreren Lorentz- und Gausskurven darstellt und dem gemessenen Spektrum angepasst wird. Probleme gibt es jedoch auch mit dieser Methode, wenn sich Signale erheblich überlagern oder ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt.

Eine Reinheitsbestimmung über ICP-Messungen des Phosphors kann nicht vorgenommen werden, da im Syntheseprodukt weitere phosphorhaltige Verunreinigungen wie mindersubstituierte Phosphonsäuren vorliegen.

Bei der Untersuchung der DTPMP über Massenspektrometrie erhält man aufgrund der Größe des Moleküls sehr viele Fragmentierungspeaks, so dass sich eine Zuordnung von Peaks zu den Verunreinigungen schwierig gestaltet, vor allem da es sich bei den Verunreinigungen um strukturell ähnliche Substanzen handelt. Dadurch ist auch eine Auftrennung über HPLC nicht ohne großen Aufwand möglich, da im Vorfeld nach geeigneter stationärer Phase und geeignetem Elutionsmittel gesucht werden muss.

Zur Qualitätskontrolle wird im industriellen Prozess die Kupferbindekapazität bestimmt, um den Gehalt an DTPMP in einer wässrigen Lösung zu bestimmen. Teilweise können aber auch die Verunreinigungen der DTPMP Cu^{2+} -Ionen komplexieren und damit das Ergebnis der Analyse verfälschen. Somit ist diese Methode zur Reinheitsbestimmung nicht geeignet.

2.5 Kristallisation

Eine übersättigte Lösung oder Unterkühlung ist nicht allein ausreichend, um in einem System eine Kristallisation hervorzurufen. Bevor sich Kristalle entwickeln können, müssen in der Lösung Keime vorhanden sein. Die Kristallkeimbildung kann unterteilt werden in eine primäre und sekundäre Keimbildung, wobei der Ausdruck primär für Systeme verwendet wird, in denen kein kristallines Material vorhanden ist (Mullin 2001).

Bei der primären Keimbildung wird unterschieden zwischen homogen und heterogen. Die homogene Keimbildung erfolgt spontan aus der Lösung. Wird in einer Lösung das Löslichkeitsprodukt überschritten, befindet sich das System zunächst in einem metastabilen Zustand dem sogenannten Ostwald-Miers-Bereich. In diesem Bereich findet Kristallisation nur unter Zugabe von Impfkristallen

statt. Erst bei steigender Übersättigung kommt es zur spontanen Keimbildung. Für die DTPMP ist bereits bekannt, dass durch Temperaturerhöhung und anschließendes Abkühlen übersättigte Lösungen hergestellt werden können, wobei die Bildung einer festen Phase von DTPMP zeitlich stark verzögert stattfindet (Kreher et al. 2015).

Bei der spontanen Keimbildung lagern sich nach und nach die Moleküle in Lösung aneinander. Jedoch ist erst ein Keim, welcher den kritischen Keimbildungsradius R^* erreicht hat, stabil. Unterhalb des kritischen Radius kann der Keim weiter wachsen oder wieder zerfallen. Die Temperatur beeinflusst die freie Enthalpie und somit den kritischen Keimbildungsradius.

Die Keimbildungsrate, also die Geschwindigkeit der Keimbildung, steigt theoretisch mit der Übersättigung exponentiell an. Jedoch wird bei einigen meist organischen Substanzen ein Maximum der Keimbildungsrate bei einer bestimmten Übersättigung beobachtet, aufgrund der Zunahme der Viskosität der Lösung. Dadurch verringert sich die Beweglichkeit der Moleküle, so dass die Keimbildungsrate abnimmt. Dies muss auch für die Kristallisationsexperimente der DTPMP beachtet werden. Extreme Unterkühlung erzielt hierbei nicht unbedingt eine Keimbildung. Vielmehr gibt es eine optimale Temperatur für ein gegebenes System. Für Systeme, welche zu einem hochviskosen Zustand neigen, führt eine weitere Kühlung nicht zur Kristallisation (Glasbildung).

Heterogene Keimbildung wird durch Fremdteilchen induziert. Dies können zum Beispiel schon winzige Staubpartikel sein, so dass es sich auch bei einer scheinbar spontanen Keimbildung aus der Lösung um eine heterogene Keimbildung handeln kann. Die Größe der festen Fremdkörper spielt eine wichtige Rolle. Es gibt Hinweise, dass die wirksamsten Heterokeime im Bereich von 0,1 bis 1 μm liegen (Mullin 2001). Da sich die freie Enthalpie unter heterogenen Bedingungen ändert, ist der kritische Keimbildungsradius geringer als bei der homogenen Keimbildung. Auch die Wand des Kristallisationsgefäßes kann als heterogener Keim wirken, so dass hier häufig zuerst eine Kristallisation beobachtet wird.

Eine Keimbildung in übersättigter Lösung findet wesentlich leichter statt, zum Beispiel bei einer geringeren Übersättigung, wenn bereits Kristalle in der Lösung entstanden sind bzw. in geringen Mengen zugefügt wurden. Dieses Phänomen wird als sekundäre Keimbildung bezeichnet. Auch Bewegung wie Rühren spielt hierbei eine große Rolle. So können sich neue Keime bilden, wenn ein Kristall in einer übersättigten Lösung gerührt wird und dieser mit anderen Kristallen oder mit einem Teil des Kristallisationsgefäßes kollidiert.

Additive können ebenfalls (z. B. durch Komplexierung von Metallionen) Einfluss auf die Keimbildung als ersten Schritt der Kristallisation nehmen. Durch die Komplexierung oder Fällung von Metallionen durch Additive werden die Lösungskonzentrationen und damit auch die Übersättigung beeinflusst, wodurch es zur Verzögerung der Kristallisation kommt. Umgekehrt kann die Keimbildung auch durch gleichionige Zusätze oder direkte Keimbildner beschleunigt werden. DTPMP wird

industriell als Additiv eingesetzt, um die Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen zu verhindern bzw. zu verzögern.

Sobald sich Keime mit der kritischen Größe gebildet haben und sich in einer übersättigten Lösung befinden, beginnen diese zu sichtbarer Größe zu wachsen. Zum Kristallwachstum gibt es verschiedene Theorien. Wilke et al. (1988) unterscheiden das Wachstum bei atomar rauher bzw. glatter Phasengrenze, welche durch den Faktor der Rauigkeit α gekennzeichnet ist. An einer atomar rauhen Phasengrenze gibt es in statistischer Verteilung eine große Zahl von Anlagerungsplätzen, weshalb es zu einer gleichmäßigen, kontinuierlichen Anlagerung von Bausteinen kommt. Das Wachstum erfolgt isotrop. Dagegen gibt es bei atomar glatten Phasengrenzen nur wenige Plätze, welche für eine Anlagerung energetisch günstig sind. Das Wachstum ist ausgeprägt anisotrop und die Wachstumsgeschwindigkeit ist kleiner als beim kontinuierlichen Wachstum. Die Anlagerung von Kristallbausteinen erfolgt an Stufen. Eine neue Stufe wird durch Oberflächenkeimbildung (birth & spread - Mechanismus) gebildet, was in der Regel an den Kristallkanten stattfindet. Das Modell von Kossel (1934), welcher F-, S- und K-Positionen auf der Kristalloberfläche unterscheidet, zeigt, dass die Wachstumseinheiten am einfachsten an K-Positionen einer Kristallfläche eingebaut werden können. Diese Ecke einer Wachstumsstufe wandert, bis die Fläche vollständig ist. Wird die Oberfläche eines Kristalls von einer Schraubenversetzung durchsetzt, dann enthält die ansonsten glatte Oberfläche eine Stufe. Werden an diese Stufe Bausteine angelagert, wandert diese nicht einfach zum Kristallrand, sondern windet sich zu einer Spirale (Spiralwachstum, Wilke et al. 1988).

Das Kristallwachstum kann durch Verunreinigungen oder den Zusatz von Additiven beeinflusst werden. Fremdstoffe können dabei an den Oberflächen des Kristalls adsorbieren und dadurch deren Wachstum verlangsamen. Verunreinigungen in einer DTPMP-Lösung könnten somit dazu führen, dass das Wachstum von DTPMP-Kristallen behindert wird. Erfolgt die Adsorption dabei an Wachstumsstufen, so sind sehr geringe Additivkonzentrationen für eine effektive Hemmung des Kristallwachstums ausreichend (Threshold-Effekt). Werden durch die Additive bestimmte Flächen bevorzugt belegt, wird das Kristallwachstum selektiv beeinflusst, was zur Änderung der Kristallmorphologie führen kann. Unreinheiten können ebenfalls in den Kristall eingebaut werden, vor allem wenn es sich um ähnliche Strukturen handelt, wie zum Beispiel mindersubstituierte Reaktionsprodukte der DTPMP.

3 Experimentelles

3.1 Chemikalien

In Tab. 3-1 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Herkunft und Reinheit enthalten.

Tab. 3-1: Liste aller verwendeten Chemikalien

Substanz	Firma Reinheit	Bemerkungen (M in g/mol)
<i>DTPMP-Synthese</i>		
Phosphorige Säure H_3PO_3	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf > 98 %	M = 81,995 kristallin
Diethylentriamin 	Acros + 98 %	M = 103,169
Formaldehyd HCOH	Acros 37 %ig	M = 30,026
Salzsäure HCl	VWR 37 %, rauchend	M = 36,461
<i>Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung</i>		
Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Grüssing GmbH 99,5 %	M = 147,016
Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	VEB Laborchemie Apolda reinst	M = 266,616
Bariumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	isocommerz VE Außen- und Binnenhandelsbetrieb p.a.	M = 244,266
Schwefelsäure H_2SO_4	Merck 95 - 97 %	M = 98,04
<i>Kristallzüchtung</i>		
Natriumcarbonat Na_2CO_3	Fluka > 99,0 %	M = 105,988
Kaliumcarbonat K_2CO_3	Riedel de Haen p.a.	M = 138,204
Kaliumchlorid KCl	POCH p.a.	M = 74,551
Cäsiumcarbonat Cs_2CO_3	Merck > 99,5 %	M = 325,818
Kupferchlorid $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck mind. 99,0 %	M = 170,486
Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Merck > 99,0 %	M = 74,094

Experimentelles

<i>Löslichkeit</i>		
Methanol CH ₃ OH	VWR	M = 32,042
Ameisensäure HCOOH	Carl Roth 98 %	M = 46,025
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	Brenntag 96 %	M = 46,069
<i>NMR-Messungen</i>		
Wasser (deutert) D ₂ O	Armar Chemicals 99,8 %	M = 20,028
Chloroform (deutert) CDCl ₃	Merck 99,8 %	M = 120,38
<i>Wirkung auf Gipskristallisation</i>		
α-Halbhydrat CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O	Knauf, ProMineral- Verfahren	M = 145,147; gesiebt, d ≤ 45 μm
Natriumsulfat Na ₂ SO ₄	Fluka > 99 %	M = 142,04

3.2 Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Für die Messung der NMR-Spektren wurde das Gerät AVANCE 500 von BRUKER verwendet. Die Resonanzfrequenzen der untersuchten Kerne betragen für ¹H 500,13 MHz, für ¹³C 125,758 MHz und für ³¹P 202,46 MHz. Es wurden jeweils ca. 10 %ige DTPMP-Lösungen hergestellt, wobei D₂O als Lösungsmittel verwendet wurde. Der pH-Wert der Lösungen wurde auf 6,5 eingestellt, um vergleichbare Verschiebungen zu erhalten. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software Topspin der Firma BRUKER. Weiterhin wurde mit diesem Programm für die meisten ³¹P-NMR-Spektren eine Lorentz-Gauss-Dekonvolution zur quantitativen Auswertung durchgeführt, da einige Peaks sehr dicht nebeneinander liegen und daher nicht über Integrale ausgewertet werden können (Abb. 3-1). Über die Lorentz-Gauss-Dekonvolution erhält man die Flächen der einzelnen Peaks und kann so den prozentualen Gehalt des Phosphors, welcher zur DTPMP gehört, berechnen. Wichtig ist hierbei, die ¹³C-Satelliten zu berücksichtigen, welche durch die Kopplung von ³¹P und ¹³C im DTPMP-Molekül auftreten. Das blaue Spektrum in Abb. 3-1 zeigt einen Ausschnitt des gemessenen ³¹P-Spektrums. Das über Lorentz-Gauss-Dekonvolution berechnete Spektrum ist in rot dargestellt. Beide Spektren stimmen gut überein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die berechneten Werte für die Flächen der einzelnen Peaks verlässlich sind.

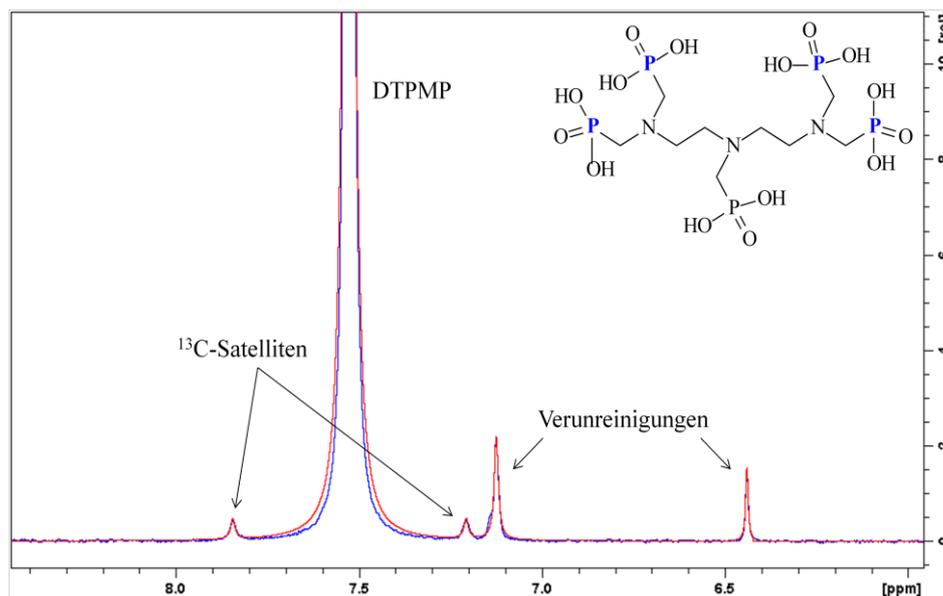


Abb. 3-1: Ausschnitt des ^{31}P -Spektrums der DTPMP mit zwei Verunreinigungen

Pulverröntgendiffraktometrie - P-XRD

Die Pulverröntgendiffraktometrie wurde zur Identifikation des Phasenbestandes kristalliner Proben eingesetzt. Dafür wurde das Diffraktometer D8 DISCOVER von BRUKER verwendet. Das Gerät besitzt eine Cu-K_α -Röntgenröhre (Wellenlänge 1,5406 Å). Für alle Messungen wurde der Lineardetektor VANTEC-1 verwendet. Die Zählzeit und Schrittweite wurden dem jeweiligen Messproblem angepasst. Die Auswertung erfolgte mit der Software Diffrac.EVA der Firma BRUKER.

Einkristalldiffraktometrie - S-XRD

Für die Untersuchung von DTPMP-Einkristallen wurde das Diffraktometer IPDS 2T der Firma STOE verwendet. Das Gerät arbeitet mit einer Mo-K_α -Röntgenröhre mit einer Wellenlänge von 0,7173 Å und einem Image-Plate-Detektor. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von 150 K statt. Für die Strukturaufklärung wurde das Programm XSELL 6.3.1 verwendet. Die ausführlichen Daten zur Einkristallröntgendiffraktometrie und Strukturverfeinerung sind im V. Anhang zu finden. Um aus den ermittelten Einkristalldaten die Pulverdiffraktogramme berechnen zu können, wurde das Programm PowderCell verwendet.

Mikroskopie und energiedispersive Röntgendiffraktometrie - REM, EDX

Lichtmikroskopische Untersuchungen der hergestellten Kristalle wurden mit dem Mikroskop JENAPOL der Firma CARL ZEISS JENA durchgeführt. Es wurden sowohl polarisationsoptische Untersuchungen durchgeführt als auch fotografische Aufnahmen mit Fotoaufsatz angefertigt. Es waren dabei bis zu 160fache Vergrößerungen möglich.

Experimentelles

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Proben zunächst mit dem Sputter CRESSINGTON 108auto für 30 bzw. 60 s mit Gold bedampft. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der Firma TESCAN wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV angefertigt.

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung verschiedener Erdalkali-DTPMP-Proben wurden EDX-Messungen mit dem Gerät INCAX-sight von OXFORD INSTRUMENTS durchgeführt, welches mit dem Rasterelektronenmikroskop verbunden ist. Hierfür wurden unbedampfte Proben untersucht. Als Referenzsubstanzen mit bekanntem Erdalkali-Phosphor-Verhältnis wurden $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaSrPO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaBaPO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gewählt. Die Ergebnisse in Atom-% dieser Messungen stimmten sehr gut mit den theoretischen Verhältnissen überein.

Thermoanalyse - TG/DTA

TG/DTA-Kurven wurden mit dem Gerät TG/DTA 220 der Firma SEIKO INSTRUMENTS aufgenommen. Als inertes Spülgas wurde Argon oder Stickstoff mit einem konstanten Volumenstrom von 300 mL/min verwendet. Die Proben wurden in einem Platintiegel aufgeheizt, als Referenzsubstanz diente jeweils Al_2O_3 . Die Heizraten wurden je nach Substanz und Problemstellung zwischen 1 und 5 K/min variiert.

Zur Analyse der beim Aufheizen abgegebenen Gase wurde am Institut für Physikalische Chemie eine gekoppelte TG/DTA-IR-Messung der DTPMP durchgeführt. Dazu wurden die Geräte SENSYS TGA DSC der Firma SETARAN und Varian TGA/IR Interface der Firma VARIAN mit einer Heizrate von 5 K/min verwendet.

pH-Messungen

Für sämtliche pH-Messungen in dieser Arbeit wurde eine Glaselektrode INLAB 413 SG/2m IP67 in Verbindung mit dem Messgerät SevenMulti der Firma METTLER TOLEDO verwendet.

Kupferbindekapazität

Über die Kupferbindekapazität wurde der Gehalt der DTPMP in der Rohlösung nach Synthese im Labor der Firma Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG bestimmt. Hierfür wurde nach Zugabe von Ammoniumrhodanid-Lösung und Triethanolamin-Lösung eine vollautomatische Kupfertitration mit einem Gerät der Firma METROHM durchgeführt.

Atomemissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma - ICP

Die ICP-Messungen wurden am Institut für Analytische Chemie mit einem iCAP 6500 ICP-Atomemissionspektrometer (THERMO ELECTRON) mit ETV-4000c (SPECTRAL SYSTEMS) durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit dem Gerät Büchi Melting Point B-540 der Firma BÜCHI Switzerland durchgeführt. Hierbei wird das Schmelzen in Kapillarröhrchen beobachtet. Insgesamt wurden die Proben bis 165 °C aufgeheizt. Das Aufheizen erfolgte bis 120 °C schnell mit 5 K/min und anschließend langsam mit 1 K/min.

Ramanspektroskopie

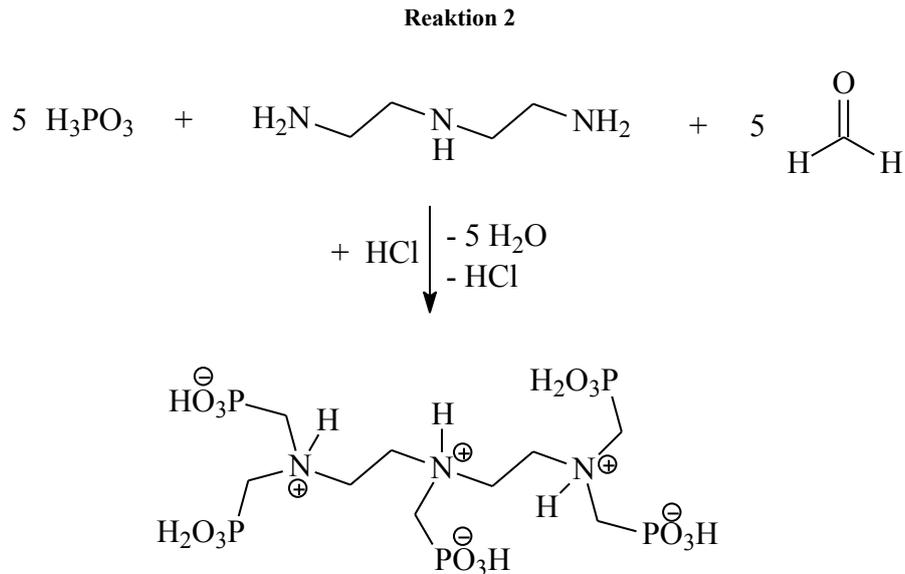
Mit Hilfe der Ramanspektroskopie sollte die verzögernde Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation untersucht werden. Für die Aufnahme der Ramanspektren wurde ein FT-Ramanspektrometer RFS-100 der Firma BRUKER mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) und einem Ge-Detektor verwendet. Die Proben wurden in einem offenen Probegläschen während der Abbindezeit wiederholt mit einer Laserleistung von 200 mW und einer Scananzahl von 100 durch die Glaswand vermessen.

Um quantitative Aussagen zum Verhältnis von Halbhydrat zu Gips treffen zu können, wurden im Rahmen einer früheren Arbeit (Losch 2010) Kalibrationen durchgeführt. Hierfür wurden Proben von 0 % bis 100 % Halbhydrat vermessen, wobei die Mischungen in konzentrierten Natriumchlorid-Lösungen gemessen wurden, damit keine Hydratation des Halbhydrates zu Gips in der Lösung erfolgt und das vorgegebene Verhältnis während der Kalibriermessung unverändert bleibt.

Damit unterschiedliche Messbedingungen, wie verschiedene Laserleistungen, Küvettendicken oder Suspensionsdichten, keinen Einfluss auf die Auswertung haben, wurde eine Vektornormierung aller Spektren zur weiteren Auswertung durchgeführt. Dabei ermittelt das Programm Quant 2 den Gehalt an Halbhydrat und Gips über Vektoren, die den einzelnen Punkten des Spektrums zugeordnet werden. Beim Abbindeprozess verschiebt sich die Bande der symmetrischen Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen (Abb. 10-2, S. 80). Dabei verschieben sich auch die Vektoren in diesem Bereich. Somit kann das Programm Quant 2 den Gehalt an Halbhydrat und Gips prozentual ermitteln.

4 Synthese der DTPMP

DTPMP wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Moedritzer et al. (1966) aus Diethylentriamin, welches das Grundgerüst bildet, Formaldehyd und Phosphoriger Säure hergestellt. Als Katalysator wurde Salzsäure eingesetzt (Reaktion 2). Verschiedene Syntheseansätze sind im I. Anhang zu finden.



Dabei wurden zunächst 6 mol Phosphorige Säure in 7 mol einer 32 %igen Salzsäure gelöst. Anschließend wurden unter Kühlung der Reaktionsmischung im Eisbad 1 mol Diethylentriamin zugetropft (Abb. 4-1 a). Nach Aufheizen des Reaktionsgemisches auf 90 °C wurde über mehrere Stunden 5,5 mol einer 37 %igen Formaldehydlösung zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde das Gemisch 4 h bei 110 °C gekocht. Im weiteren Verlauf wurden überschüssiges Formaldehyd und Salzsäure abdestilliert (Abb. 4-1 b). Die DTPMP lag nach der Synthese als dunkelbraune, zähe Flüssigkeit vor. In der Rohlösung wurde der DTPMP-Gehalt über Messung der Kupferbindekapazität bestimmt. Hierbei wurde ein Gehalt von 62,19 % ermittelt.

Synthese der DTPMP

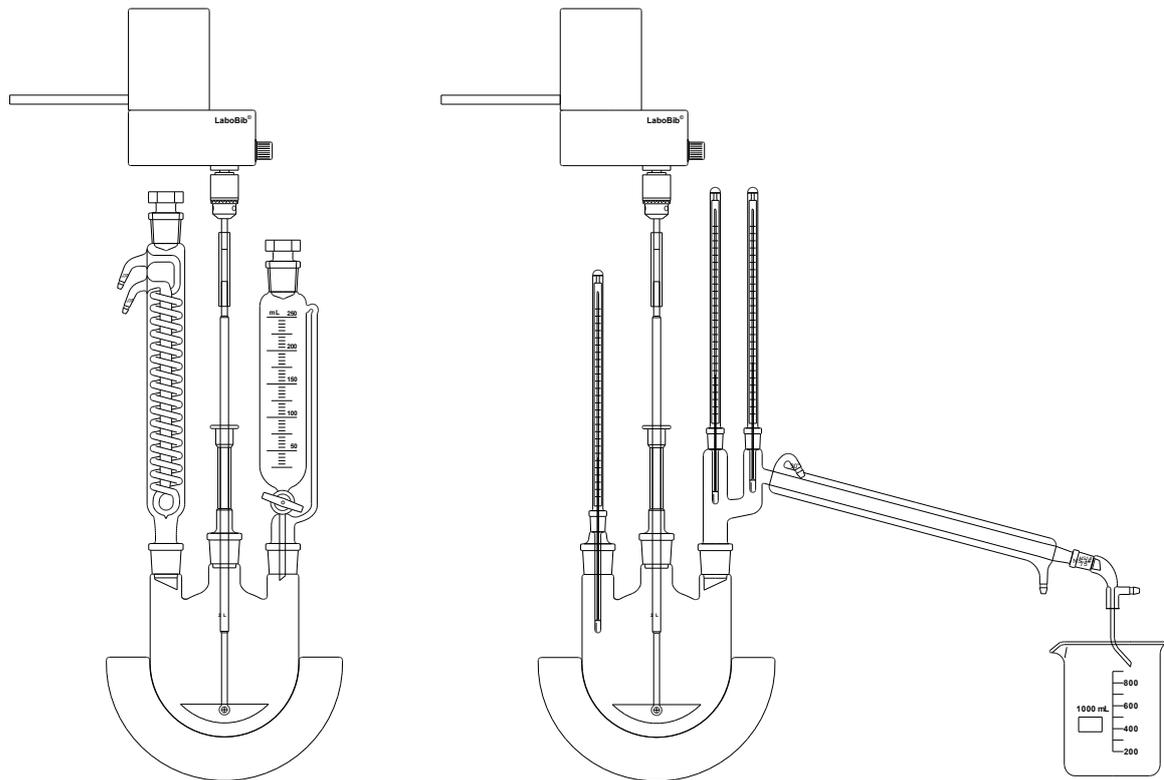


Abb. 4-1: a) Schematischer Aufbau der Apparatur zur DTPMP-Synthese

b) Schematischer Aufbau der Apparatur zur Destillation des DTPMP-Reaktionsgemisches nach der Synthese

Typische kommerziell verfügbare DTPMP-Produkte sind ausschließlich als Flüssigprodukte verfügbar (Kreher et al. 2015), welche gegen unkontrollierte Ausfällung stabilisiert werden müssen. Dies kann durch partielle Anneutralisation oder Zugabe von Fremdsäuren erfolgen, wodurch jedoch die Konzentration an Aktivsubstanz im Flüssigprodukt herabgesetzt wird. Für neue Einsatzmöglichkeiten, wie beispielsweise in pulverförmigen, stückigen oder pastösen Formulierungen, wäre ein festes DTPMP-Produkt wünschenswert. Herkömmliche Trocknungsverfahren wie Sprühtrocknung oder Granulation führen entweder zu sehr hygroskopischen Pulvern oder verwenden Zusatzstoffe, welche den Wirkstoffgehalt herabsetzen. Aus diesem Grund konnten sich feste DTPMP-Produkte bisher am Markt nicht durchsetzen.

Für die Herstellung einer kristallinen DTPMP, wurde die Rohlösung auf Grundlage der Kupferbindekapazitätsmessung auf einen DTPMP-Gehalt von ca. 30 % verdünnt. Die Auskristallisation erfolgte über Zugabe von Impfmateriale und starkes Rühren mit einem KPG-Rührer über Nacht (Probe: aw_01). Im Vergleich zu anderen gängigen Aminoalkylenphosphonsäuren bedarf es für die Kristallisation der DTPMP bis nahe an den Gleichgewichtspunkt wesentlich größerer Impfmengen (ca. 10 m%, Kreher et al. 2015). Die Reinheit des auskristallisierten Feststoffes wurde über Lösungs-NMR-Spektroskopie untersucht. Abb. 4-2 zeigt das Ergebnis der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messung des aus der Rohlösung auskristallisierten DTPMP-Feststoffes (aw_01). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der DTPMP enthält zwei Peaks mit einer relativen Intensität von 4 : 1 (P1 : P2). Direkt nach

Synthese der DTPMP

der Synthese sind jedoch noch viele weitere phosphorhaltige Verbindungen als Verunreinigung im Produkt. Dabei handelt es sich vor allem um mindersubstituierte Phosphorsäuren, die bei unvollständiger Reaktion entstehen. Phosphorsäure und Phosphorige Säure bleiben dagegen bei der Kristallisation der DTPMP größtenteils in Lösung, was sich an sehr kleinen Peaks bei niedrigen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt. Eine weitere Verunreinigung bildet HMP (Hydroxymethylenphosphonsäure), die während der Synthese über eine Nebenreaktion entsteht.

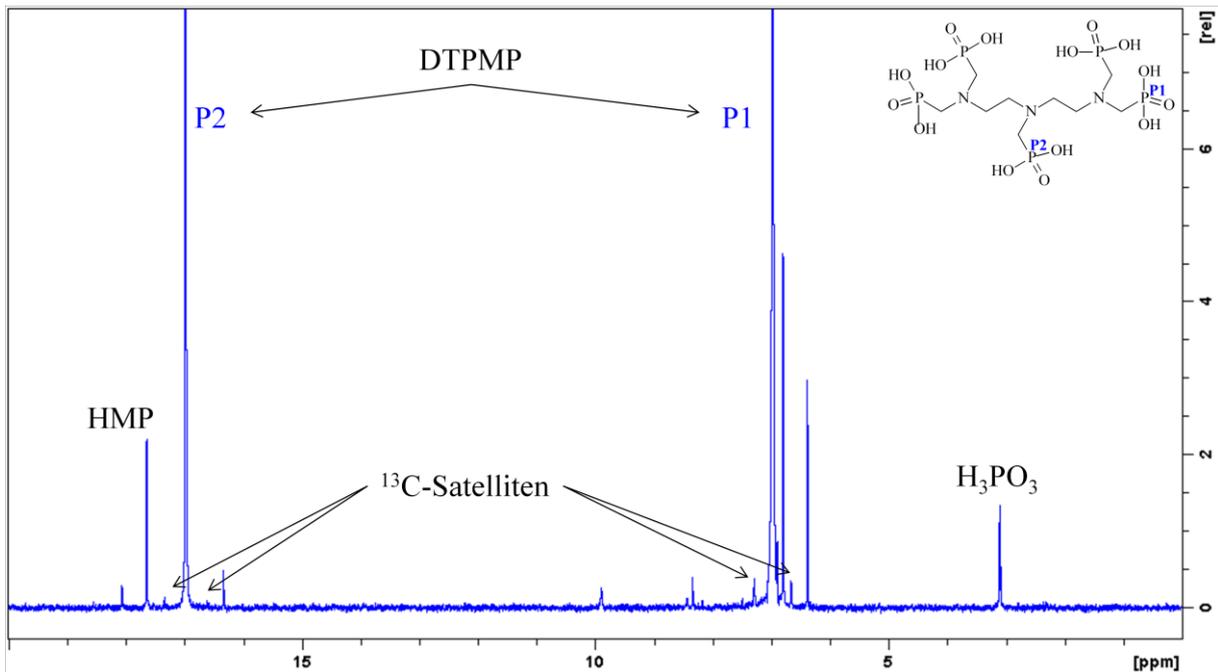
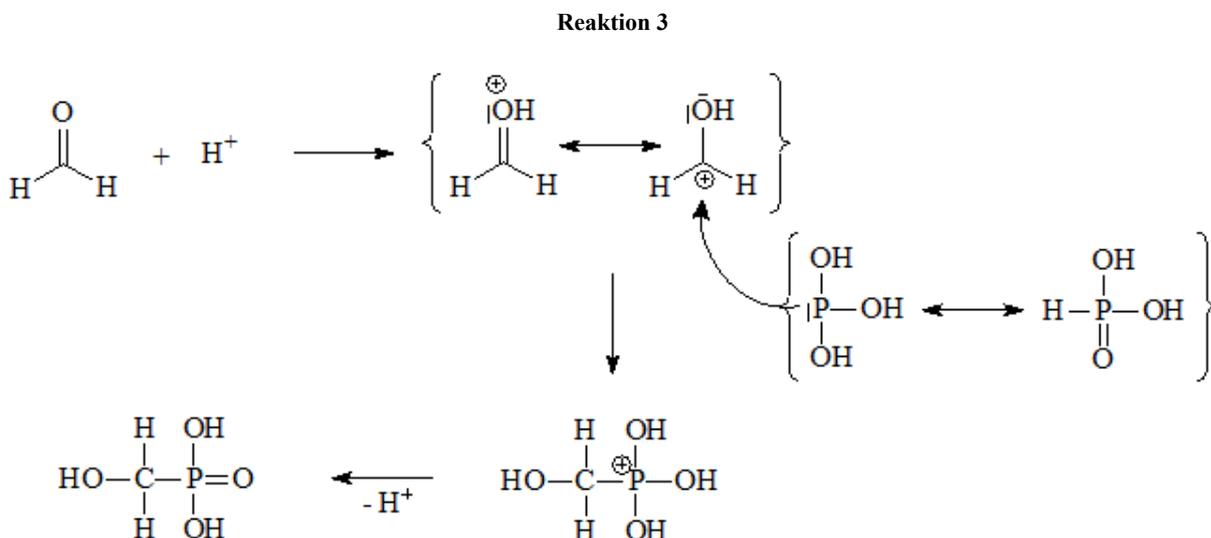


Abb. 4-2: ^{31}P -NMR-Spektrum der DTPMP nach Synthese und Kristallisation über Nacht (Probe aw_01)

HMP entsteht während der Synthese über eine Nebenreaktion (Abramov-Reaktion) durch die Reaktion von Formaldehyd mit Phosphorige Säure (Reaktion 3). Der dazugehörige Peak befindet sich in Abb. 4-2 bei einer chemischen Verschiebung von 17,8 ppm.



Synthese der DTPMP

Da die einzelnen Verunreinigungen im Produkt nicht genau identifiziert werden können, lässt sich der exakte Gehalt an DTPMP nicht angeben. Stattdessen wird ermittelt, wie viel Prozent des gemessenen Phosphors der DTPMP zugeordnet werden können. Somit ergibt sich für das auskristallisierte Produkt nach der Synthese, dass ungefähr 91 % des Phosphors zur DTPMP gehören. Im nächsten Schritt sollte eine höhere Reinheit der DTPMP erzielt werden.

Weitere Synthesen wurden mit besonders gereinigten Ausgangsstoffen durchgeführt (aw_S8 und S9 im I. Anhang), um auszuschließen, dass die Verunreinigungen durch verunreinigte Edukte hervorgerufen werden. Hierfür wurde das DETA zuvor unter hohem Vakuum (5 Torr, 72 °C Sumpftemperatur) destilliert und die Reinheit mittels ^{13}C -NMR untersucht. Nach Destillation des DETA konnte bereits optisch ein Reinigungserfolg beobachtet werden. Die vor der Destillation gelb gefärbte Flüssigkeit war im Anschluss farblos. Auch eine Überprüfung der Reinheit mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigte vor der Destillation eine Verunreinigung, welche entfernt werden konnte (Abb. 4-3).

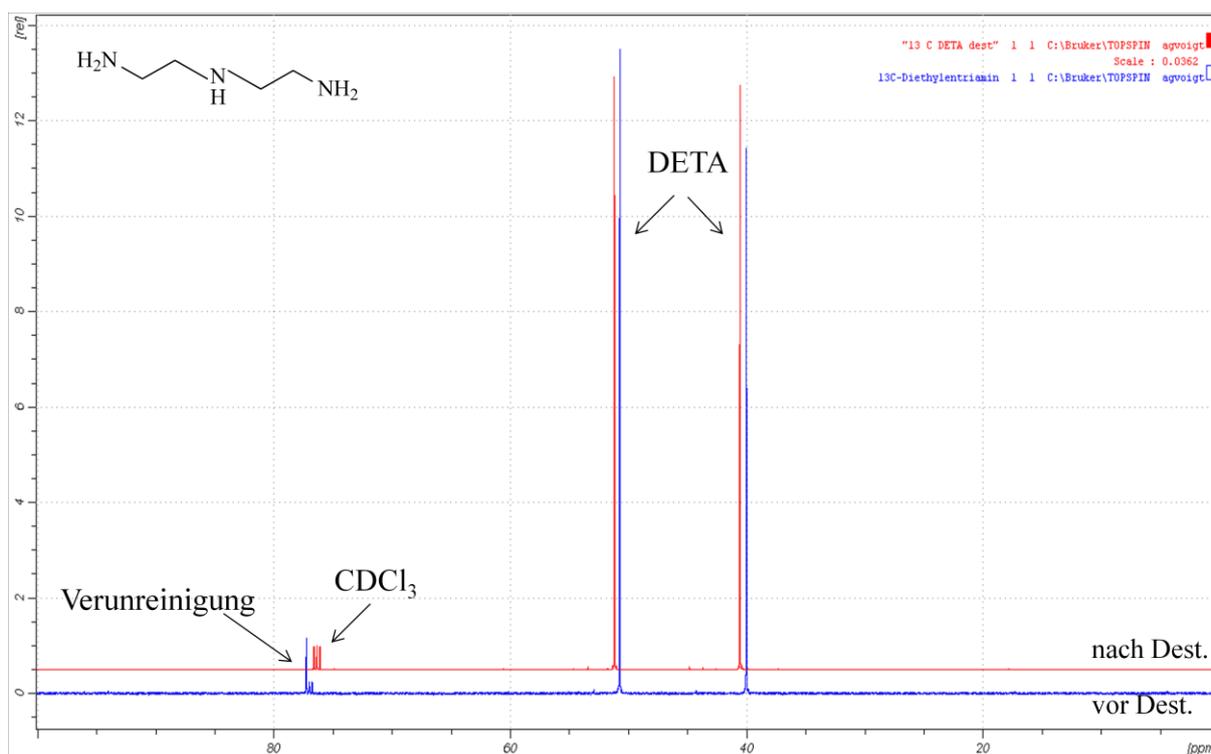


Abb. 4-3: ^{13}C -NMR-Spektrum des DETA vor (blau) bzw. nach der Destillation (rot)

Abb. 4-4 zeigt die Reinheit der DTPMP nach der Synthese mit destilliertem DETA (grünes Spektrum). Diese wird verglichen mit zwei weiteren DTPMP-Synthesen (I. Anhang), welche mit nicht gereinigtem DETA durchgeführt wurden, wobei jedoch die Synthesebedingungen so verändert wurden, dass zum einen das Formaldehyd schnell (rotes Spektrum, Probe SvR 8) zum anderen langsam (blaues Spektrum, Probe SvR 7) zugegeben wurde. Es zeigt sich, dass die Synthesebedingungen einen deutlichen Einfluss auf die Reinheit des Endproduktes haben. Bei schneller Zugabe des Formaldehyds zur Reaktionsmischung sind deutlich mehr Verunreinigungen im Endprodukt zu

Synthese der DTPMP

finden. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen der Monsanto Company (1966). Im Gegensatz dazu hat eine vor der DTPMP-Synthese stattfindende Destillation des DETA keinen Einfluss auf die Reinheit des Produkts.

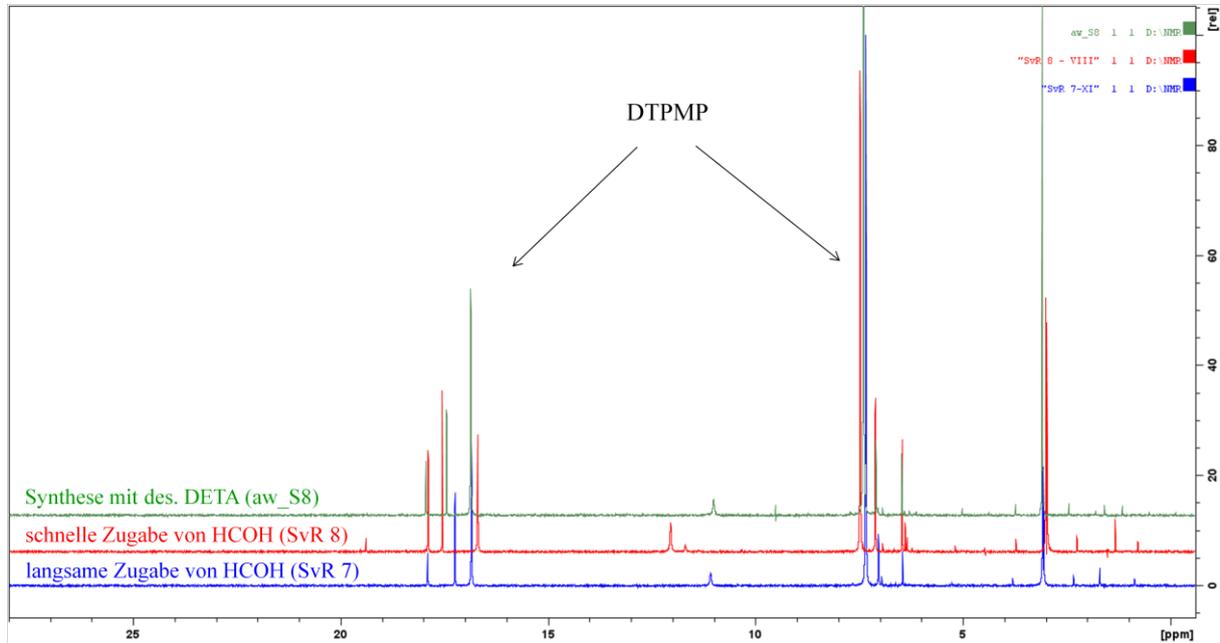


Abb. 4-4: ^{31}P -NMR-Spektrum nach drei unterschiedlichen DTPMP-Synthesen

Da es allein über die Synthese der DTPMP nicht möglich ist, ein reines Produkt herzustellen, wurde im Folgenden versucht, den Gehalt der DTPMP im Produkt durch verschiedene Reinigungsschritte zu erhöhen.

5 Löslichkeitsuntersuchungen

5.1 Löslichkeit der DTPMP

Für die Reinigung der DTPMP ist es wichtig Tendenzen der Substanz zum Löseverhalten zu kennen. Aus der Literatur sind bisher kaum Angaben zur Löslichkeit der DTPMP bekannt. Es wurden daher erste Experimente zur Untersuchung der Löslichkeit durchgeführt. Da die quantitative Analytik der DTPMP in wässriger Lösung aufgrund von unterschiedlichen bekannten und unbekanntem phosphorhaltigen Verbindungen sehr kompliziert ist, wurde die Löslichkeit über die Masse aufgelöster Säure ermittelt.

Hierzu wurden DTPMP und unterschiedliche Lösungsmittel eingewogen und unter Rühren in einem geschlossenen Gefäß temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Suspension noch 30 min weitergerührt und der verbliebene Niederschlag abgesaugt. Dieser Feststoff wurde im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und anschließend erneut gewogen. Aus der Differenz zur Einwaage ergibt sich die Löslichkeit. Diese Methode ist verglichen mit einer nasschemischen Analyse ungenau, zur Abschätzung von Löslichkeitstendenzen ausreichend.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 5-1 dargestellt. In Wasser ist DTPMP sehr gut löslich mit fast 100 g/kg Wasser, wobei die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung sehr stark ansteigt (orange Punkte). In organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit hingegen sehr niedrig. Selbst in relativ polaren organischen Lösungsmitteln wie Ameisensäure, ist die Löslichkeit gering. Weiterhin ist kaum eine Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu beobachten. In Ethanol-Wasser-Mischungen sinkt die Löslichkeit mit steigender Ethanolkonzentration, steigt aber mit zunehmender Temperatur.

Für die Reinigungsexperimente kann somit geschlossen werden, dass in organischen Lösungsmitteln lösliche Verunreinigungen durch Rühren bei Raumtemperatur oder unter Wärmezufuhr abgetrennt werden können, ohne dass Verluste durch das Auflösen von DTPMP entstehen.

Löslichkeitsuntersuchungen

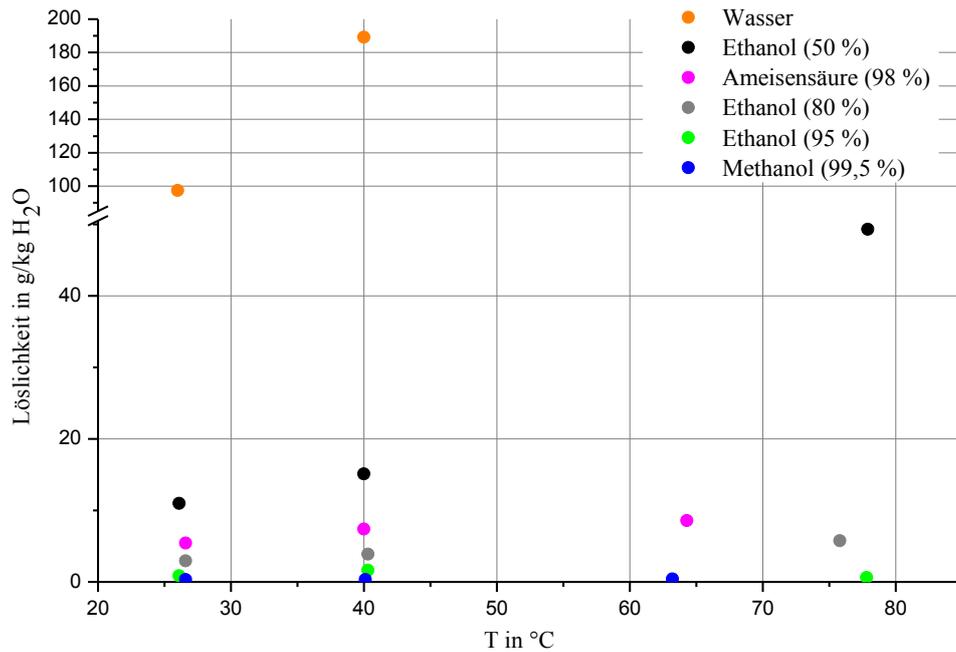


Abb. 5-1: Löslichkeitsdiagramm zur Löslichkeit von DTPMP in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Weiterhin wurden Löslichkeitsexperimente in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration durchgeführt. Diese Daten sind interessant für die Reinigungsexperimente, welche in Kapitel 6.2 erläutert werden. Die Durchführung der Experimente ist ähnlich zu denen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die DTPMP wurde jeweils bei 25 °C für 2 h in Schwefelsäurelösungen gerührt. Es wurden Schwefelsäurekonzentrationen bis 10 %ig untersucht. Bei noch höheren Konzentrationen konnte die Schwefelsäure aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr vollständig von der DTPMP entfernt werden und die anhaftende Lösung verfälschte das Ergebnis der Wägung sehr stark. Aus dem gleichen Grund wurde der abgesaugte Niederschlag, welcher in 7 bzw. 10 %igen Schwefelsäure gerührt worden war, mit einer 2 %igen Schwefelsäure gewaschen, um die anhaftende Lösung zu entfernen.

Abb. 5-2 zeigt die mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen bestimmten Lösungstendenzen der DTPMP in verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen. Die Löslichkeit sinkt von 100 g/kg H₂O auf ca. 35 g/kg LM (10 %ige Schwefelsäure) ab. In einem Patent von Ledent et al. (1984) wurde die Stabilität von handelsüblichen DTPMP-Lösungen, welche Diethylentriamin- penta-, tetra- und tri-(methylenphosphonsäure) (D5A, D4A, D3A) enthielten, bei Zugabe unterschiedlicher Säuremengen untersucht, um die ungewollte Ausfällung der Aminomethylenphosphonsäure zu verhindern. Sie untersuchten die Wirkung von HCl, HCl/H₂SO₄-Mischungen, HCl/H₃PO₄-Mischungen sowie HCl/H₃PO₃-Mischungen. Bei hochkonzentrierten Phosphonsäurelösungen (35 %) waren mindestens 14 % HCl in der Lösung nötig, um eine stabile, klare Lösung zu erhalten. Da bei niedrigeren Säurekonzentrationen Niederschläge beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit mit steigender Säurekonzentration wieder zunimmt. Bei den weiteren untersuchten Säuremischungen, waren jedoch wesentlich höhere Säurekonzentrationen erforderlich, um eine klare

Lösung zu erhalten. Kreher et al. (2015) untersuchten ebenfalls die Löslichkeit von DTPMP in Gegenwart von HCl. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Verwendung von Schwefelsäure in dieser Arbeit, konnte zunächst eine Abnahme der DTPMP-Löslichkeit bei zunehmender Salzsäurekonzentration beobachtet werden. Ab einem Gehalt von ca. 12 % nimmt die Löslichkeit der DTPMP jedoch sprunghaft zu. Diese hohen Säurekonzentrationen konnten in dieser Arbeit, wie bereits erwähnt, nicht untersucht werden.

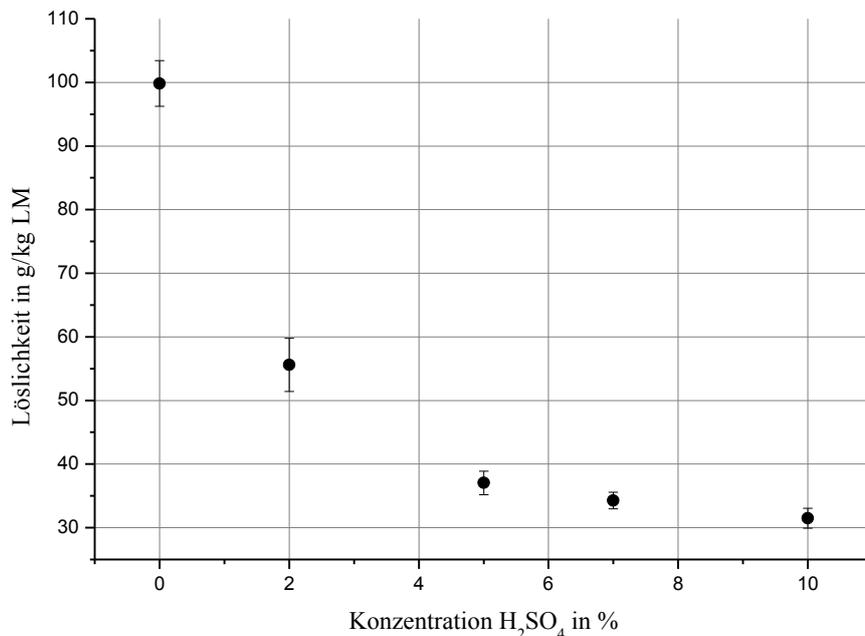


Abb. 5-2: DTPMP-Löslichkeit in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration

5.2 Löslichkeit der Erdalkali-DTPMP-Salze

Zur Untersuchung der Löslichkeit der Erdalkali-DTPMP-Salze wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Zunächst wurden die Salze aus einer 10 %igen DTPMP-Lösung durch Zugabe der Erdalkalihydroxide ausgefällt. Die Masse an festem Erdalkalihydroxid wurde so eingestellt, dass theoretisch ein Verhältnis $M^{2+} : \text{DTPMP}$ von 3 : 1 vorliegt. Die tatsächliche Zusammensetzung der Erdalkali-DTPMP-Salze wurde mittel EDX bestimmt (Tab. 5-1). Durch das schnelle Ausfällen der Niederschläge handelt es sich jeweils um amorphe Niederschläge. Für die Löslichkeitsuntersuchung wurden jeweils 1 g der Salze in 30 g Wasser auf 25 °C, 40 °C bzw. 80 °C temperiert und für 2 h stark gerührt. Über die Masse des nicht gelösten Feststoffes wurde die Löslichkeit ermittelt. Abb. 5-3 zeigt das Ergebnis dieser Löslichkeitsuntersuchungen. Das verwendete Ca-DTPMP besitzt bei Raumtemperatur die geringste Löslichkeit. Löslichkeitsprodukte von $\text{H}_2\text{Ca}_4\text{DTPMP} \cdot 7 - 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden bereits von Hussein bestimmt. Diese liegen bei $\text{pK}_L = 34,45 - 36,83$. Bei den vorliegenden Experimenten wurden etwas höhere Löslichkeiten bestimmt. Dies hängt vermutlich mit der Verwendung von amorphen Substanzen zusammen.

Löslichkeitsuntersuchungen

Tab. 5-1: Ansatzverhältnisse zur Herstellung der Erdalkali-DTPMP-Salze sowie Ergebnis der entsprechenden EDX-Messungen

Probe	DTPMP	m (M(OH) ₂)	M : DTPMP (Theorie) mol	M-DTPMP-Spezies (EDX) mol
aw_290	10 %ige Lösung 50 g	1,94 g Ca(OH) ₂ pH 5,45	3 : 1	6,77 g entstanden Ca : DTPMP = 2,7
aw_291	10 %ige Lösung 50 g	3,18 g Sr(OH) ₂ · 8 H ₂ O pH 5,42	3 : 1	6,81 g entstanden Sr : DTPMP = 3,7
aw_292	10 %ige Lösung 50 g	4,48 g Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O pH 6,23	3 : 1	7,79 g entstanden Ba : DTPMP = 3,7

Für die Ba- und Sr-DTPMP-Salze lässt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beobachten. Die Löslichkeit beider Salze ist bei einer Temperatur von 80 °C sogar niedriger als die des Ca-DTPMP-Salzes. So konnte auch bei gerührten, klaren Ba-DTPMP-Lösungen eine Niederschlagsbildung beobachtet werden, wenn die Temperatur stark erhöht wurde.

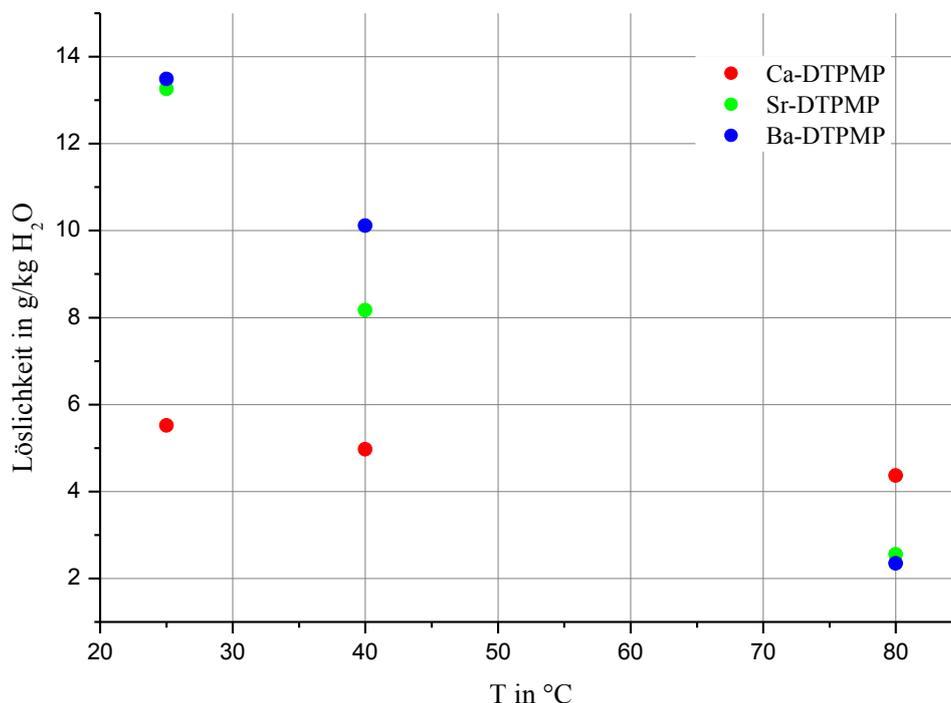


Abb. 5-3: Löslichkeit von Erdalkali-DTPMP-Salzen bestimmter Zusammensetzung in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen

Für weitere Löslichkeitsuntersuchungen wurden die Erdalkali-DTPMP-Salze aus 20 g einer 10 %igen DTPMP-Lösung über die Zugabe von 10 g einer 1M Erdalkalichloridlösungen und Erhöhung des pH-Wertes mit 1 g festem Na₂CO₃ ausgefällt. Die entstandenen Suspensionen wurden 20 Tage bei 25 °C

geschüttelt und im Anschluss abfiltriert. Die Konzentration an Phosphor und Erdalkalium in Lösung wurde über ICP-Messungen bestimmt.

Die Ergebnisse in Abb. 5-4 zeigen einen ähnlichen Trend, wie die durch Wägung ermittelten Löslichkeiten in Abb. 5-3. Die verbleibende Konzentration an DTPMP in Lösung ist bei der Ausfällung mit Ba-Ionen am größten und mit Ca-Ionen am geringsten. Obwohl immer die gleichen Verhältnisse an Erdalkalium im Vergleich zum DTPMP zugegeben wurden, zeigen sich dagegen verschiedene Konzentrationen der Erdalkalium in Lösung. Dies hängt mit der Bildung unterschiedlicher Stöchiometrien der Erdalkali-DTPMP-Salze zusammen.

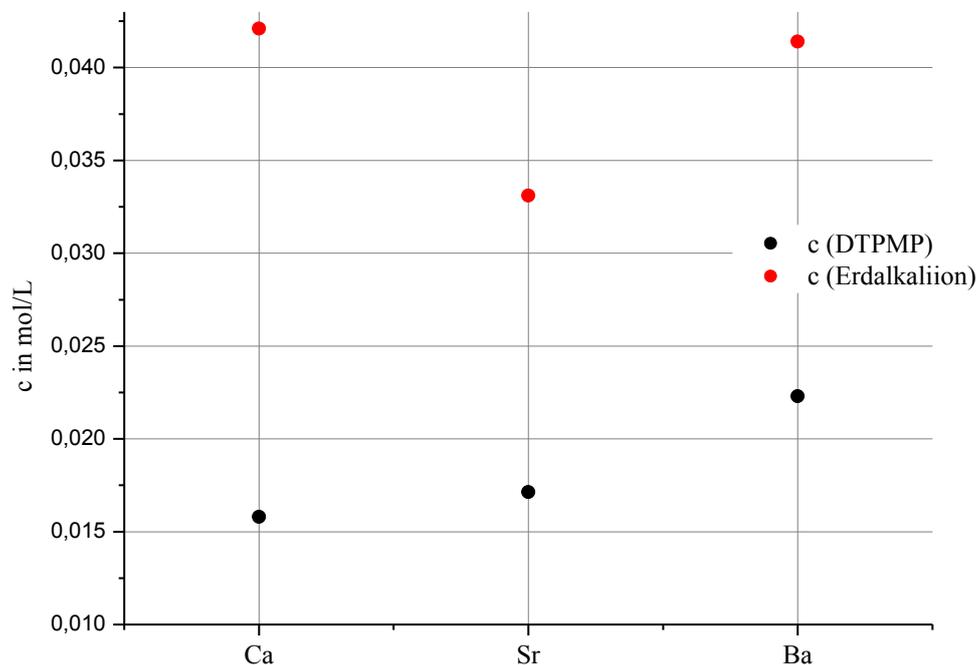


Abb. 5-4: Ergebnisse der ICP-Messungen der Filtrate aus Erdalkali-DTPMP-Fällungen ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Aus den in Lösung vorliegenden Konzentrationen wurden die Erdalkali-DTPMP-Verhältnisse der Feststoffe berechnet:

$$\text{Ca} : \text{DTPMP} = 3,08$$

$$\text{Sr} : \text{DTPMP} = 3,81$$

$$\text{Ba} : \text{DTPMP} = 3,89$$

Da sich weniger Ca-Ionen im entstandenen Feststoff befinden (Entstehung von $\text{H}_4\text{Ca}_3\text{DTPMP}$), wird in Lösung eine vergleichsweise hohe Konzentration an Ca-Ionen gefunden.

6 Reinigung der DTPMP

6.1 Reinigung über Umkristallisation

Nach der Synthese können 91 % des über ^{31}P -NMR-Spektroskopie gemessenen Phosphors der DTPMP zugeordnet werden. Ziel ist die Herstellung einer hochreinen DTPMP. Aus den Löslichkeitsexperimenten kann abgeleitet werden, dass die DTPMP umkristallisiert werden kann, da die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung stark ansteigt. Weiterhin können in organischen Lösungsmitteln lösliche Verunreinigungen abgetrennt werden, da DTPMP in diesen kaum löslich ist. Das Ziel einer reinen DTPMP sollte daher zunächst über Umkristallisation erreicht werden. Hierfür wurde in einem ersten Schritt der nach der Synthese auskristallisierte Feststoff in Ethanol gekocht und abfiltriert, um eventuell in Ethanol lösliche Verunreinigungen zu entfernen. Da die DTPMP nur wenig in Ethanol löslich ist, entstehen durch das Kochen kaum Verluste. Nach dem Abfiltrieren der DTPMP, kann die Substanz im Trockenschrank getrocknet werden und es entsteht ein pulvriges Produkt. In einem zweiten Schritt erfolgte die Umkristallisation in Wasser durch Auflösung unter Wärmezufuhr, Abkühlung der Lösung, Zugabe von Impfmateriale und erneut starkem Rühren. Die DTPMP-Konzentration in Wasser wurde hierbei immer auf 33 % eingestellt. Entsprechend der Löslichkeit (Kapitel 5.1) bleiben somit ca. 22 % der eingesetzten DTPMP in Lösung. Die beiden Teilschritte (Kochen in Ethanol und Umkristallisation) wurden mehrmals im Wechsel durchgeführt. Da die aus wässriger Lösung auskristallisierte DTPMP nur bei Raumtemperatur getrocknet werden darf, weil sich die Substanz im Trockenschrank in der anhaftenden Feuchte löst und das Produkt bei der langsamen Trocknung sehr hart wird, wurde als letzter Schritt immer das Kochen in Ethanol durchgeführt, um ein feines pulvriges Produkt zu erhalten. Die Reinheit der kristallinen DTPMP wurde jeweils über ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

Abb. 6-1 verdeutlicht den Reinigungserfolg durch den Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren direkt nach der Synthese (rotes Spektrum) und nach dreimaliger Umkristallisation (blaues Spektrum). Es zeigt sich eine deutliche Steigerung der Reinheit nach Umkristallisation der DTPMP. Zahlreiche Verunreinigungen, welche im Verschiebungsbereich von 9 ppm bis 15 ppm liegen, können durch Umkristallisation entfernt werden. Es verbleiben jedoch drei Verunreinigungen im Produkt, welche sich durch weitere Umkristallisation nicht mehr entfernen lassen. Dazu gehört die HMP bei 17,8 ppm, sowie zwei weitere Verunreinigungen (1, 2) bei 7,3 ppm und 6,6 ppm.

Reinigung der DTPMP

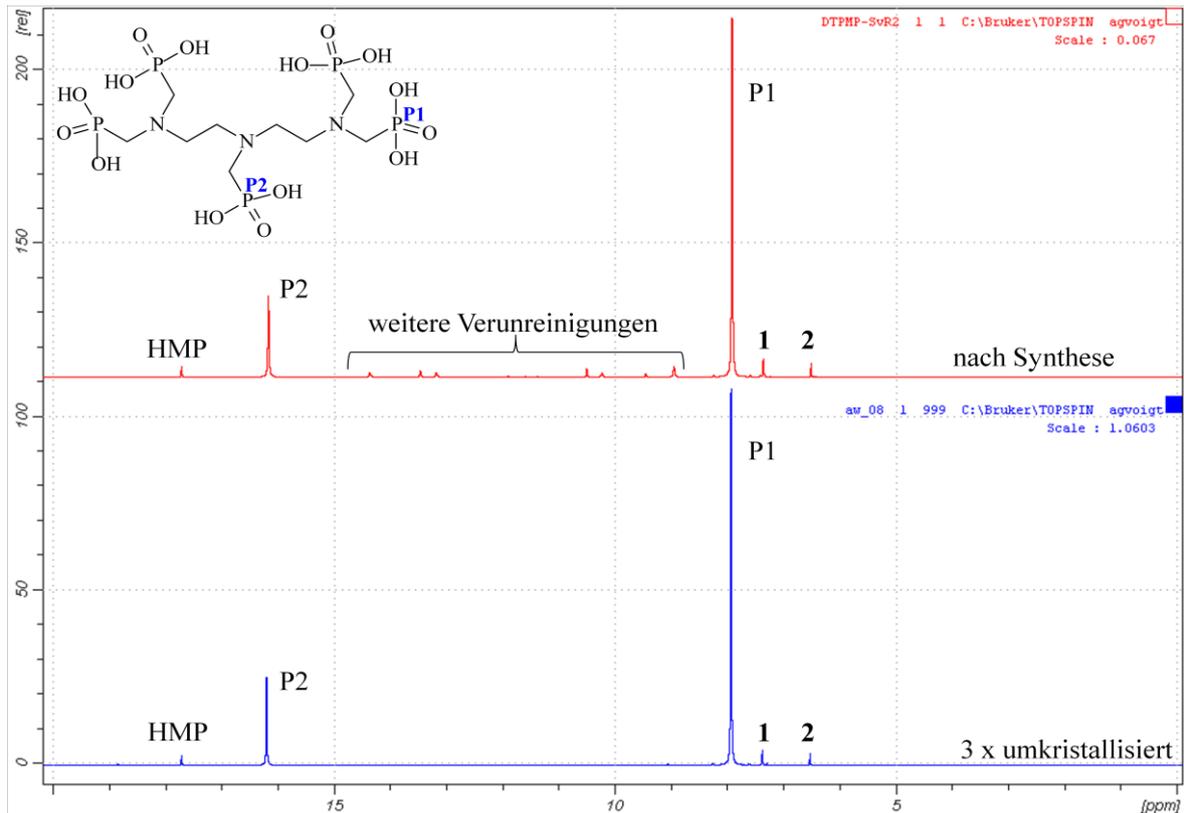


Abb. 6-1: ^{31}P -NMR-Spektrum der DTPMP nach Synthese (rot) sowie nach drei Umkristallisationsschritten (blau)

Im II. Anhang sind die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren nach den einzelnen Umkristallisationsschritten verglichen. Tab. 6-1 zeigt den prozentualen Gehalt an Phosphor, welcher der DTPMP, der HMP (17,8 ppm) und den beiden unbekannt Verunreinigungen 1 bei 7,3 ppm und 2 bei 6,6 ppm zugeordnet werden kann. In der Spalte „Rest“ sind weitere Verunreinigungen zusammengefasst, welche in sich in geringer Konzentration im Produkt befinden.

Tab. 6-1: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren nach den einzelnen Umkristallisationsschritten (1 - unbekannte Verunreinigung bei 7,3 ppm, 2 - unbekannte Verunreinigung bei 6,6 ppm)

Probe	Beschreibung	gemessener Phosphor (in %) gehörig zu				
		DTPMP	HMP	1	2	Rest
aw_01	aus Rohprodukt durch Zugabe von Impfmateriale kristallisierte DTPMP	91,34	1,43	2,84	1,45	2,94
aw_02	1x umkristallisiert, in Ethanol gerührt	93,20	1,25	3,05	1,34	1,16
aw_03	1x umkristallisiert, in Ethanol gekocht	93,41	1,30	2,70	1,41	1,18
aw_07	2x umkristallisiert, in Ethanol gekocht	94,45	1,07	2,26	1,15	1,07
aw_08	3x umkristallisiert, in Ethanol gekocht	94,54	1,07	2,27	1,15	0,97

Reinigung der DTPMP

Die Ergebnisse zeigen eine Steigerung der Reinheit der DTPMP auf fast 95 %. Ein Unterschied zwischen Rühren bzw. Kochen der DTPMP in Ethanol (vgl. Probe aw_02 und aw_03) kann nicht festgestellt werden. Die nahezu unveränderten Gehalte an HMP und den unbekanntem Verbindungen nach der zweiten und dritten Umkristallisation lassen darauf schließen, dass keine weitere Aufreinigung durch zusätzliche Umkristallisationsschritte mehr erreicht werden kann (vgl. Probe aw_07 und aw_08).

Bei den beiden unbekanntem Verunreinigungen 1 und 2 handelt es sich vermutlich um mindersubstituierte Verbindungen, welche durch eine unvollständige Synthese entstehen (Notte et al. 2006; Rippl 2009). Die chemische Ähnlichkeit mindersubstituierter Phosphonsäuren zur DTPMP führt dazu, dass diese in die wachsenden DTPMP-Kristalle eingebaut und somit nicht durch Umkristallisation entfernt werden können. Vermutet werden zwei Tetramethylenphosphonsäuren deren Strukturformeln in Abb. 6-2 dargestellt sind. Diese beiden Substanzen können mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Synthese durch unvollständige Reaktion entstehen, da das mittlere Stickstoffatom des Diethylentriamin weniger basisch und sterisch etwas gehinderter ist, als die beiden endständigen Stickstoffatome. Weiterhin liefern beide Substanzen nur ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum, welches eine ähnliche Verschiebung haben sollte, wie die vier chemisch äquivalenten P-Atome der DTPMP.

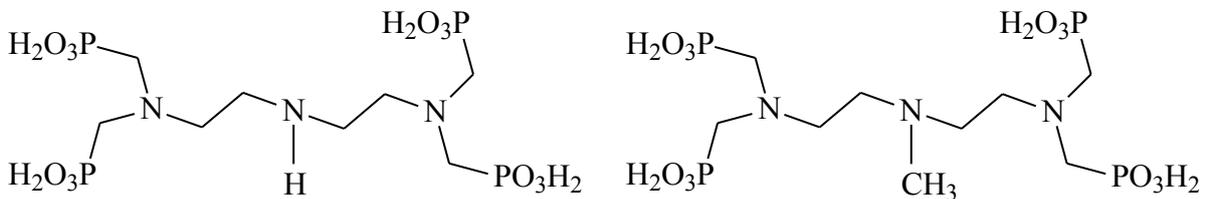


Abb. 6-2: Strukturformeln der vermuteten Verunreinigungen 1 bei 7,3 ppm und 2 bei 6,6 ppm

Hinzu kommen massenspektrometrische Messungen, welche auf die beiden Tetramethylenphosphonsäuren hinweisen (Abb. 6-3). Die Massepeaks mit einem Masse-Ladungsverhältnis von 478 und 492 treten mit vergleichsweise hoher Intensität auf und entsprechen den molaren Massen der Verunreinigungen 1 und 2.

Reinigung der DTPMP

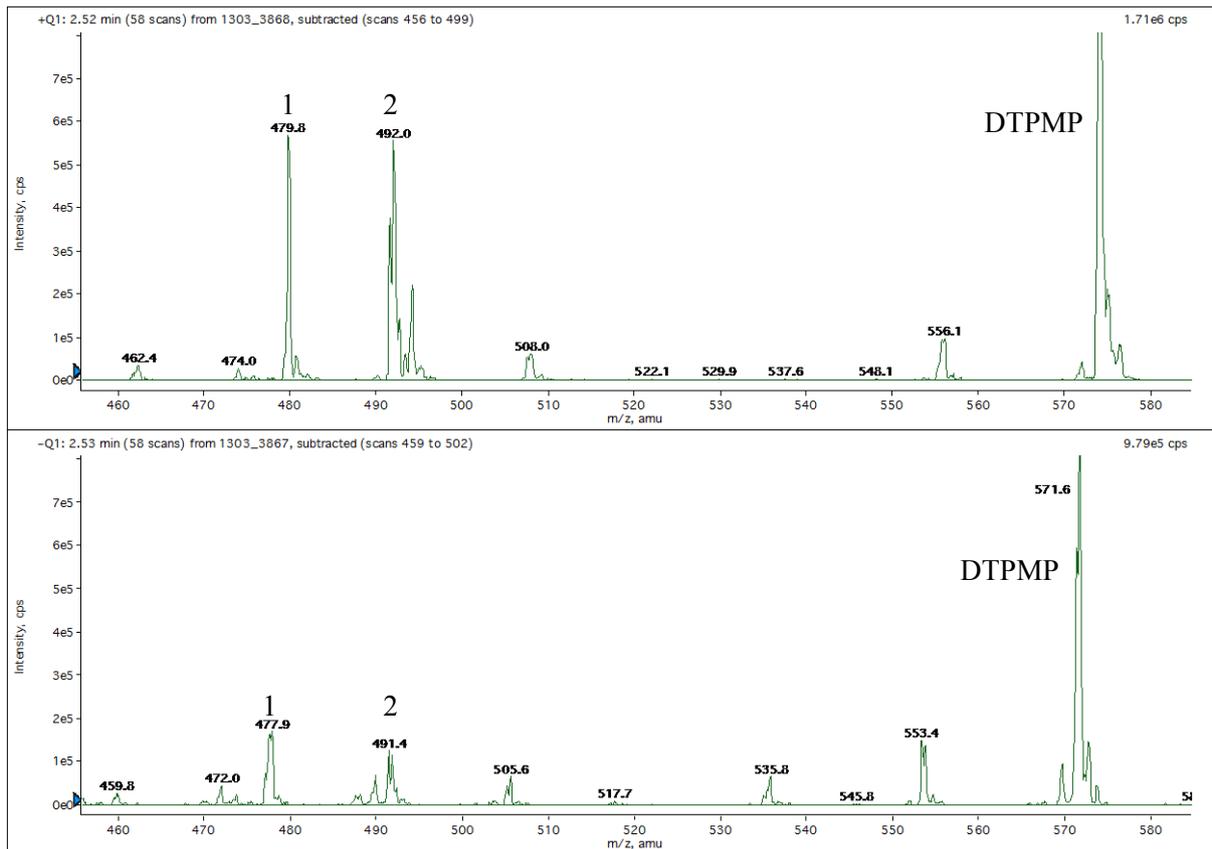


Abb. 6-3: Ergebnis der Massenspektrometrie der umkristallisierten DTPMP

Durch Umkristallisation konnte mit fast 95 % eine höhere Reinheit erzielt werden, als bisher in Veröffentlichungen erwähnt wurde. Eine hochreine DTPMP kann jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der Verunreinigungen zur DTPMP nicht hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde nach einer alternativen Reinigungsmethode gesucht.

6.2 Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung

Durch Umkristallisation konnte eine höhere Reinheit für DTPMP ermittelt werden, als bisher in Veröffentlichungen erwähnt wurde (Gillard et al. 1989). Da jedoch nicht alle Verunreinigungen entfernt werden konnten, sollte eine andere Methode zur Reinigung gefunden werden. Eine hochreine DTPMP ist vor allem für Spezialanwendungen, wie zum Beispiel im medizinischen und pharmazeutischen Bereich, von großem Interesse. Dazu wurde die DTPMP aus der Rohlösung zunächst als Erdalkali-DTPMP-Salz ausgefällt und anschließend mit Hilfe von Schwefelsäure wieder zur DTPMP umgesetzt. Abb. 6-4 zeigt das Schema der Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung. Mit dieser Methode war es möglich, eine hochreine DTPMP herzustellen, welcher über 99 % des gemessenen Phosphors im ^{31}P -NMR-Spektrum zugeordnet werden konnte. Da bisher in der Literatur keine derart hohen Reinheiten erwähnt wurden, wurde die vorgestellte Methode patentiert (Voigt et al.

Reinigung der DTPMP

2015). Im Folgenden werden die Beobachtungen und Details bei der Durchführung der Methode für die Experimente genauer vorgestellt, mit denen der größte Reinigungserfolg erzielt wurde. Eine Zusammenfassung aller Ansätze befindet sich im II. Anhang.

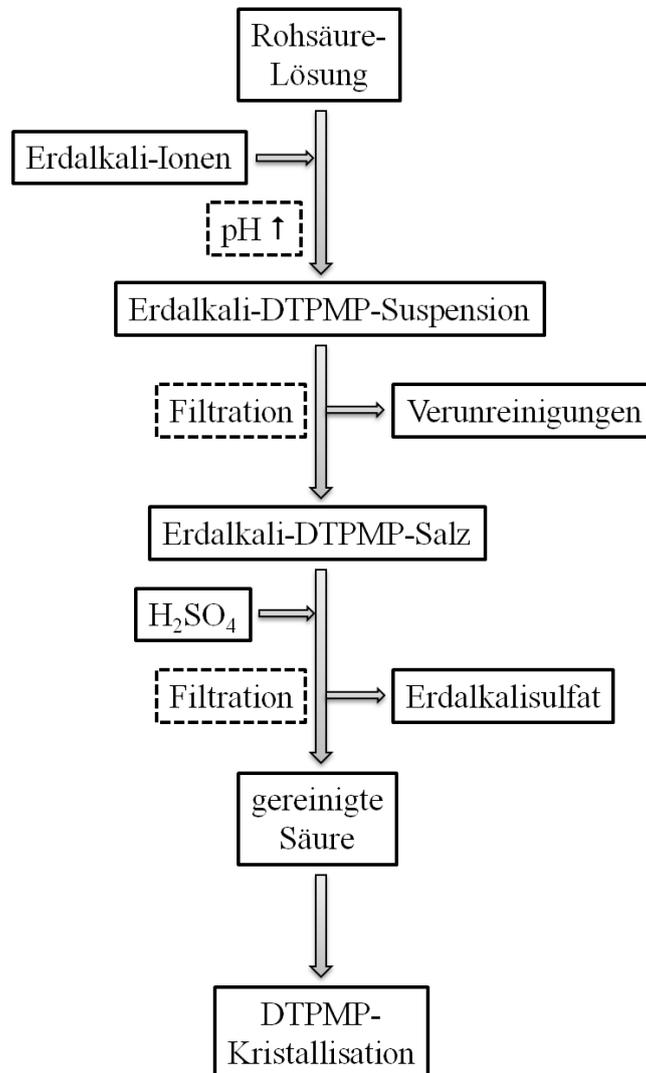
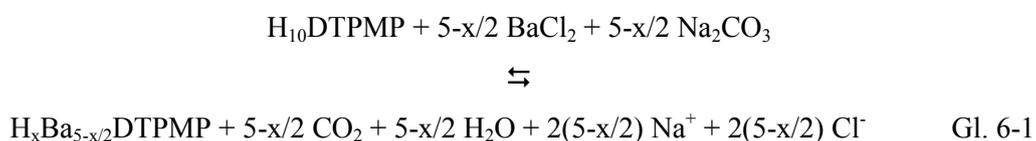


Abb. 6-4: Schema zur Reinigung der DTPMP über Erdalkali-DTPMP-Fällung und Auflösung mit Schwefelsäure

Aus der Rohsäure-Lösung wird durch Zugabe von Erdalkaliionen das entsprechende Erdalkali-DTPMP-Salz ausgefällt (Gl. 6-1). Die Experimente wurden mit Ca^{2+} -, Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen durchgeführt. Ausgegangen wurde von einer 10 %igen DTPMP-Lösung. Zu dieser wurde eine 1 M Erdalkalichlorid-Lösung gegeben, sowie der pH-Wert durch Zugabe von Na_2CO_3 in den schwach sauren Bereich erhöht, da im stark sauren pH-Bereich die Erdalkali-DTPMP-Salze nicht ausfallen. Die Reaktionsmischung wurde sechs Stunden gerührt. Die resultierenden pH-Werte wurden gemessen und die entstandenen Niederschläge abgesaugt und gewaschen (Tab. 6-2).



Reinigung der DTPMP

Tab. 6-2: Ansatzverhältnisse zur DTPMP-Reinigung sowie resultierende pH-Werte der Reaktionsmischung

Probe	DTPMP	Erdalkalichlorid-Lösung	Na ₂ CO ₃	pH-Wert
aw_343	200 g 10 %ig	100 g, 1 M Ba ²⁺	10 g	5,15
aw_360		100 g, 1 M Sr ²⁺		5,00
aw_359		100 g, 1 M Ca ²⁺		4,41

Die Verunreinigungen sollen während der Fällung der Erdalkali-DTPMP-Salze im Filtrat verbleiben, weswegen die Filtrate nach Abtrennung der Salze mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht wurden. Abb. 6-5 zeigt das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Messung (blau) sowie das über Lorenz-Gauss-Dekonvolution berechnete Spektrum (rot) der Probe, welche über Ba-DTPMP-Fällung gereinigt wurde (aw_343). Die ³¹P-NMR-Spektren der Proben mit Ca²⁺- und Sr²⁺-Ionen sind im II. Anhang zu finden. Durch die vorhandenen Erdalkali-Ionen wird die NMR-spektroskopische Messung gestört und man erhält ein vergleichsweise schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Bei der Messung des Filtrates mit Ca²⁺-Ionen sind nur stark verbreiterte Peaks zu beobachten, so dass dieses Spektrum nicht quantitativ ausgewertet wurde.

Das Spektrum in Abb. 6-5 sowie die dazugehörige quantitative Auswertung in Tab. 6-3 zeigen deutlich, dass sich der relative DTPMP-Gehalt durch die Ausfällung deutlich verringert hat. Nur noch 65 % des gemessenen Phosphors können der DTPMP zugeordnet werden. DTPMP wird mit Ba²⁺-Ionen bevorzugt ausgefällt, während die Verunreinigungen in Lösung verbleiben und damit durch Filtration abgetrennt werden können.

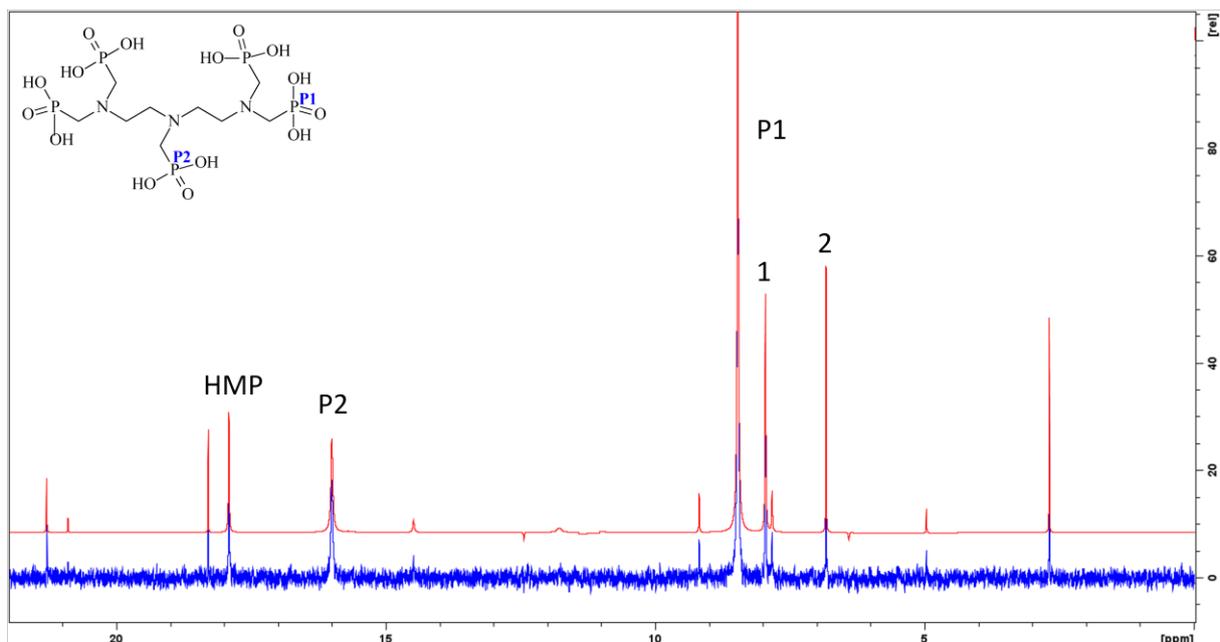


Abb. 6-5: ³¹P-NMR-Spektrum des Filtrates nach Abtrennung des Ba-DTPMP-Niederschlags - Probe: aw_343 (blau: gemessenes Spektrum, rot: berechnetes Spektrum)

Reinigung der DTPMP

Tab. 6-3: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren der Filtrate nach Ausfällung der Erdalkali-DTPMP-Salze

Probe	Beschreibung	gemessener Phosphor (in %) gehörig zu				
		DTPMP	HMP	1	2	Rest
aw_343	Filtrat nach Ba-DTPMP-Abtrennung	65,07	5,92	11,99	6,08	10,94
aw_360	Filtrat nach Sr-DTPMP-Abtrennung	61,59	5,89	12,36	6,38	13,78
aw_359	Filtrat nach Ca-DTPMP-Abtrennung	nicht quantitativ auswertbar (Störung durch Ca^{2+} -Ionen in der Messlösung)				

Um die entstandene Stöchiometrie der Erdalkali-DTPMP-Phase zu bestimmen, wurden die Erdalkali-Phosphor-Verhältnisse mittels EDX untersucht. Weiterhin wurden die Massen der trockenen Erdalkali-DTPMP-Salze ermittelt und daraus die Ausbeute an DTPMP aus der Rohlösung berechnet (Tab. 6-4). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Ca-DTPMP-Salze, welche bereits in Kapitel 5.2 dargestellt wurde, können fast 90 % der DTPMP aus der Rohlösung als Ca-DTPMP-Salz ausgefällt werden. Die Löslichkeit der Sr- und Ba-DTPMP-Salze ist dagegen größer, so dass über die Hälfte der eingesetzten DTPMP in Lösung verbleibt. Durch das schnelle Ausfällen der Erdalkali-DTPMP-Salze wurden für Ca- und Ba-DTPMP amorphe Substanzen erhalten. Nur Sr-DTPMP liegt kristallin vor mit einem sehr intensiven Hauptreflex bei $8,9^\circ 2\theta$. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme befinden sich im II. Anhang.

Tab. 6-4: Ergebnisse der EDX-Messungen der Erdalkali-DTPMP-Salze sowie Ausbeuteberechnung

Probe	$\text{M}^{2+} : \text{DTPMP}$ - Verhältnis	Spezies	m (M-DTPMP) in g	Ausbeute bezogen auf DTPMP
aw_343	3,5	$\text{H}_3\text{Ba}_{3,5}\text{DTPMP}$	15,5	42,4 %
aw_360	3,8	$\text{H}_2\text{Sr}_4\text{DTPMP}$	15,8	49,5 %
aw_359	3,1	$\text{H}_4\text{Ca}_3\text{DTPMP}$	21,5	89,7 %

Die Ergebnisse der EDX-Messungen wurden genutzt, um die Menge an Schwefelsäure zu berechnen, welche für das vollständige Lösen der Erdalkali-DTPMP-Salze nötig ist (Gl. 6-2 - 6-4). Die Sulfatkonzentration wurde hierbei mit einem 10 %igen Überschuss im Vergleich zu den vorhandenen Erdalkalitionen eingestellt, so dass sich zusätzlich zu den Produkten in Gl. 6-2 bis Gl. 6-4 noch H_3O^+ - und SO_4^{2-} -Ionen befinden. Weiterhin wurde die Menge an Schwefelsäure so eingestellt, dass eine 33 %ige DTPMP-Lösung resultiert. Nach Zugabe der Schwefelsäure wurde die Reaktionsmischung eine Stunde gerührt und anschließend die Erdalkalisulfate abgesaugt. Mittels XRD wurde überprüft,

Reinigung der DTPMP

ob die DTPMP ebenfalls auskristallisiert. Trotz der langen Reaktionszeit und starken Rührens der Reaktionsmischung kristallisiert dabei noch keine DTPMP aus. In Abb. 6-6 ist das Diffraktogramm des gefällten BaSO₄ dargestellt, welches keine Reflexe der DTPMP enthält. Gleiches gilt für die Experimente mit Ca²⁺- und Sr²⁺-Ionen, für welche die Diffraktogramme der gefällten Sulfat-Niederschläge im II. Anhang dargestellt sind. Die DTPMP kristallisiert aus dem Filtrat erst nach mehreren Stunden starken Rührens aus. Nach Kristallisation über Nacht wurde die DTPMP abfiltriert und gewaschen. Dabei ließ sich die Probe, welche über Ba-DTPMP-Fällung gereinigt wurde, am besten waschen. Kristalle der über Ca- und Sr-DTPMP-Fällung gereinigten Proben klebten dagegen stark zusammen und mussten nach der Trocknung gemörsert, in Wasser aufgeschlämmt und erneut filtriert werden, um ein weißes pulvriges Produkt zu erhalten.

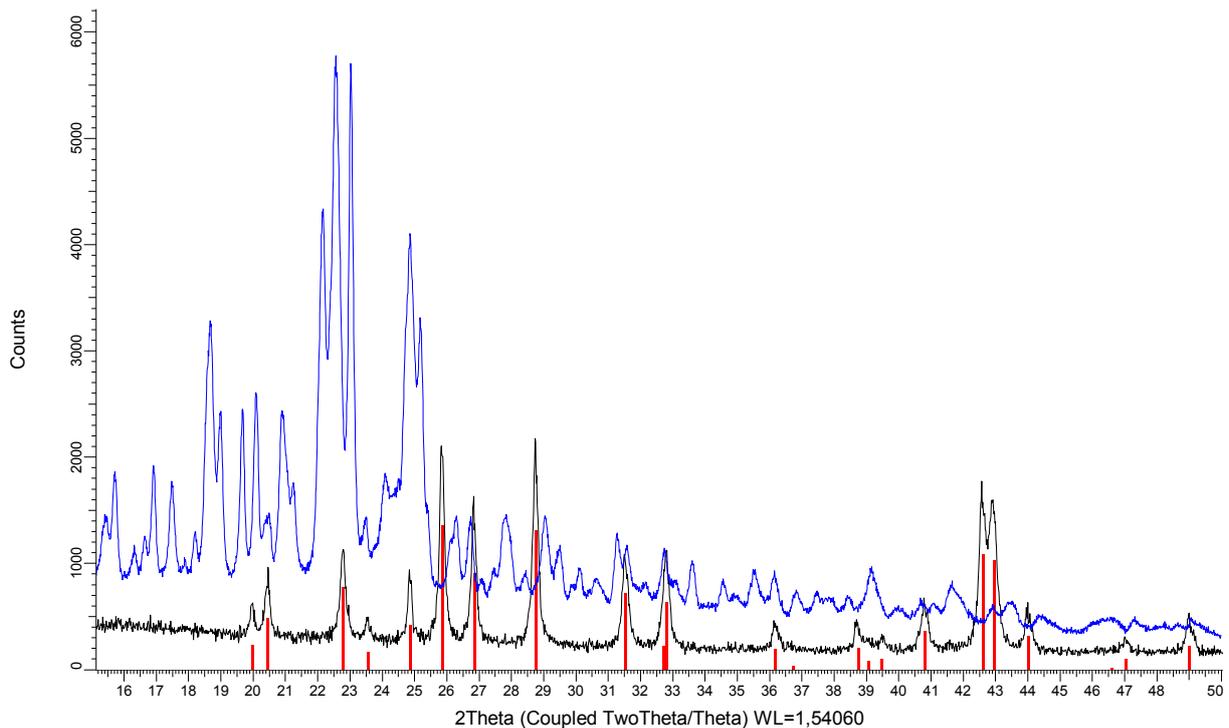


Abb. 6-6: Ergebnis der P-XRD-Messung des BaSO₄ (schwarz), welches aus Ba-DTPMP durch Schwefelsäurezugabe ausgefällt wurde (rot: PDF 05-0448, blau: DTPMP), Zählzeit: 0,2 s, Schrittweite: 0,018°

Die Reinheit der DTPMP-Proben wurde zunächst über ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Abb. 6-7 zeigt einen Vergleich der Spektren nach den unterschiedlichen Reinigungsexperimenten mit Erdalkalitionen bzw. Umkristallisation der DTPMP (Vergleich der ¹H-Spektren im II. Anhang). Zwei Ausschnitte des Spektrums wurden vergrößert und an den Peaks von P1 bzw. P2 des blauen Spektrums normiert, um den unterschiedlichen Gehalt an Verunreinigungen zu verdeutlichen.

Reinigung der DTPMP

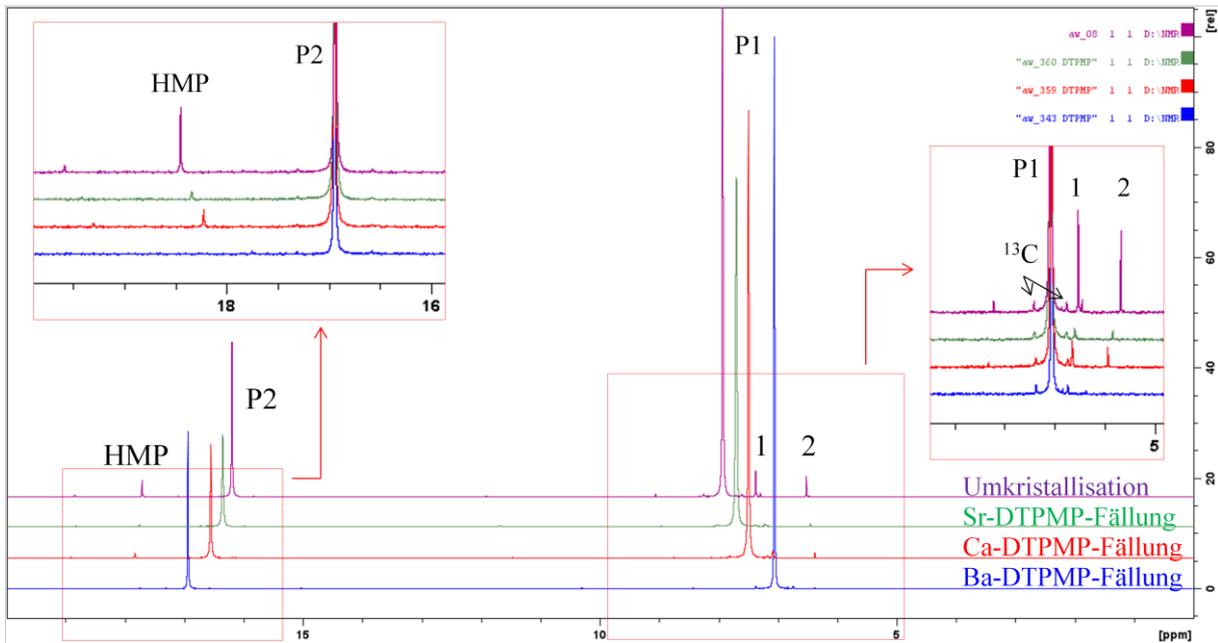


Abb. 6-7: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren nach unterschiedlichen Reinigungsexperimenten (Ausschnitte normiert auf P1 bzw. P2)

Es kann eine deutliche Erhöhung der Reinheit im Vergleich zur Umkristallisation (aw_08, violettes Spektrum) beobachtet werden. Die Peaks der HMP sowie der mindersubstituierten Phosphonsäuren sind wesentlich kleiner. Die höchste Reinheit wurde beim Experiment über Ba-DTPMP-Fällung erzielt (blaues Spektrum). Die unterschiedlichen Verschiebungen zwischen den einzelnen Spektren werden durch minimal unterschiedliche pH-Werte der gemessenen Lösung hervorgerufen.

Den geringeren Gehalt an Verunreinigungen belegen auch die quantitativen Auswertungen, deren Ergebnisse in Tab. 6-5 enthalten sind. Hierbei konnten für das Experiment mit Ba^{2+} -Ionen über 99 % des gemessenen Phosphors der DTPMP zugeordnet werden. Die geringste Reinheit zeigte die Probe, welche über Ca-DTPMP-Fällung gereinigt wurde. Dennoch ist deren Reinheit deutlich höher im Vergleich zur Umkristallisation.

Tab. 6-5: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren nach Reinigung der DTPMP über Erdalkali-DTPMP-Fällung

Probe	Beschreibung	gemessener Phosphor (in %) gehörig zu			
		DTPMP	HMP	1	2
aw_343	Ba-DTPMP-Ausfällung	99,12	0,088	0,076	0,067
aw_360	Sr-DTPMP-Ausfällung	98,53	0,19	0,26	0,22
aw_359	Ca-DTPMP-Ausfällung	97,08	0,39	1,05	0,44
aw_08	3x umkristallisiert	94,54	1,07	2,27	1,15

Weiterhin wurden alle Proben auf das Vorhandensein von Erdalkalitionen untersucht. In Abb. 6-8 ist das Diffraktogramm der DTPMP nach Reinigung über Ba-DTPMP-Fällung dargestellt

Reinigung der DTPMP

(Diffraktogramme nach Reinigung über Ca-DTPMP- und Sr-DTPMP-Fällung im II. Anhang). Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der gereinigten DTPMP-Proben zeigten keine Reflexe von Erdalkalisulfaten. Es kam somit zu keiner Nachfällung während der DTPMP-Kristallisation.

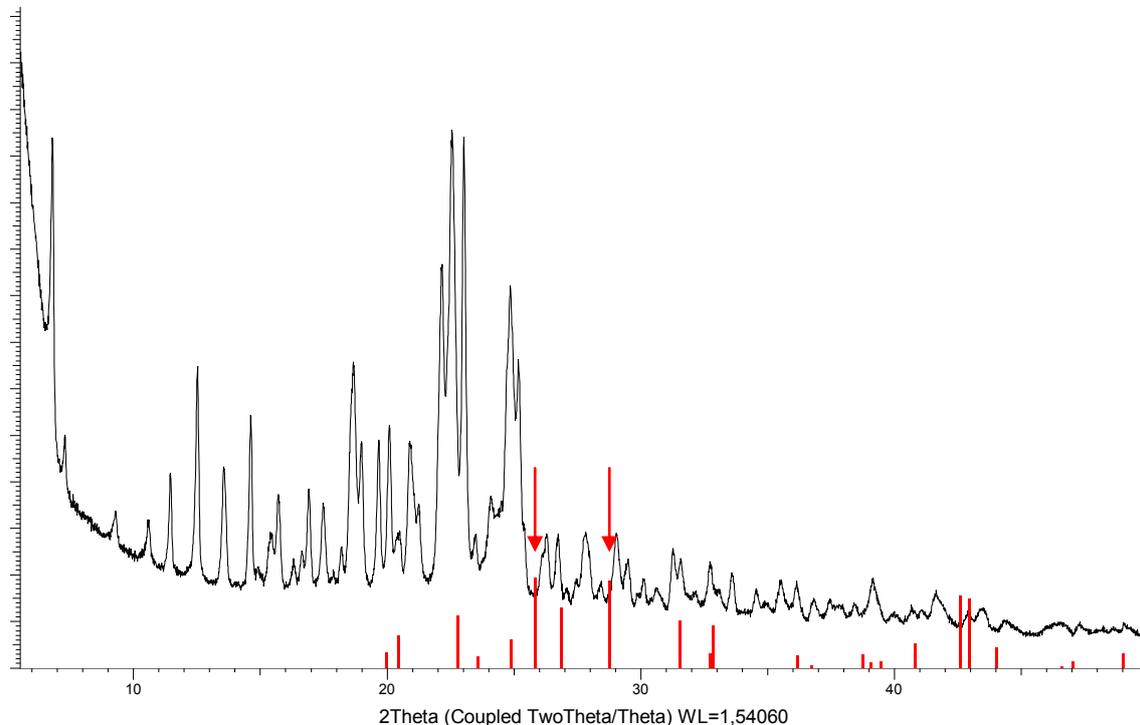


Abb. 6-8: Ergebnis der P-XRD-Messung des über Ba-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP (rot: PDF 05-0448, BaSO₄), Zählzeit: 3,0 s, Schrittweite: 0,012°

Eine weitere Untersuchung der gereinigten Feststoffe auf Erdalkaliionen erfolgte über EDX-Messungen (Tab. 6-6). Die Ergebnisse in Masseprozent wurden mit denen aus ICP-Messungen der aufgelösten DTPMP-Proben verglichen (Tab. 6-7).

Bariumionen konnten fast vollständig aus den DTPMP-Proben entfernt werden. Der Gehalt an Barium in der DTPMP liegt bei den EDX-Messungen unterhalb der Nachweisgrenze und auch mittels ICP werden die geringsten Konzentrationen im Vergleich der Erdalkaliionen gefunden. Dies liegt zum einen an der geringen Löslichkeit des BaSO₄, weswegen nur noch geringe Mengen an Bariumionen im Filtrat verbleiben. Zum anderen ließ sich die DTPMP-Probe, welche über Ba-DTPMP-Fällung gereinigt wurde, besser waschen nach der Filtration, so dass anhaftende Lösung leichter entfernt werden konnte.

Unterschiedliche Ergebnisse liefern EDX- und ICP-Messungen für den Gehalt an Strontium. Die Ergebnisse der ICP-Messungen sind jedoch verlässlicher aufgrund der wesentlich höheren Genauigkeit der Messmethode. Die leichten Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff sind bei der quantitativen EDX-Messung fehlerbehaftet. Dies zeigt der Vergleich zwischen gemessenen und theoretischen Werten dieser Elemente. Der Wert für Calcium stimmt bei beiden Methoden recht gut

Reinigung der DTPMP

überein. Erwartungsgemäß korreliert der Gehalt an Erdalkalitionen mit der Löslichkeit der entsprechenden Erdalkalisulfate.

Tab. 6-6: Ergebnis der EDX-Messungen der über Erdalkali-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP-Proben in m-%

Probe	C (Theorie)	O (Theorie)	P (Theorie)	M ²⁺
aw_343 (mit Ba)	22,97 (18,86)	47,90 (41,87)	28,76 (27,02)	0,00
aw_360 (mit Sr)	24,62 (18,86)	45,72 (41,87)	28,06 (27,02)	0,58
aw_359 (mit Ca)	23,24 (18,86)	46,99 (41,87)	28,48 (27,02)	0,29

Tab. 6-7: Ergebnis der ICP-Messungen der über Erdalkali-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP-Proben

Probe	Ergebnisse der ICP-Messung		
	in mg/L Analysenlösung	in mg pro 1 g DTPMP	in m-%
aw_343 (mit Ba)	1,8 ± 0,04	0,036	0,0036
aw_360 (mit Sr)	14 ± 0,05	0,283	0,0283
aw_359 (mit Ca)	235 ± 0,74	4,945	0,4945

Es lässt sich somit feststellen, dass mit der Methode über Erdalkali-DTPMP-Fällung und anschließender Auflösung mit Schwefelsäure sehr hohe Reinheiten für die DTPMP erzielt werden können. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Bariumionen erzielt. Bei ähnlichen pH-Werten fällt wesentlich weniger Ba-DTPMP im Vergleich zu Ca-DTPMP aus. Auch die Löslichkeitsexperimente in Kapitel 5.2 zeigen, dass Ba-DTPMP die höchste Löslichkeit innerhalb der Erdalkali-DTPMP-Salze besitzt. Wahrscheinlich besitzen damit auch die Verbindungen von Bariumionen mit den Verunreinigungen eine höhere Löslichkeit, so dass diese in Lösung bleiben und somit fast vollständig abgetrennt werden können. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Bariumionen ist die extrem geringe Löslichkeit des BaSO₄, wodurch die Bariumionen zum größten Teil aus der Lösung entfernt werden können.

Für eine großtechnische Anwendung müssen die einzelnen Schritte noch optimiert werden, wodurch vermutlich noch höhere Reinheiten erzielt werden können. Bei der Ausfällung des Ba-DTPMP empfiehlt sich die Zugabe einer Bariumchloridlösung und ein schwach saurer pH-Wert (pH 4 - 6), welcher mit Na₂CO₃ oder NaOH eingestellt werden kann. Experimente, bei welchem festes Ba(OH)₂ zugegeben wurde (aw_296 und aw_335), lieferten nicht so gute Ergebnisse, da zum einen vermutlich der pH-Wert zu hoch war und zum anderen eine konzentriertere Lösung vorlag im Vergleich zu den Experimenten mit Zugabe von Erdalkalichloridlösungen und somit auch die Verunreinigungen mit ausgefällt wurden. Dies zeigen auch Experimente, bei denen unterschiedliche Mengen Ba(OH)₂-

Reinigung der DTPMP

Lösung verwendet wurden (aw_317, 318, 319). Die höchste Reinheit wurde beim Versuch mit dem niedrigsten pH-Wert (pH 5,41) erzielt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von BaCl_2 liegt darin, dass der Ba-DTPMP-Feststoff chloridfrei gewaschen und somit die Qualität der Waschung überprüft werden kann. Weiterhin hat die Konzentration der Rohsäure-Lösung einen Einfluss auf die Reinheit des Endproduktes. Eine höhere Konzentration der Ausgangslösung begünstigt die Ausfällung von Verbindungen der Bariumionen mit den Verunreinigungen.

Nach Abtrennung und Trocknung des Ba-DTPMP-Niederschlags ist es wichtig dessen Zusammensetzung (Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{DTPMP}$) zu kennen, um die Schwefelsäure in der richtigen Konzentration und Menge zugeben zu können. Bisher wurde die Konzentration jeweils so eingestellt, dass Sulfationen im 10 %igen Überschuss vorliegen. Vermutlich ist dies aber nicht nötig, da sich das Ba-DTPMP allein schon wegen des niedrigen pH-Wertes vollständig auflöst. Besser wäre ein Verhältnis von SO_4^{2-} - und Ba^{2+} -Ionen von 1 : 1, um beide Ionen möglichst vollständig auszufällen und dadurch abtrennen zu können. Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure sollte so gewählt werden, dass eine übersättigte DTPMP-Lösung entsteht. Hierbei ist es von Vorteil, dass die Löslichkeit der DTPMP in einer verdünnten Schwefelsäure abnimmt (Abb. 5-2, S. 26). Bei den bisherigen Experimenten verblieb nach Auflösung des Ba-DTPMP in etwa eine 7 %ige Schwefelsäurelösung, bei welcher die Löslichkeit der DTPMP wesentlich niedriger ist als in Wasser und somit mehr Feststoff kristallisiert.

7 Kristallzüchtungsexperimente

Neben der Reinigung der DTPMP stand die Charakterisierung der Substanz im Vordergrund dieser Arbeit. Dazu gehört unter anderem die Kristallzüchtung der DTPMP als Säure sowie in Form verschiedener Salze als Basis für die Strukturlösung über Einkristallröntgendiffraktometrie. Bisher sind keine Strukturlösungen für DTPMP oder Salze der DTPMP bekannt. Es wurden daher zahlreiche Experimente zur Kristallzüchtung unter Anwendung unterschiedlicher Kristallisationstechniken durchgeführt. Für alle Experimente wurde die durch Umkristallisation gereinigte DTPMP verwendet.

7.1 Kristallisation der DTPMP als Säure

Die Kristallisation aus wässriger Lösung gestaltet sich insofern schwierig, als die DTPMP zur Übersättigung neigt, wobei auch stark übersättigte Lösungen lange Zeit stabil sind, ohne dass Kristallisation erfolgt. Übersättigte Lösungen können durch Auflösen in der Wärme und anschließendes Abkühlen hergestellt werden, da die Löslichkeit der DTPMP in Wasser bei Temperaturerhöhung stark ansteigt. Soll eine Kristallisation aus wässriger Lösung ohne Zusatz von Impfmateriale erfolgen, empfiehlt es sich aufgrund der Viskosität der Lösung die Übersättigung nicht zu hoch zu wählen.

Bei der industriellen Herstellung der DTPMP wird die Lösung zur Auskristallisation unter Zugabe von Impfmateriale stark gerührt. Hierbei entsteht ein feines Pulver aus winzigsten Kristallplättchen (Abb. 7-1). Die Kristallisation erfolgt durch das Impfen vergleichsweise schnell.

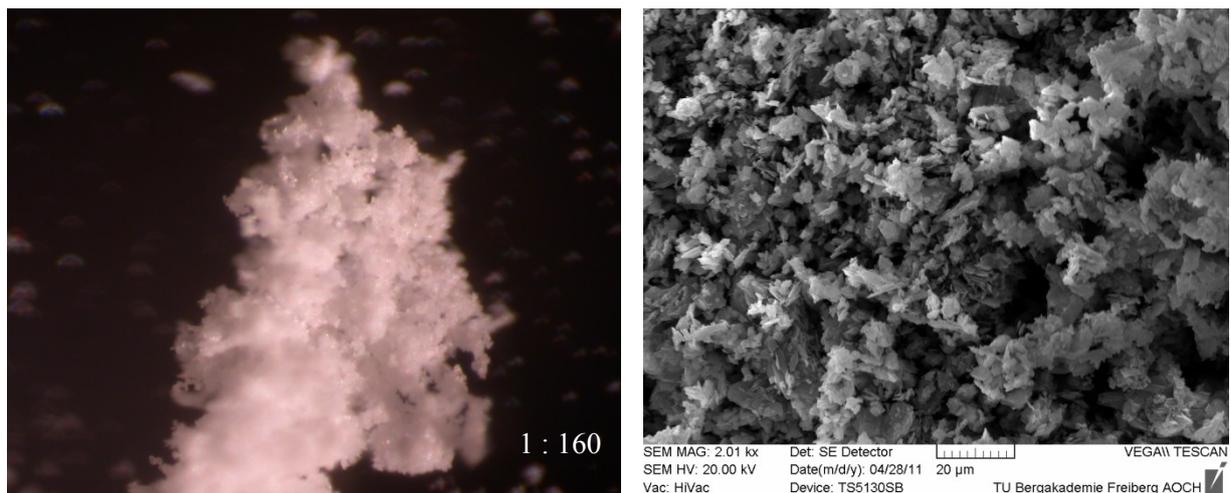


Abb. 7-1: Aufnahmen der DTPMP-Kristalle gewachsen aus stark gerührter wässriger Lösung unter Zusatz von Impfmateriale (links: Lichtmikroskop-, rechts: REM-Aufnahme)

Ohne Rühren wachsen die Kristalle bevorzugt an der Wand des Kristallisationsgefäßes. Durch Schütteln kann man teilweise eine Vereinzelung der Kristalle erreichen. In Abb. 7-2 sind licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von DTPMP-Kristallen zu sehen, welche ohne Zugabe von Impfmateriale in ruhender Lösung gewachsen sind. Es zeigt sich ein cutterförmiger Habitus, die Kristalle sind langgestreckt jedoch sehr flach (wenige Mikrometer). Es konnte beobachtet werden, dass der Beginn der Kristallisation in ruhender Lösung bei sehr unterschiedlichen Zeiten liegt.

Für eine Einkristallstrukturanalyse konnten aus diesen Ansätzen keine Kristalle geeigneter Größe und Qualität gefunden werden. Daher wurden verschiedene Methoden der Kristallzüchtung getestet.

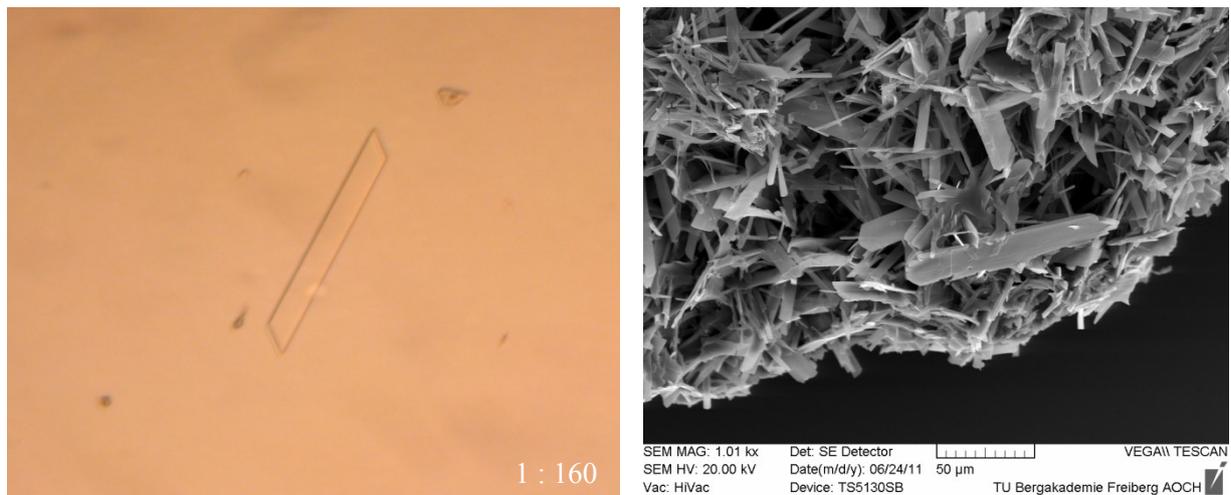


Abb. 7-2: Aufnahmen der DTPMP-Kristalle gewachsen aus ruhender wässriger Lösung ohne Zusatz von Impfmateriale (links: Lichtmikroskop-, rechts: REM-Aufnahme)

Die Temperatur-Differenz-Methode wurde von Hulliger (1994) beschrieben. Das in Abb. 7-3 dargestellte Probegläschen wurde mit einer DTPMP-Suspension so gefüllt, dass sich der Feststoff am Boden absetzt. Der untere Teil des Probegläschens wird anschließend in einem Metallblock temperaturgeregelt aufgeheizt (T1). Der obere Teil des Probegläschens befindet sich in einem Thermostaten, welcher über ein Wasserbad gekühlt wird (T2). Durch diesen Temperaturgradient soll erreicht werden, dass die überstehende Lösung immer übersättigt ist. Die Kristalle wachsen dann im oberen Teil des Probegläschens in der übersättigten Lösung.

In mehrfachen Ansätzen wurden jeweils übersättigte DTPMP-Lösungen hergestellt, welche mit DTPMP als Feststoff in die Kristallisationsröhrchen gefüllt wurden. Die Temperatur im Thermostat (T2) wurde auf 10 °C eingestellt. Die Temperatur im Aluminiumblock wurde schrittweise über mehrere Tage von 50 °C auf 28 °C abgesenkt. Nach einem Monat wurden Kristalle entnommen und lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

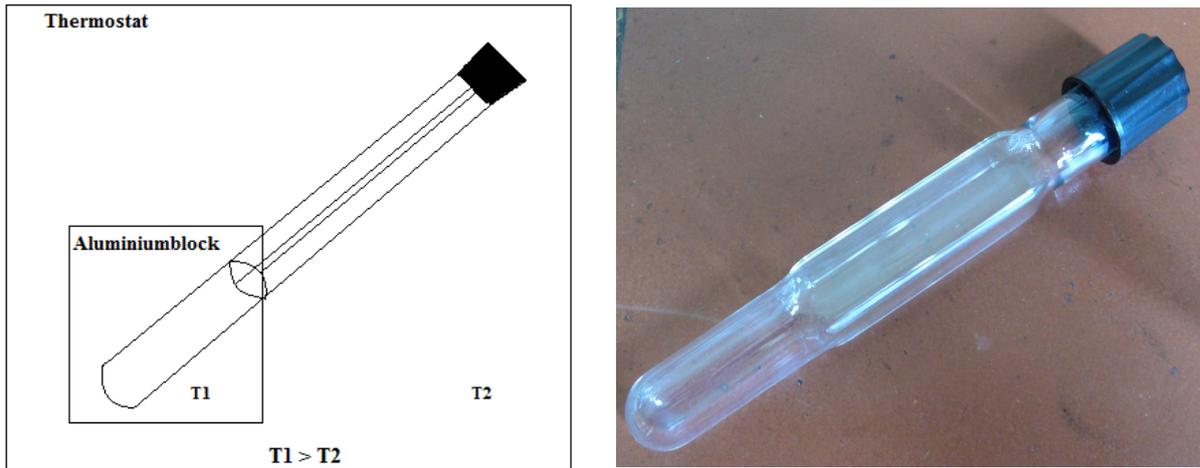


Abb. 7-3: Schematischer Aufbau der Temperatur-Differenz-Methode (links), Kristallisationsröhrchen (rechts)

Wie bei der einfachen Kristallisation aus ungerührter wässriger Lösung wachsen bei der Temperatur-Differenz-Methode cutterförmige DTPMP-Kristalle. Durch den Temperaturgradienten in den Kristallisationsröhrchen wird Bewegung in die Lösung gebracht, ohne die Lösung rühren zu müssen und dadurch das Zerschneiden verhindert. Abb. 7-4 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen dieser DTPMP-Kristalle. Durch den Polarisationsfilter kann gezeigt werden, dass viele Einkristalle vorliegen. Bei größeren Kristallen sieht man häufig Verwachsungen. Die größten Exemplare erreichten Längen von reichlich 100 μm , waren aber analog zu den Kristallen aus ruhender Lösung nur wenige Mikrometer dick. Auch bei Kristallisationszeiten über mehrere Monate konnten keine größeren Kristalle beobachtet werden.

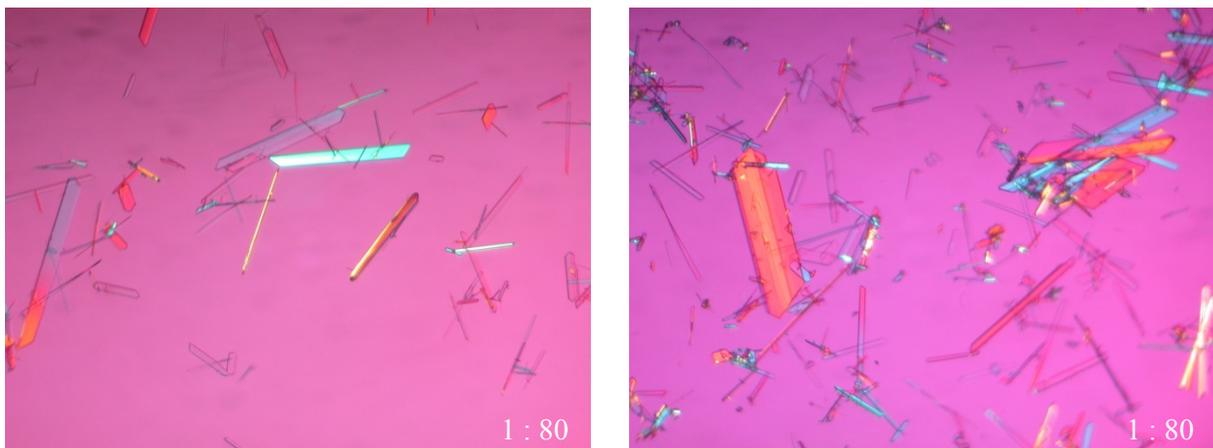


Abb. 7-4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der DTPMP-Kristalle gewachsen über Temperatur-Differenz-Methode

Einer der Kristalle aus der Temperatur-Differenz-Methode wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Qualität der Kristalle war ausreichend, um die Elementarzelle bestimmen zu können. Eine vollständige Strukturlösung konnte aufgrund der geringen Kristallgröße leider nicht vorgenommen werden.

Kristallzüchtungsexperimente

Bei der Kristallisation aus wässriger Lösung wurde jeweils beobachtet, dass nach Beginn der Kristallisation (häufig erst nach Monaten) über die Zeit zwar immer mehr Kristalle wuchsen, diese jedoch nicht größer wurden. Eine mögliche Erklärung könnten die im Kapitel 6.1 (S. 29) erläuterten Verunreinigungen sein, welche eventuell durch Einbau in die Kristallstruktur bzw. Adsorption an DTPMP-Kristallen ein weiteres Wachstum verhindern. Schwierig ist die Kristallisation der DTPMP jedoch auch, da es sich um ein großes Molekül mit vielen frei drehbaren Bindungen handelt, wodurch sich die Moleküle nicht so leicht in ein Kristallgitter einbauen. Um diese Beweglichkeit der DTPMP-Moleküle einzuschränken wurden Kristallisationsexperimente in starker Säure durchgeführt, um die DTPMP vollständig zu protonieren und durch die zugesetzten Säurerestionen in die Länge zu strecken. Hierfür wurden verschieden konzentrierte Salzsäurelösungen sowie 20 %ige Perchlorsäure verwendet.

In 20 %iger Perchlorsäure waren nach fünf Monaten die ersten Kristalle gewachsen. Die Kristallisation in Gegenwart von Salzsäure erfolgte in niedrig konzentrierten Lösungen (6 - 8 %ig) schneller (ca. 1 Monat), während in hochkonzentrierten Salzsäurelösungen (12 - 16 %ig) erst nach sechs bis acht Monaten Kristalle sichtbar waren. Abb. 7-5 zeigt licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von DTPMP-Kristallen, welche in einer 15 %igen Salzsäure gewachsen sind. Die Kristalle zeigen einen abweichenden Habitus zu denen, welche in Lösung ohne HCl gewachsen sind. Es bilden sich plättchenförmige Kristalle deren Grundfläche in etwa ein Rhombus ist und die etwa 50 µm dick sind. Die REM-Aufnahmen weisen auf einen schichtartigen Aufbau hin. Man erkennt häufig Verwachsungen und auch Zwillingsbildung. Die Kristalle, welche in Perchlorsäure gewachsen sind, weisen den gleichen Habitus auf.

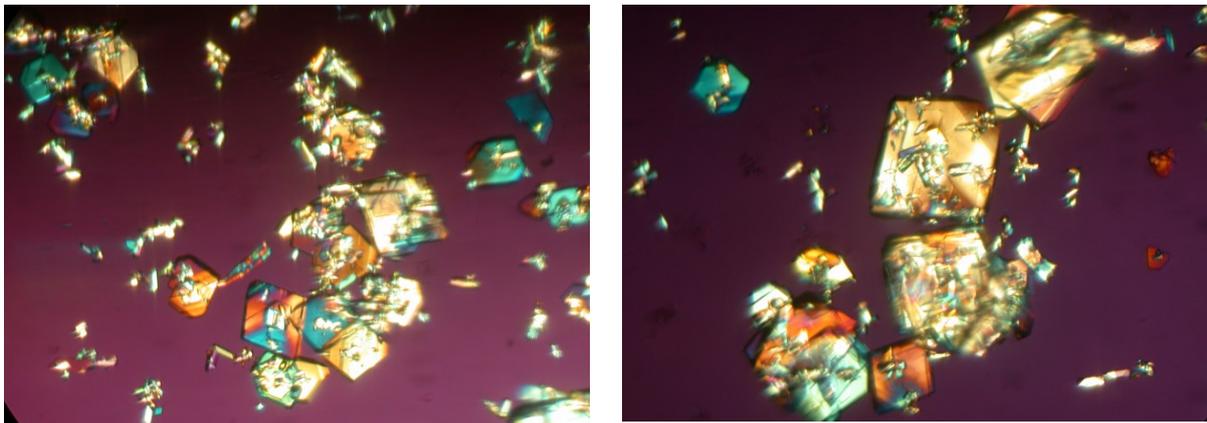


Abb. 7-5: a) Lichtmikroskopische Aufnahmen der DTPMP-Kristalle aus 15 %iger HCl (Maßstab: 1 : 160)

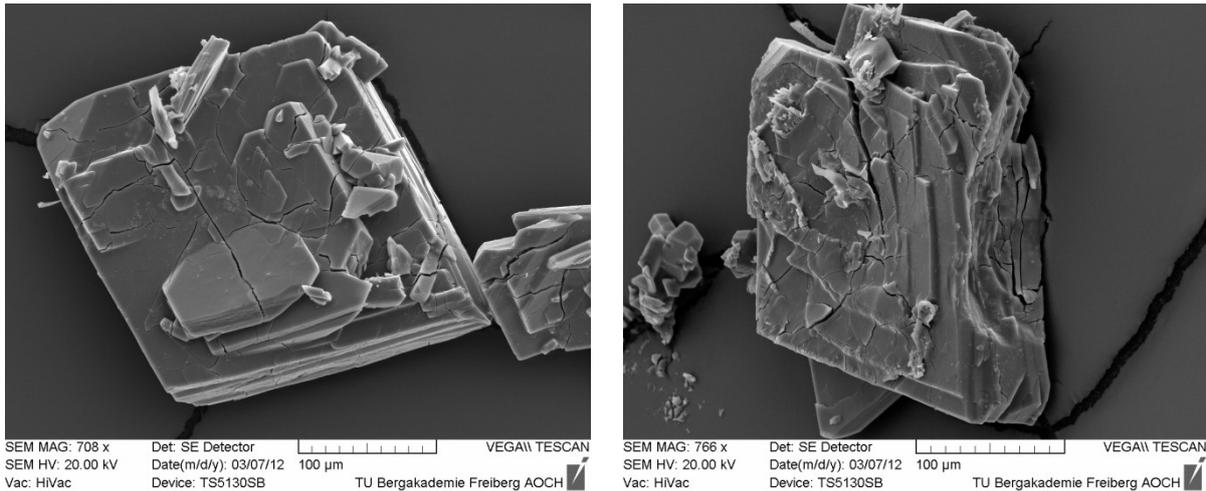


Abb. 7-5: b) REM-Aufnahmen der DTPMP-Kristalle aus 15 %iger HCl

Trotz des unterschiedlichen Aussehens der Kristalle in wässriger Lösung im Vergleich zur salzsauren Lösung erhält man die gleichen Pulverdiffraktogramme, so dass es sich um die gleiche Substanz handeln muss. Es kristallisiert somit kein Hydronium-DTPMP-chlorid aus. Ein Vergleich zweier Pulverdiffraktogramme ist in Abb. 7-6 dargestellt.

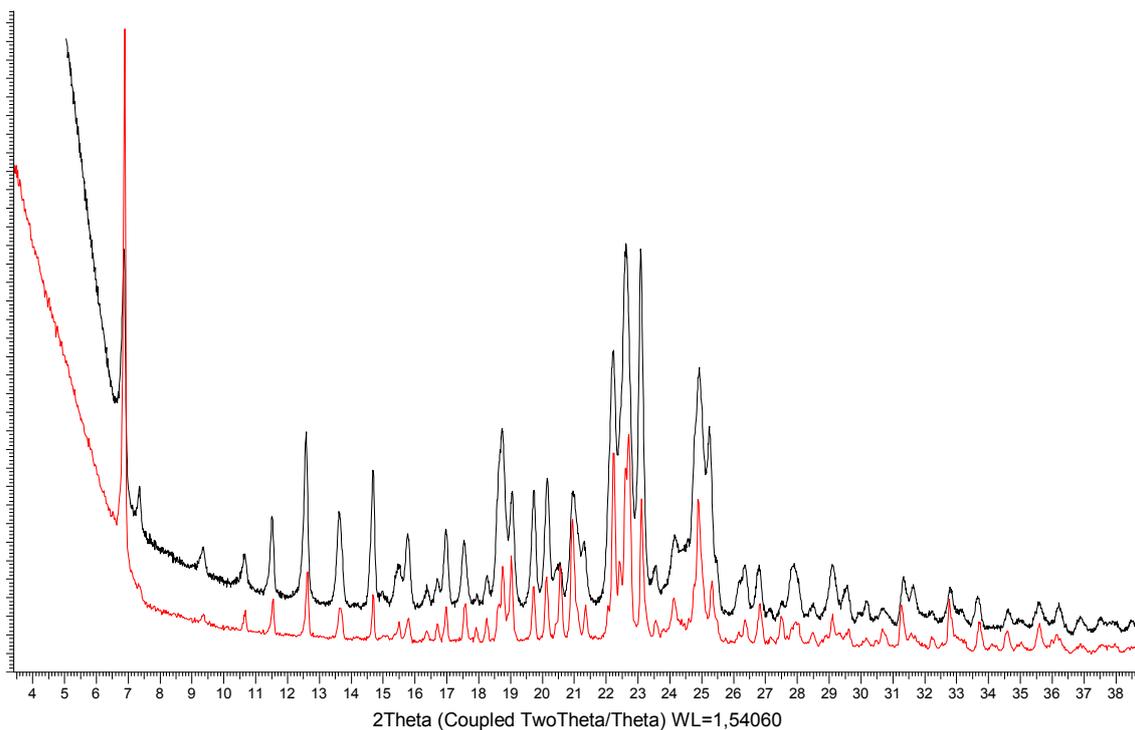


Abb. 7-6: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von DTPMP-Kristallen ohne Säurezusatz (schwarz) bzw. aus salzsaurer Lösung (rot), Zählzeit: 1 s, Schrittweite: 0,012°

Von den Kristallen, welche in salzsaurer Lösung gewachsen sind, wurden zahlreiche Messungen am Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Eine Teillösung der Struktur wird in Kapitel 9.2 (S. 71) vorgestellt.

Die Hanging- und die Sitting-Drop-Methode haben sich bei den Experimenten als ungeeignet für die Kristallisation von DTPMP herausgestellt. Bei der Hanging-Drop-Methode kam es durch Diffusion des Ethanols in die DTPMP-Lösung zu einer so starken Volumenzunahme, dass es zum Abreißen des Tropfens kam. Bei der Sitting-Drop-Methode konnte trotz Absenken der Löslichkeit durch das Ethanol kein Kristallwachstum beobachtet werden. Das Kristallwachstum konnte auch nicht durch eine weitere Steigerung der DTPMP-Konzentration erzwungen werden (Grad der Übersättigung), da sich bei zu hohen Konzentrationen die beiden Lösungen nicht mehr mischten.

Aus dem industriellen Prozess der Umkristallisation bei der Firma Zschimmer & Schwarz, Mohsdorf, wurden bei hohen Temperaturen (77 °C) quaderförmige Kristalle gefunden. Diese DTPMP-Kristalle wurden in der vorliegenden Arbeit näher untersucht, da die Existenz einer zweiten DTPMP-Modifikation vermutet wurde.

Die Entstehung der quaderförmigen Kristalle hängt von diversen Faktoren ab. Dazu gehören die Temperatur der Mutterlösung aber auch verschiedene Zusätze. Daneben spielt die Zugabe von cutter- oder quaderförmigem Impfmateriale eine große Rolle (siehe Tab. 7-1). Je nach Herstellungsbedingungen konnten unterschiedliche Kristallformen beobachtet werden, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht wurden (Abb. 7-8).

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der quaderförmigen DTPMP-Kristalle sind in Abb. 7-7 enthalten. Die größten Kristalle sind nur etwa 30 µm lang. Deswegen wurden diese Kristalle als Impfmateriale genutzt, um unter erhöhten Temperaturen gezielt größere quaderförmige Kristalle zu züchten.

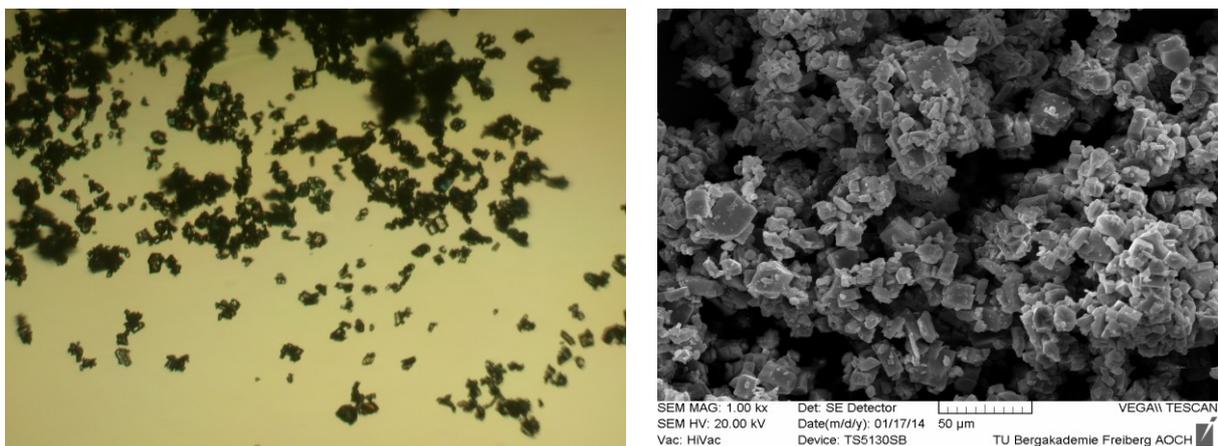


Abb. 7-7: Quaderförmige DTPMP-Kristalle (Probe DMG 185)

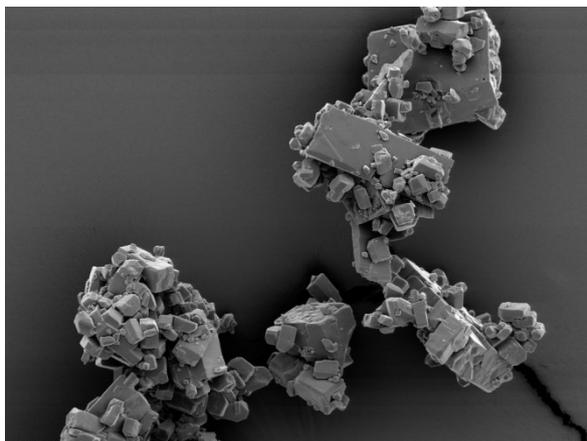
In Tab. 7-1 sind die Bezeichnungen der cutter- und quaderförmigen DTPMP-Proben der Firma Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH sowie deren Herstellungsbedingungen angegeben, welche für vergleichende Röntgendiffraktometrie und Thermoanalyse verwendet wurden.

Kristallzüchtungsexperimente

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden Kristalle der quaderförmigen DTPMP-Probe DMG 188 C am Einkristalldiffraktometer vermessen (Kapitel 9.3, S. 75).

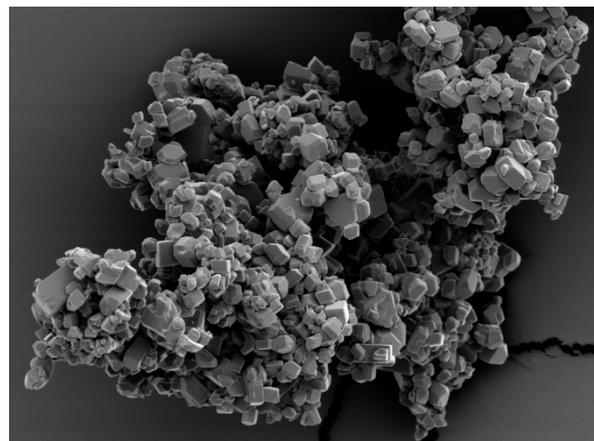
Tab. 7-1: DTPMP-Proben der Firma Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG

Probe	Herstellung		Aussehen
DMG 185	DTPMP-Suspension 1 Woche bei 66 °C und 1 Tag bei 77 °C im Trockenschrank		Quader
	Temperatur	Impfmaterial	
DMG 188 A	70 °C	Quader	Quader
DMG 188 B	70 °C	Cutter	Quader
DMG 188 C	50 °C	Quader	Quader
DMG 188 D	50 °C	Cutter	Cutter
DMG 188 E	60 °C	Quader	Quader
DMG 188 F	60 °C	Cutter	Cutter
DMG 188 G	70 °C	Quader	Quader
DMG 188 H	70 °C	Cutter	Quader
DMG 188 I	45 °C	Quader	Cutter + wenige Quader
DMG 188 J	45 °C	Cutter	Cutter



SEM MAG: 1.00 kx Det: SE Detector VEGAII TESCAN
 SEM HV: 10.00 kV Date(m/d/y): 03/04/14 50 µm
 Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

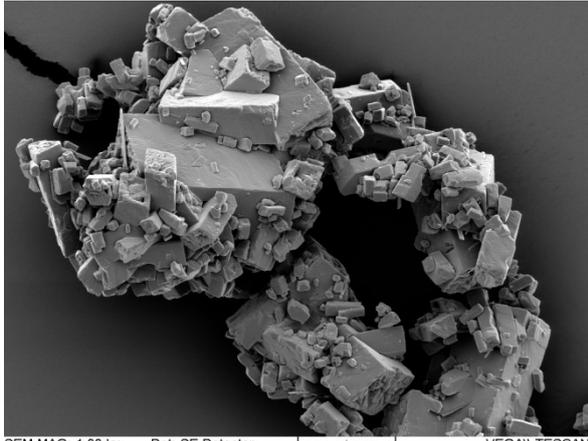
DMG 188 A, 70 °C, Impfmaterial: Quader



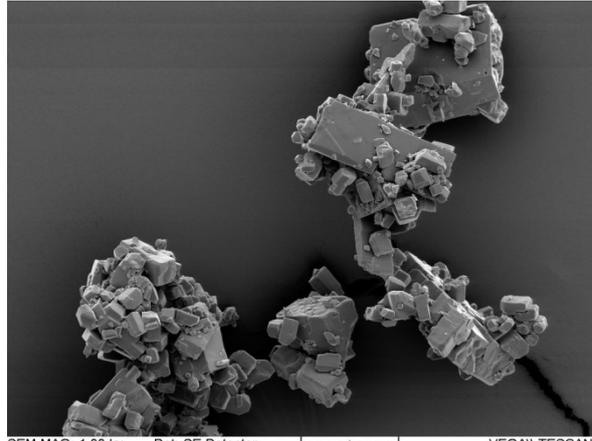
SEM MAG: 1.01 kx Det: SE Detector VEGAII TESCAN
 SEM HV: 10.00 kV Date(m/d/y): 03/04/14 50 µm
 Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AOCH

DMG 188 B, 70 °C, Impfmaterial: Cutter

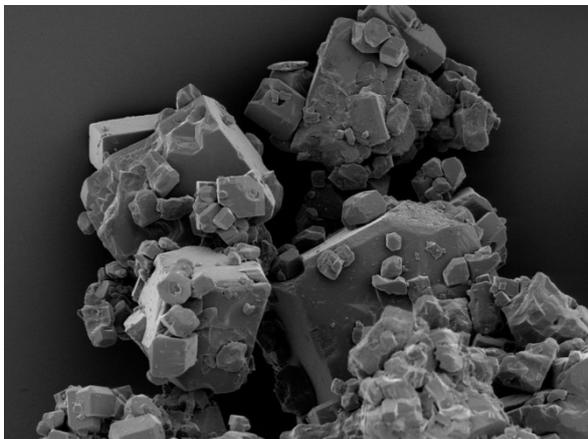
Kristallzüchtungsexperimente



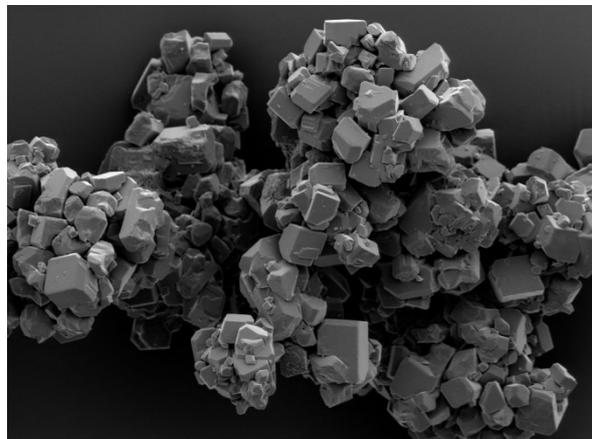
DMG 188 C, 50 °C, Impfmateriæl: Quader



DMG 188 E, 60 °C, Impfmateriæl: Quader



DMG 188 G, 70 °C, Impfmateriæl: Quader



DMG 188 H, 70 °C, Impfmateriæl: Cutter



DMG 188 D, 50 °C, Impfmateriæl: Cutter



DMG 188 F, 60 °C, Impfmateriæl: Cutter

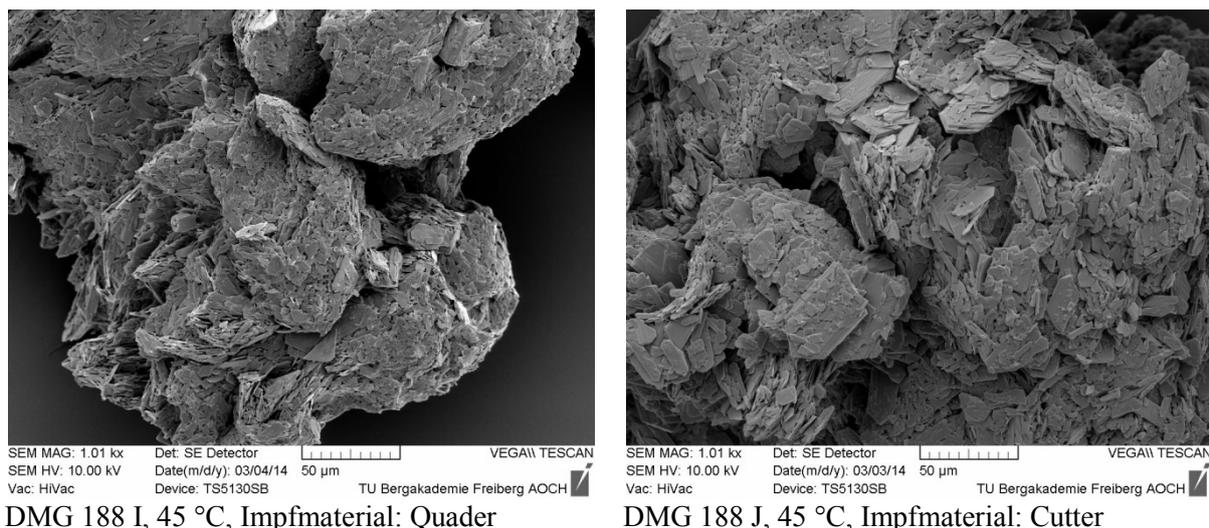


Abb. 7-8: Vergleich der REM-Aufnahmen von quader- und cutterförmigen DTPMP-Kristallen (DMG 188 A-J)

Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen deutlich die unterschiedlichen Kristallformen Quader (A, B, C, E, G, H) und Cutter (D, F, I, J) der DTPMP. Insgesamt lässt sich feststellen, dass hohe Temperaturen die Bildung der quaderförmigen DTPMP begünstigen. Bei mittleren Temperaturen spielt das zugesetzte Impfmateriale eine wichtige Rolle. Unterhalb von 50 °C sind nur cutterförmige Kristalle entstanden. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die quaderförmigen Kristalle unterschiedlich groß sind. Die DTPMP-Kristalle der Probe DMG 188 B sind deutlich kleiner. Zwar sind vermutlich aufgrund der hohen Herstellungstemperatur die quaderförmigen Kristalle entstanden, jedoch wurde diese Probe mit cutterförmigen Kristallen geimpft. Dies scheint die Bildung der quaderförmigen Kristalle zu verzögern. Auch bei den cutterförmigen DTPMP-Kristallen lassen sich Größenunterschiede feststellen. Die Kristalle der Probe DMG 188 I, welche mit quaderförmigen Kristallen geimpft wurde, sind wesentlich kleiner als die Kristalle der anderen Proben. Außerdem können bei dieser Probe noch vereinzelt quaderförmige DTPMP-Kristalle aus der Impfung gefunden werden. Bei der Probe DMG 188 B können dagegen keine cutterförmigen Kristalle aus der Impfung beobachtet werden. Diese haben sich vermutlich bei den hohen Herstellungstemperaturen unter Entstehung der quaderförmigen Kristalle aufgelöst.

Die Kristalle der Proben DMG 188 A bis J wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 7-9 dargestellt. Den Proben wurde jeweils Siliciumpulver zugesetzt und die einzelnen Diffraktogramme an diesem Reflex auf der x-Achse ausgerichtet. Es zeigen sich deutlich unterschiedliche Diffraktogramme für die beiden Kristallformen Quader und Cutter. Die Diffraktogramme der cutterförmigen DTPMP gleichen denen der im Labor in wässriger bzw. salzsaurer Lösung gezüchteten Kristalle. Bei der Probe DMG 188 I kann auch einer der Hauptreflexe der quaderförmigen Kristalle bei ca. $9^\circ 2\theta$ gefunden werden, welcher von den wenigen zugesetzten Impfkristallen stammt. Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass zwei unterschiedliche Modifikationen der DTPMP existieren.

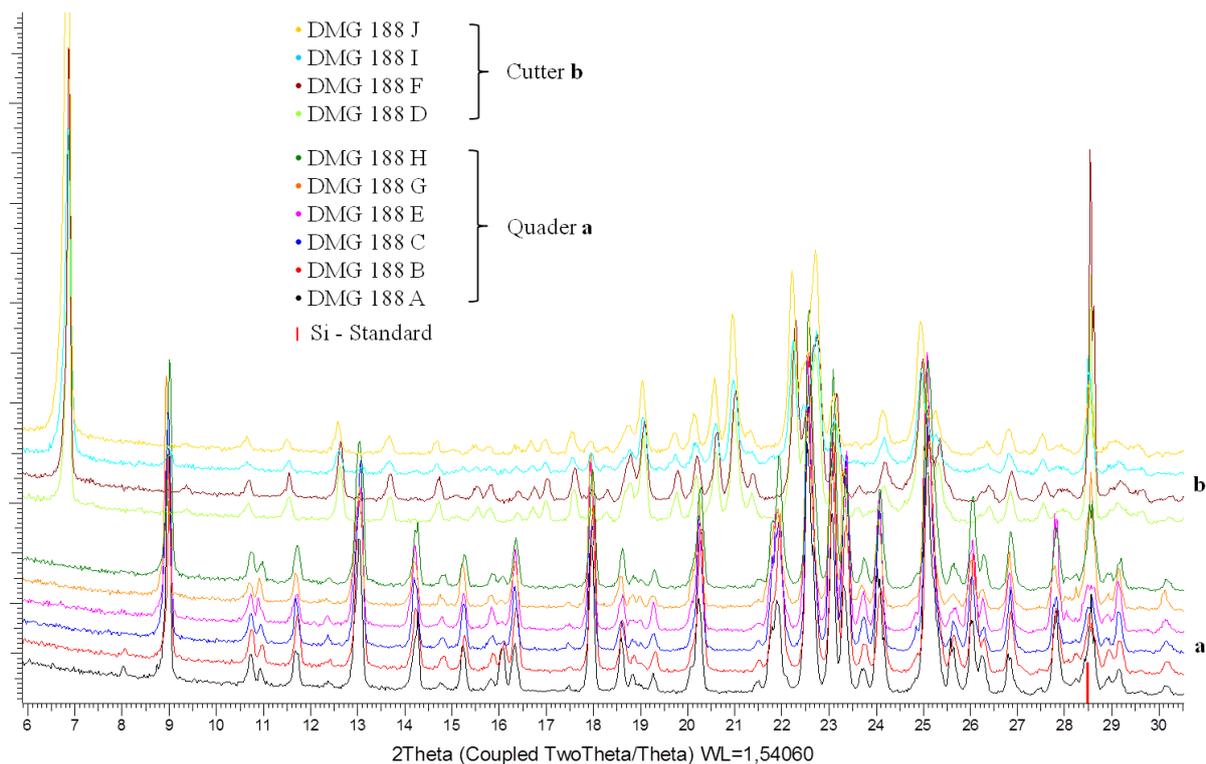


Abb. 7-9: Vergleich der P-XRD-Messungen von quader- und cutterförmigen DTPMP-Kristallen (rot: PDF 01-0787), Zählzeit: 0,5 s, Schrittweite: 0,024°

7.2 Kristallisation der Alkali-DTPMP-Salze

Eine Kristallisationsmethode zur Herstellung von Na-DTPMP-Salzen wäre interessant für die Industrie. Ein großer Teil der DTPMP wird als teilneutralisiertes flüssiges Produkt verkauft, wenn keine Säure in der Anwendung erwünscht ist. Bisher konnte aus wässriger Lösung keine Kristallisation von Na-DTPMP-Salzen erreicht werden, da diese eine noch wesentlich höhere Wasserlöslichkeit besitzen als die DTPMP selbst. Für bestimmte Anwendungen wird aber ein pulverförmiges Produkt benötigt, zum Beispiel bei der Herstellung von Tabs für die Geschirrspül- oder Waschmaschine.

Aus wässriger Lösung wachsen keine Na-DTPMP-Kristalle. Hierbei wurden verschiedene Konzentrationen der Lösungen, alle Neutralisationsgrade von $\text{Na}_1\text{H}_9\text{DTPMP}$ bis $\text{Na}_{10}\text{DTPMP}$ und Überschuss von Na^+ zu DTPMP bis zu 15 : 1 sowie der Zusatz von heterogenen Keimen getestet. Die Löslichkeit der Na-DTPMP-Salze in Wasser ist zu groß.

Die Hanging- und die Sitting-Drop-Methode gehören zu den isothermalen Diffusionsverfahren. Diese haben ein breites Anwendungsgebiet, da zahlreiche Variablen verändert und damit unterschiedliche Kristallisationsbedingungen geschaffen werden können (van der Sluis et al. 1989). Oft wird die Methode zur Proteinkristallisation verwendet, welche sich häufig eher schwierig gestaltet (Sieker

1988). Mit diesen Methoden wurden Experimente zur Züchtung von größeren DTPMP-Kristallen und von Alkali-DTPMP-Salzen durchgeführt.

Dazu wurde jeweils ein Tropfen einer Alkali-DTPMP-Lösung hängend oder sitzend in einem geschlossenen System mit Ethanolreservoir platziert, wobei der Ethanol über die Gasphase in den Flüssigkeitstropfen hineindiffundierte (Abb. 7-10). In verschiedenen Ansätzen wurden die Konzentration der DTPMP-Lösung variiert sowie unterschiedliche Ethanol-Wasser-Mischungen verwendet.

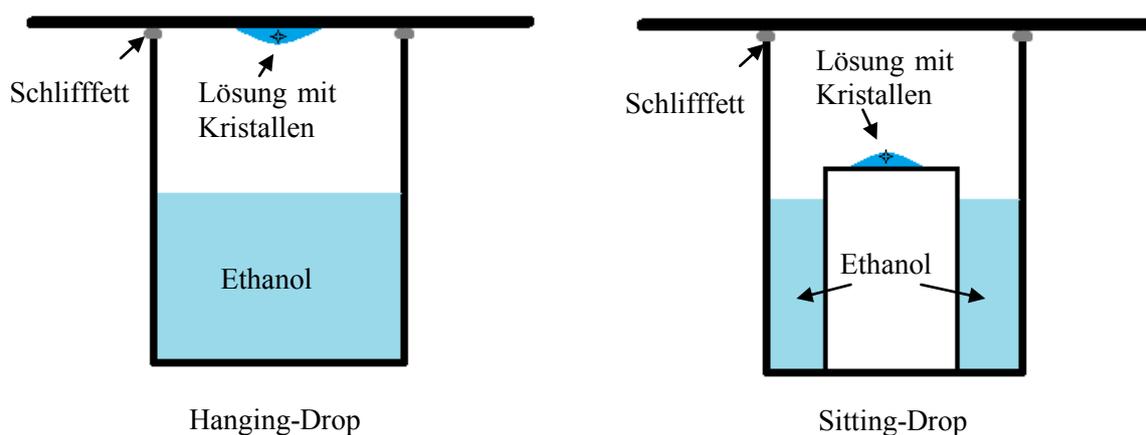


Abb. 7-10: Schematische Skizze der Hanging-Drop-Methode (links) und Sitting-Drop-Methode (rechts)

Zur Züchtung der Alkali-DTPMP-Salze wurden Na^+ -, K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Ionen verwendet. Die genauen Ansatzverhältnisse befinden sich im II. Anhang. Nur bei den Experimenten mit Na^+ -Ionen konnte eine Kristallisation beobachtet werden, wobei es sich jedoch um Natriumhydrogencarbonat bzw. -sesquicarbonat-Kristalle handelte. Jedoch wachsen keine Na-DTPMP-Kristalle bei dieser Methode, weder bei Variation der Lösungs- oder Ethanolkonzentration, noch bei Verwendung verschiedener Na-DTPMP-Verhältnisse oder der Verwendung von NaOH anstelle von Na_2CO_3 . Das gleiche gilt für die Experimente mit K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Ionen, welche aufgrund ihrer Größe noch besser mit der DTPMP kristallisieren sollten. Alle Alkali-DTPMP-Salze besitzen extrem hohe Löslichkeiten, so dass die Alkaliionen eher mit anderen Gegenionen in der Lösung kristallisieren, als mit der DTPMP.

7.3 Kristallisation der Erdalkali-DTPMP-Salze

Aus den Experimenten zur Reinigung der DTPMP über Erdalkali-DTPMP-Fällung (Kapitel 6.2, S. 32) ist bereits bekannt, dass es sich bei den Erdalkali-DTPMP-Salzen um schwerlösliche Verbindungen handelt, wobei die Löslichkeit stark vom pH-Wert und damit vom Deprotonierungsgrad der DTPMP abhängt. Bei den Reinigungsexperimenten fielen durch die schnelle Zugabe der Erdalkalichlorid-

Kristallzüchtungsexperimente

lösungen jeweils amorphe Niederschläge aus. Daher wurden verschiedene Experimente zur Züchtung von Erdalkali-DTPMP-Kristallen durchgeführt, um diese röntgenografisch untersuchen zu können.

Als Methode wurde die Gelkristallisation ausgewählt. Das Prinzip der Gelkristallisation sowie zahlreiche Realisierungsmöglichkeiten wurden von Arora (1981) beschrieben. Diese Methode ist besonders für die Züchtung schwerlöslicher Verbindungen geeignet. Der Vorteil liegt im langsamen Aufeinandertreffen der Ionen, so dass allmählich eine Übersättigung entsteht. Die Kristalle wachsen dann an unterschiedlichen Stellen im Gel und können in praktisch allen Wachstumsstadien beobachtet werden. Durch das Gel wird der Kristallisationskeim in seiner Position gehalten, so dass Beschädigungen durch Zusammenstöße mit der Wand des Kristallisationsgefäßes vermieden werden. Das Gel ist weich und gibt mechanisch dem wachsenden Kristall nach. Es wurden Experimente zur Herstellung der Erdalkali-DTPMP-Salzen durchgeführt, welche bei der Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung eine Rolle spielen.

Der schematische Aufbau geht aus Abb. 7-11 hervor. Für die Gelkristallisation wurde ein Natriumsilikat-Gel verwendet. Zum Wasserglas wurde eine 10 %ige DTPMP-Lösung getropft und die Änderung des pH-Wertes verfolgt. Es wurden jeweils pH-Werte von 8,2 oder 5,8 eingestellt. Bei diesen pH-Werten wird das Gel in einer geeigneten Zeit von 5 bis 10 Minuten fest.

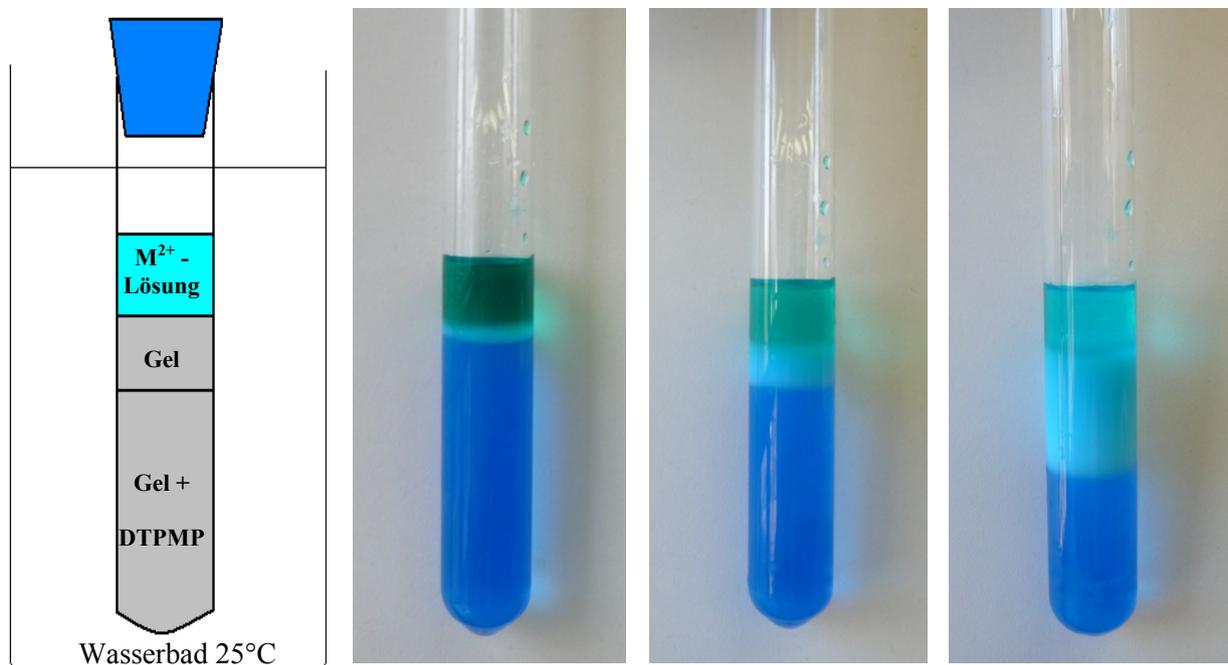


Abb. 7-11: Aufbau der Gelkristallisation (mit Trennschicht), fotografische Aufnahmen des fortschreitenden Ausfällens von Cu-DTPMP (ohne Trennschicht)

Jeweils 6 mL der noch flüssigen Gelmischung wurden in die einzelnen Reagenzgläser gefüllt. Nach Erstarrung der unteren Gelschicht wurde eine zweite Schicht als Trennschicht hergestellt, wobei die Einstellung des pH-Wertes mit Salzsäure anstelle von DTPMP erfolgte. Jeweils 3 mL dieser

Gelmischung wurden in die Reagenzgläser gegeben. Nach Erstarrung der zweiten Gelschicht wurde diese mit einer 1 M bzw. 2 M Metallchlorid-Lösung überschichtet. Sowohl das Volumen als auch die Konzentration dieser Lösungen wurden variiert. Die Reagenzgläser wurden in einem Wasserbad auf 25 °C thermostatiert.

Durch das Gel sollen die Metallionen nur langsam auf die DTPMP treffen, so dass die schwerlöslichen Verbindungen auskristallisieren. Dieser Effekt wird durch die Trennschicht, welche weder DTPMP noch Metallionen enthält, verstärkt.

Die entstandenen Kristalle wurden mechanisch dem Gel entnommen, da es kein Lösungsmittel gibt, mit welchem das Gel aufgelöst werden kann, ohne dass die Kristalle ebenfalls angelöst werden. Ca-, Sr-DTPMP- und Ba-DTPMP-Kristalle wurden mikroskopisch und pulverdiffraktometrisch untersucht, sowie die vorliegenden Spezies anhand von EDX-Messungen über das Erdalkali-Phosphor-Verhältnis ermittelt.

7.3.1 Ca-DTPMP

Bei der Gelkristallisation von Ca-DTPMP lässt sich eine Abhängigkeit des Kristallwachstums vom im Gel eingestellten pH-Wert beobachten. Das Ca-DTPMP wächst bei einem pH-Wert von 5,8 in der Trenngelschicht büschelförmig in langen biegsamen Fäden, welche ein dichtes Netz bildeten (optisch sind die Fäden beobachtbar, in Abb. 7-12 links weißtrüber Bereich sichtbar). Da das Gel nicht aufgelöst werden kann, ohne auch das Ca-DTPMP aufzulösen, konnten keine Proben aus den Reagenzgläsern entnommen werden. Aufgrund der Beobachtungen wird jedoch davon ausgegangen, dass das Ca-DTPMP nicht kristallin sondern amorph vorlag. Bei einem pH-Wert von 8,2 im Gel wurden dagegen kugelförmige Aggregate beobachtet, welche dem Gel entnommen wurden und mittels REM und EDX untersucht wurden.



pH 5,8



pH 8,2

Abb. 7-12: Fotografische Aufnahme von im Gel gewachsenem Ca-DTPMP bei verschiedenen pH-Werten im Gel

Die REM-Aufnahmen in Abb. 7-13 zeigen, dass die kugelförmigen Kristallaggregate aus winzigen plättchenförmigen Kristallen aufgebaut sind, welche sich rosettenförmig anordnen. Die EDX-Messungen weisen auf die $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{DTPMP}$ -Spezies hin (Summenspektrum in Abb. 7-14). Die Elemente Natrium und Silicium, welche ebenfalls detektiert wurden, stammen aus dem Natriumsilikat-Gel, welches nicht vollständig von den Kristallen abgetrennt werden konnte.

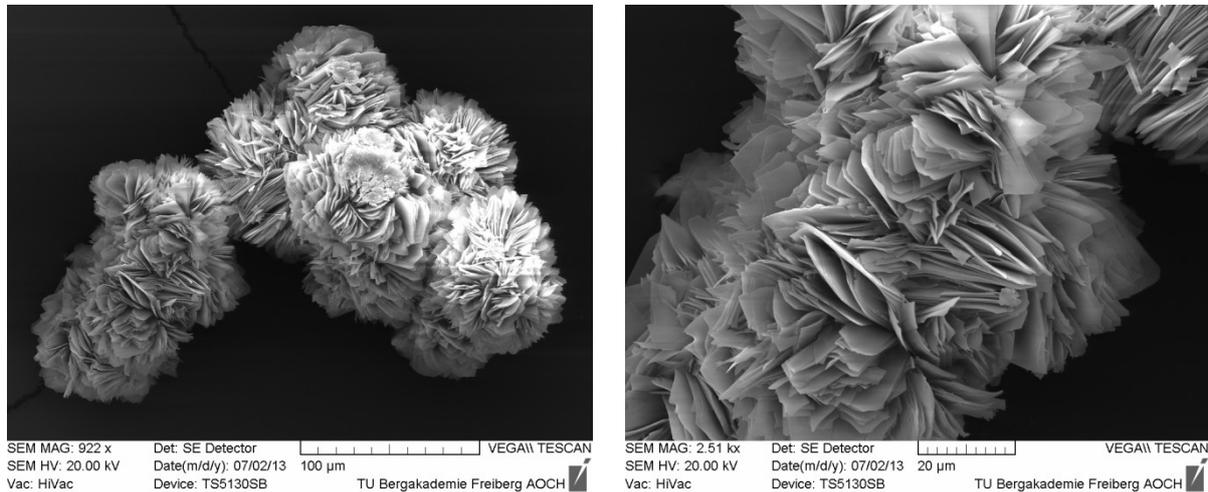
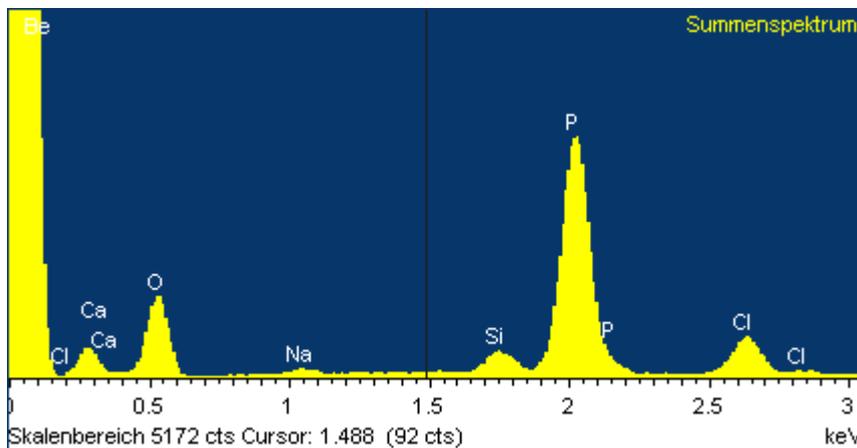


Abb. 7-13: REM-Aufnahmen von im Gel gewachsenen Ca-DTPMP-Kristallen (pH 8,2)



EDX-Messung:

$\text{Ca}^{2+} / \text{DTPMP}$

= 4,22

(gemessene Werte mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ korrigiert)

Abb. 7-14: Spektrum der EDX-Messung von im Gel gewachsenem Ca-DTPMP

Da über Gelkristallisation keine Ca-DTPMP-Einkristalle entstanden sind, wurden weitere Methoden getestet. Es existieren zahlreiche Publikationen zur solvothermalen Züchtung von Metallphosphonaten, welche über keine andere Kristallisationsmethode hergestellt werden konnten (Cao et al. 2005; Fan et al. 2005; Fang et al. 2009; Harvey et al. 2004; Khanra et al. 2007; Khanra et al. 2008, Konar et al. 2008a, 2008b; Ma et al. 2009a; Ma et al. 2009b; Martínez-Tapia et al. 2000; Meisel 1999; Perry et al. 2012; Tong et al. 2011; Wen et al. 2008; Xie et al. 2010; Xu et al. 2007).

Kristallzüchtungsexperimente

Die solvothermalen Kristallisationsexperimente wurden in einem Autoklaven, welcher 16 kleine Probegefäße aus Glaskohlenstoff enthielt, durchgeführt (Abb. 7-15). Außer den Probegefäßen kann auch der Zwischenraum zwischen dem Metallblock und der Autoklavenwand mit Lösungsmittel gefüllt werden, um einen höheren Druck zu erzielen. Der Autoklav wurde in einen Heizschrank eingesetzt.



Abb. 7-15: Fotografische Aufnahme des Autoklaven zur solvothermalen Kristallzüchtung

Es wurden Proben hergestellt, um sowohl DTPMP- als auch Ca-DTPMP-Kristalle zu züchten, wobei sowohl die Konzentrationen als auch pH-Werte der Proben und die Versuchsdauer variiert wurden. Die genauen Ansatzverhältnisse sind im III. Anhang enthalten.

Kristallines Ca-DTPMP konnte nur bei zwei unterschiedlichen Ansätzen mit verschiedenen Ca-DTPMP-Verhältnissen und einem pH-Wert von etwa 8,3 erhalten werden (Probe aw_253 und aw_254). Die pH-Werteinstellung erfolgte durch die Zugabe von festem Na_2CO_3 . Der Ofen wurde über 3 Tage auf $105\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und diese Temperatur für 1,5 Monate konstant gehalten. Anschließend wurde über 3 Tage langsam abgekühlt. Es konnten winzige nadelförmige Kristalle entnommen werden, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht wurden. Abb. 7-16 zeigt die REM-Aufnahmen der Ca-DTPMP-Kristalle, welche bei höherem Ca-DTPMP-Verhältnis (5 : 1) entstanden sind. Die nadeligen Kristalle sind in kleinen Büscheln verwachsen. Beim Auseinanderbrechen dieser Büschel zeigt sich die geringe Kristallitgröße. Die Nadeln sind maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ lang und kaum einen Mikrometer dick.

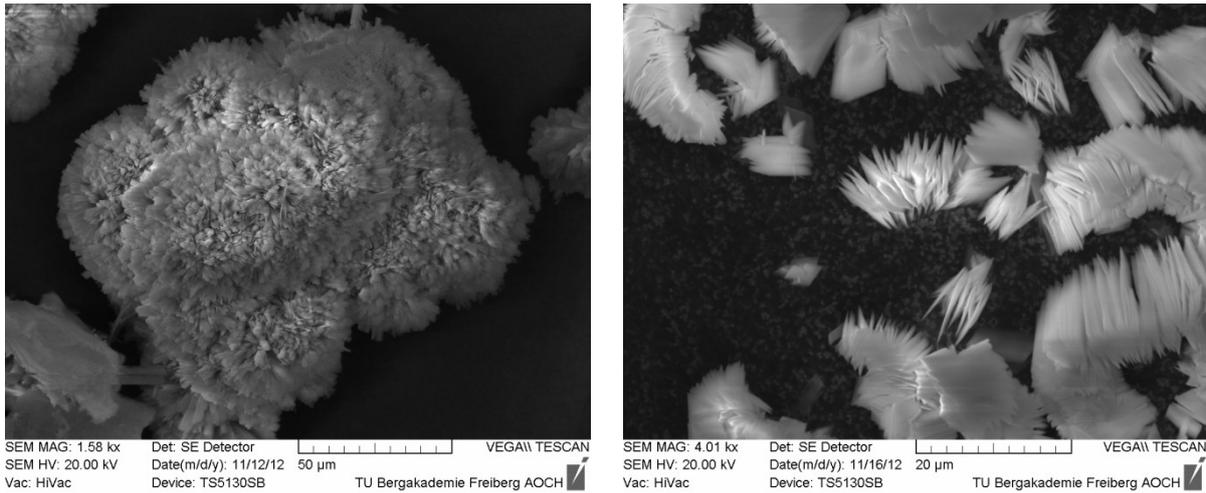


Abb. 7-16: REM-Aufnahmen der Ca-DTPMP-Kristalle hydrothermal bei 105 °C über 1,5 Monate gewachsen (Probe aw_254)

Von beiden kristallinen Proben wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Probe mit dem höheren Ca-DTPMP-Verhältnis zeigte wesentlich intensivere Reflexe. Abb. 7-17 zeigt den Vergleich der Pulverdiffraktogramme, welche über Gelkristallisation bzw. hydrothermal gewachsen sind. Die Reflexlagen beider Diffraktogramme stimmen mit denen von Hussein (2014) überein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um das gleiche Salz $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{DTPMP} \cdot (7 - 9) \text{H}_2\text{O}$ handelt.

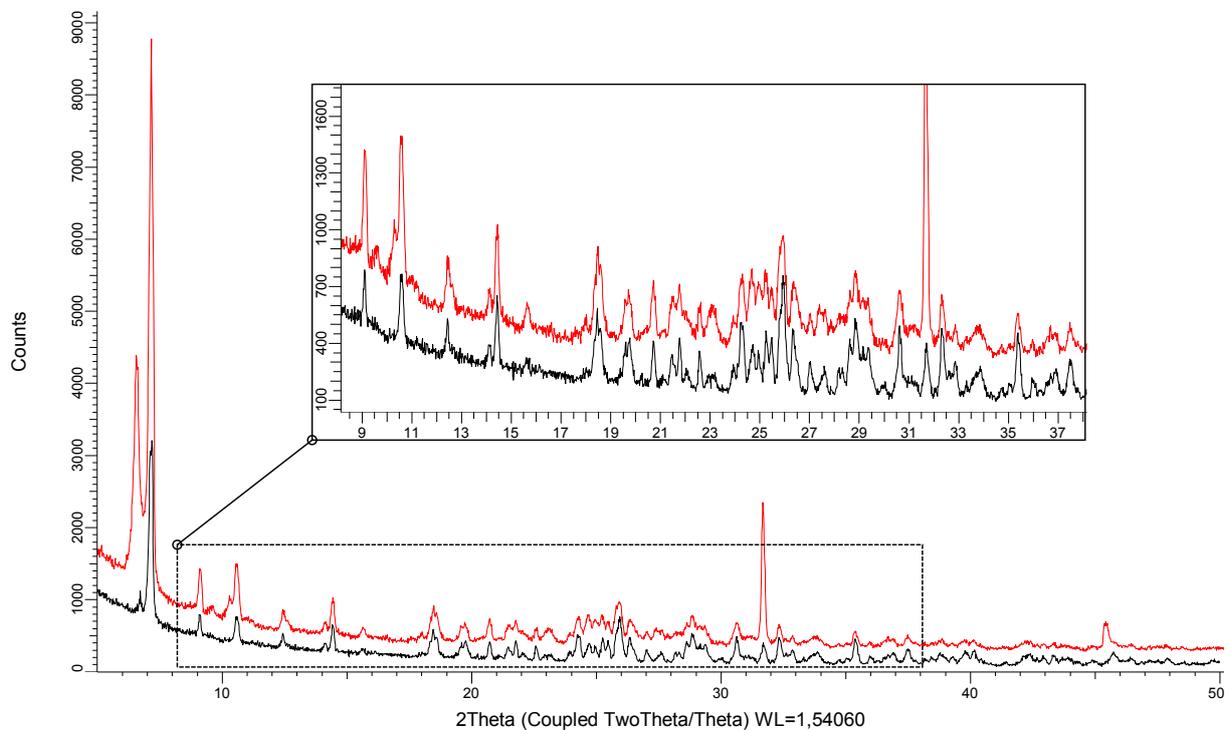


Abb. 7-17: Pulverröntgendiffraktogramm von Ca-DTPMP-Kristallen, welche im Gel (schwarz, aw_116) bzw. hydrothermal bei 105 °C über 1,5 Monate (rot, aw_254) hergestellt wurden, Zählzeit: 1,0 s, Schrittweite: 0,018°

7.3.2 Sr-DTPMP

Mit Hilfe der Gelkristallisation konnten bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlich konzentrierten SrCl_2 -Lösungen Sr-DTPMP-Kristalle gezüchtet werden, welche jeweils das gleiche Erscheinungsbild zeigen. Die fotografische Aufnahme in Abb. 7-18 zeigt kleine kugelförmige Aggregate, welche sowohl in der Trennschicht als auch in der unteren Gelschicht gewachsen sind. Werden einzelne der kugelförmigen Aggregate unter dem Lichtmikroskop betrachtet, erkennt man bereits, dass diese aus vielen kugeligen Kristallbüscheln bestehen.



Abb. 7-18: Fotografische und lichtmikroskopische Aufnahmen von im Gel gewachsenen Sr-DTPMP-Kristallen (Probe: aw_148)

Deutlicher sieht man den Aufbau der Sr-DTPMP-Kristalle unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 7-19). Die größeren Kristallaggregate bestehen aus mehreren kugelförmigen Kristallbüscheln, welche wiederum aus vielen winzigen Kristallen bestehen, die sternförmig nach außen gewachsen sind. Die größten Kristallaggregate erreichten einen Durchmesser von knapp 2 mm. Untersucht man jedoch die einzelnen Kristallnadeln, so bestehen ähnliche Größenverhältnisse wie beim Ca-DTPMP, welches hydrothermal gewachsen ist. Die nadeligen Kristallite sind etwa $50 \mu\text{m}$ lang und ebenfalls kaum einen Mikrometer dick. Einzelne Kristalle konnten nicht beobachtet werden.

Diese Kristallaggregate wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht, um das Verhältnis von Sr^{2+} zu DTPMP und die damit vorliegende Spezies zu bestimmen. Ein Summenspektrum der EDX-Messungen ist in Abb. 7-20 dargestellt. Sowohl Strontium als auch Phosphor sind relativ schwere Elemente und können mit geringem Fehler quantitativ bestimmt werden. Die EDX-Messungen lieferten im Durchschnitt ein Sr-DTPMP-Verhältnis von $3,72 : 1$, womit die Kristalle wahrscheinlich hauptsächlich als $\text{Sr}_4\text{H}_2\text{DTPMP}$ aufzufassen sind.

Silicium und Natrium wurden ebenfalls über EDX-Messungen ermittelt. Beide Elemente stammen aus Gelresten, welche den Sr-DTPMP-Proben anhafteten.

Kristallzüchtungsexperimente

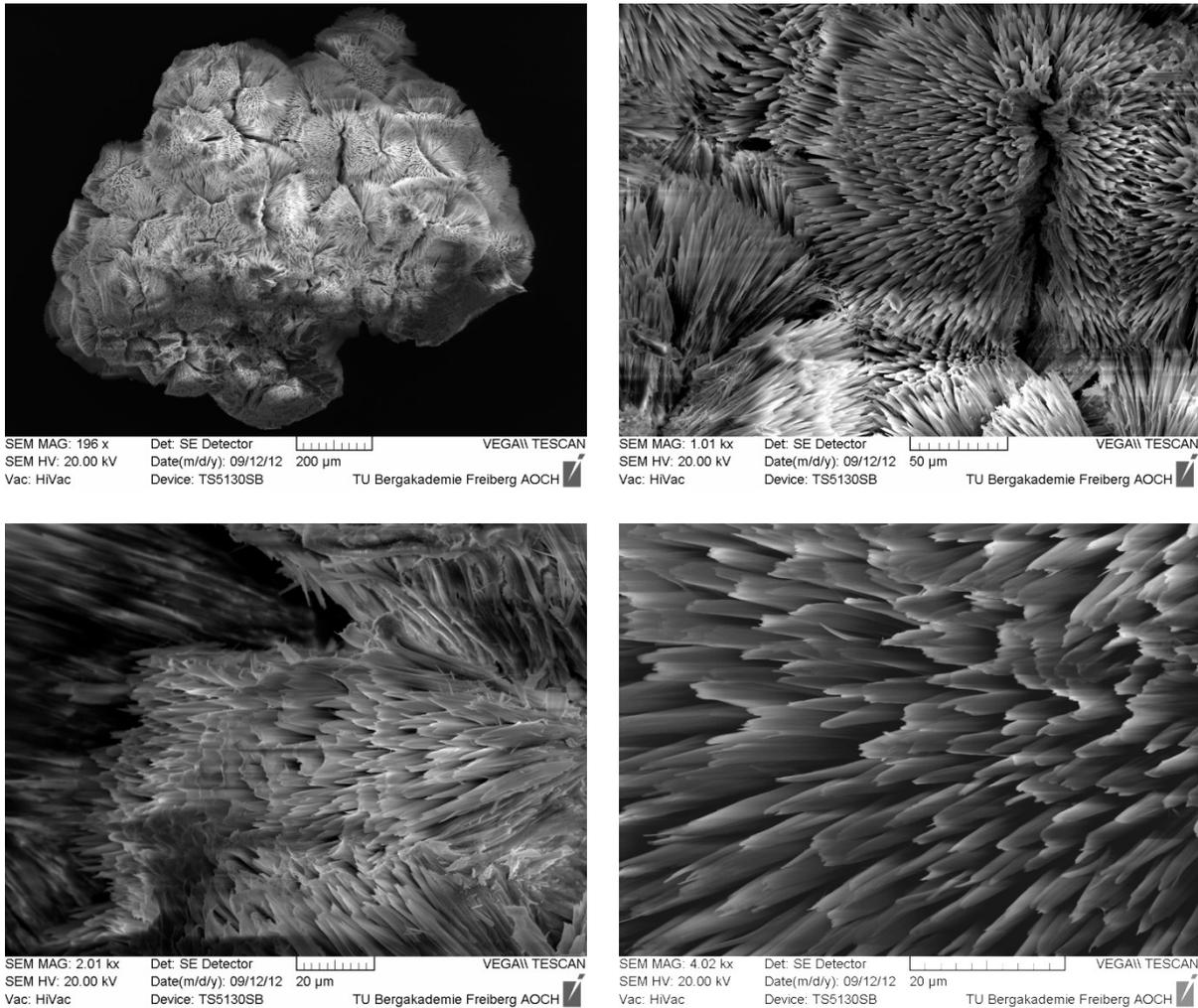
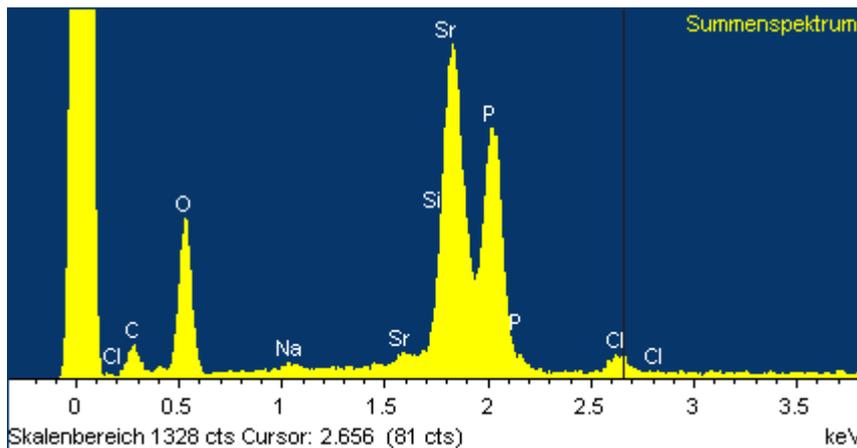


Abb. 7-19: REM-Aufnahmen von im Gel gewachsenen Sr-DTPMP-Kristallen (Probe: aw_148)



EDX-Messung:

$\text{Sr}^{2+} / \text{DTPMP}$

= 3,72

(gemessene Werte mit $\text{NaSrPO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ korrigiert)

Abb. 7-20: Spektrum der EDX-Messung von im Gel gewachsenem Sr-DTPMP

Weiterhin wurde ein Pulverröntgendiffraktogramm des Sr-DTPMP angefertigt (Abb. 7-21). Es zeigt sich ein Hauptreflex in einem niedrigen 2θ -Bereich zwischen 5 und $6^\circ 2\theta$, welcher im Vergleich zur den anderen Reflexen eine sehr hohe Intensität aufweist. Die Messung wurde in einer Kapillare

anstelle des Flachprobeträgers durchgeführt, wodurch Textureffekte minimiert werden. Die Qualität des Diffraktogramms lässt auf schlechte Kristallinität bzw. sehr kleine Primärkristalle schließen.

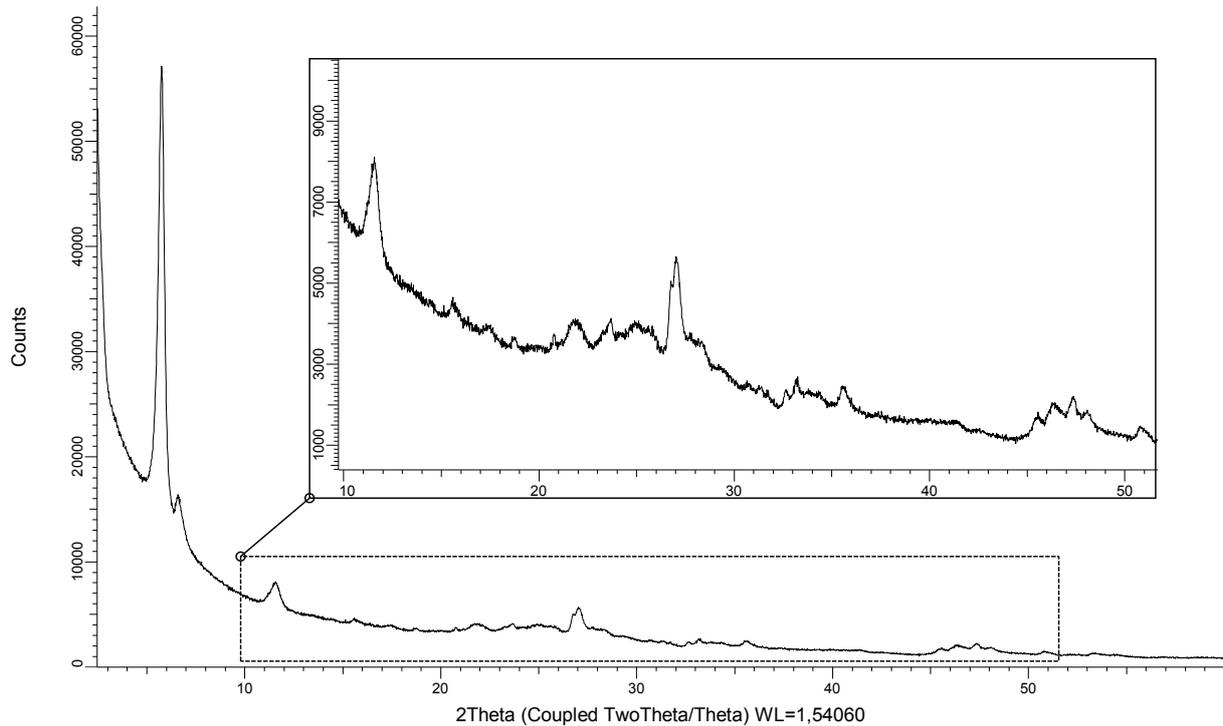


Abb. 7-21: Pulverröntgendiffraktogramm von Sr-DTPMP, Zählzeit: 5,0 s, Schrittweite: 0,018°, Messung in Kapillare

7.3.3 Ba-DTPMP

Wächst Ba-DTPMP langsam aus gering übersättigter wässriger Lösung, so entstehen zunächst an der Wand des Kristallisationsgefäßes kugelförmige Aggregate, welche auf den ersten Blick kristallin erscheinen. Diese Kugeln haben einen Durchmesser von über 1 cm. XRD-Messungen zeigen jedoch keine Reflexe, so dass es sich um eine röntgenamorphe Substanz handelt.

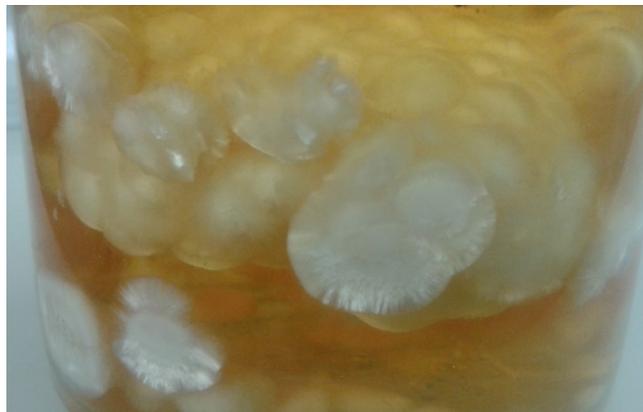


Abb. 7-22: Fotografische Aufnahme von Ba-DTPMP gewachsen aus wässriger Lösung

Kristallzüchtungsexperimente

Über Gelkristallisation sollte versucht werden, kristallines Ba-DTPMP herzustellen. Ähnlich dem Sr-DTPMP wächst das Ba-DTPMP bei dieser Methode im Gel in kleinen Kugeln, welche einen Durchmesser von bis zu 2 mm besitzen. Die fotografische Aufnahme in Abb. 7-23 zeigt, dass sich die kugeligen Aggregate in der Trennschicht, der unteren Gelschicht und sogar in der oberen BaCl₂-Lösung befinden. Unter dem Lichtmikroskop sieht man deutlich lange biegsame Fäden, aus denen das Ba-DTPMP besteht und wie diese Fäden von der Mitte der Büschel nach außen wuchsen.

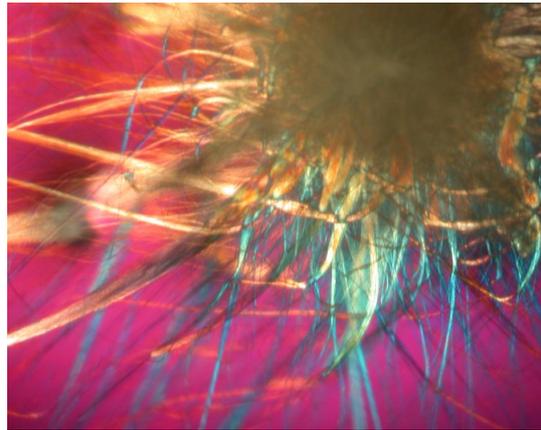
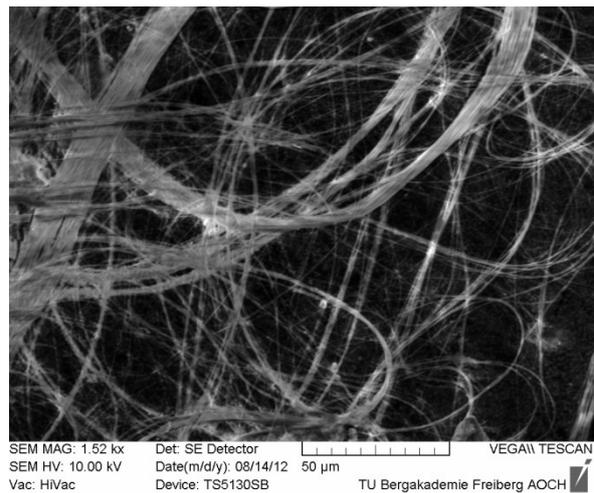
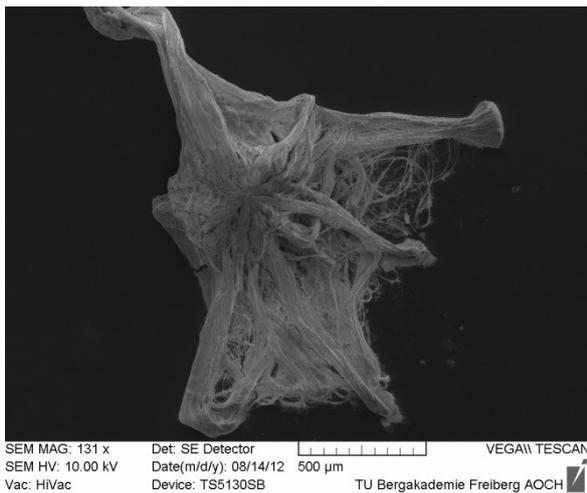


Abb. 7-23: Fotografische und lichtmikroskopische Aufnahmen von im Gel gewachsenem Ba-DTPMP (Probe aw_173)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 7-24 zeigen, dass diese Fäden weniger als einen Mikrometer dick sind. Jedoch kleben häufig viele der einzelnen Fäden zusammen. Die Fäden sind mit bis zu 1 mm wesentlich länger als die Kristallnadeln des Ca- und Sr-DTPMP.



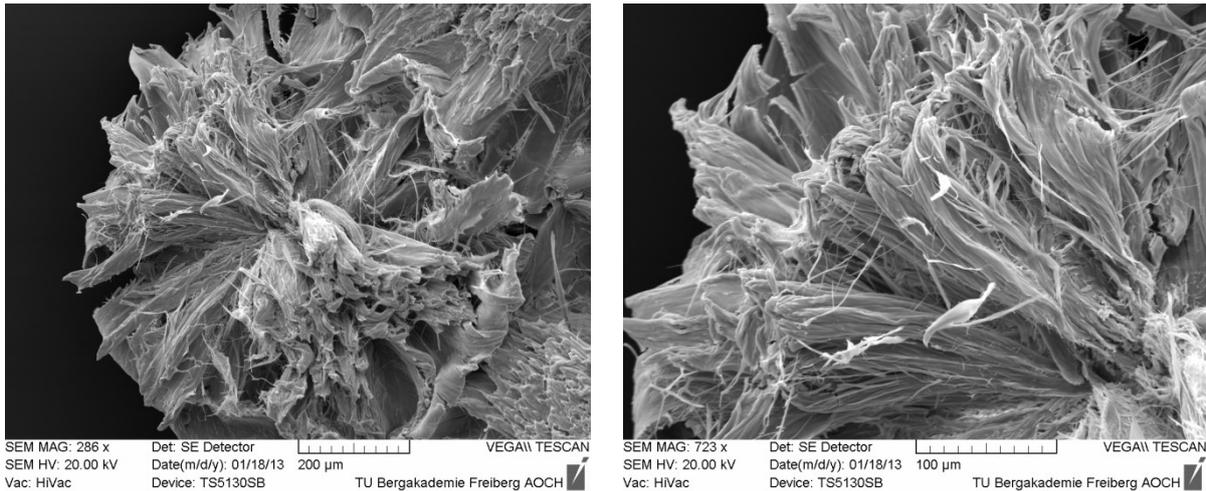
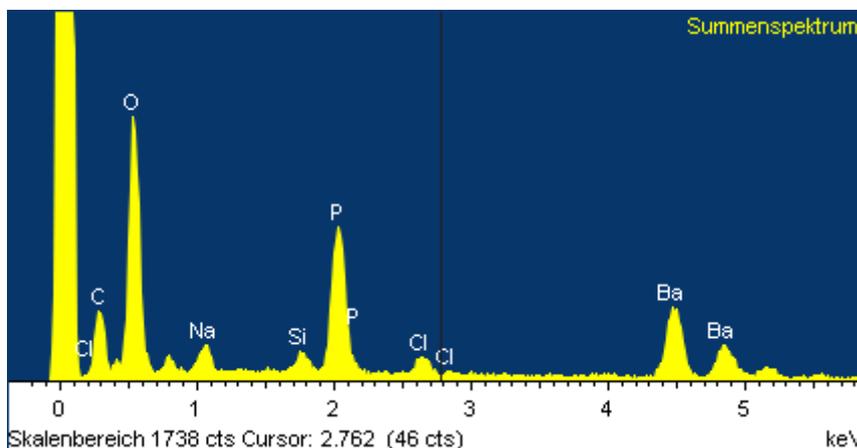


Abb. 7-24: REM-Aufnahmen von im Gel gewachsenem Ba-DTPMP (Probe aw_173)

Auch das im Gel gewachsene Ba-DTPMP wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht, um das Verhältnis von Ba^{2+} zu DTPMP zu bestimmen. Ein Summenspektrum ist in Abb. 7-25 dargestellt. Die EDX-Messungen an verschiedenen Stellen der Aggregate ergaben recht unterschiedliche Ba^{2+} -DTPMP-Verhältnisse zwischen 3 und 4, so dass in diesem Fall kein Durchschnitt der gemessenen Einzelwerte gebildet wurde, sondern davon ausgegangen werden kann, dass sowohl Ba_3H_6DTPMP als auch Ba_4H_2DTPMP entstanden ist.



EDX-Messung:

Ba^{2+} / DTPMP

= 3 bis 4

(gemessene Werte mit $NaBaPO_4 \cdot 9H_2O$ korrigiert)

Abb. 7-25: Spektrum der EDX-Messung von im Gel gewachsenem Ba-DTPMP

Das Pulverdiffraktogramm des im Gel gewachsenen Ba-DTPMP, zeigt keine scharfen sondern mehrere stark verbreiterte Reflexe (Abb. 7-26). Dies weist darauf hin, dass die langen Fäden extrem feinstkristallin ist, aber zumindest eine gewisse Fernordnung zwischen den Molekülen besteht. Auch die Lage der breiten Reflexe weist darauf hin, dass eine geringe Kristallinität vorliegt. Es besteht große Ähnlichkeit zur Lage der Reflexe des Sr-DTPMP. So gibt es einen Hauptreflex bei etwa $6,6^\circ 2\theta$.

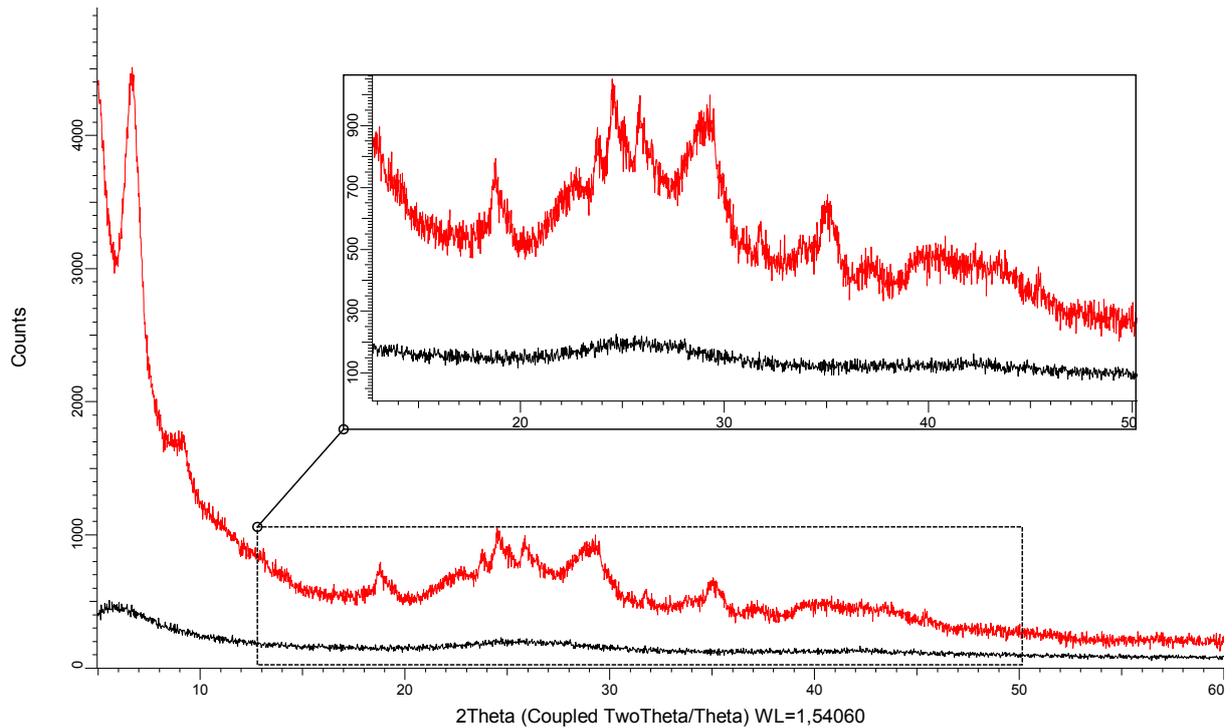


Abb. 7-26: Pulverröntgendiffraktogramme von Ba-DTPMP: Fällungsprodukt (schwarz) bzw. im Gel gewachsen (rot), Zählzeit: 1,0 s, Schrittweite: 0,018°

Insgesamt lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der Gelkristallisation zwar kristalline Erdalkali-DTPMP-Salze hergestellt werden können. Zur Züchtung von Einkristallen ist die Methode für diese Substanzen jedoch nicht geeignet. Auch über die solvothermale Kristallzüchtung konnten keine großen Einkristalle hergestellt werden, welcher zur Lösung der Einkristallstruktur geeignet wären.

8 Thermisches Verhalten der DTPMP

Die DTPMP und ihre Salze wurden hinsichtlich ihres Verhaltens beim Aufheizen untersucht. Die thermische Stabilität der Substanz spielt sowohl für Kristallzüchtungsexperimente als auch für die großtechnische Herstellung, Lagerung und den Transport eine wichtige Rolle. Durch TG/DTA-Messungen können außerdem die Wassergehalte der Substanzen bestimmt werden. Zum einen wurde die durch Umkristallisation gereinigte DTPMP zum anderen die kristallinen und amorphen Erdalkali-DTPMP-Salze untersucht.

8.1 Untersuchung der DTPMP als Säure

Zunächst wurde für die cutter- und die quaderförmige DTPMP eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt. Für beide Proben lässt sich kein klarer Schmelzpunkt festlegen. Vielmehr muss ein Temperaturbereich angegeben werden. Dieser ist bei beiden DTPMP-Proben ähnlich. Der Schmelzbereich der durch Umkristallisation gereinigten cutterförmigen Probe ist mit 142,0 °C - 148,7 °C unbedeutend niedriger als der Schmelzbereich der quaderförmigen Probe mit 145,6 °C - 151,4 °C.

Eine gekoppelte TG-IR-Messung wurde durchgeführt, um zu ermitteln, ab welcher Temperatur eine Zersetzung der DTPMP stattfindet. Weitere TG-Kurven wurden aufgenommen, um quantitativ untersuchen zu können, ob und in welcher Menge Wasser in die Struktur der DTPMP eingebaut wird und welche Unterschiede zwischen dem cutter- und quaderförmigen Material bestehen. Die DTPMP-Proben wurden bis 300 °C mit unterschiedlichen Heizraten aufgeheizt. Zur quantitativen Auswertung der cutterförmigen DTPMP-Proben wurde jeweils die Massendifferenz zwischen 60 °C und 160 °C berechnet. Die Lage und das Aussehen der TG-Kurven der quaderförmigen DTPMP weichen etwas von denen der cutterförmigen ab. Daher wurde hier die Differenz der Masse zwischen 100 °C und 180 °C ermittelt. Mit Hilfe der molaren Masse kann aus der Massendifferenz die Menge an Wasser pro Formeleinheit berechnet werden.

Abb. 8-1 zeigt das Ergebnis der gekoppelten TG/DSC-IR-Messung der durch Umkristallisation gereinigten Substanz. Man erhält eine deutliche Stufe in der TG-Kurve zwischen etwa 125 °C und 150 °C begleitet von einem endothermen Effekt. Interessanterweise liegt der Schmelzpunkt der Substanz in diesem Temperaturbereich. Es handelt sich bei diesem Masseverlust um eine Wasserabgabe der Substanz. Im IR-Spektrum können deutlich die Banden des Wassers zwischen ca. 1300 bis 2000 cm^{-1} und 3000 bis 4000 cm^{-1} (Absorptionsspektrum) beobachtet werden. Für die Intensitätskurve in Abb. 8-1 wird die intensivste Bande des Wassers bei 1506 cm^{-1} verwendet. Oberhalb von 150 °C bleibt die Masse zunächst konstant bis bei höheren Temperaturen von ca. 180 °C

Thermisches Verhalten

ein weiterer Masseverlust beobachtet wird. In den IR-Spektren werden ab dieser Zeit die Schwingungen von Methan (CH_4) beobachtet, welche im Bereich von ca. 3000 cm^{-1} liegen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich die DTPMP ab dieser Temperatur zersetzt. Hoffmann et al. (2012) untersuchten die Thermische Zersetzung von ATMP und HEDP. ATMP ist analog zur DTPMP eine Aminomethylenphosphonsäure mit einem zentralen Stickstoffatom und drei Methylene phosphonsäuregruppen und zeigt aus diesem Grund vermutlich ein ähnliches thermisches Verhalten. Die TG-Kurve von ATMP weist bei Hoffmann et al. (2012) zunächst eine Stufe ab 216 °C auf, welche durch gekoppelte IR-Messungen einer Wasserabgabe zugeordnet werden konnte. Im Anschluss werden über einen Temperaturbereich von 306 °C bis 425 °C CH_2/CH_3 -Verbindungen sowie mit geringer Intensität NH_3 nachgewiesen, welche auf die Zersetzung der Substanz hindeuten. Ab 425 °C ist eine weitere Stufe in der TG-Kurve zu beobachten, wobei ebenfalls CH_2/CH_3 -Verbindungen sowie NH_3 nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu konnten in den gekoppelten IR-Spektren in dieser Arbeit keine Banden von NH_3 beobachtet werden, deren intensivste Bande bei 965 cm^{-1} liegt. Auch Hussein (2014) beobachtete bei der thermischen Zersetzung von Ca-DTPMP-Salzen Banden von NH_3 und CH_4 .

Der leichte Masseverlust zu Beginn des Aufheizens, kann auf anhaftende Feuchte zurückgeführt werden, da es sich bei der umkristallisierten DTPMP um sehr feinkristallines Material mit großer Oberfläche handelt. Aus diesem Grund wurden bei weiteren Experimenten alle DTPMP-Proben direkt vor den anschließenden TG/DTA-Messungen nochmals im Trockenschrank bei 50 °C gelagert.

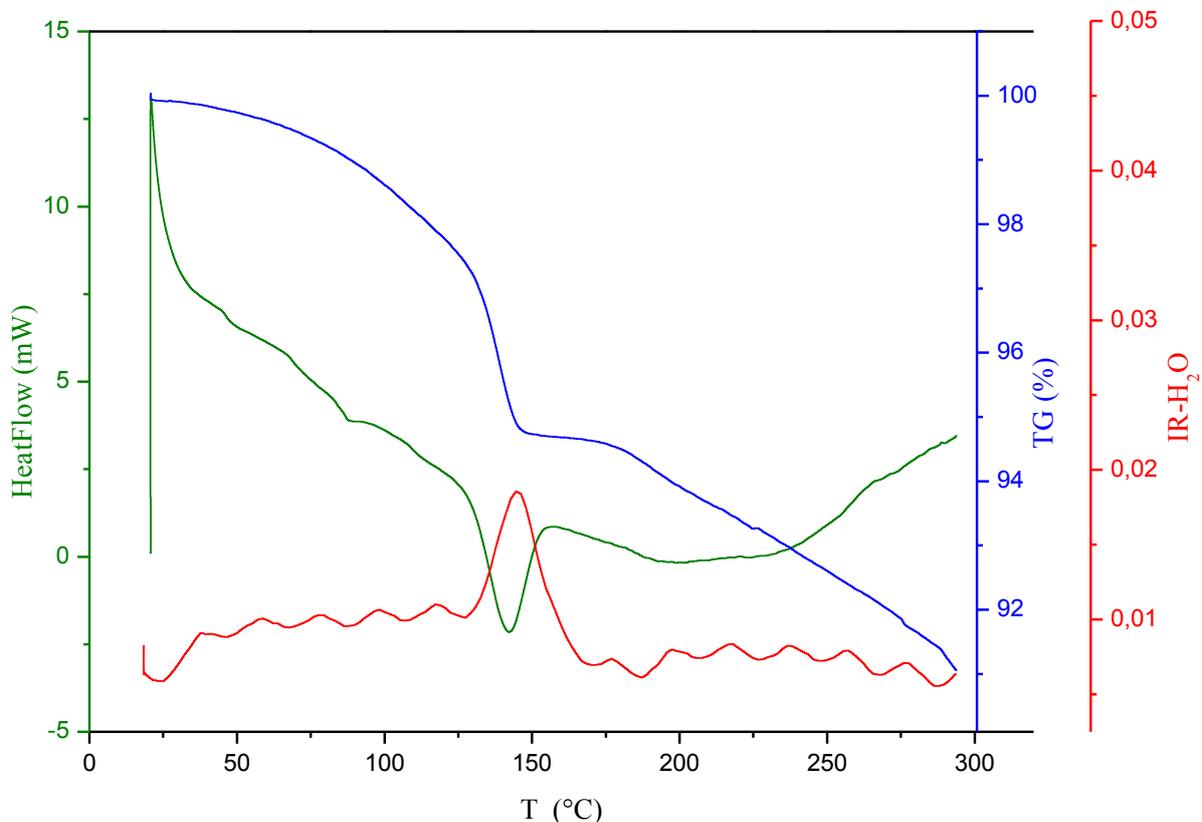


Abb. 8-1: Ergebnis der gekoppelten TG-IR-Messung der durch Umkristallisation gereinigten DTPMP (Heizrate: 5 K/min) - ohne Vortrocknung

Aus Tab. 8-1 gehen die ermittelten onset- und peak-Temperaturen hervor. Diese stimmen für die TG- und DTA-Kurve nahezu überein.

Tab. 8-1: Aus Abb. 8-1 ermittelte onset- und peak-Temperaturen der TG- bzw. DTA-Kurve

	TG (blau)	DTA (grün)
T_{onset} in °C	130,6	128,6
T_{peak} in °C	144,3	142,3

In Abb. 8-2 sind TG-Kurven der quaderförmigen DTPMP bei unterschiedlichen Heizraten dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass für die TG/DTA-Messungen des quaderförmigen Materials eine geringe Heizrate von 1 K/min gewählt werden sollte (grüne Kurve). Bei einer Heizrate von 5 K/min kann man während der Stufe Unregelmäßigkeiten in der Kurve beobachten (rote Kurve), wobei in diesem Temperaturbereich das Schmelzen der DTPMP liegt. Vermutlich können diese Unregelmäßigkeiten auf ein Springen der Substanz im Tiegel zurückgeführt werden, wenn das abgegebene Wasser von unten gegen das darüber liegende Material drückt. Bei der Schmelzpunktbestimmung wird in den Kapillaren ebenfalls eine Bläschenbildung beim Schmelzen beobachtet, welche bei der cutterförmigen DTPMP nicht stattfindet. Auch bei einer Heizrate von 2 K/min treten diese Sprünge in der TG-Kurve auf (schwarze Kurve). Erst bei langsamem Aufheizen mit 1 K/min wurde ein gleichmäßiges Abfallen der Kurve beobachtet. Daher wurde für weitere Untersuchungen jeweils eine Heizrate von 1 K/min verwendet und die DTPMP stark gemörsert. Doch auch hierbei kommt es bei den quaderförmigen Proben teilweise zu Sprüngen in der TG-Kurve, da neben der Heizrate auch die Masse bzw. die Beschaffenheit (Voluminösität) der DTPMP im Tiegel eine Rolle spielt. Je weniger DTPMP sich im Tiegel befand, umso wahrscheinlicher wurde ein gleichmäßiger Masseverlust durch Wasserabgabe beobachtet. Für die Messungen mit unterschiedlichen Heizraten (Abb. 8-2) lagen die Einwaagen zwischen 6 und 9 mg.

Aus dem Vergleich der DTA-Kurven bei unterschiedlichen Heizraten wird deutlich, dass bei einer kleinen Heizrate von 1 K/min nur ein geringer endothermer Effekt beobachtet werden kann, welcher bei der Verwendung höherer Heizraten wesentlich ausgeprägter ist. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der onset-Temperaturen aus den DTA-Kurven mit einer Heizrate von 1 K/min schwieriger. Tab. 8-2 vergleicht die onset-Temperaturen der TG- und DTA-Kurven bei unterschiedlichen Heizraten. Diese stimmen gut überein. Bei der geringsten Heizrate werden wie erwartet die geringsten onset-Temperaturen bestimmt.

Thermisches Verhalten

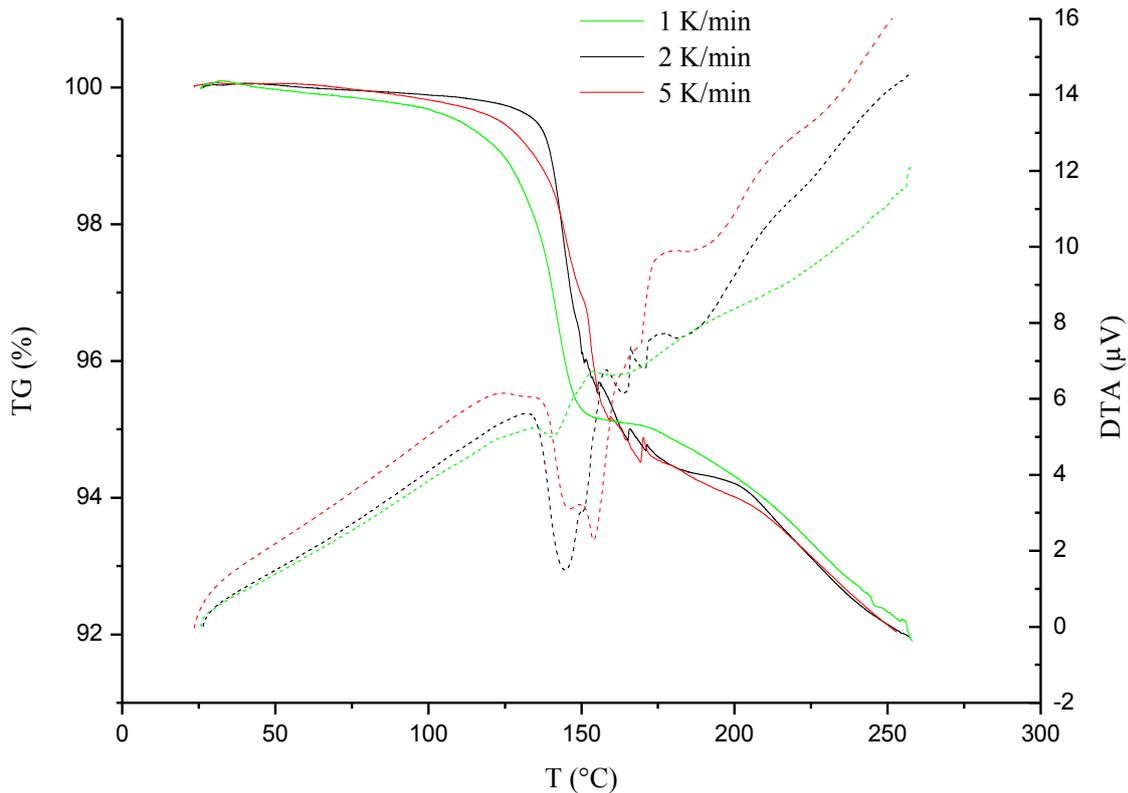


Abb. 8-2: Ergebnis der TG/DTA-Messung der quaderförmigen DTPMP bei unterschiedlichen Heizraten - bei 50 °C vorgetrocknet

Tab. 8-2: Aus Abb. 8-2 ermittelte onset-Temperaturen der TG- bzw. DTA-Kurven (verschiedene Heizraten)

	TG	DTA
T_{onset} in °C, 1 K/min	130,3	131,3
T_{onset} in °C, 2 K/min	136,9	135,5
T_{onset} in °C, 5 K/min	134,6	136,5

Zur systematischen Untersuchung des Wassergehaltes der quader- und cutterförmigen DTPMP-Kristalle mittels TG/DTA wurden die gleichen Proben DMG 188 A - J verwendet, deren Pulverröntgendiffraktogramme im Kapitel 7.1 verglichen wurden. In Abb. 8-3 sind die TG-Kurven der Modifikationen dargestellt. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung gibt Tab. 8-3 wieder.

Es wird deutlich, dass die TG-Kurven der quaderförmigen DTPMP (blaue Kurven) recht gut übereinander liegen. Im Durchschnitt wird ein Wassergehalt von etwa 1,8 mol pro DTPMP ermittelt. Der Gehalt an Kristallwasser wird in Kapitel 9.3 zur Kristallstruktur der quaderförmigen DTPMP diskutiert.

Bei Untersuchung der cutterförmigen DTPMP gibt es sehr große Schwankungen in Lage und Höhe der Stufe. Im Durchschnitt erhält man zwar in etwa den gleichen Wassergehalt für cutter- und quaderförmige DTPMP, der Unterschied zwischen den Einzelmessungen des cutterförmigen Materials

ist jedoch wesentlich größer. Die Pulverdiffraktogramme in Abb. 7-9 zeigen jedoch, dass es sich bei den untersuchten cutterförmigen Proben um die gleichen Substanzen handelt. Anhaftende Feuchte sollte aufgrund der vorherigen Lagerung im Trockenschrank ausgeschlossen werden können. Möglich wäre, dass es zur Wasserabgabe aufgrund von Polykondensation kommt.

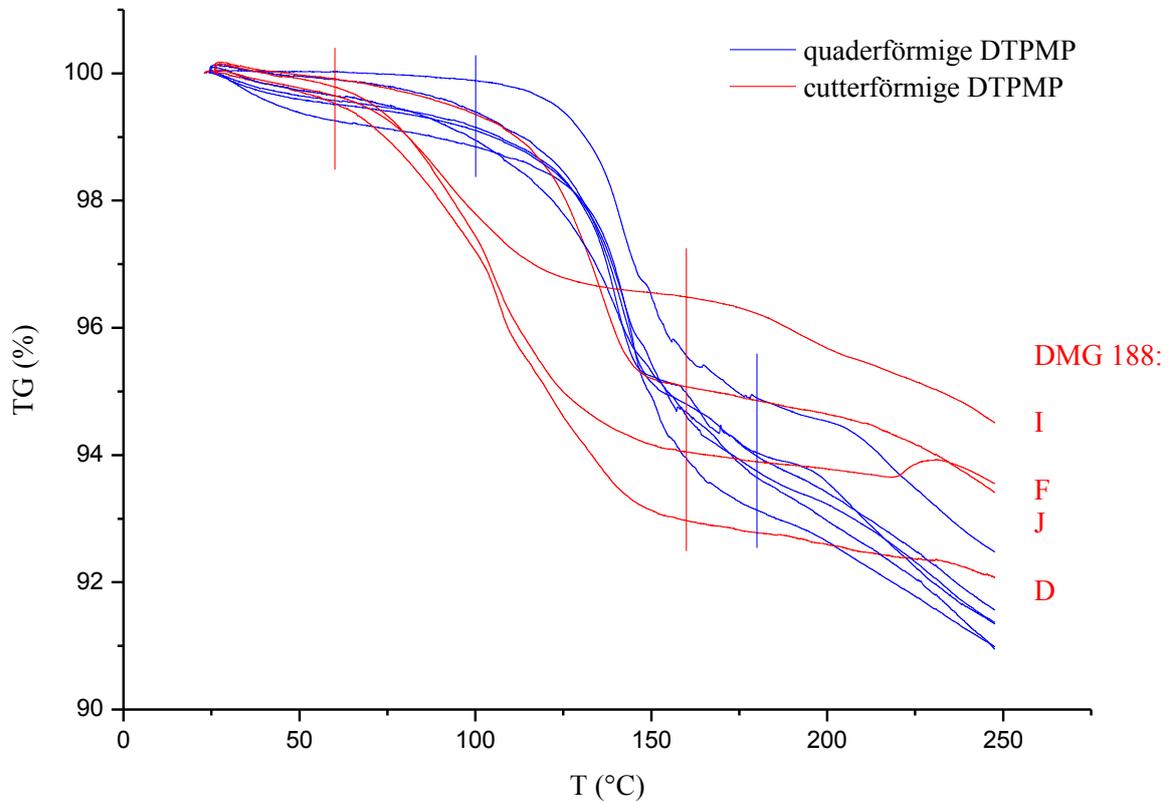


Abb. 8-3: Vergleich des Masseverlustes durch Wasserabgabe von quader- und cutterförmigen DTPMP-Proben (DMG 188 A, B, C, E, G, H bzw. DMG 188 D, F, I, J)

Tab. 8-3: Ergebnisse der Berechnung des Masseverlustes und entsprechenden Menge Wasser von quader- und cutterförmigen DTPMP-Proben (DMG 188 A - J), Heizrate: 1 K/min

Probe	Einwaagen in mg	Δm in %	n (H ₂ O) in mol	Durchschnitt
DMG 188 A	5,79	5,71	1,93	Quader 1,79 ± 0,09 mol H ₂ O
DMG 188 B	4,16	5,41	1,82	
DMG 188 C	6,21	5,12	1,72	
DMG 188 E	8,34	4,99	1,67	
DMG 188 G	4,05	5,30	1,78	
DMG 188 H	7,79	5,36	1,80	
DMG 188 D	4,21	6,56	2,23	Cutter 1,70 ± 0,51 mol H ₂ O
DMG 188 F	5,45	4,84	1,62	
DMG 188 I	11,48	3,17	1,04	
DMG 188 J	6,71	5,73	1,94	

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die DTA-Kurven der quader- und cutterförmigen DTPMP in zwei weiteren Diagrammen im IV. Anhang dargestellt. Aufgrund der geringen Heizraten von 1 K/min sind die endothermen Effekte sehr klein.

8.2 Untersuchung der Erdalkali-DTPMP-Salze

Neben der DTPMP als Säure wurde auch das thermische Verhalten der Erdalkali-DTPMP-Salze untersucht, welche beim Reinigungsprozess über Erdalkali-DTPMP-Fällung eine Rolle spielen. Das verwendete Ca-DTPMP wurde über hydrothermale Kristallzüchtung hergestellt (Kapitel 7.3.1), Sr-DTPMP und Ba-DTPMP sind über Gelkristallisation gewachsen (Kapitel 7.3.2 und 7.3.3).

Abb. 8-4 zeigt das Ergebnis der TG/DTA-Messung des Ca-DTPMP (aw_254). In der TG-Kurve sind im Bereich von 30 °C bis 200 °C zwei Stufen zu sehen, welche begleitet werden von zwei endothermen Effekten in der DTA-Kurve. Auch die DTG-Kurve verdeutlicht, dass die Masseabgabe in zwei Stufen erfolgt. Beide Stufen folgen dicht aufeinander, so dass nur eine Gesamtmasseabgabe berechnet werden kann. Im Einklang mit den Untersuchungen von Hussein (2014) wurde ein Wassergehalt des $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{DTPMP} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ von $x = 8 \text{ mol}$ ermittelt. Die IR-Spektren von Hussein aus TG/DSC-IR-Messungen zeigen, dass es sich bei den beiden Stufen um eine Wasserabgabe handelt und ab 300 °C die Zersetzung der Substanz eintritt. Die Zersetzung des Ca-DTPMP-Salzes wird in Abb. 8-4 ab 300 °C durch einen weiteren Masseverlust bei der gleichen Temperatur deutlich.

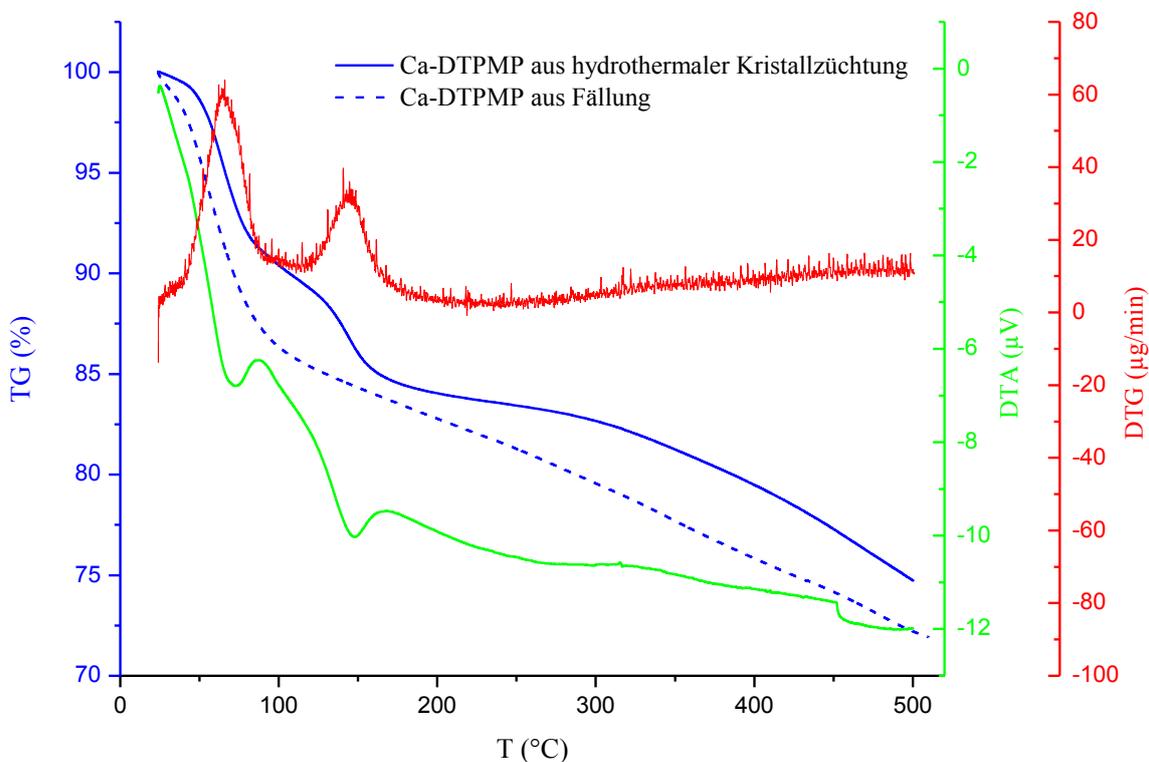


Abb. 8-4: Ergebnis der TG/DTA-Messung des kristallinen Ca-DTPMP-Salzes (aw_254) im Vergleich zum amorphen Ca-DTPMP, Heizrate: 5 K/min

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das thermische Verhalten des Sr-DTPMP-Salzes (aw_148). Das Ergebnis der TG/DTA-Messung ist in Abb. 8-5 dargestellt. Die TG-Kurven weisen im Bereich von 30 °C bis 180 °C zwei Stufen auf, welche noch dichter aufeinander folgen als in den TG-Kurven des Ca-DTPMP. Dies wird auch durch die DTG-Kurven in Abb. 8-5 veranschaulicht. Die endothermen Effekte in der DTA-Kurve liegen ebenfalls sehr dicht beieinander. Der Masseverlust durch Wasserabgabe entspricht etwa 7 mol Wasser pro mol Sr-DTPMP und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie der des Ca-DTPMP. Da auch die Pulverdiffraktogramme beider Substanzen ähnlich aussehen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine analoge Struktur handelt. Der weitere Masseverlust beginnt ab etwa 250 °C. Bei dieser Temperatur beginnt vermutlich die Zersetzung der Substanz.

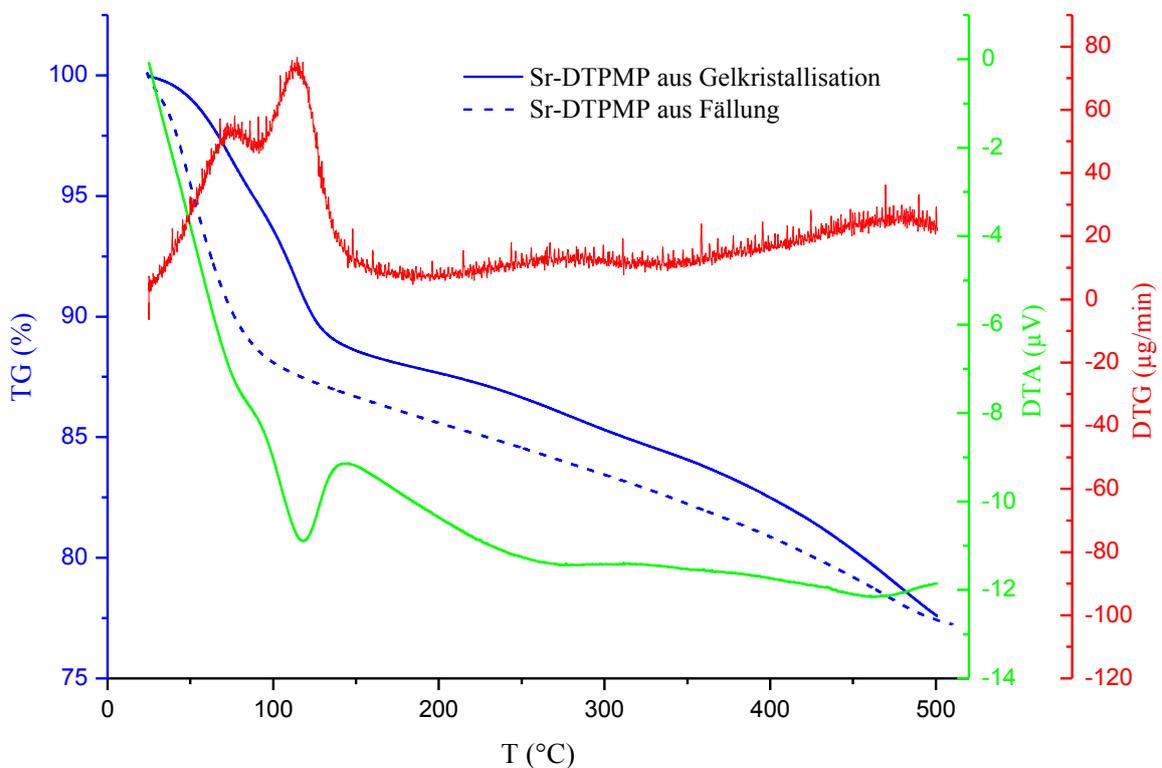


Abb. 8-5: Ergebnis der TG/DTA-Messung des kristallinen Sr-DTPMP-Salzes (aw_148) im Vergleich zum amorphen Sr-DTPMP, Heizrate: 5 K/min

Abb. 8-6 zeigt das Ergebnis der TG/DTA-Messungen des Ba-DTPMP, welches über Gelkristallisation gewachsen ist (Probe aw_173). Im Vergleich zu den Ca-DTPMP- und Sr-DTPMP-Salzen zeigt sich ab etwa 30 °C nur eine Stufe, welche auf einen Masseverlust durch Wasserabgabe zurückgeführt wird. Die DTA-Kurve zeigt in diesem Bereich ebenfalls nur einen endothermen Effekt. Die TG-Kurve geht über in einen Bereich geringer, konstanter Masseabgabe. Ab einer Temperatur von etwa 430 °C zeigt sich ein weiterer deutlicher Masseverlust, der auf eine Zersetzung der Substanz zurückgeführt werden kann. Bei der untersuchten Substanz handelt es sich um lange, sehr feine Fäden. Das Pulver-

Thermisches Verhalten

diffraktogramm zeigt stark verbreiterte Reflexe, welche auf eine geringe Kristallinität hinweisen. Daher wird in der Struktur befindliches Wasser vermutlich schneller abgegeben, als bei den Ca-DTPMP- und Sr-DTPMP-Salzen.

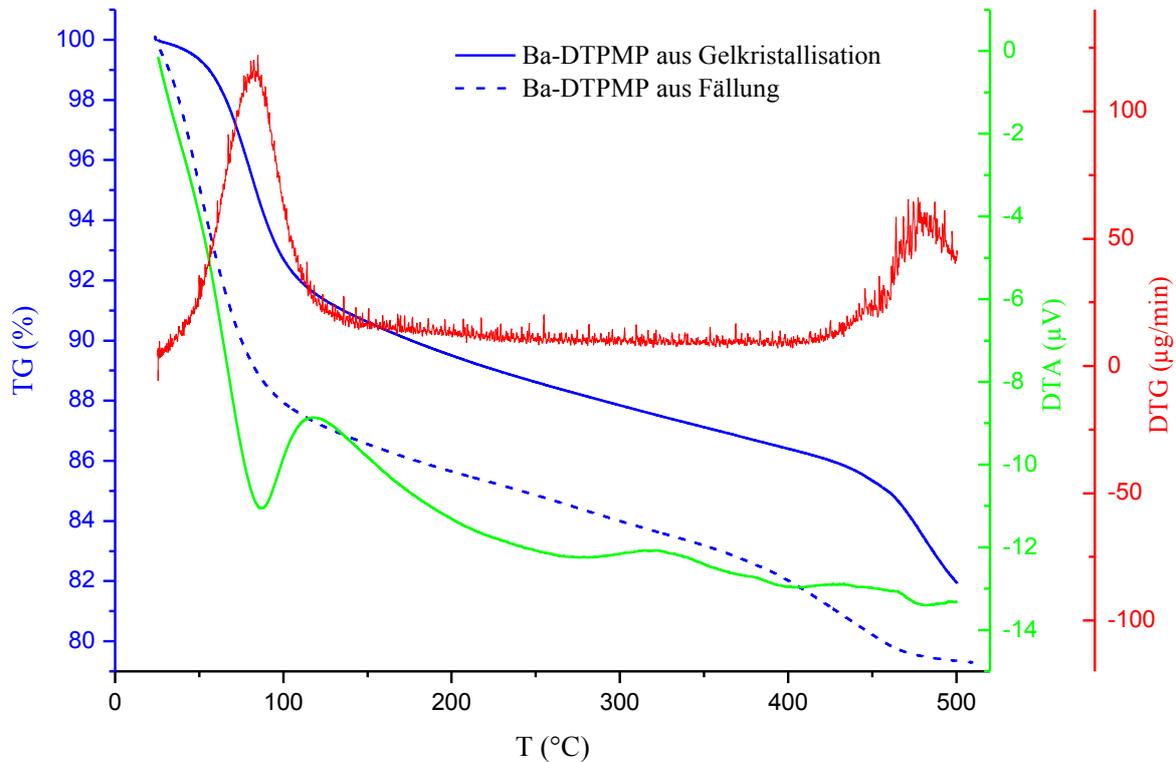


Abb. 8-6: Ergebnis der TG/DTA-Messung des Ba-DTPMP-Salzes (aw_173) aus Gelkristallisation im Vergleich zum Fällungsprodukt, Heizrate: 5 K/min

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Erdalkali-DTPMP-Salze einen höheren Wassergehalt besitzen als die DTPMP als Säure. Außerdem sind die Erdalkali-DTPMP-Salze thermisch stabiler und zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen im Vergleich zur DTPMP.

9 Kristallstruktur der DTPMP

9.1 Cutterförmige DTPMP

Aus Kapitel 7.1 ist bereits bekannt, dass die DTPMP mit einem cutterförmigen Habitus (langgestreckt und sehr flach) aus wässriger Lösung kristallisiert. Mehrere dieser Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Aufgrund der geringen Kristallitgröße wurden dabei jedoch zu wenig und nur intensitätsschwache Reflexe erhalten, so dass die Kristallstruktur nicht analysiert werden konnte. Jedoch konnten die Raumgruppe und die Elementarzelle bestimmt werden. Die cutterförmige DTPMP kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Zellparameter sind in Tab. 9-1 enthalten.

Tab. 9-1: Zellparameter der cutterförmigen DTPMP

a	12,20
b	13,18
c	15,61
α	81,95
β	89,17
γ	82,40
V	2464,2

Auffällig an den Zellparametern ist der Winkel β , welcher fast bei 90° liegt. Außerdem sind die Winkel α und γ fast gleich groß. Aufgrund der Molekülgröße ergibt sich eine vergleichsweise große Elementarzelle.

9.2 Plättchenförmige DTPMP

In salzsaurer Lösung wuchsen plättchenförmige DTPMP-Kristalle deren Grundfläche einem Rhombus ähnelt. Das Pulverdiffraktogramm gleicht jedoch dem der cutterförmigen DTPMP-Kristalle, so dass es sich um die gleiche Substanz handelt. Zahlreiche Kristallite wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Im Folgenden soll eine Teillösung der Einkristallstruktur vorgestellt werden. Da die Kristalle sehr klein und flach sind, wurden jeweils lange Messzeiten von bis zu sieben Tagen gewählt. Dabei kam es in Abhängigkeit von der Luftfeuchte, häufig zu Vereisungen des Kristalls, wodurch einige Messungen verworfen werden mussten. Weiterhin wurden häufig verzwilligte Kristalle vermessen. Größere Kristalle scheinen grundsätzlich verwachsen/verzwilligt zu sein. Dies konnte bereits anhand der REM-Aufnahmen beobachtet werden (Abb. 9-1). Kleinere Kristalle liefern dagegen

nicht genügend Informationen zur Lösung der Kristallstruktur, da zu wenig intensive Reflexe gemessen werden.

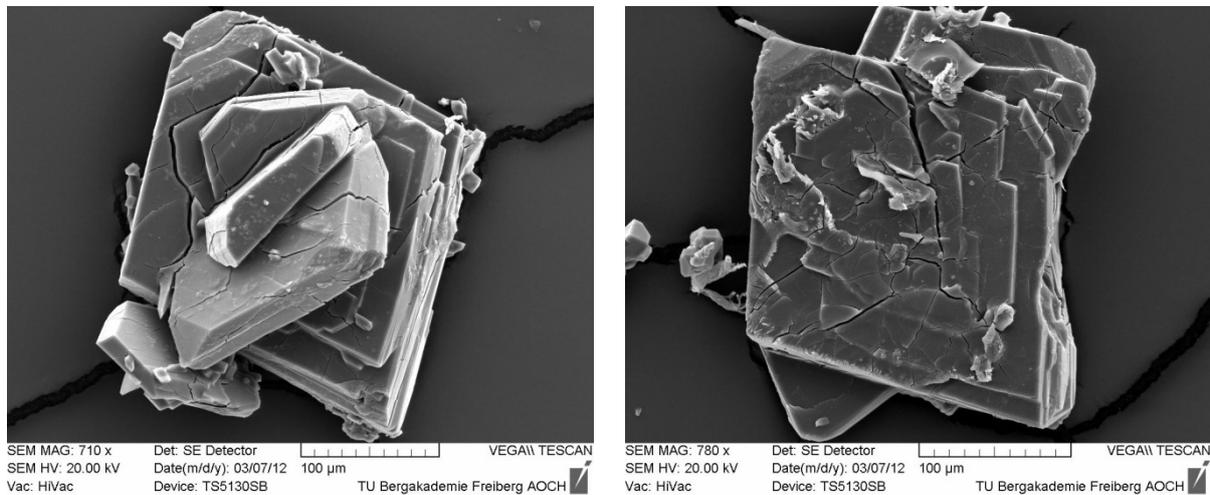


Abb. 9-1: REM-Aufnahmen der plättchenförmigen DTPMP-Kristalle gewachsen in salzsaurer Lösung

Der gemessene Kristall der hier vorgestellten Lösung wurde als Zwilling ausgewertet. Die Indizierung der Elementarzelle erfolgt im reziproken Raum. Abb. 9-2 verdeutlicht, dass zwei leicht verdrehte Elementarzellen gefunden werden. Für die Indizierung der ersten Elementarzelle wurden 7287 Reflexe von 10933 verwendet (Index-Toleranz: 0,3). Die Indizierung der zweiten Elementarzelle erfolgt mit weiteren 2713 Reflexen, so dass insgesamt 10000 Reflexe der Messung verwendet wurden (91,4 %).

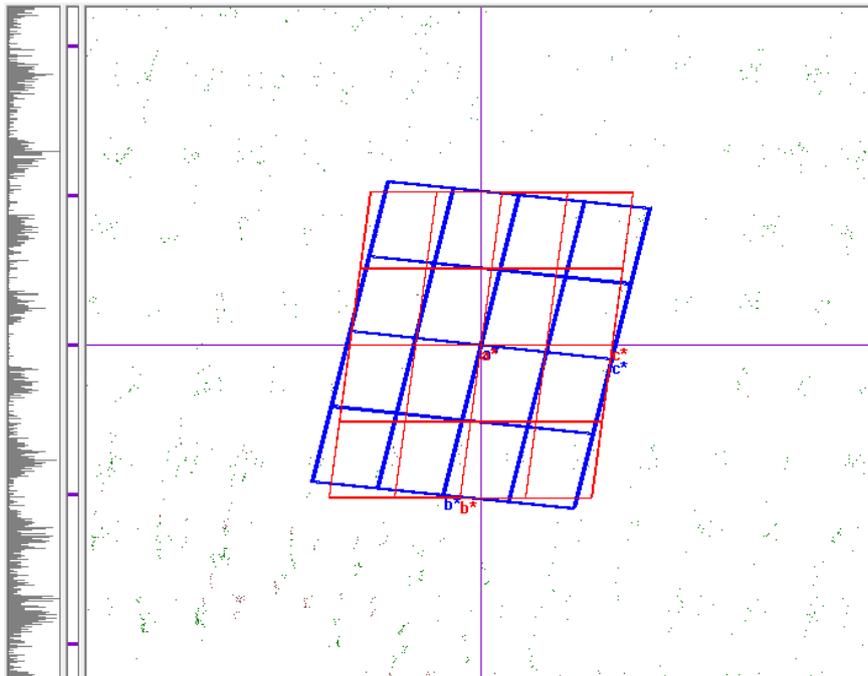


Abb. 9-2: Elementarzellen der plättchenförmigen DTPMP im reziproken Raum

Kristallstruktur der DTPMP

Die plättchenförmige DTPMP, welche in salzsaure Lösung entsteht, kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Zellparameter sind in Tab. 9-2 enthalten. Die ausführlichen Daten zur Einkristalldiffraktometrie befinden sich im V. Anhang. Es werden nahezu die gleichen Parameter ermittelt wie bei der cutterförmigen DTPMP.

Tab. 9-2: Zellparameter der plättchenförmigen DTPMP kristallisiert in salzsaure Lösung

a	12.19(4)
b	13.24(3)
c	15.58(5)
α	81.55(2)
β	90.12(3)
γ	83.25(2)
V	2468.95(13)

Abb. 9-3 zeigt die asymmetrische Einheit der plättchenförmigen DTPMP. Diese besteht aus zwei DTPMP-Molekülen und mehreren dazwischen liegenden O-H-Verbindungen, welche nicht näher zugeordnet werden können.

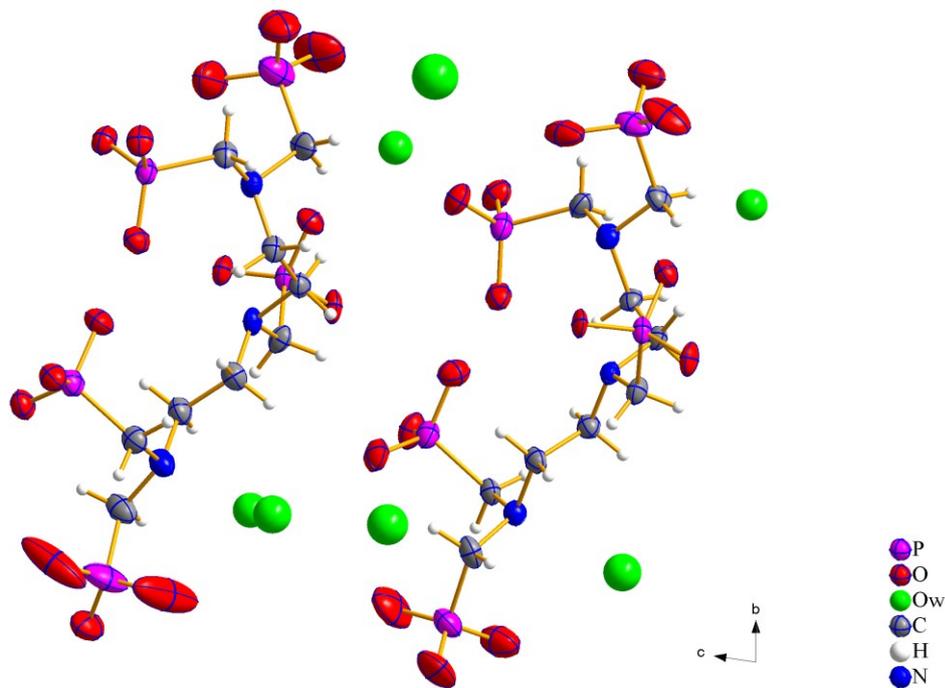


Abb. 9-3: Asymmetrische Einheit der plättchenförmigen DTPMP (Summenformel: $C_{18}H_{102+2x}N_6O_{30+x}P_{10}$)

Kristallstruktur der DTPMP

Nach Vervollständigung der DTPMP-Moleküle (ohne H-Atome) wurden die größten Restelektronendichten mit Sauerstoffatomen besetzt. Insgesamt konnten so sieben Sauerstoffatome gefunden werden, wobei es hier vermutlich zu Fehlbesetzungen kommt, da eine anisotrope Verfeinerung dieser Atome teilweise zu sehr großen Schwingungsellipsoiden führte. Weiterhin wurden über TG/DTA-Messungen nur ein bis zwei mol Wasser pro DTPMP-Molekül gefunden.

Wasserstoffatome konnten während der Strukturlösung und -verfeinerung nur schwer zugeordnet werden. Daher sind in Abb. 9-3 nur die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

Aus den Daten der Einkristallstruktur wurde das Pulverdiffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen verglichen (Abb. 9-4). Die Lagen der einzelnen Reflexe stimmen meist recht gut überein. Aufgrund der plättchenförmigen Morphologie der Kristalle, werden deutliche Textureffekte sichtbar. Der Hauptreflex des gemessenen Diffraktogramms liegt bei $6,9^\circ 2\theta$ und ist der 010-Fläche zuzuordnen.

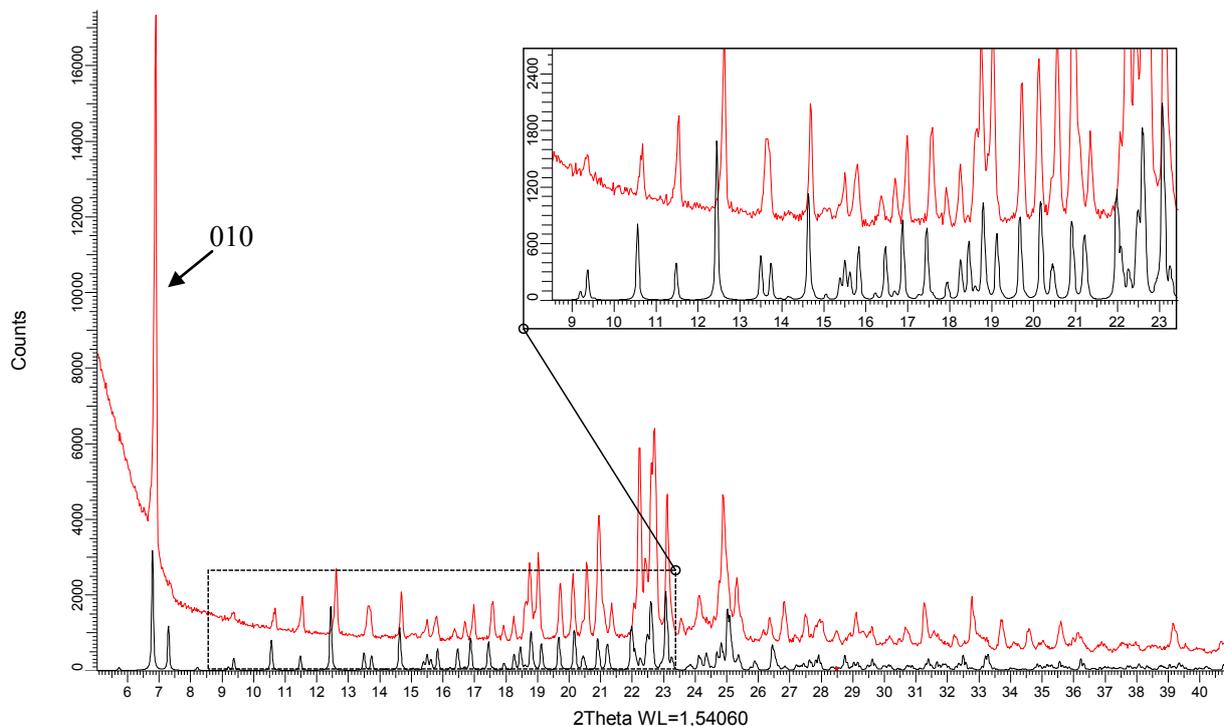


Abb. 9-4: Vergleich berechnetes (rot) und gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) der plättchenförmigen DTPMP

Trotz der Messung zahlreicher Kristalle am Einkristalldiffraktometer konnte keine genauere Strukturlösung gefunden werden. Hierfür wären größere Kristalle ohne Verwachsungen und Zwillingsbildung nötig.

9.3 Quaderförmige DTPMP

Die quaderförmige DTPMP kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellparameter sind in Tab. 9-3 enthalten. Die ausführlichen Daten zur Einkristalldiffraktometrie befinden sich im V. Anhang.

Tab. 9-3: Zellparameter der quaderförmigen DTPMP

a	11,14(1)
b	12,50(1)
c	16,23(2)
α, γ	90
β	95,02(1)
V	2250.57(4)

Abb. 9-5 zeigt die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur. Diese besteht aus einem DTPMP-Molekül und zwei O-H-Verbindungen. Zum einen handelt es sich um ein Wassermolekül, zum anderen lässt sich ein Hydroxidion finden. Die Ladung des Hydroxidions ist ausgeglichen durch das DTPMP-Molekül, welches ein Proton zusätzlich besitzt (3 Protonen an den Stickstoffatomen + 8 Protonen an den Sauerstoffatomen der Phosphonsäuregruppen).

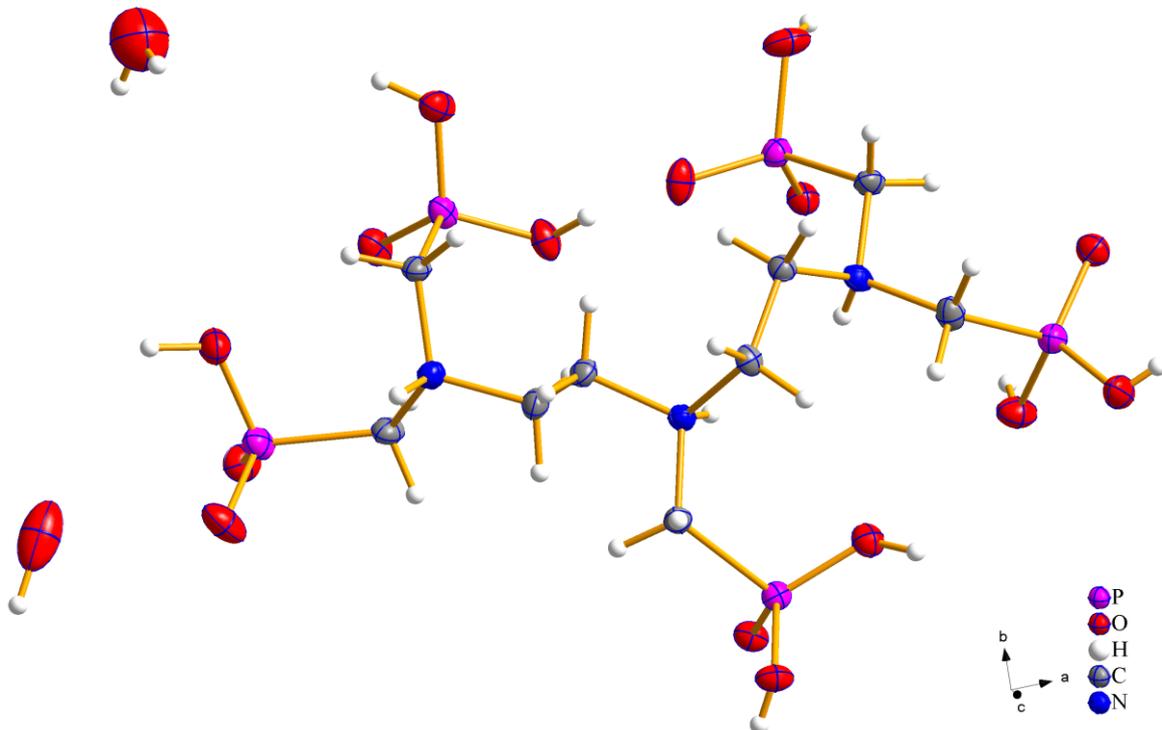


Abb. 9-5: Asymmetrische Einheit der quaderförmigen DTPMP (Summenformel: $C_9H_{32}N_3P_5O_{17}$)

Kristallstruktur der DTPMP

In Abb. 9-6 ist die Lage der Wassermoleküle in der Kristallstruktur dargestellt. Zwei Wassermoleküle befinden sich jeweils leicht verdreht nebeneinander, wobei die Sauerstoffatome des Wassers einen Abstand von 2,96 Å besitzen. Weiterhin sind die Wasserstoffbrücken zu benachbarten Phosphonatgruppen dargestellt. Da die Abstände relativ groß sind, handelt es sich um schwache Bindungen.

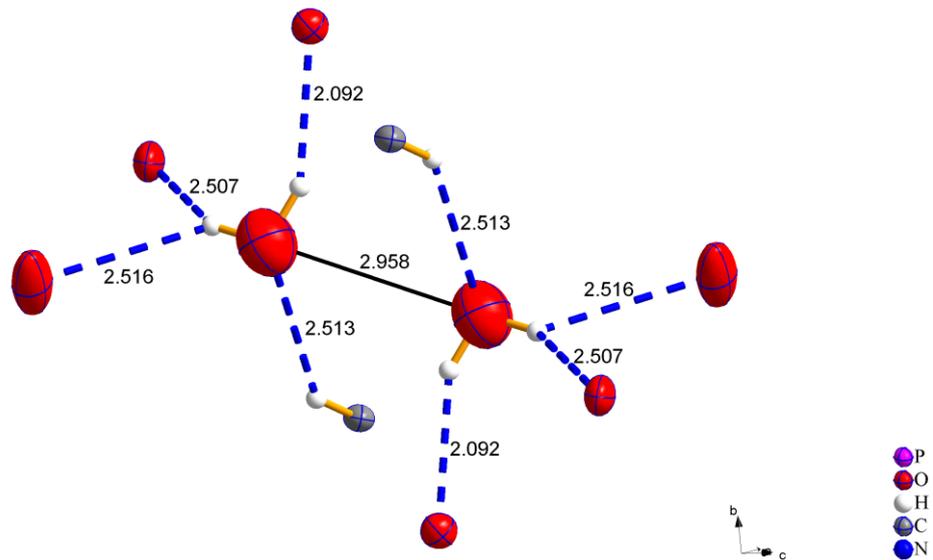


Abb. 9-6: Lage der Wassermoleküle sowie deren H-Brücken zu benachbarten Phosphonatgruppen (Abstände in Å)

Das Hydroxidion liegt in der Struktur in der Nähe des Wassermoleküls, wobei ein Abstand von 3,07 Å zwischen beiden Sauerstoffatomen vorliegt (Abb. 9-7). Das Sauerstoffatom bildet Wasserstoffbrücken zu den Protonen zweier benachbarter Phosphonatgruppen aus.

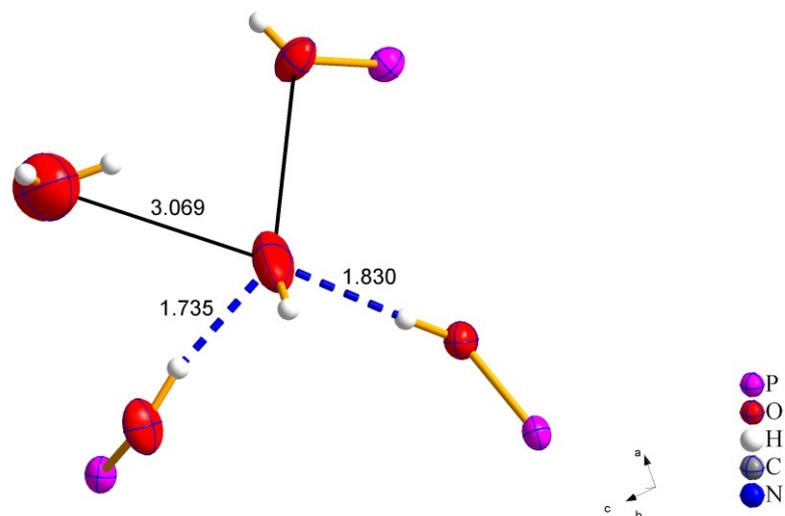


Abb. 9-7: Lage des Hydroxids sowie dessen H-Brücken zu benachbarten Phosphonatgruppen (Abstände in Å)

Abb. 9-8 verdeutlicht die Lage der Wassermoleküle und Hydroxidionen in der Kristallstruktur. Betrachtet man eine Superzelle in Richtung der c-Achse, so wird ein kleiner Kanal sichtbar, in welchem sich die Wassermoleküle befinden.

Kristallstruktur der DTPMP

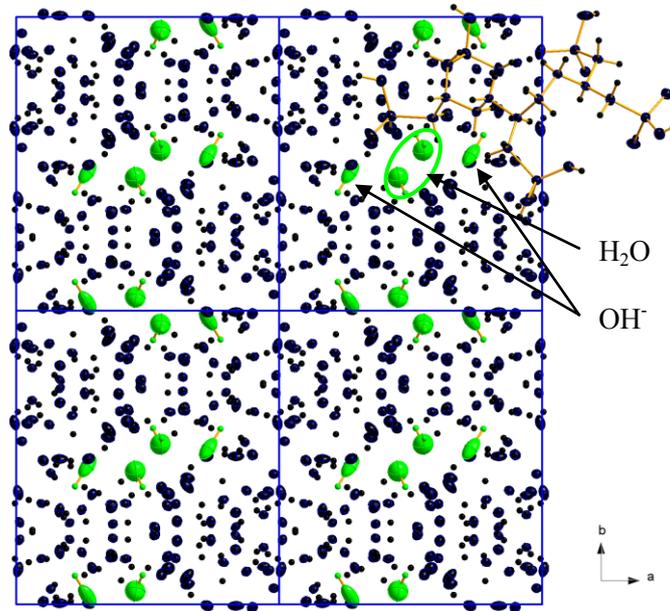


Abb. 9-8: Superzelle (2x2x2) mit Blick in c-Richtung (Atome des DTPMP-Moleküls: schwarz, dazwischen liegende Atome: grün)

Die quaderförmige DTPMP kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Diese ist durch eine zweifache Schraubenachse entlang der b-Achse und einer dazu senkrecht stehenden Gleitspiegelebene gekennzeichnet, wobei das Gleiten in c-Richtung erfolgt. Diese Symmetrieelemente sind in Abb. 9-9 dargestellt.

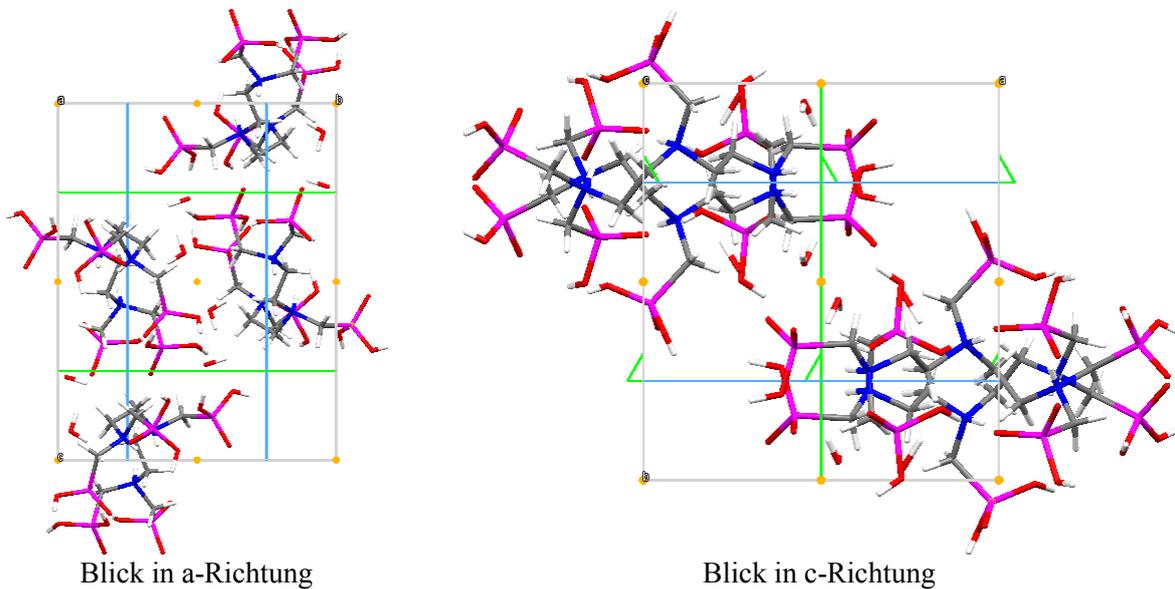


Abb. 9-9: Symmetrieelemente: grün: zweifache Schraubenachse; blau: Gleitspiegelebene, orange: Inversionszentrum (grau: Kanten der Elementarzelle)

Aus den Daten der Einkristallstruktur wurde das Pulverdiffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen verglichen (Abb. 9-10). Das Reflexmuster beider Diffraktogramme stimmt gut überein.

Kristallstruktur der DTPMP

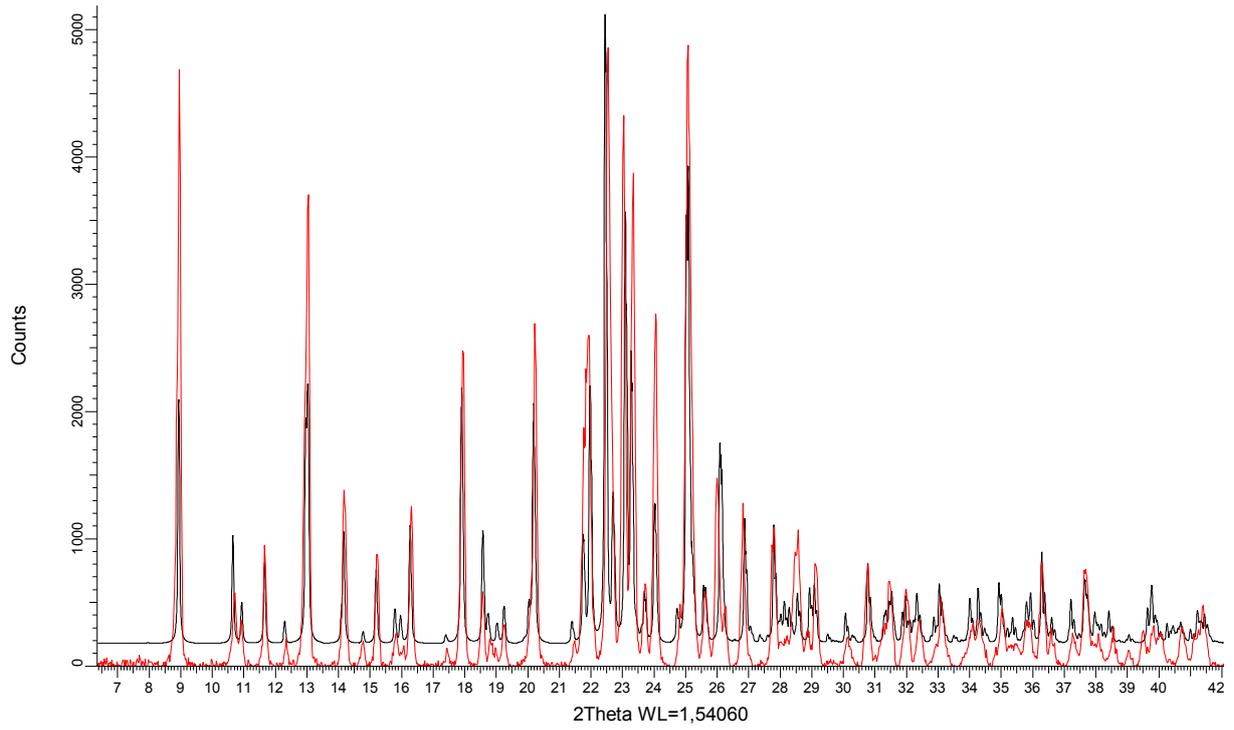


Abb. 9-10: Vergleich gemessenes (rot, Untergrund abgezogen) und aus Einkristalldaten berechnetes P-XRD (schwarz) von DMG 188 C (Quader)

10 Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

Gips spielt vor allem als Baustoff eine große Rolle und findet dabei sehr unterschiedliche Anwendungen zum Beispiel als Fließestrich, Gipskartonplatte oder Gipsputz. Je nach Anwendung muss der Gips unterschiedliche Eigenschaften erfüllen. Hierfür werden den CaSO_4 -Ausgangsphasen (Halbhydrat und Anhydrit) verschiedene Additive zugegeben. Diese können zum Beispiel verzögernde, beschleunigende, hydrophobierende oder schaubildende Wirkungen auf den Abbindeprozess ausüben. Damit können sowohl die Verarbeitungs- als auch die Produkteigenschaften verändert werden.

In früheren Arbeiten (Winkler 2010, 2009) wurden bereits Hydrophobierungsmittel und Verzögerer untersucht. Die Phosphonsäuren HEDP und ATMP zeigten je nach Konzentration und pH-Wert eine unterschiedlich stark verzögernde Wirkung auf die Gipsbildung. Da DTPMP noch stärkere komplexbildende Eigenschaften besitzt, wäre ein Vergleich der verzögernden Wirkung interessant. Wichtig hierbei ist auch die Untersuchung der Morphologie unter Einfluss der DTPMP. Gips kristallisiert ohne Einfluss von Additiven in Form langgestreckter Kristallnadeln. Diese verfilzen beim Abbindeprozess, so dass das Produkt erstarrt. Änderungen in der Morphologie der Gipskristalle können somit Auswirkung auf die Festigkeit der Gipsprodukte haben. Weiterhin können durch die Untersuchungen der verzögernden Wirkung der DTPMP wichtige Erkenntnisse für den Einsatz in den industriellen Bereichen gewonnen werden, in denen Ablagerungen von schwerlöslichen Niederschlägen verhindert werden sollen.

10.1 Einfluss auf die Geschwindigkeit der Abbindereaktion

Die Geschwindigkeit des Abbindeprozesses von Halbhydrat zu Gips kann mit Hilfe der Ramanspektroskopie in-situ verfolgt werden. Die relevanten Valenz- und Deformationsschwingungen des Sulfats von Halbhydrat (hellblau) und Gips (dunkelblau) sind in Abb. 10-1 dargestellt. Anhand der symmetrischen Valenzschwingung ν_s wurde der Phasenbestand während des Abbindeprozesses zeitabhängig untersucht (Abb. 10-2).

Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

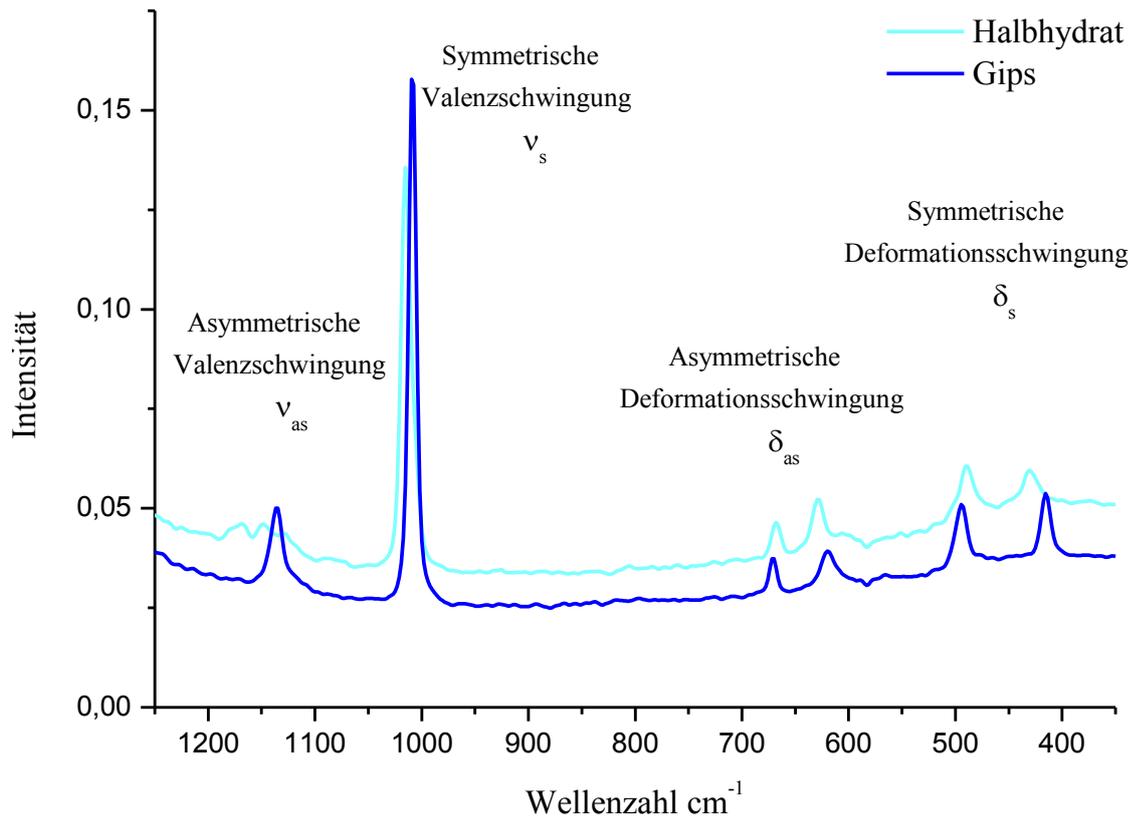


Abb. 10-1: Ramanspektren der Sulfat-Schwingungen von Halbhydrat und Gips

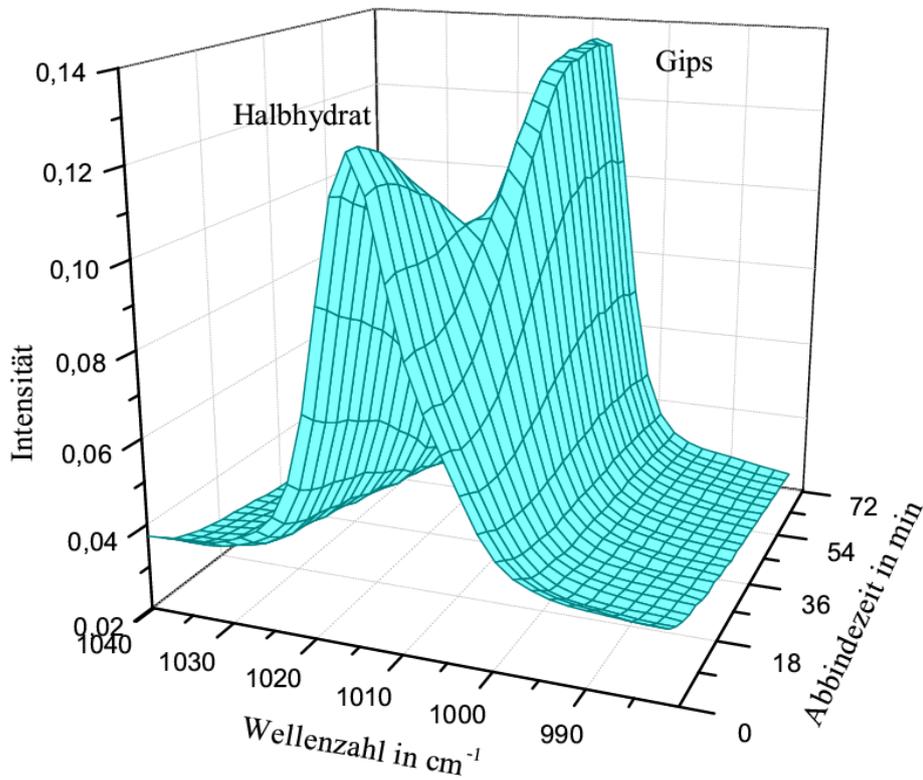


Abb. 10-2: Verschiebung der ν_s -Bande während des Abbindeprozesses von Halbhydrat zu Gips

Trägt man den prozentualen Gehalt an α -Halbhydrat in Abhängigkeit der Zeit auf, erhält man sogenannte Abbindekurven. Der Verlauf dieser Kurven bzw. die Abbindegeschwindigkeit ist bei reinem α -HH sehr stark abhängig von der Korngröße. Da aufgrund von vorangegangenen Arbeiten mit Phosphonsäuren (Winkler 2010) mit einer stark verzögernden Wirkung der DTPMP gerechnet wurde, sollte für alle Abbindeexperimente ein Halbhydrat mit möglichst homogen kleiner Korngröße verwendet werden. Das α -HH wurde deshalb gemörsert und nur die Siebfraction $< 45 \mu\text{m}$ verwendet. Eine weitere deutliche Verringerung der Abbindezeit war durch das anschließende Mahlen des Halbhydrats in der Kugelmühle (15 min) möglich, wie in Abb. 3-11 zu sehen ist. Für alle Abbindeversuche mit DTPMP als Additiv wurde deshalb in der Kugelmühle gemahlenes α -HH verwendet.

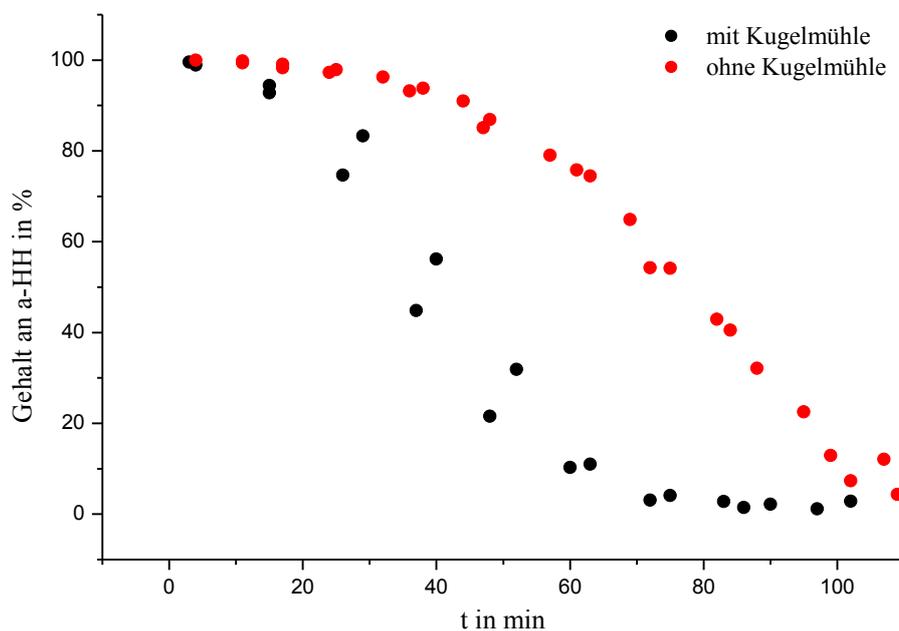


Abb. 10-3: Abbindekurven von α -HH zu Gips: α -HH gesiebt (rot), α -HH gesiebt + 15 min in Kugelmühle (schwarz)

Die Untersuchung der Wirkung der DTPMP auf die Abbindegeschwindigkeit erfolgte einerseits in Abhängigkeit der DTPMP-Konzentration bei konstantem pH-Wert und andererseits in Abhängigkeit des pH-Wertes bei konstanter Konzentration an DTPMP.

Für die Untersuchung wurden unterschiedliche DTPMP-Konzentrationen im Anmachwasser eingestellt und jeweils der pH-Wert auf 7,0 durch Zugabe von Na_2CO_3 reguliert. Das verwendete α -Halbhydrat wurde aus REA-Gips (aus Rauchgasentschwefelung) hergestellt und enthält geringe Mengen Calciumcarbonat. Daher wird sich bei Herstellung der Paste mit einer DTPMP-Lösung mit pH 7 ein leicht basischer pH-Wert einstellen. Für die Messungen wurde ein Massenverhältnis von Halbhydrat zu DTPMP-Lösung von 1 : 0,5 eingestellt. Es wurden jeweils Doppelversuche durchgeführt.

Im weiteren Verlauf, wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Abbindegeschwindigkeit untersucht, wobei jeweils eine DTPMP-Konzentration von 0,0005 molal im Anmachwasser verwendet wurde. Basische pH-Werte wurden durch Zugabe von Na_2CO_3 , ein stark saurer pH-Wert von 0,8 durch

Zugabe von Schwefelsäure, eingestellt. Bei unterschiedlichen pH-Werten stellen sich verschiedene Dissoziationsgleichgewichte in der Lösung ein. Diese wurden von Hussein (2014) untersucht. Die einzelnen deprotonierten DTPMP-Spezies haben unterschiedliche Wirkungen auf die Abbindegeschwindigkeit. Es wurden erneut Doppelversuche durchgeführt.

In Abb. 10-4 sind die Abbindekurven von α -Halbhydrat zu Gips unter Zusatz von DTPMP unterschiedlicher Konzentration dargestellt, welche durch in-situ-Ramanspektroskopie ermittelt wurden. Bis zu einer DTPMP-Konzentration von 0,0001 M im Anmachwasser konnte keine Wirkung auf die Abbindegeschwindigkeit festgestellt werden.

Bei einer Konzentration von 0,0005 M hingegen zeigt sich eine verzögernde Wirkung. Bei Mehrfachbestimmungen dieses Experiments wurden streuende Abbindezeiten zwischen 230 und 280 min erhalten (Zeit an der 50 % des Halbhydrats umgesetzt waren). Es ist bereits aus vorangegangenen Arbeiten bekannt, dass die Abbindezeiten für Einzelexperimente weiter auseinander liegen, je länger der Abbindevorgang dauert. Dies hängt damit zusammen, dass man mit dem Ramanlaserstrahl eine bestimmte Stelle in der Gipspaste trifft und der Phasenbestand nur punktuell registriert wird. Wenn an diesem Punkt zufällig eher ein Gipskristall entsteht, so erhält man eine kürzere Abbindezeit. Aus diesem Grund ist ein Drehen des Probegläschens zwischen den einzelnen Messungen wichtig.

Höhere DTPMP-Konzentrationen von mindestens 0,001 M im Anmachwasser führten bereits dazu, dass auch nach über zwei Wochen keine Umwandlung von Halbhydrat zu Gips beobachtet werden konnte.

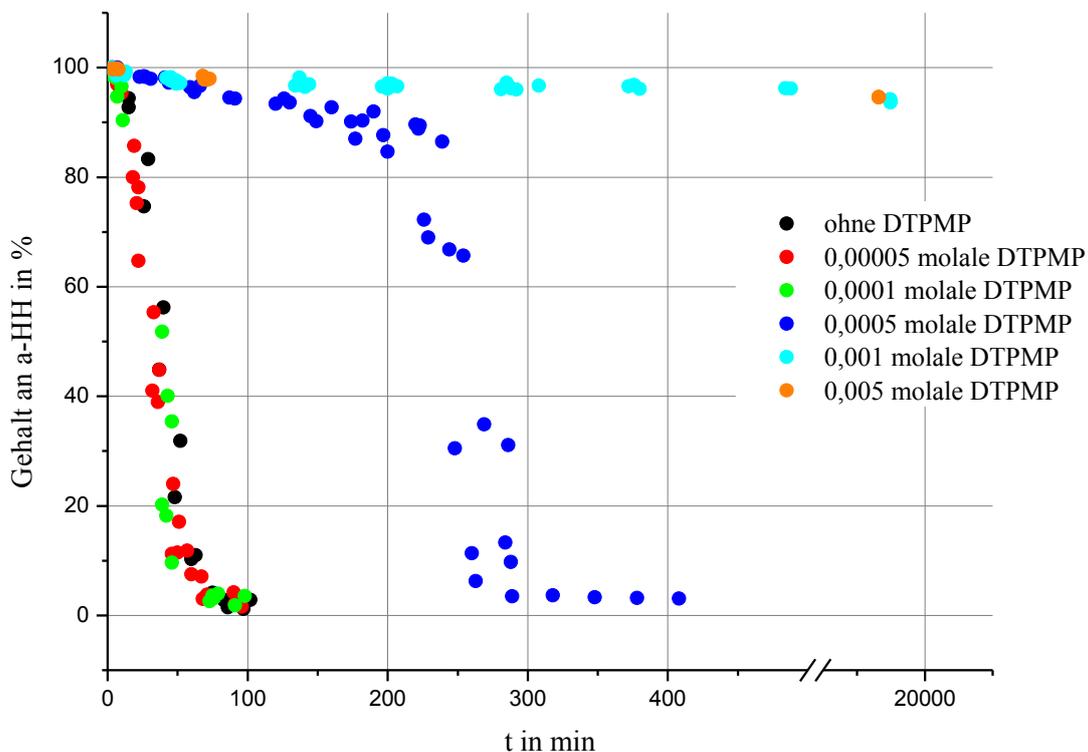


Abb. 10-4: Abbindekurven von α -HH zu Gips unter Einfluss verschiedener DTPMP-Konzentrationen (jeweils pH 7)

Je nach vorliegendem pH-Wert gibt es eine bestimmte Verteilung der DTPMP-Spezies. Die DTPMP besitzt zehn Protonen, welche bei Erhöhung des pH-Wertes schrittweise abgegeben werden können angefangen von der $H_{10}DTPMP$ -Spezies (LH_{10}) bis zur H_0DTPMP^{10-} -Spezies (L^{10-}). Mit Hilfe der Verteilungsgleichgewichte, welche von Hussein (2014) bestimmt wurden, kann untersucht werden, welche DTPMP-Spezies für die verzögernde Wirkung verantwortlich sind. Aus diesem Grund wurden Abbindereaktionen bei unterschiedlichem pH-Wert und einer gleichbleibenden DTPMP-Konzentration von 0,0005 molal durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 10-5 dargestellt. Die DTPMP-Spezies-Verteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Hussein (2014) ist in Abb. 10-6 zu finden.

Die höchste Verzögerungswirkung auf den Abbindeprozess wird im neutralen bis leicht basischen Bereich von pH 8,5 gefunden. Die bei diesem pH-Wert hauptsächlich in Lösung vorliegenden Spezies sind die H_4DTPMP^{6-} und H_3DTPMP^{7-} . Mit diesen Spezies kann somit die beste Verzögerungswirkung erzielt werden.

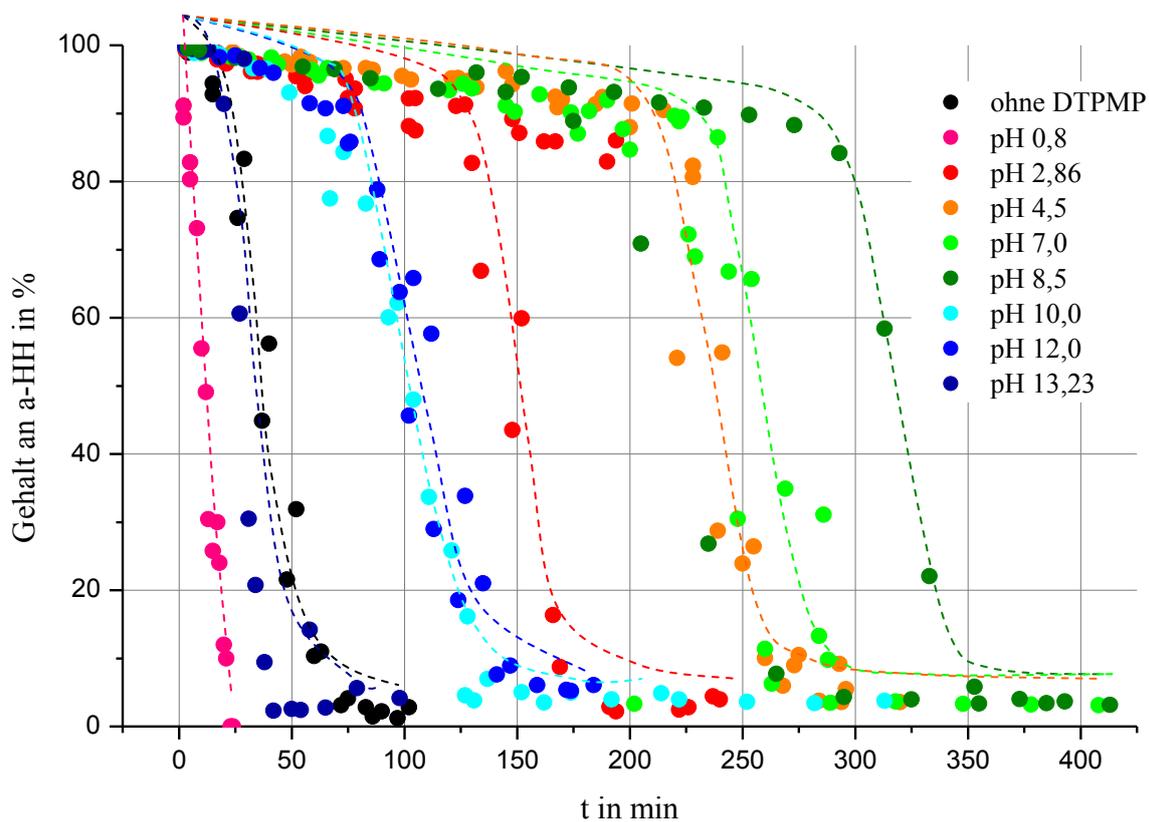


Abb. 10-5: Abbindekurven von α -HH zu Gips unter Einfluss einer 0,0005 molalen DTPMP-Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten

Höhere pH-Werte führen zu einer schlechteren Verzögerung bis bei einem pH-Wert von über 13 keine Verzögerung mehr festgestellt werden kann und die Abbindekurven im Bereich der Experimente ohne DTPMP verlaufen. Bei höheren pH-Werten kommt es zunehmend zur Ausfällung von Ca-DTPMP-Salzen, so dass weniger DTPMP für eine Verzögerung der Gipsbildung zur Verfügung steht. Dies

Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

steht im Einklang mit den Ergebnissen von Hussein (2014), welche die Löslichkeit und Kristallisation von Ca-DTPMP-Salzen untersucht hat. Bei einem pH-Wert von 10, wo die verzögernde Wirkung der DTPMP sehr stark zurückgegangen ist, liegt hauptsächlich die Spezies $\text{H}_2\text{DTPMP}^{8-}$ vor. Bei der Herstellung von Ca-DTPMP-Niederschlägen wurde die Stöchiometrie $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{DTPMP}$ gefunden. Durch Bildung dieses Niederschlags sinkt die Konzentration an verzögernd wirkender DTPMP stark ab.

Interessant ist die Kurve bei einem sehr sauren pH-Wert von 0,8, welcher durch Zugabe von Schwefelsäure eingestellt wurde. Das Diagramm zeigt deutlich, dass die DTPMP bei einem pH-Wert von 0,8 keine verzögernde Wirkung mehr besitzt. Stattdessen konnte sogar ein schnelleres Abbinden als beim Versuch ohne DTPMP-Zugabe beobachtet werden. Die beschleunigende Wirkung kann auf den Zusatz der Schwefelsäure zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis spielt für den Reinigungsprozess der DTPMP über Erdalkali-DTPMP-Fällung (Kapitel 6.2, S. 32) eine große Rolle. Da die DTPMP in diesem stark sauren pH-Bereich keine verzögernde Wirkung besitzt, können bei Zugabe von Schwefelsäure zu den Erdalkali-DTPMP-Salzen problemlos die Erdalkalisulfate ausgefällt werden.

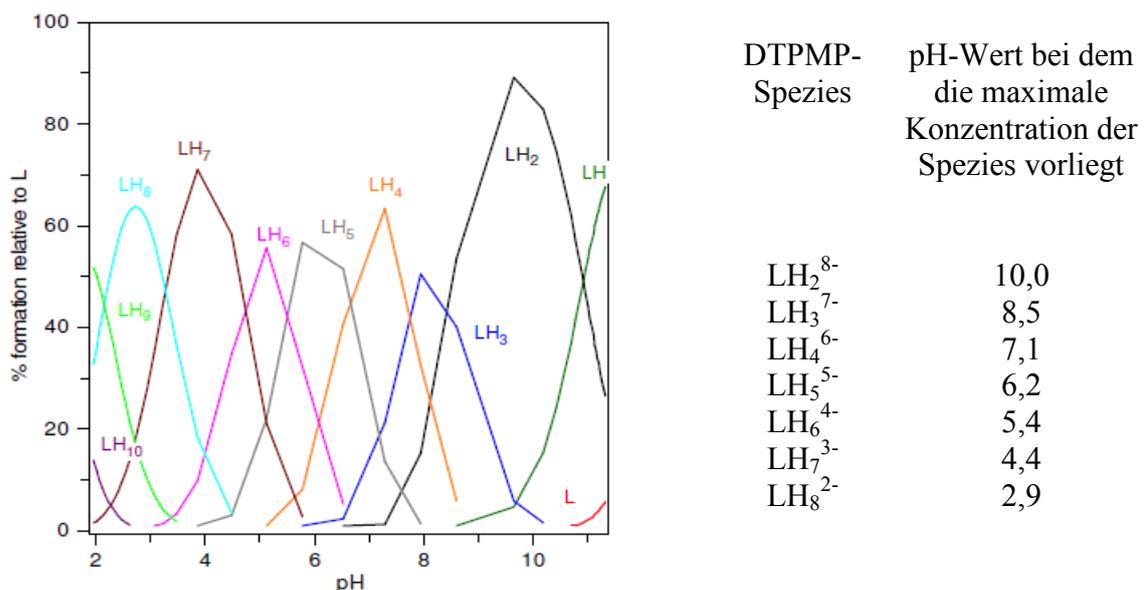


Abb. 10-6: Speziesverteilung der DTPMP bei unterschiedlichen pH-Werten nach Hussein (2014)

Die Ergebnisse der pH-abhängigen Abbindekurven stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Schneider (2010), welche den Abbindeprozess von β -HH in Gegenwart von HEDP und Na_6HDTMP (Na-Salz der Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure)) mit und ohne Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersuchte. Die Phosphonate zeigten dabei im basischen pH-Bereich (pH 11) eine schwächer verzögernde Wirkung im Vergleich zu Experimenten ohne pH-Wert-Einstellung (vermutlich pH-Wert durch Ausgangshalbhydrat zwischen 6 und 8 hervorgerufen), was ebenfalls auf die Ausfällung von Ca-Salzen bei hohen pH-Werten zurückgeführt wurde.

Vergleicht man die Wirkung verschiedener verzögernder Additive in Abhängigkeit vom pH-Wert, so lässt sich feststellen, dass das Wirkungsmaximum jeweils bei unterschiedlichen pH-Werten liegt. Je nach Anwendung und Bedingungen müssen somit verschiedene Additive eingesetzt werden, wenn Ablagerungen von schwerlöslichen Salzen verhindert werden sollen. Neben dem pH-Wert ist auch die ungefähre Kenntnis der Konzentration dieser niederschlagsbildenden Ionen notwendig, um die optimale DTPMP-Konzentration einzustellen. In einer Gipspaste, wie sie für diese Arbeit hergestellt wurde, ist die Konzentration von Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen sehr hoch. Trotzdem reichten geringe DTPMP-Konzentrationen von 0,001 molal bei geeignetem pH-Wert aus, um in praktikabler Zeit keine Gipsbildung zu beobachten.

10.2 Einfluss auf die Gipsmorphologie

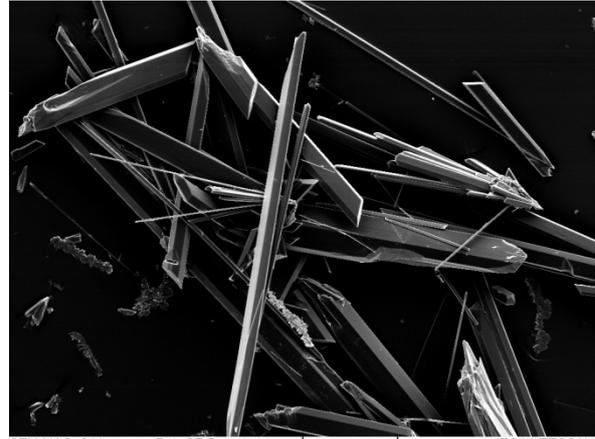
Soll DTPMP als Verzögerer in einer Gipsformulierung eingesetzt werden, ist es wichtig, dass die Gipsmorphologie nicht nachteilig verändert wird. Gips kristallisiert ohne Additiveinfluss in Form langer Nadeln, welche beim Abbinden verfilzen und so ein festes Gipsprodukt bilden. Wird die Morphologie verändert, kann dies zu unerwünschten Festigkeitsverlusten führen. Da die Kristallmorphologie außerdem stark abhängig von den Kristallisationsbedingungen sein kann, wurde die Wirkung der DTPMP auf die Gipsmorphologie sowohl in wässriger Lösung als auch im Gel und in der Paste untersucht.

10.2.1 Gipskristallisation in wässriger Lösung

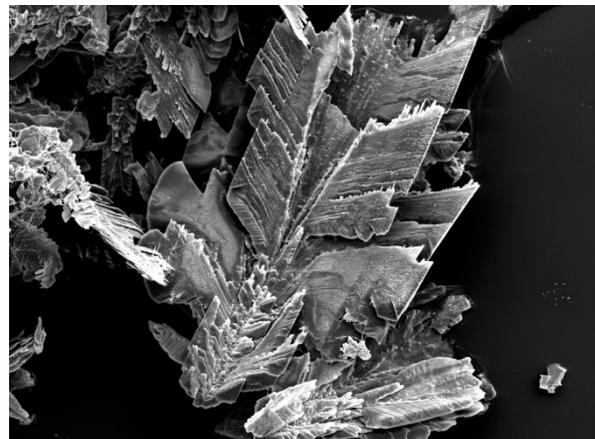
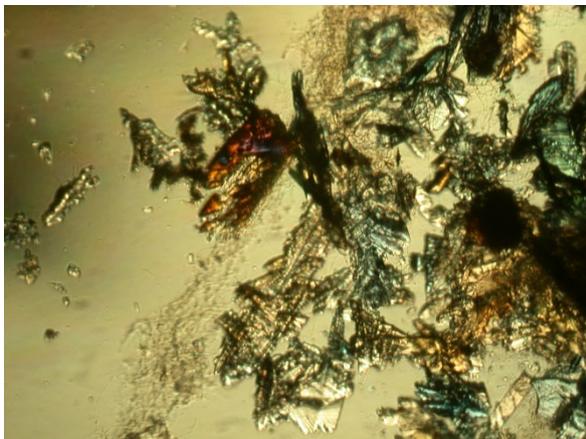
Für die Gipskristallisation aus wässriger Lösung wurde zunächst Na_2SO_4 in DTPMP-Lösung unterschiedlicher Konzentration (0,00005 M, 0,0005 M, 0,005 M) gelöst. Durch Zugabe von CaCl_2 wurde anschließend eine gesättigte Gipslösung hergestellt. Aus der gesättigten Gipslösung konnte über eine kleine Öffnung langsam Wasser verdunsten, um so eine Kristallisation zu erreichen. Als Referenzprobe wurden zusätzlich Gipskristalle auf die gleiche Weise ohne DTPMP-Einfluss gezüchtet. Die entstandenen Gipskristalle wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Abb. 10-7 zeigt die langen Gipsnadeln, welche ohne Additiveinfluss in wässriger Lösung entstehen. Häufig wachsen diese Kristalle in Büscheln sternförmig nach außen. Vereinzelt lassen sich die für Gipskristalle typischen Schwalbenschwanzwillinge beobachten. In einer 0,0005 molalen DTPMP-Lösung wachsen dagegen sehr flache plättchenförmige Kristalle, welche sehr häufig als Zwilling auftreten.

Die verzögernde Wirkung der DTPMP zeigte sich auch bei diesen Experimenten, indem bei den höchsten DTPMP-Konzentrationen selbst nach 5 Monaten noch keine Kristallisation zu beobachten war.



unbeeinflusste Gipsnadeln



Gipskristalle in 0,0005 molaler DTPMP-Lösung gewachsen

Abb. 10-7: Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gipskristallen gewachsen aus wässriger, unbewegter Lösung (oben - ohne Additiveinfluss, unten - 0,0005 molale DTPMP)

10.2.2 Gipskristallisation im Gel

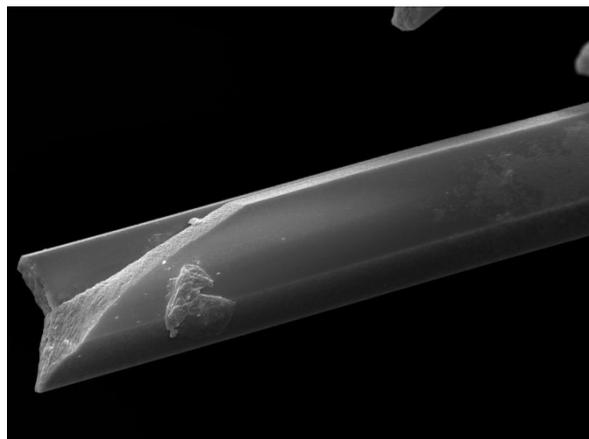
Die Gelkristallisation wurde bereits bei Winkler (2010; 2009) zur Untersuchung der Wirkung von unterschiedlichen Additiven auf die Gipsmorphologie genutzt. Verwendet wurde ein Natrium-silikatgel, wobei durch Zugabe von 0,3 M Salzsäure ein nur leicht basischer pH-Wert eingestellt wurde, bei dem das Gel in einer praktikablen Zeit fest wird. In die untere Gelschicht wurden vor dem Erstarren des Gels Ca^{2+} -Ionen sowie DTPMP eingebracht. Die obere Gelschicht enthielt nur DTPMP in der gleichen Konzentration, wie in der unteren Schicht. Über die Gelschicht wurde eine Na_2SO_4 -Lösung gegeben. Die Konzentration der Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen und die Dicke der Trennschicht beeinflussen den Beginn der Kristallisation. In dieser Arbeit wurden jeweils 1 M Salzlösungen und 1 ml Geltrennschicht verwendet. Variiert wurde die Konzentration der DTPMP im Gel von $3,5 \cdot 10^{-5}$ bis $5,6 \cdot 10^{-3}$ M, um die Konzentrationsabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit und der

Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

Gipsmorphologie näher zu betrachten. Von jeder Konzentration wurden jeweils drei Proben hergestellt.

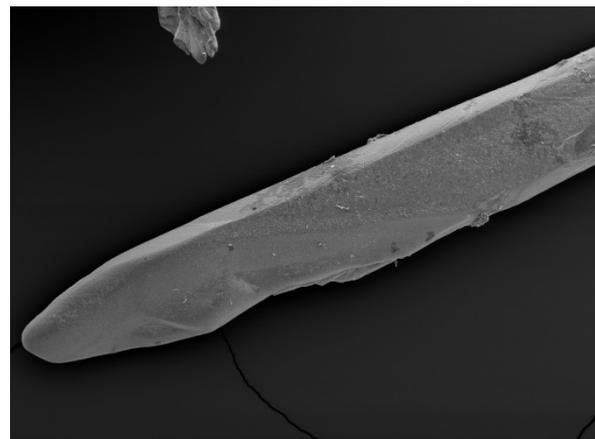
Nach Beginn der Kristallisation werden weiterhin Ionen nachgeliefert, so dass die Kristalle wachsen können. So werden mit dieser Methode wesentlich schneller Gipskristalle beobachtet und auch eine Aussage zur verzögernden Wirkung der DTPMP kann getroffen werden.

Abb. 10-8 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Gipskristalle, welche ohne und mit Einfluss der DTPMP im Gel gewachsen sind.



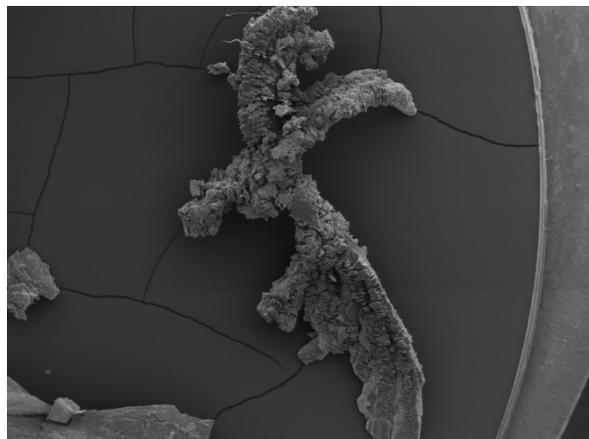
SEM MAG: 1.35 kx Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/23/14 50 µm VEGA\\ TESCAN
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AÖCH

a ohne Additiveinfluss



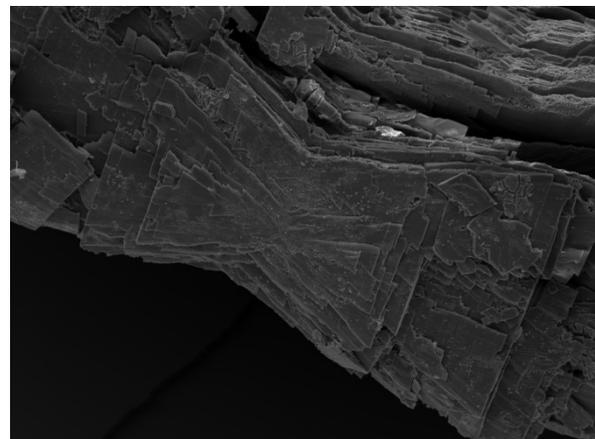
SEM MAG: 95 x Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/19/14 1 mm VEGA\\ TESCAN
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AÖCH

b



SEM MAG: 62 x Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/19/14 1 mm VEGA\\ TESCAN
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AÖCH

c



SEM MAG: 254 x Det: SE Detector
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/19/14 200 µm VEGA\\ TESCAN
Vac: HiVac Device: TS5130SB TU Bergakademie Freiberg AÖCH

d

Abb. 10-8: REM-Aufnahmen von im Gel gewachsenen Gipskristallen: a) ohne Additiveinfluss, b) -d) aufsteigende DTPMP-Konzentration im Gel

Wie beim Experiment in wässriger Lösung wachsen die unbeeinflussten Gipskristalle büschelförmig in langen Nadeln. Sehr häufig wird die für Gips typische Zwillingsbildung beobachtet (Abb. 10-8a). Bereits bei der geringsten DTPMP-Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L im Gel treten Morphologieänderungen auf. Es wachsen zwar ebenfalls lange Kristallnadeln jedoch mit abgerundeten Kanten. Dies hängt vermutlich mit einer Adsorption der DTPMP auf diesen Flächen zusammen. Sehr viel deutlicher ändert sich die Morphologie bei höheren DTPMP-Konzentrationen im Gel. Es entstehen

zunächst große eher unförmige Gebilde, welche aus vielen kleinen Kristallplättchen aufgebaut sind (c). Bei der höchsten verwendeten DTPMP-Konzentration entstehen dagegen schleifenförmige Gipskristalle mit scharfen Kanten, wobei ebenfalls viele flache Kristalle stapelförmig übereinander gewachsen sind (d). Außerdem wird auch hier eine Zwillingsbildung beobachtet. Diese Kristalle ähneln im Aussehen denen, welche unter DTPMP-Einfluss in wässriger Lösung entstanden sind.

Die verzögernde Wirkung der DTPMP konnte auch bei der Gelkristallisation beobachtet werden. Während ohne Additivzugabe nach zwei Tagen erste Kristalle sichtbar waren, konnten bei der höchsten DTPMP-Konzentration erst nach zwei Wochen kleine Kristallaggregate beobachtet werden.

10.2.3 Gipskristallisation in der Paste

Die für die Gipskristallisation verwendete DTPMP-Konzentration in wässriger Lösung bzw. im Gel wurde ähnlich zu den Konzentrationen eingestellt, welche bei den in-situ Ramanmessungen zur Verfolgung der Abbindegeschwindigkeit verwendet wurde. Jedoch ist das Verhältnis von DTPMP zu Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen sehr unterschiedlich, je nachdem ob man in verdünnter Lösung oder in einer Paste arbeitet. Auch die Kristallisation verläuft anders, da in der Paste die Übersättigung durch die Auflösung von Halbhydrat hervorgerufen wird und eine große Oberfläche für die Bildung von Gipskristallkeimen vorhanden ist.

Aus diesem Grund wurden Gipskristallisationsexperimente unter DTPMP-Einfluss in der Paste analog zu den Experimenten am Ramanspektrometer mit einer DTPMP-Konzentration von 0,0005 molal bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Beachtet werden muss hierbei, dass sich der pH-Wert durch das verwendete α -Halbhydrat neu einstellt, da dieses herstellungsbedingt geringe Mengen Calciumcarbonat enthält. Die abgebundenen Gipsstücke wurden zerbrochen und die Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

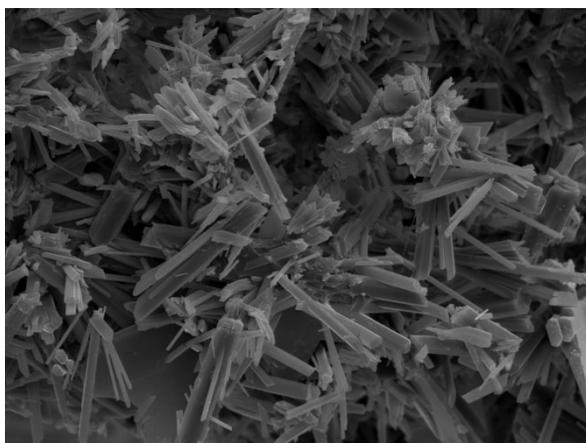
Die Ergebnisse der Abbindeexperimente in der Paste sind in Abb. 10-9 dargestellt. Abbildung a zeigt die typischen langen Gipskristallnadeln, welche ohne Additiveinfluss auch in wässriger Lösung wachsen. Durch das Verfilzen dieser Kristallnadeln entsteht ein festes, hartes Gipsprodukt, welches schwer zu zerbrechen ist.

Die Ergebnisse bei jeweils gleicher DTPMP-Konzentration von 0,0005 M jedoch verschiedenen pH-Werten sehen sehr unterschiedlich aus. Bei einem pH-Wert von 0,8 im Anmachwasser wurde bei der in-situ-Ramanspektroskopie durch die zugegebene Schwefelsäure eine beschleunigende Wirkung festgestellt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (b) zeigen wie beim unbeeinflussten Gips nadelförmige Kristalle, welche sehr gut verfilzen können, so dass auch hier ein hartes Gipsprodukt entsteht. Jedoch sind die Kristallnadeln in Länge und Breite kleiner als beim Experiment

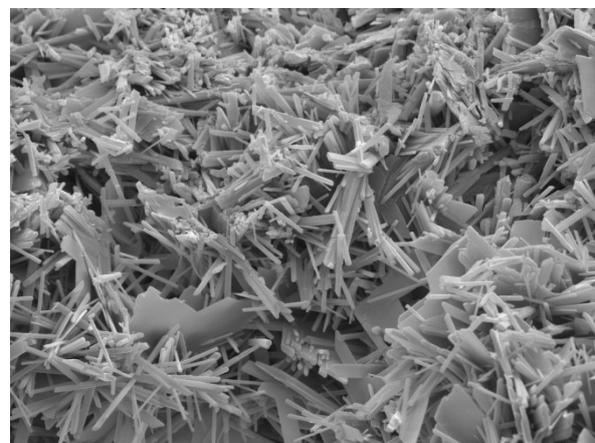
Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

ohne DTPMP. Wahrscheinlich wird die Kristallkeimbildung in Gegenwart der Schwefelsäure beschleunigt (s. Abb. 10-5), so dass insgesamt eine größere Anzahl kleinerer Kristalle entsteht.

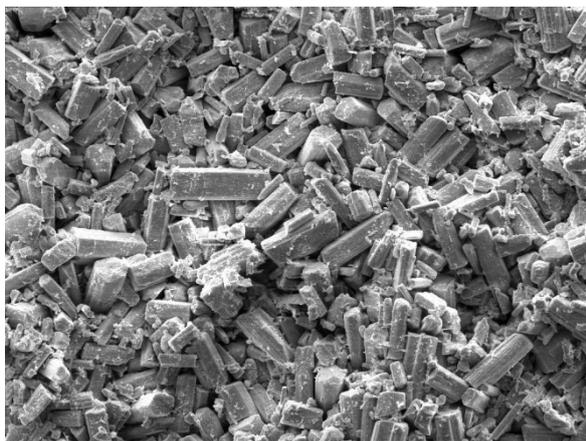
Bei höheren pH-Werten dauert es zwei Tage länger, bis die Restfeuchte aus den Gipsproben verschwunden ist, was auf die verzögernde Wirkung der DTPMP hinweist, welche ebenfalls durch die in-situ-Ramanspektroskopie nachgewiesen werden kann. Bei einem weniger sauren pH-Wert von ca. 3 entstehen kompakte stäbchenförmige Kristalle, welche nicht nur wesentlich dicker sondern auch länger als die Kristallnadeln des unbeeinflussten Gipses sind (c). Im neutralen pH-Bereich sind neben diesen stäbchenförmigen Kristallen auch Plättchen zu beobachten, welche den in wässriger Lösung bzw. im Gel erhaltenen Gipskristallen ähneln (d). Beide Proben zerbröckeln sehr leicht. Es sind keine festen Gipsprodukte entstanden.



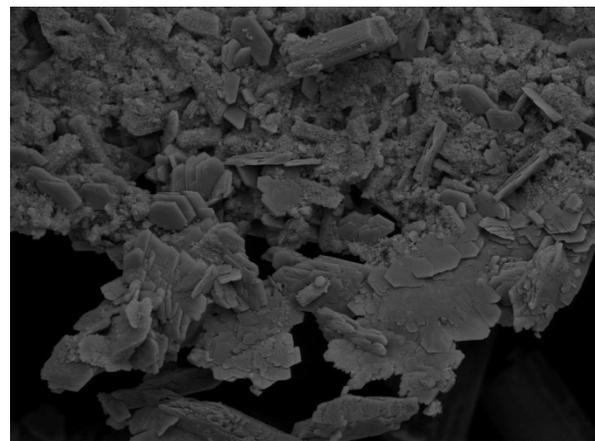
a ohne Additiveinfluss



b DTPMP, pH 0,8



c DTPMP, pH 3



d DTPMP, pH 7

Abb. 10-9: REM-Aufnahmen von in der Paste gewachsenen Gipskristallen ohne bzw. mit 0,0005 molaler DTPMP

Somit lässt sich schlussfolgern, dass die DTPMP hervorragend geeignet ist, um als Inhibitor für die Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen in der Industrie eingesetzt zu werden. Beachtet werden müssen dabei die Konzentration der vorliegenden niederschlagsbildenden Ionen und damit die

Wirkung der DTPMP auf die Gipskristallisation

Konzentration der eingesetzten DTPMP sowie der vorherrschende pH-Wert. Für den Einsatz im Baustoffsektor ist die DTPMP nur bedingt geeignet, da es je nach Konzentration und pH-Wert zu Änderungen der Gipsmorphologie und damit verbundenen Festigkeitsverlusten kommen kann.

11 Zusammenfassung

Die vielseitigen positiven Eigenschaften und die damit zusammenhängenden Anwendungsgebiete der Aminomethylenphosphonsäuren, machen diese Substanzklasse zu einem sehr interessanten Forschungsgebiet. Die DTPMP zeigt aufgrund ihrer hohen Anzahl an funktionellen Gruppen im Vergleich mit anderen Phosphonsäuren hervorragende Eigenschaften, zum Beispiel im Zusammenhang mit Komplexstabilitäten oder der Adsorption an Oberflächen.

Synthesebedingt fällt die DTPMP jedoch zunächst als dunkelbraune Lösung mit zahlreichen Verunreinigungen an. Dazu gehören mindersubstituierte Phosphonsäuren, HMP (Hydroxymethylenphosphonsäure), welche durch eine Nebenreaktion entsteht, sowie Phosphorige Säure, Phosphorsäure und Salzsäure. Diese Arbeit beschäftigte sich daher mit der Herstellung einer hochreinen DTPMP. Die höchste bisher veröffentlichte Reinheit wurde über NMR-Spektroskopie ermittelt und lag bei 93 %. Durch Umkristallisation in wässriger Lösung und anschließendem Rühren in Ethanol konnte ein großer Teil der Verunreinigungen entfernt werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren konnten 95 % des gemessenen Phosphors aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der DTPMP zugeordnet werden. Damit wurde eine höhere Reinheit erreicht, als bisher bekannt war. Zwei mindersubstituierte Phosphonsäuren sowie die HMP verblieben jedoch im Produkt und konnten auch durch weitere Umkristallisation nicht abgetrennt werden. Vermutlich werden diese Substanzen durch ihre ähnliche Struktur in die DTPMP-Kristalle eingebaut.

Aus diesem Grund wurde eine weitere Reinigungsmethode gesucht. Eine hochreine DTPMP konnte über die Ausfällung als Ba-DTPMP-Salz und anschließender Auflösung in Schwefelsäure und Abtrennung des hierbei entstehenden Bariumsulfats hergestellt werden. Die Verunreinigungen verbleiben in der eingesetzten DTPMP-Lösung und können bei der ersten Filtration abgetrennt werden. Mit dieser Methode konnten in der anschließenden ^{31}P -NMR-Messung über 99 % des Phosphors der DTPMP zugeordnet werden. Die Experimente wurden gleichermaßen auch mit Ca^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen durchgeführt, die höchste Reinheit konnte jedoch bei Reinigung über Ba-DTPMP-Fällung erzielt werden. Für eine industrielle Herstellung müssen noch einige Prozessparameter optimiert werden. Dazu gehören die Konzentration der eingesetzten DTPMP und der pH-Wert, bei dem das Ba-DTPMP-Salz ausgefällt wird. Diese Parameter müssen so eingestellt werden, dass so viel wie möglich Ba-DTPMP ausfällt, ohne dass die Verunreinigungen durch die Ba^{2+} -Ionen mitgefällt werden. Weiterhin sollte die genaue Zusammensetzung des Ba-DTPMP-Salzes nach dieser Optimierung bestimmt werden. Auf diese Weise lässt sich die Konzentration und Menge der im nächsten Schritt eingesetzten Schwefelsäure so einzustellen, dass kein Überschuss an Ba^{2+} - oder SO_4^{2-} -Ionen in Lösung verbleibt und das Filtrat nach Abtrennung des Bariumsulfates an DTPMP übersättigt ist, so dass dieses durch Rühren auskristallisieren kann.

Zusammenfassung

Die Kristallisation der DTPMP aus wässriger Lösung gestaltet sich ohne die Zugabe von Impfmateriale schwierig, da die DTPMP stark zur Übersättigung neigt. Dabei entstehen hochviskose Lösungen, so dass die Beweglichkeit der Moleküle stark eingeschränkt wird. Der Übersättigungsgrad sollte daher nicht zu hoch gewählt werden, um eine Kristallisation zu erreichen. Bisher gibt es in der Literatur keine Angaben zur Kristallstruktur der DTPMP oder deren Salzen. Daher wurden viele verschiedene Kristallisationstechniken angewandt, um möglichst große Kristalle zur Lösung der Einkristallstruktur zu züchten. Dabei wurde gefunden, dass zwei unterschiedliche Modifikationen der DTPMP existieren. Zunächst kristallisiert in wässriger Lösung eine cutterförmige DTPMP, wobei die größten Kristalle mit Hilfe der Temperatur-Differenz-Methode gezüchtet wurden. Diese waren ca. 100 µm lang, jedoch sehr flach und lieferten daher bei Messung über Einkristalldiffraktometrie zu wenig Informationen für eine Strukturlösung. In stark saurer Lösung kristallisiert eine plättchenförmige DTPMP mit einem Rhombus als Grundfläche, wobei die Kristalle deutlich dicker sind als die cutterförmigen DTPMP-Kristalle. Trotz des unterschiedlichen Aussehens zeigen die Pulverdiffraktogramme, dass es sich um die gleiche Substanz handelt. Von Kristallen aus salzsaurem Lösung konnte eine Teillösung der Kristallstruktur gefunden werden. Sowohl die cutter- als auch die plättchenförmige DTPMP kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Es befinden sich vier DTPMP-Moleküle in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei DTPMP-Molekülen und mehreren dazwischen liegenden Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen, welche nicht näher zugeordnet werden können. Die Bestimmung des Wassergehaltes über TG/DTA-Messungen weist darauf hin, dass nicht nur Kristallwasser in der Struktur vorliegt. Stattdessen wären auch andere O-H-Verbindungen möglich, da der Masseverlust über Wasserabgabe bis zu einer Temperatur von 160 °C sehr unterschiedlich ist und keine ganzzahligen Werte ermittelt werden. Auch Fehlbesetzungen der Sauerstoffatome sind wahrscheinlich.

Eine zweite Modifikation besteht aus quaderförmigen DTPMP-Kristallen. Die Entstehung dieser Kristalle ist abhängig von der Temperatur, der Modifikation des zugesetzten Impfmateriale und anderen zugesetzten Verbindungen. Prinzipiell kristallisiert die quaderförmige DTPMP erst bei erhöhten Temperaturen (ab ca. 50 °C). Von diesen Kristallen wurden Messungen am Einkristalldiffraktometer durchgeführt und eine Strukturlösung vorgenommen. Die quaderförmige DTPMP kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem DTPMP-Molekül und zwei in Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen. Zum einen handelt es sich um ein Wassermolekül zum anderen um ein Hydroxidion, dessen negative Ladung durch ein zusätzliches Proton am DTPMP-Molekül ausgeglichen ist. Daher erhält man wie bei der cutterförmigen DTPMP auch bei dieser Modifikation keine ganzzahligen Werte bei Ermittlung des Wassergehaltes über TG/DTA-Messungen.

Zusammenfassung

Alkali-DTPMP-Salze besitzen eine extrem große Wasserlöslichkeit und können aus diesem Grund nicht mit den in dieser Arbeit verwendeten Kristallisationstechniken hergestellt werden. Das Alkaliion fällt bevorzugt mit anderen in der Lösung befindlichen Gegenionen aus statt mit der DTPMP.

Bei den Erdalkali-DTPMP-Salzen handelt es sich um eher schwerlösliche Verbindungen im Vergleich zur DTPMP. Deswegen fallen sie bevorzugt amorph aus, weswegen spezielle Kristallisationstechniken herangezogen wurden, um kristalline Verbindungen herzustellen. Das Ca-DTPMP konnte über hydrothermale Kristallzüchtung sowie Gelkristallisation gewonnen werden, wobei winzige nadelförmige Kristalle entstanden sind. Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit dem des Ca-DTPMP von Hussein (2014) zeigt, dass es sich um das $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{DTPMP} \cdot 7 - 9 \text{H}_2\text{O}$ handelt. Über TG/DTA-Messungen wurde ein Wassergehalt von 8 mol H_2O bestimmt. Kristallines Sr-DTPMP kann über Gelkristallisation hergestellt werden. Hierbei entstehen kleine kugelförmige Kristallaggregate, welche aus winzigen nadelförmigen Kristallen bestehen. Da das Pulverdiffraktogramm dem des Ca-DTPMP-Salzes ähnelt und über TG/DTA-Messungen ein vergleichbarer Wassergehalt von 7 mol ermittelt wird, kann von einer ähnlichen Struktur der beiden Salze ausgegangen werden. Ba-DTPMP bildet sowohl in wässriger Lösung als auch im Gel lange feine Fäden, wodurch im Pulverdiffraktogramm keine scharfen sondern stark verbreiterte Reflexe gefunden werden.

Unter den zahlreichen möglichen Anwendungen der DTPMP wurde beispielhaft deren Wirkung auf die Gipskristallisation untersucht. Bereits geringe Konzentrationen der DTPMP sind ausreichend, um die Kristallisation von Gips zu verzögern bzw. zu verhindern. Die verzögernde Wirkung ist jedoch sehr stark vom pH-Wert und damit von der vorliegenden DTPMP-Spezies abhängig. Die stärkste Verzögerungswirkung wird im neutralen bis leicht basischen pH-Bereich erzielt. Die hauptsächlich vorliegenden Spezies sind die $\text{H}_4\text{DTPMP}^{6-}$ und die $\text{H}_3\text{DTPMP}^{7-}$, welche somit für die verzögernde Wirkung verantwortlich sind. Bei höheren pH-Werten geht die verzögernde Wirkung zurück bis bei stark basischen pH-Werten die Abbindekurven im Bereich des Experiments ohne DTPMP-Zugabe liegen. Dies wird auf die Ausfällung schwerlöslicher Ca-DTPMP-Verbindungen zurückgeführt, so dass eine geringere Konzentration an verzögernd wirksamer DTPMP-Spezies vorliegt. Im stark sauren pH-Bereich wirkt die DTPMP nicht verzögernd. Stattdessen kann durch die zugesetzte Schwefelsäure eine Beschleunigung der Abbindereaktion beobachtet werden.

Neben der verzögernden Wirkung konnte in Abhängigkeit von der Konzentration der DTPMP und dem vorliegenden pH-Wert eine Morphologiebeeinflussung beobachtet werden. Kristallisiert der Gips durch den Einfluss der DTPMP nicht mehr in langen Nadeln, welche gut verfilzen können, so führt dies zu unerwünschten Festigkeitsverlusten, so dass kein festes Gipsprodukt entsteht. Somit kann geschlossen werden, dass die DTPMP nur bedingt in der Baustoffindustrie angewandt werden kann. In anderen industriellen Bereichen, in denen die Ablagerung schwerlöslicher Verbindungen verhindert werden soll, ist die DTPMP in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert und der Konzentration sehr gut geeignet.

12 Literaturverzeichnis

- Arora, S. K. (1981): Advances in gel growth: a review. In: *Prog. Crystal Growth Charact.* 4, S. 345–378.
- Azizi, N.; Saidi, M. R. (2003): Synthesis of tertiary α -amino phosphonate by one-pot three component coupling mediated by LPDE. In: *Tetrahedron* 59, S. 5329–5332.
- Belinka, B. A.; Coughlin, D. J. (1996): Non-alkaline purification of aminophosphonic acids. Anmeldenr: US 5495042.
- Berger, S. (1997): NMR spectroscopy of the non-metallic elements. Unter Mitarbeit von S. Braun und H.-O. Kalinowski. Chichester: John Wiley & Sons.
- Bersworth, F. C. (1952): Alkylene polyamine methylene phosphonic acids. Anmeldenr: US 2599807.
- Cao, D.-K.; Liu, Y.-J.; Song, Y.; Zheng, L.-M. (2005): Synthesis and characterization of two metal phosphonates with 3D structures: $\text{CuI}_2\text{CuII}[(3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]_2$ and $\text{Zn}[(3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3]$. In: *New J. Chem.* 29, S. 721–725.
- Chandrasekhar, S.; Prakash, S. J.; Jagadeshwar, V.; Narsihmulu, C. (2001): Three Component coupling catalyzed by $\text{TaCl}_5\text{-SiO}_2$: synthesis of α -amino phosphonates. In: *Tetrahedron Lett* 42, S. 5561–5563.
- Davies, P. M.; Smith, R. A. (1989): Purification of phosphorus compounds. Anmeldenr: EP 0367580.
- Demadis, K. D.; Katarachia, S. D. (2004): Metal-phosphonate chemistry: synthesis, crystal structure of calcium-aminotris-(methylene phosphonate) and inhibition of CaCO_3 crystal growth. In: *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 179, S. 627–648.
- Demadis, K. D.; Katarachia, S. D.; Koutmos, M. (2005): Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion. In: *Inorg. Chem. Commun.* 8, S. 254–258.
- Fan, Y.; Li, G.; Jian, W.; Yu, M.; Wang, L.; Tian, Z. et al. (2005): Solvothermal synthesis, crystal structure, magnetic and luminescent properties of $(\text{H}_3\text{O})_6 \cdot \text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPMIDA})_2(\text{PMIDA})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In: *J. Solid State Chem.* 178, S. 2267–2273.

Literaturverzeichnis

- Fang, C.; Chen., Z.; Liu, X.; Yang, Y.; Deng, M.; Weng, L. et al. (2009): Synthesis and crystal structures of four pH-dependent Pb(II) and Cd(II) phosphonates based on a novel ligand, 3-phosphono-benzoic acid. In: *Inorg. Chim. Acta* 362, S. 2101–2107.
- Fields, E. K. (1952): The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (6), S. 1528–1531. DOI: 10.1021/ja01126a054.
- Friebolin, H. (2013): Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Unter Mitarbeit von C. M. Thiele. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- Garlich, J. R.; Masterson, T. T.; Simon, J. (1990): Method for purifying aminomethylenephosphonic acids. Anmeldenr: US 4937333.
- Gillard, R. D.; Newman, P. D.; Collins, J. D. (1989): Speciation in aqueous solutions of Diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentamethylenephosphonic acid and some metal complexes. In: *Polyhedron* 8 (16), S. 2077–2086.
- Häckert, H.; et al. (1973): Verfahren zur Herstellung von Aminotri-(methanphosphonsäure). Anmeldenr: 94993.
- Harvey, H. G.; Herve, A. C.; Hailes, H. C.; Attfield, M. P. (2004): Synthesis, Crystal Structures and Modifications of Novel Framework Gallium Diphosphonates. In: *Chem. Mater.* 16, S. 3756–3766.
- Hoffmann, T.; Friedel, P.; Harnisch, C.; Häußler, L.; Pospiech, D. (2012): Investigation of thermal decomposition of phosphonic acids. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 96, S. 43–53.
- Hulliger, J. (1994): Chemie und Kristallzüchtung. In: *Angew. Chem.* 106, S. 151–171.
- Hussein, R. (2014): Untersuchungen zur Löslichkeit und Kristallisation von Calciumphosphonaten. Dissertation. TU Bergakademie Freiberg, Freiberg. Anorganische Chemie.
- Kabachnik, M. I.; Dyatlova, N. M.; Medved, T. Y.; Belugin, Y. F.; Sidorenko, V. V. (1967): Complexing properties of ethylenediamine-N,N,-N',N'-tetramethylphosphonic and diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentamethylphosphonic acids. In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 175 (2), S. 351–353.
- Kabachnik, M. I.; Medved, T. Y. (1952): New synthesis of aminophosphonic acids. In: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 83, S. 689–692.
- Khanra, S.; Batchelor, L.; Helliwell, M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. (2008): Vanadium(III) phosphonate cage complexes. In: *J. Mol. Struct.* 890, S. 157–162.

Literaturverzeichnis

- Khanra, S.; Kloth, M.; Mansaray, H.; Muryn, C. A.; Tuna, F.; Sañudo, E. C. et al. (2007): Synthesis of molecular vanadium(III) phosphonates. In: *Angew. Chem.* 46, S. 5568–5571.
- Konar, S.; Clearfield, A. (2008a): Solvothermal synthesis and characterization of two high-nuclearity mixed-valent manganese phosphonate clusters. In: *Inorg. Chem.* 47, S. 3489–3491.
- Konar, S.; Clearfield, A. (2008b): Synthesis and Characterization of High Nuclearity Iron(III) Phosphonate Molecular Clusters. In: *Inorg. Chem.* 47, S. 5573–5579.
- Kossel, W. (1934): Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. In: *Annalen der Physik* 5 (5), S. 457–480.
- Kreher, T.; Liebsch, S.; Rudolph, C. (2015): Verfahren zur Herstellung kristalliner DTPMP. Angemeldet durch Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG. Veröffentlichungsnr: DE 102015210145 A1.
- Labadi, I.; Mogyorósi, K.; Princz, E. (2009): Possible use of metal complexes of polyaminopolyphosphonic acids. In: *Journal of Engineering Annals* 3, S. 34–36.
- Ledent, M. A. O.; May, B. H. (1984): Aminomethylenephosphonic acid solutions. Anmeldenr: US 4477390.
- Losch, G. (2010): In situ Ramanspektroskopie zum Abbindeverhalten von α -CaSO₄ · 0,5 H₂O in Gegenwart von Carbonsäuren bei verschiedenen pH-Werten. Bachelorarbeit. TU Bergakademie Freiberg, Freiberg. Anorganische Chemie.
- Ma, K.-R.; Xu, J.-N.; Ning, D.-K.; Shi, J.; Zhang, D.-J.; Fan, Y.; Song, T.-Y. (2009a): Solvothermal syntheses, characterizations and properties of two new Ni(II)-PMIDA phosphonates. In: *Inorg. Chem. Commun.* 12, S. 119–121.
- Ma, K.-R.; Zhu, Y.-L.; Yin, Q.-F. (2009b): Solvothermal synthesis and characterization of a new Zn(II)-PMIDA phosphonate. In: *J. Coord. Chem.* 62 (20), S. 3243–3249.
- Manabe, K.; Kobayashi, S. (2000): Facile synthesis of α -amino phosphonates in water using a Lewis acid-surfactant-combined catalyst. In: *Chem. Commun.*, S. 669–670.
- Martínez-Tapia, H. S.; Cabeza, A.; Bruque, S.; Pertierra, P.; García-Granda, S.; Aranda, M. A. G. (2000): Synthesis and Structure of Na₂[(HO₃PCH₂)₃NH]1.5H₂O: The First Alkaline Triphosphonate. In: *J. Solid State Chem.* 151, S. 122–129.
- Meisel, M. (1999): New Vanadium Phosphonate Clusters and Coordination Polymers. In: *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 144-146, S. 231–234.

- Moedritzer, K.; Irani, R. R. (1966): The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid 31, S. 1603–1607.
- Monsanto Company (1966): Production of aminoalkylene phosphonic acids and their salts. Veröffentlichungsnr: GB 1023785 A.
- Mullin, J. W. (2001): Crystallization. 4. Aufl. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Notte, P. P.; Vanesse, I. E.; Van Bree, J. H. J. (2006): Process for the manufacture of aminopolyalkylene-phosphonic acid compounds. Anmeldenr: EP 1681294 A1.
- Nowack, B. (2003): Environmental chemistry of phosphonates. In: *Water Res* 37, S. 2533–2546.
- Nowack, B. (2006): Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite. In: *Water Res* 40, S. 2201–2209.
- Peck, D. R.; Hudson, D. (1969): Improvements in Production of Amino Alkylene Phosphonic Acids. Anmeldenr: 1142294.
- Peck, D. R.; Hudson, D. (1971): Preparation of Polyamino Methylene Phosphonic Acids. Anmeldenr: 1230121.
- Perry, H. P.; Gagnon, K. J.; Law, J.; Teat, S.; Clearfield, A. (2012): Divalent metal phosphonate coordination polymers constructed from a dipiperidine-based bisphosphonate ligand. In: *Dalton Trans* 41, S. 3935–3994.
- Popov, K.; Rönkkömäki, H.; Lajunen, L. H. J. (2001): Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids. In: *Pure Appl. Chem.* 73 (10), S. 1641–1677.
- Qian, C.; Huang, T. (1998): One-Pot Synthesis of α -Amino Phosphonates from Aldehydes Using Lanthanide Triflate as a Catalyst. In: *J. Org. Chem.* 63, S. 4125–4128.
- Redmore, D.; Dhawan, B. (1983): Novel unsymmetrical N,N-bis(methylene)biphosphonic acids of α,ω -diamines. Preparation and characterization [[(2-aminoethyl)imino]bis(methylene)]bisphosphonic acid and [[(6-aminoethyl)imino]bis(methylene)]bisphosphonic acid. In: *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 16, S. 233–238.
- Rezaei, Z.; Khabnadideh, S.; Zomorodian, K.; Pakshir, K.; Nadali, S.; Mohtashami, N.; Faghih Mirzaei, E. (2011): Design, Synthesis, and Antifungal Activity of New α -Aminophosphonates. In: *Int. J. Med. Chem.*, S. 1–11.

Literaturverzeichnis

- Rieger, M.; Walther, H. (1971): Verfahren und Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Aminoalkylenphosphonsäuren. Anmeldenr: DT 2021148.
- Rippel, H. C. (2009): Method for the Manufacture of Aminoalkylene Phosphonic Acid. Anmeldenr: EP 2112156 A1.
- Schmidt, Hans (1948): Über eine neue Gruppe von organischen Phosphorverbindungen. In: *Chem. Ber.* 81 (6), S. 477–483. DOI: 10.1002/cber.19480810604.
- Schneider, J. (2010): Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen. Dissertation. TU Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- Sieker, L. C. (1988): Interesting observations on the nature of protein crystals and their growth. In: *J. Cryst. Growth* 90, S. 31–38.
- Tikhonova, L. I. (1968): Complex formation of diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentakismethylphosphonic acid) with some alkaline-earth and rare-earth elements. In: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 13 (10), S. 2687–2694.
- Tomson, M. B.; Kan, A. T.; Oddo, J. E. (1994): Acid/Base and Metal Complex Solution Chemistry of the Polyphosphonate DTPMP versus Temperature and Ionic Strength. In: *Langmuir* 10, S. 1442–1449.
- Tong, F.; Zhu, Y.; Sun, Z.; Wang, W.; Zhao, Y.; Xu, L.; Gong, J. (2011): Mixed-solvothermal syntheses, structures and luminescence properties of two new Zn(II) phosphonates with layered and 3D framework structures. In: *Inorg. Chim. Acta* 368, S. 200–206.
- van der Sluis, P.; Hezemans, A. M. F.; Kroon, J. (1989): Crystallization of low-molecular-weight organic compounds for x-ray Crystallography. In: *J. Appl. Cryst.* 22, S. 340–344.
- Voigt, W.; Winkler, A.; Kreher, T.; Liebsch, S.; Rudolph, C. (2015): Verfahren zur Herstellung hochreiner Aminoalkylenphosphonsäuren. Veröffentlichungsnr: DE 102014210378A1.
- Wen, H.; Cao, M.; Sun, G.; Xu, W.; Wang, D.; Zhang, X.; Hu, C. (2008): Hierarchical three-dimensional cobalt phosphate microarchitectures: Large-scale solvothermal synthesis, characterization and magnetic and microwave absorption properties. In: *J. Phys. Chem.* 112, S. 15948–15955.
- Wilke, K.-Th.; Bohm, J. (1988): Kristallzüchtung. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Winkler, A. (2009): Gelkristallisation von Calciumsulfat-Dihydrat unter Einfluss von Additiven. Studiendarbeit. TU Bergakademie Freiberg.

Literaturverzeichnis

- Winkler, A. (2010): Zur Wirkung von Additiven auf die Gipskristallisation. Diplomarbeit. TU Bergakademie Freiberg, Freiberg. Anorganische Chemie.
- Xie, Y.-P.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Su, M.-Z. (2010): Monoorganooxotin cage, diorganotin ladders, diorganotin double chain and triorganotin single chain formed with phosphonate and arsonate ligands. In: *Dalton Trans* 39, S. 1568–1575.
- Xu, X.-J.; Zhou, L.-H.; Lu, C.-Z. (2007): Mixed-solvothermal synthesis of hybrid nanostructures of alkaline earth phenylphosphonates. In: *Mater. Lett.* 61, S. 4980–4983.
- Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Madan, C. (2001a): Montmorillonite Clay-catalyzed One-Pot Synthesis of α -Amino Phosphonates. In: *Synlett* 7, S. 1131–1133.
- Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Raj, K. S.; Reddy, K. B.; Prasad, A. R. (2001b): Zr^{4+} -catalyzed Efficient Synthesis of α -Aminophosphonates. In: *Synthesis* 15, S. 2277–2280.

I. Anhang - Synthese der DTPMP

- Lösen der phosphorigen Säure in Salzsäure
- Zugabe des Diethylentriamin über eine Stunde, Kühlung der Reaktionsmischung im Eisbad
- Aufheizen der Reaktionsmischung auf 90 °C
- langsame Zugabe des Formaldehyd (Tab. I - 1 und I - 2)
- Kochen unter Rückfluss für 4 h

Tab. I - 1: Ansatzverhältnisse zur DTPMP-Synthese (m in g)

m (H ₃ PO ₃)	m (HCl)	m (DETA)	m (HCOH)	Bemerkungen
492,0	797,56	103,17	446,39	langsames Zutropfen des HCOH über 2,5 h Probe aw_01
590,4	827,74	123,80	207,5	DETA destilliert portionsweise Zugabe des HCOH - 15 g / 10 min (2,5 h) Probe aw_S8
590,4	827,74	123,80	207,5	DETA destilliert portionsweise Zugabe des HCOH - 10 g / 10 min (3,2 h) Probe aw_S9

Tab. I - 2: DTPMP-Synthese der Firma Zschimmer & Schwarz Mohsdorf (n in mol)

n (H ₃ PO ₃)	n (HCl)	n (DETA)	n (HCOH)	Bemerkungen
6	6,5	1	6	portionsweise Zugabe des HCOH: 2 mol + 1 h Rückfluss 2 mol + 1 h Rückfluss 1 mol + 1 h Rückfluss 1 mol + 3 h Rückfluss Probe SvR 7
6	6,5	1	6	schnelle Zugabe des HCOH in einer Portion Kochen unter Rückfluss für 6 h Probe SvR 8

II. Anhang - Reinigung der DTPMP

Umkristallisation

Tab. II - 1: Probenbezeichnung der über Umkristallisation gereinigten DTPMP-Proben

Probe	umkristallisiert	in Ethanol
aw_01	0	0
aw_02	1 x	gerührt bei RT
aw_03	1 x	gekocht
aw_07	2 x	gekocht
aw_08	3 x	gekocht

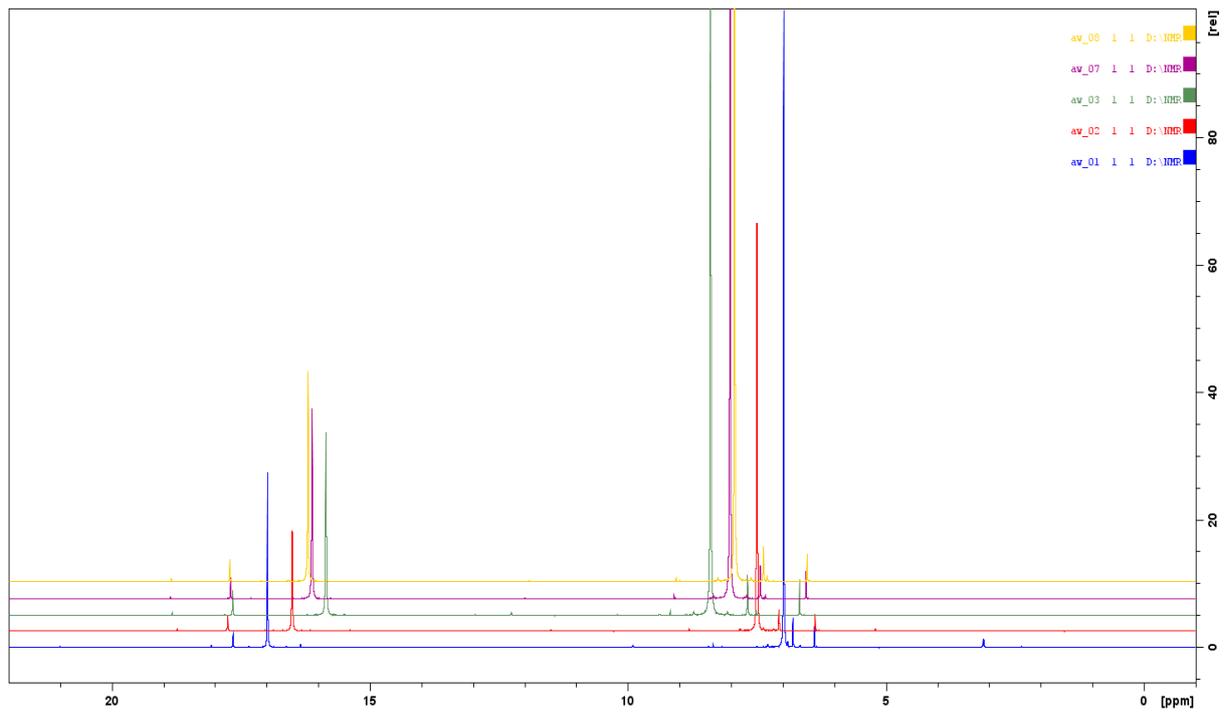


Abb. II - 1: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren nach den einzelnen Umkristallisationsschritten

Anhang II

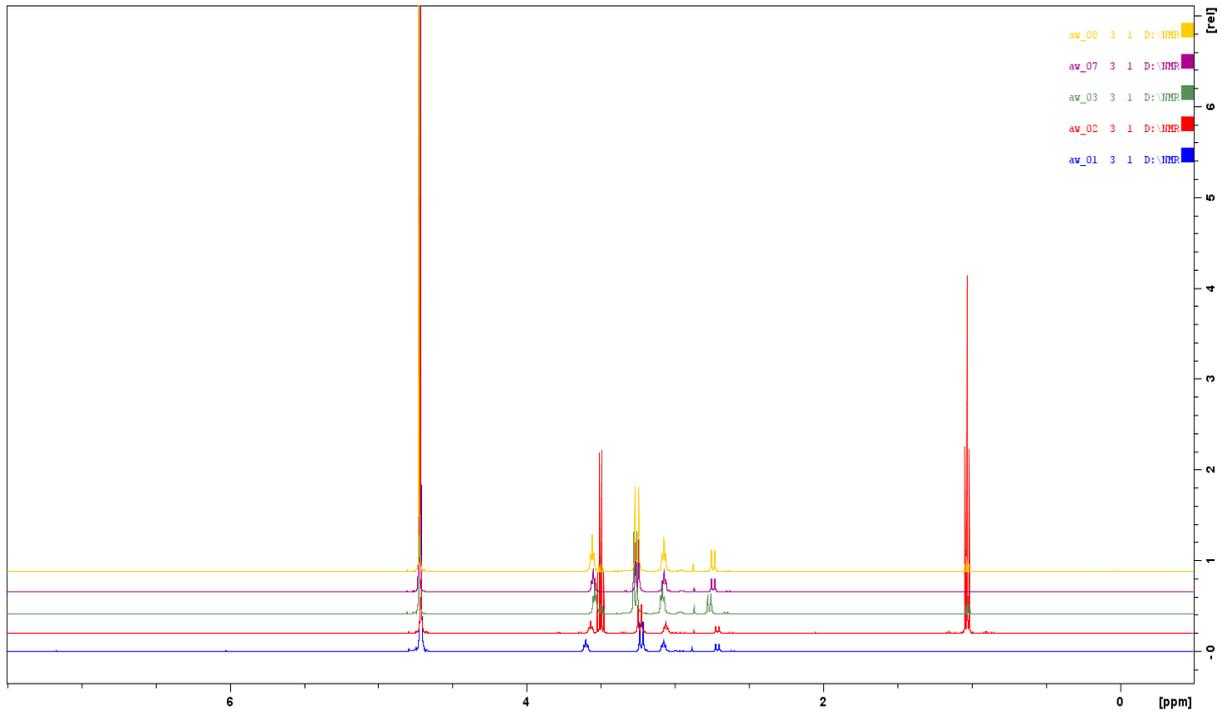


Abb. II - 2: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren nach den einzelnen Umkristallisationsschritten

Reinigung über Erdalkali-DTPMP-Fällung

Tab. II - 2: Ansätze zur Reinigung der DTPMP über Erdalkali-DTPMP-Fällung

Probe	DTPMP	Erdalkali	Na_2CO_3	Erdalkali-DTPMP	H_2SO_4
aw_39	15 %ige Lösung 100 mL	1 M CaCl_2 78,5 mL	7 g pH 6	Ca : DTPMP = 2,82 amorph 2 g eingesetzt	20 %ig 40 g
aw_48a	10 %ige Lösung 20 g	1 M CaCl_2 10 mL	1 g pH 3 - 4	2,13 g entstanden Ca : DTPMP = 3,0 0,6156 g eingesetzt	20 %ig 10 g
aw_48b	10 %ige Lösung 20 g	1 M SrCl_2 10 mL	1 g pH 3 - 4	1,55 g entstanden Sr : DTPMP = 3,15 0,7057 g eingesetzt	20 %ig 10 g
aw_48c	10 %ige Lösung 20 g	1 M BaCl_2 10 mL	1 g pH 3 - 4	0,97 g entstanden Ba : DTPMP = 3,17 0,8 g eingesetzt	20 %ig 10 g
aw_268	5 %ige Lösung 25 g	0,97 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 11,75	-	Ca : DTPMP = 5,33 amorph 1 g eingesetzt	20 %ig 3 g
aw_282	6 %ige Lösung 200 g	7,76 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 11,72	-	Ca : DTPMP = 5,1 20 g eingesetzt	20 %ig 35 g

Anhang II

aw_296	10 %ige Lösung 120 g	10,76 g Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O pH 5,95	-	Ba : DTPMP = 3,7 25 g eingesetzt	20 %ig 50 g
aw_317	10 %ige Lösung 50 g	117,9 mL ges. Ba(OH) ₂ -Lsg pH 5,41	-	Ba : DTPMP = 3,22 amorph 4 g eingesetzt	20 %ig 8 g
aw_318	10 %ige Lösung 50 g	157,2 mL ges. Ba(OH) ₂ -Lsg pH 7,27	-	Ba : DTPMP = 3,22 amorph 4 g eingesetzt	20 %ig 8 g
aw_319	10 %ige Lösung 50 g	196,5 mL ges. Ba(OH) ₂ -Lsg pH 9,55	-	Ba : DTPMP = 3,22 amorph 4 g eingesetzt	30 %ig 8 g
aw_48 a2	10 %ige Lösung 180 g	1M CaCl ₂ 90 g	9 g pH ca. 5	18,89 g entstanden Ca : DTPMP = 3,0 10 g eingesetzt	13,4 %ig 16,8 g
aw_48 b2	10 %ige Lösung 180 g	1M CaCl ₂ 90 g	9 g pH ca. 5	11,1 g entstanden Sr : DTPMP = 3,15 11 g eingesetzt	13,4 %ig 15 g
aw_48 c2	10 %ige Lösung 180 g	1M CaCl ₂ 90 g	9 g pH ca. 5	7 g entstanden Ba : DTPMP = 3,17 4,2 g eingesetzt	13,4 %ig 7,2 g
aw_335	10 %ige Lösung 500 g	110 g Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O pH 7,62	-	Ba : DTPMP = 4,5 120 g eingesetzt	21,5 %ig 240 g
aw_343	10 %ige Lösung 500 g	1M BaCl ₂ 250 g	25 g pH 5,34	Ba : DTPMP = 3,5 40 g eingesetzt	18,6 %ig 80 g
aw_356	10 %ige Lösung 200 g	1M BaCl ₂ 100 g	10 g pH 5,15	14 g entstanden Ba : DTPMP = 3,5 14 g eingesetzt	19,0 %ig 28 g
aw_359	10 %ige Lösung 200 g	1M CaCl ₂ 100 g	10 g pH 4,41	21,5 g entstanden Ca : DTPMP = 3,1 21 g eingesetzt	24,8 %ig 42 g
aw_360	10 %ige Lösung 200 g	1M SrCl ₂ 100 g	10 g pH 5,00	14 g entstanden Sr : DTPMP = 3,1 14 g eingesetzt	23,9 %ig 28 g

Anhang II

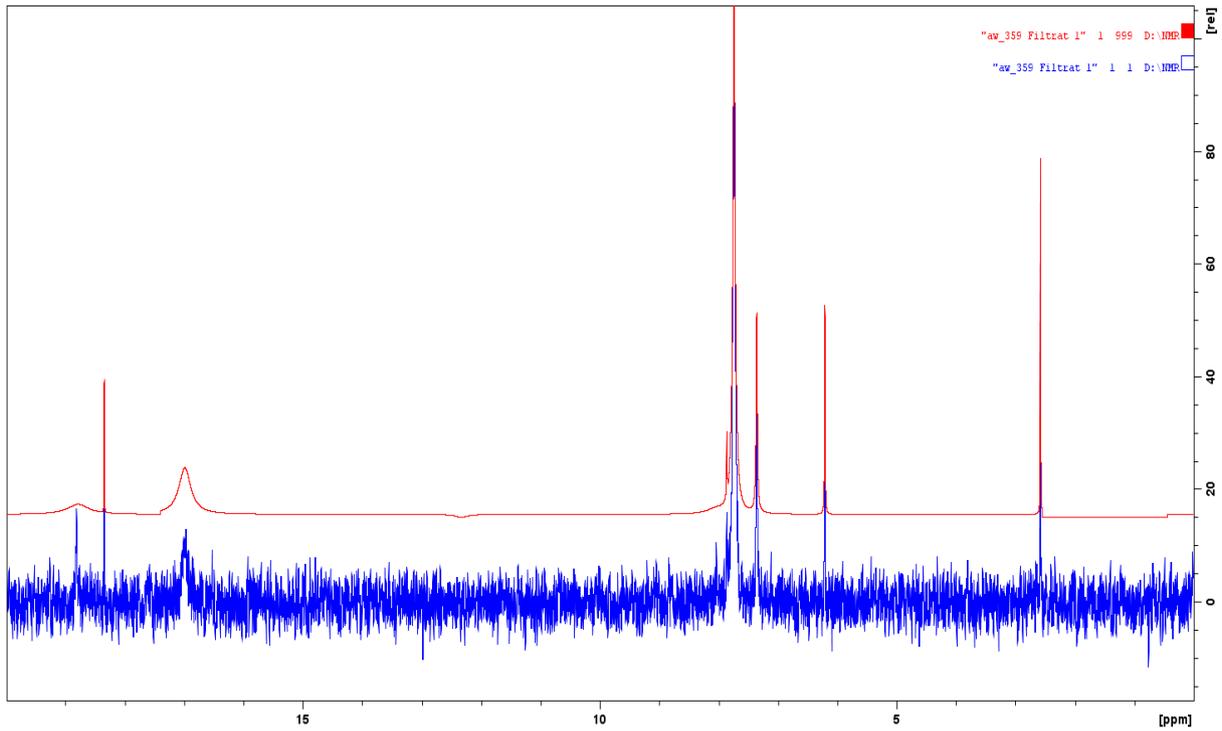


Abb. II - 3: ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrates nach Abtrennung des Ca-DTPMP-Niederschlages - Probe: aw_359 (blau: gemessenes Spektrum, rot: berechnetes Spektrum)

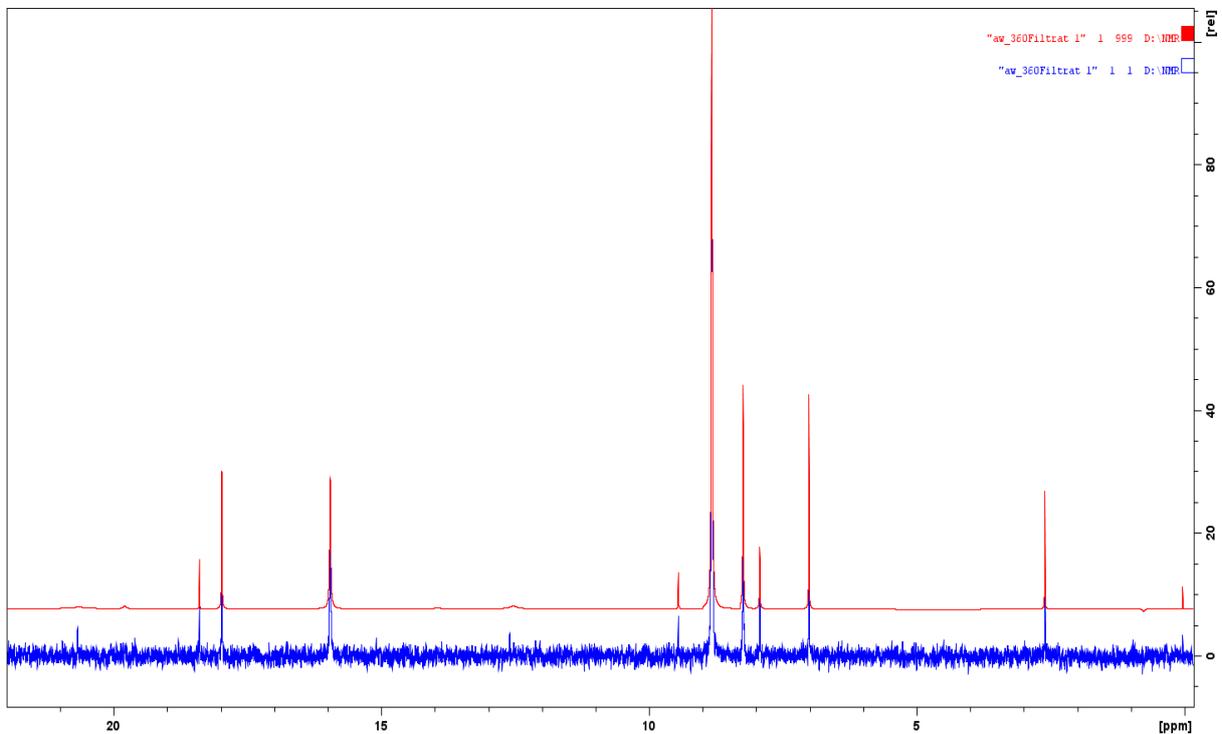


Abb. II - 4: ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrates nach Abtrennung des Sr-DTPMP-Niederschlages Probe: 360 (blau: gemessenes Spektrum, rot: berechnetes Spektrum)

Anhang II

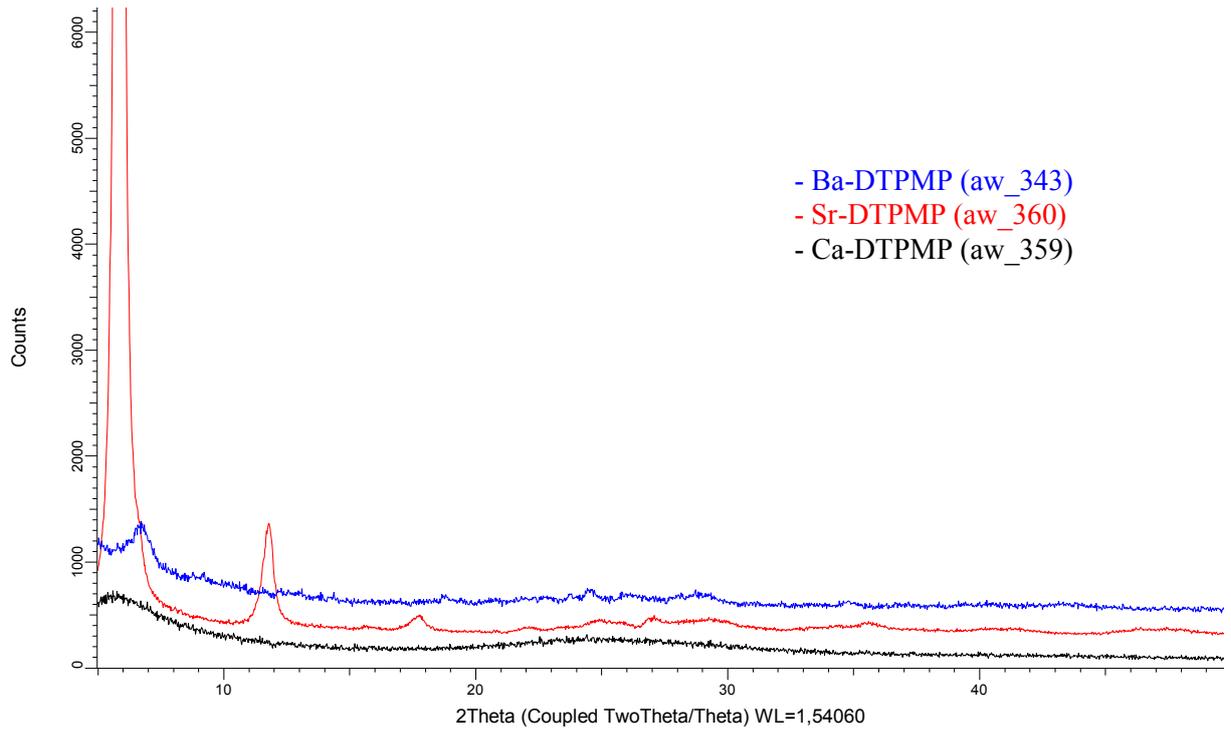


Abb. II - 5: Pulverdiffraktogramme der gefällten Erdalkali-DTPMP-Salze

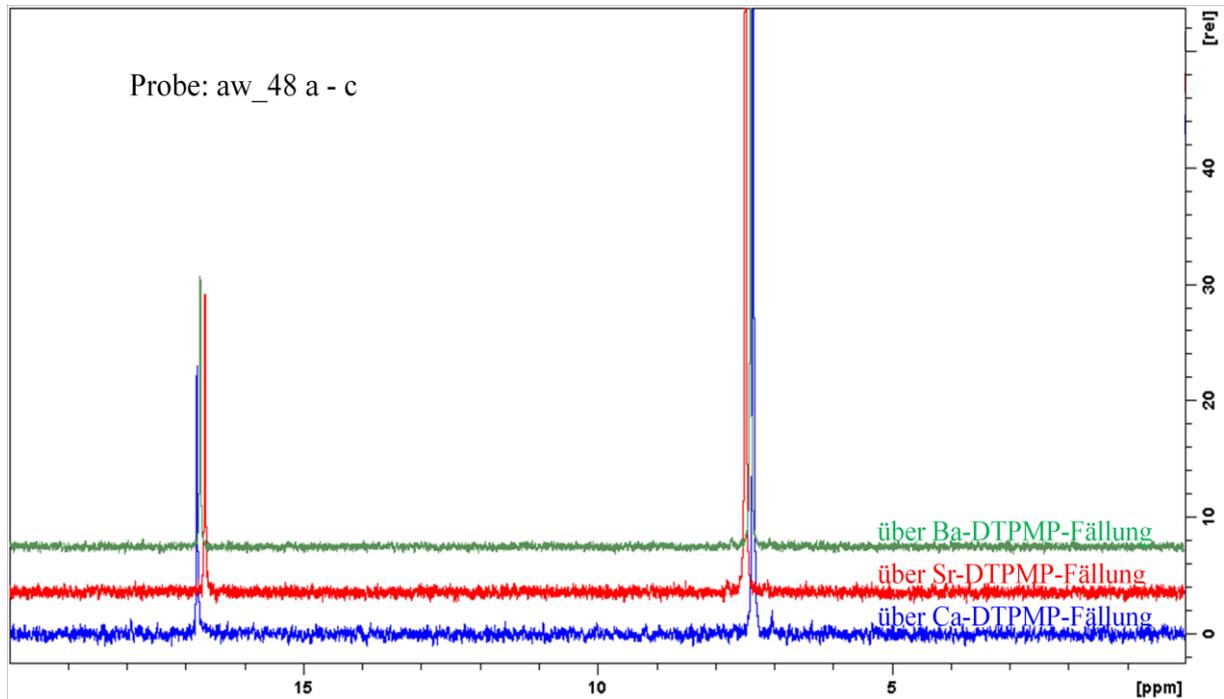


Abb. II - 6: Vergleich der ³¹P-NMR-Spektren der über Ca-, Sr- bzw. Ba-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP-Proben aw_48 a - c (Filtrate nach Abtrennung der Erdalkalisulfate, keine Feststoffe kristallisiert)

Anhang II

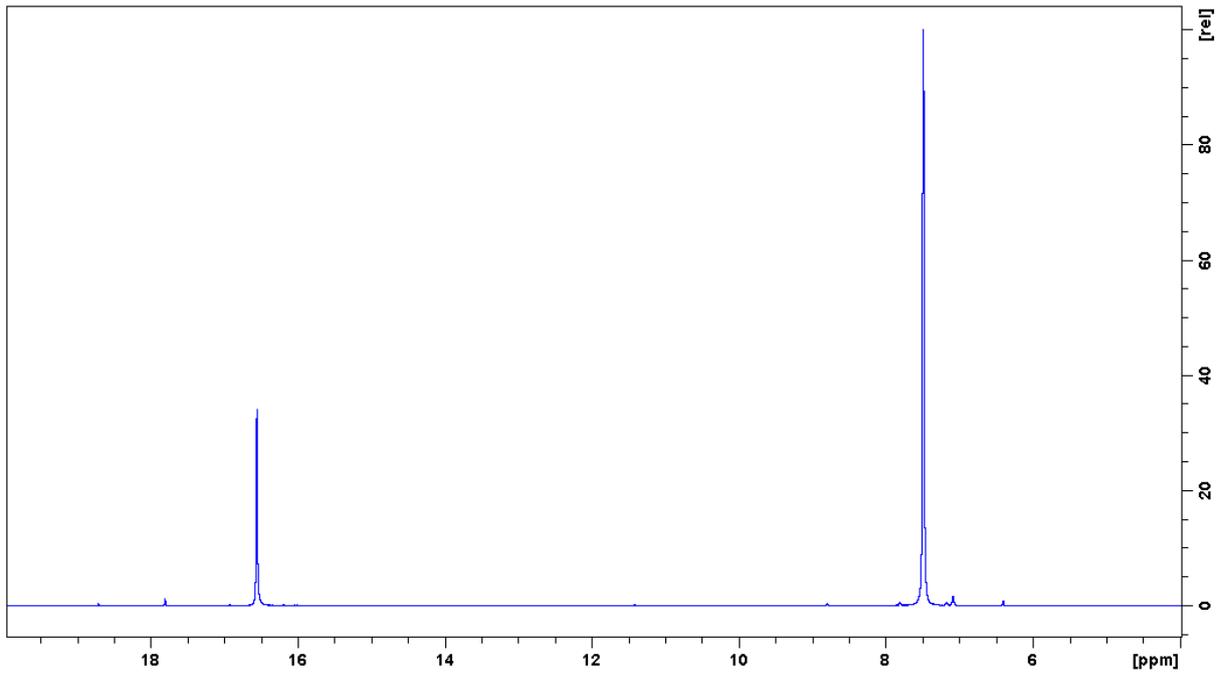


Abb. II - 7: ^{31}P -NMR-Spektrum des über Ba-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP - Probe aw_296 (Zugabe von festem $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zu DTPMP-Lösung)

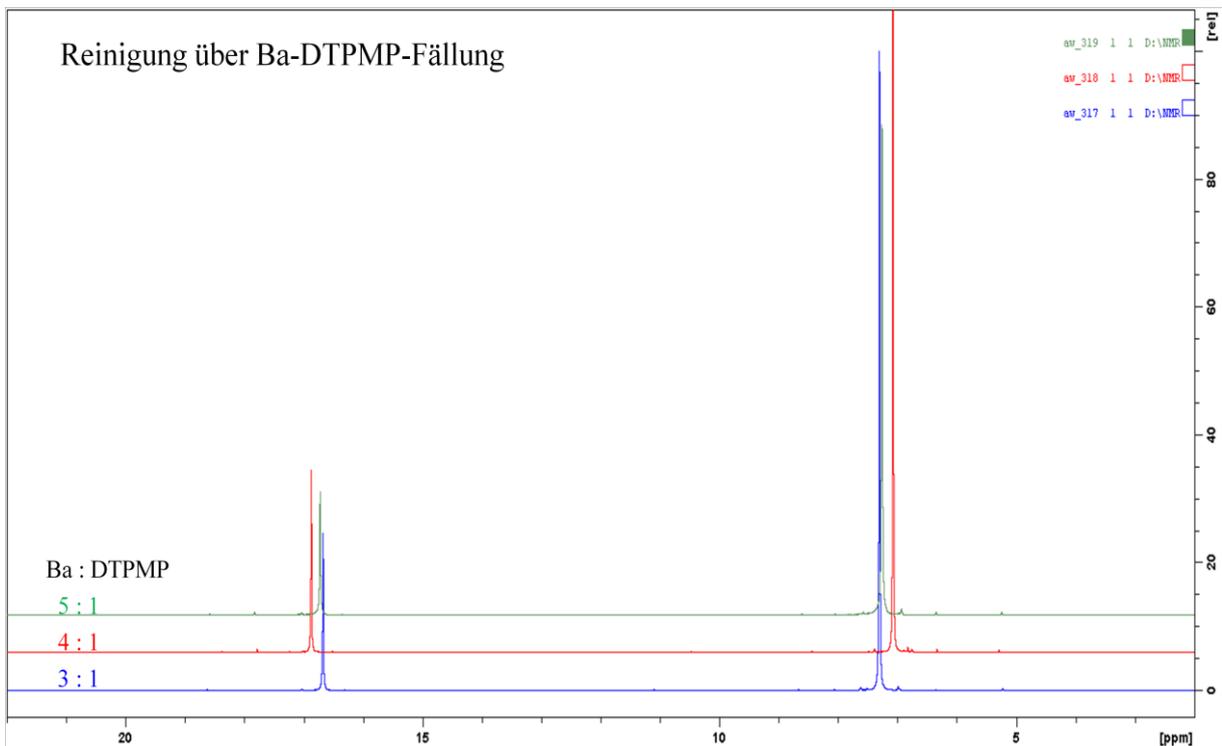


Abb. II - 8: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der über verschiedene Ba-DTPMP-Fällungen gereinigten DTPMP-Proben aw_317 (pH 5,41), aw_318 (pH 7,27) und aw_319 (pH 9,55)

Anhang II

Probe	Beschreibung	gemessener Phosphor (in %) gehörig zu			
		DTPMP	HMP	1	2
aw_48 a	Filtrat nach Abtrennung der Erdalkalisulfate fast rein, jedoch kristallisierte DTPMP nicht aus (Abb. II - 6, blaues Spektrum)				
aw_48 b	Filtrat nach Abtrennung der Erdalkalisulfate rein, jedoch kristallisierte DTPMP nicht aus (Abb. II - 6, rotes Spektrum)				
aw_48 c	Filtrat nach Abtrennung der Erdalkalisulfate rein, jedoch kristallisierte DTPMP nicht aus (Abb. II - 6, grünes Spektrum)				
aw_296	Ba-DTPMP-Ausfällung	97,48	0,36	1,11	0,46
aw_317	Ba-DTPMP-Ausfällung (pH 5,41)	99,10	0,11	0,07	0,19
aw_318	Ba-DTPMP-Ausfällung (pH 7,27)	98,55	0,22	0,33	0,22
aw_319	Ba-DTPMP-Ausfällung (pH 9,55)	97,42	0,31	0,95	0,31
aw_335	Ba-DTPMP-Ausfällung	96,79	0,63	1,50	0,67
aw_343	Ba-DTPMP-Ausfällung	99,12	0,088	0,076	0,067
aw_356	Ba-DTPMP-Ausfällung	98,32	0,25	0,52	0,25
aw_359	Ca-DTPMP-Ausfällung	97,08	0,39	1,05	0,44
aw_360	Sr-DTPMP-Ausfällung	98,53	0,19	0,26	0,22

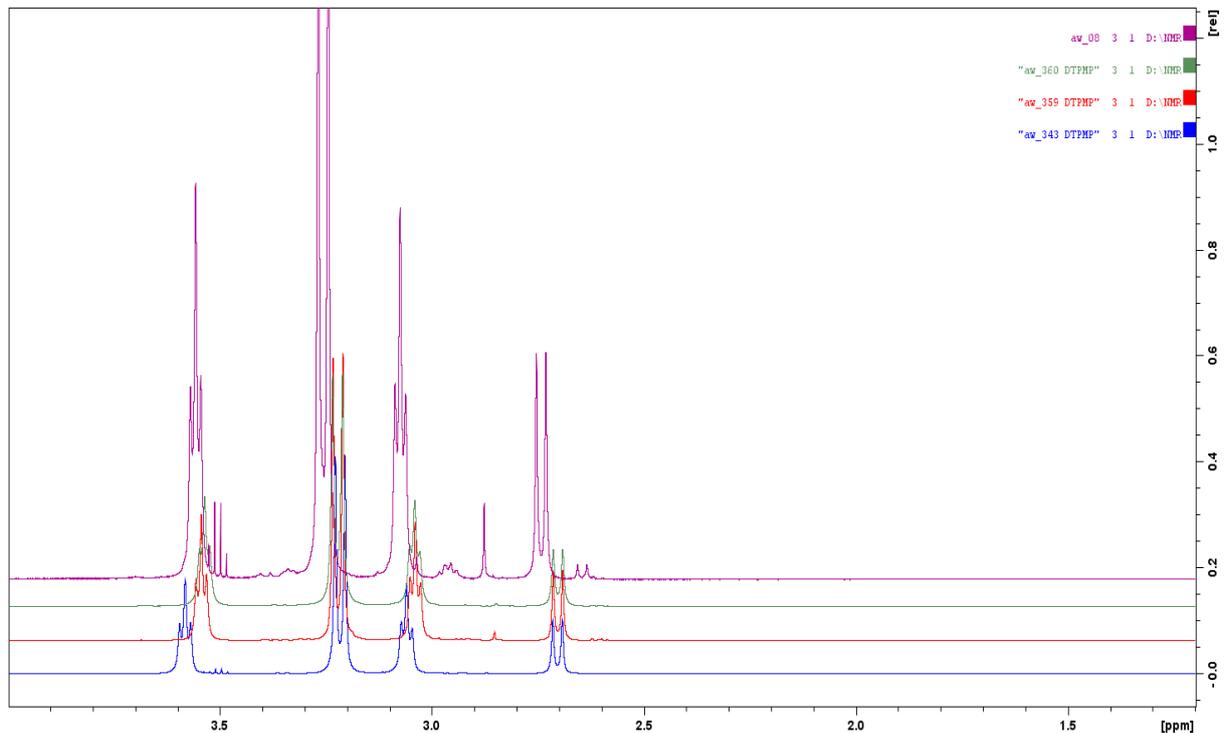


Abb. II - 9: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren nach unterschiedlichen Reinigungsexperimenten (blau: Ba-DTPMP-Fällung, rot: Ca-DTPMP-Fällung, grün: Sr-DTPMP-Fällung, violett: Umkristallisation)

Anhang II

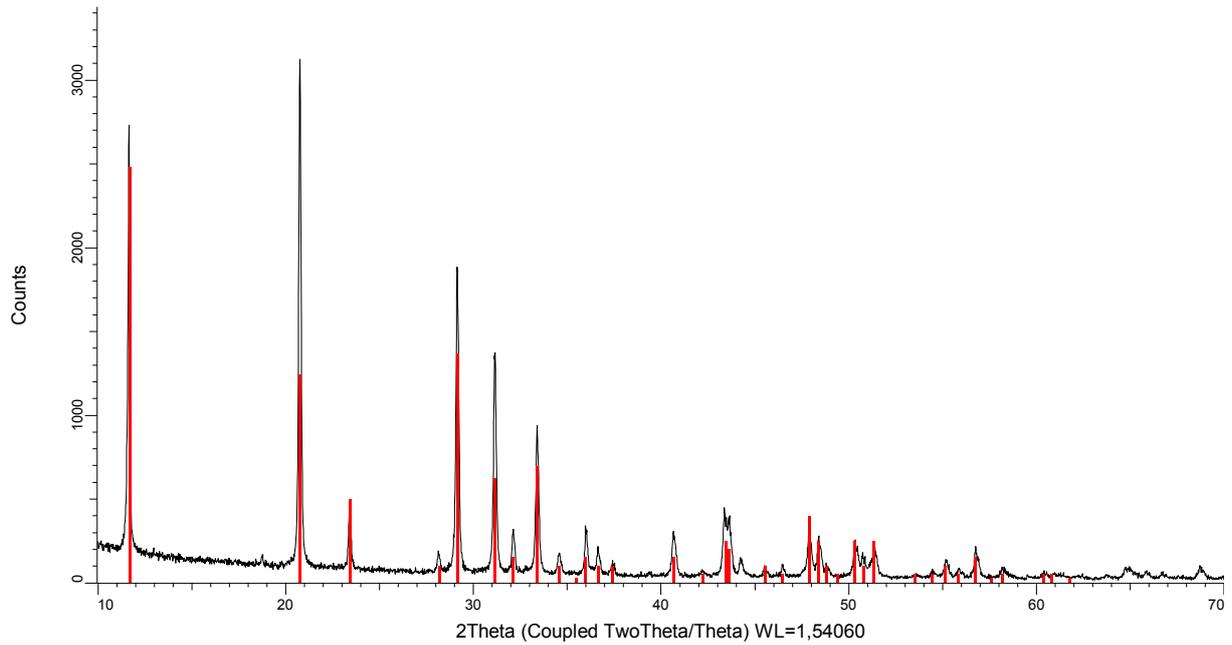


Abb. II - 10: Ergebnis der P-XRD-Messung des CaSO₄, welches aus Ca-DTPMP durch Schwefelsäurezugabe ausgefällt wurde - Probe: aw_359 (rot: PDF 06-0046), Zählzeit: 0,2 s, Schrittweite: 0,018°

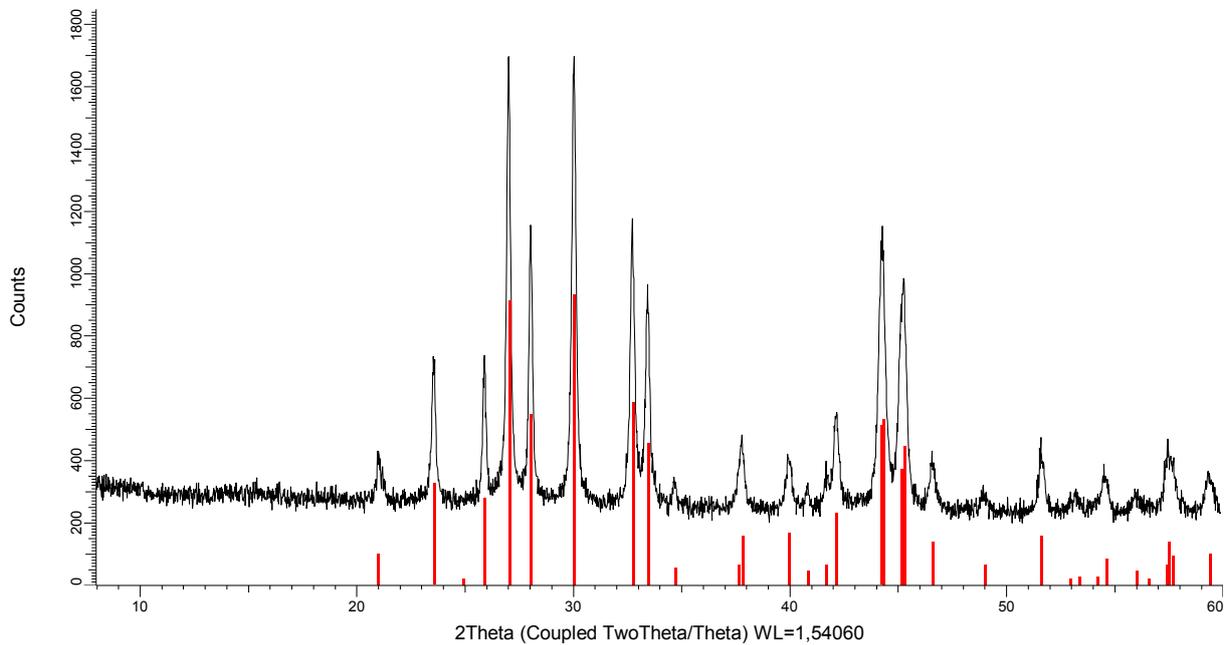


Abb. II - 11: Ergebnis der P-XRD-Messung des SrSO₄, welches aus Sr-DTPMP durch Schwefelsäurezugabe ausgefällt wurde - Probe: aw_360 (rot: PDF 05-0593), Zählzeit: 0,2 s, Schrittweite: 0,018°

Anhang II

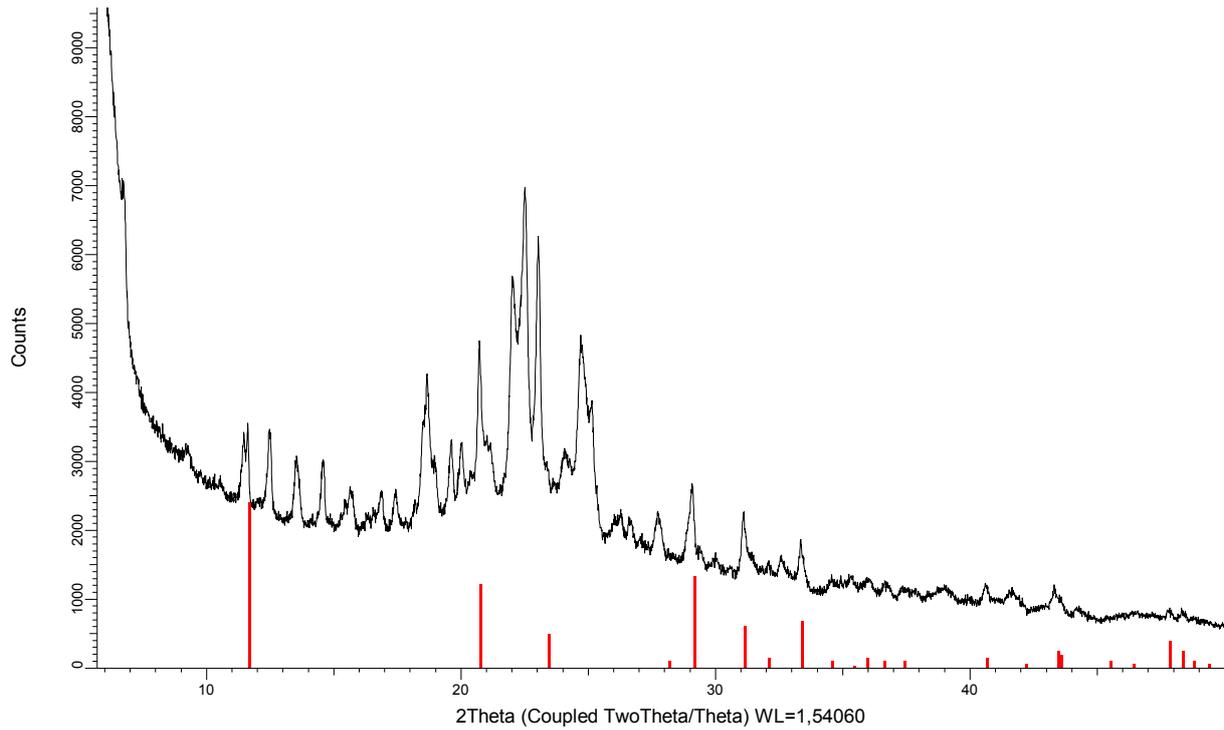


Abb. II - 12: Ergebnis der P-XRD-Messung des über Ca-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP - Probe: aw_359 (rot: PDF 06-0046, CaSO_4), Zählzeit: 3,0 s, Schrittweite: $0,012^\circ$

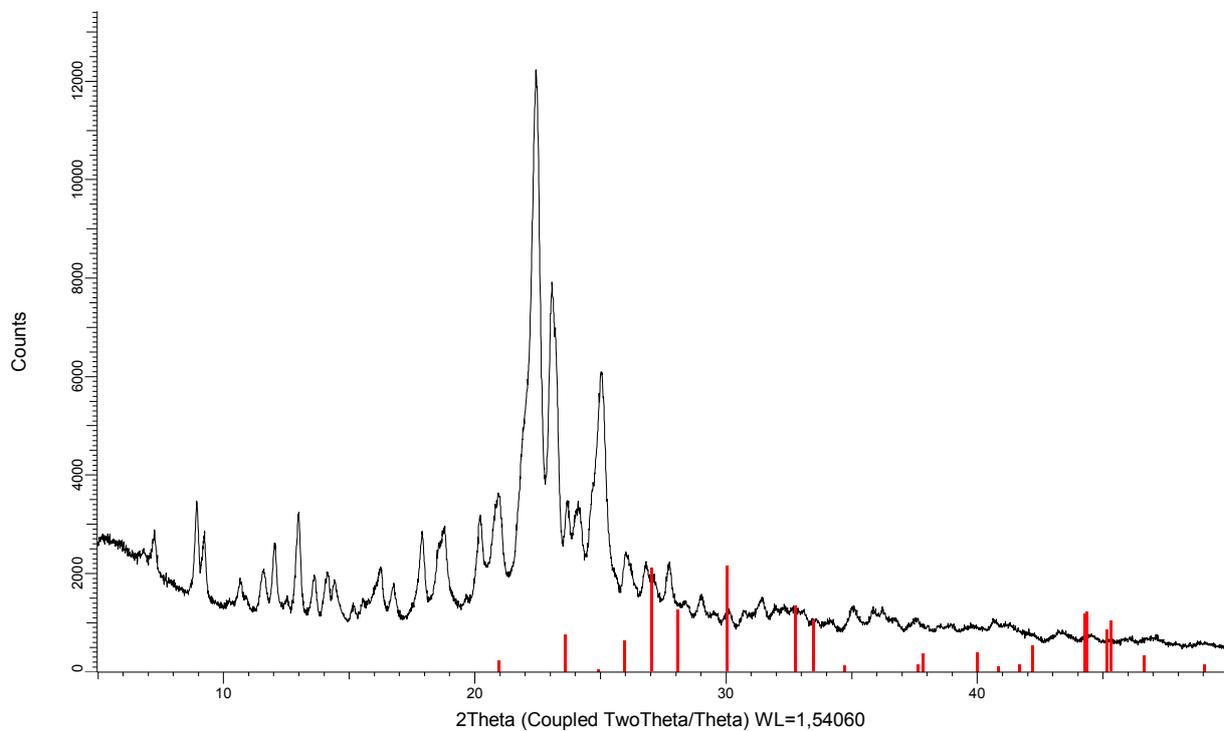


Abb. II - 13: Ergebnis der P-XRD-Messung des über Sr-DTPMP-Fällung gereinigten DTPMP - Probe: aw_360 (rot: PDF 05-0593, SrSO_4), Zählzeit: 3,0 s, Schrittweite: $0,012^\circ$

III. Anhang - Kristallisationsexperimente

Ansatzverhältnisse zur Züchtung von Alkali-DTPMP-Salzen über Sitting-Drop-Methode

Alkali-Ion	m (DTPMP) in g	m (H ₂ O) in g	m (MCO ₃) in g
Na ⁺	0,05	0,95	0,05
	0,10	0,90	0,05
	0,10	0,90	0,10
	0,15	0,85	0,075
	0,15	0,85	0,15
K ⁺	0,05	0,95	0,0652
	0,10	0,90	0,0652
	0,10	0,90	0,1304
	0,15	0,85	0,0978
	0,15	0,85	0,1956
Rb ⁺	0,05	0,95	0,1089
	0,10	0,90	0,1089
	0,10	0,90	0,2179
	0,15	0,85	0,1634
	0,15	0,85	0,3268
Cs ⁺	0,05	0,95	0,1537
	0,10	0,90	0,1537
	0,10	0,90	0,3074
	0,15	0,85	0,2306
	0,15	0,85	0,4611

Ansätze wurden mehrfach mit unterschiedlich konzentrierten Ethanollösungen durchgeführt.

Anhang III

Ansatzverhältnisse zur hydrothermalen Züchtung von Ca-DTPMP-Kristallen

Probe	DTPMP	m(H₂O) in g	m(CaCl₂ · 2 H₂O) in g	Ca : DTPMP	pH
aw_244	0,055 g Ca-DTPMP	6,02			
aw_245	0,502 g Ca-DTPMP	6,02			
aw_246	0,204 g Ca-DTPMP	6,01			
aw_247	0,3 g DTPMP	5,70	0,235	3 : 1	
aw_248	0,3 g DTPMP	5,73	0,388	5 : 1	
aw_249	0,3 g DTPMP	5,71	0,242	3 : 1	4,22
aw_250	0,3 g DTPMP	5,71	0,386	5 : 1	4,26
aw_251	0,3 g DTPMP	5,72	0,231	3 : 1	6,04
aw_252	0,3 g DTPMP	5,73	0,386	5 : 1	6,15
aw_253	0,3 g DTPMP	5,74	0,231	3 : 1	8,27
aw_254	0,3 g DTPMP	5,73	0,388	5 : 1	8,31

IV. Anhang - Thermisches Verhalten der DTPMP

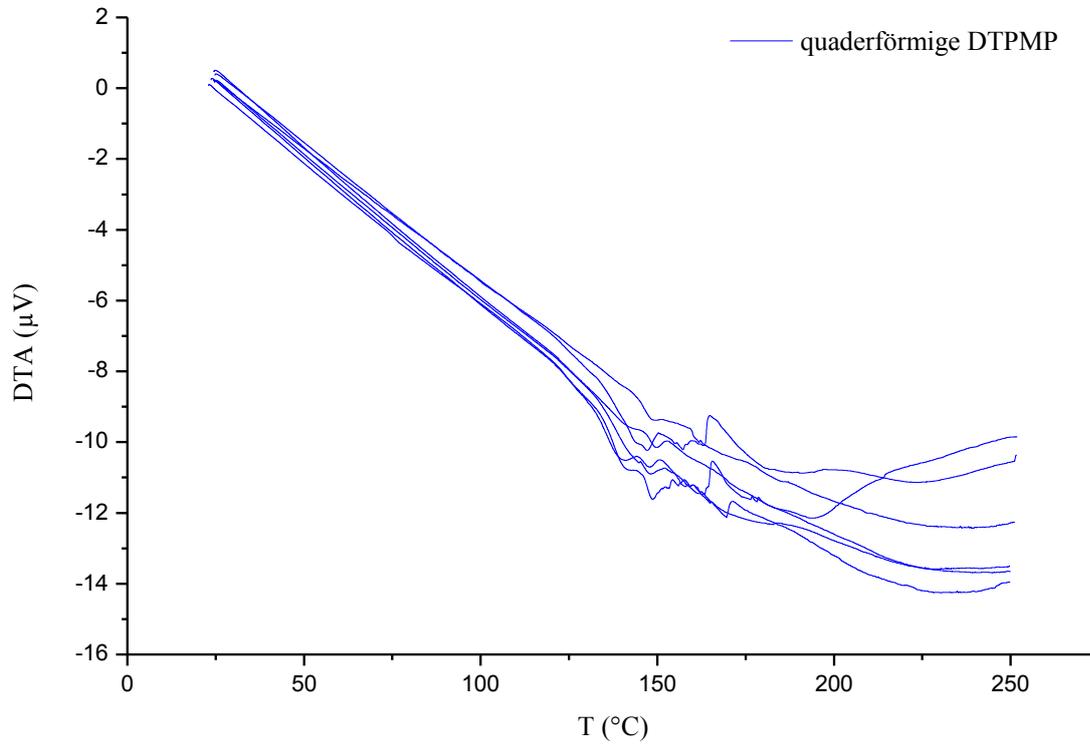


Abb. IV - 1: Vergleich der DTA-Kurven der quaderförmigen DTPMP-Proben DMG 188 A, B, C, E, G, H

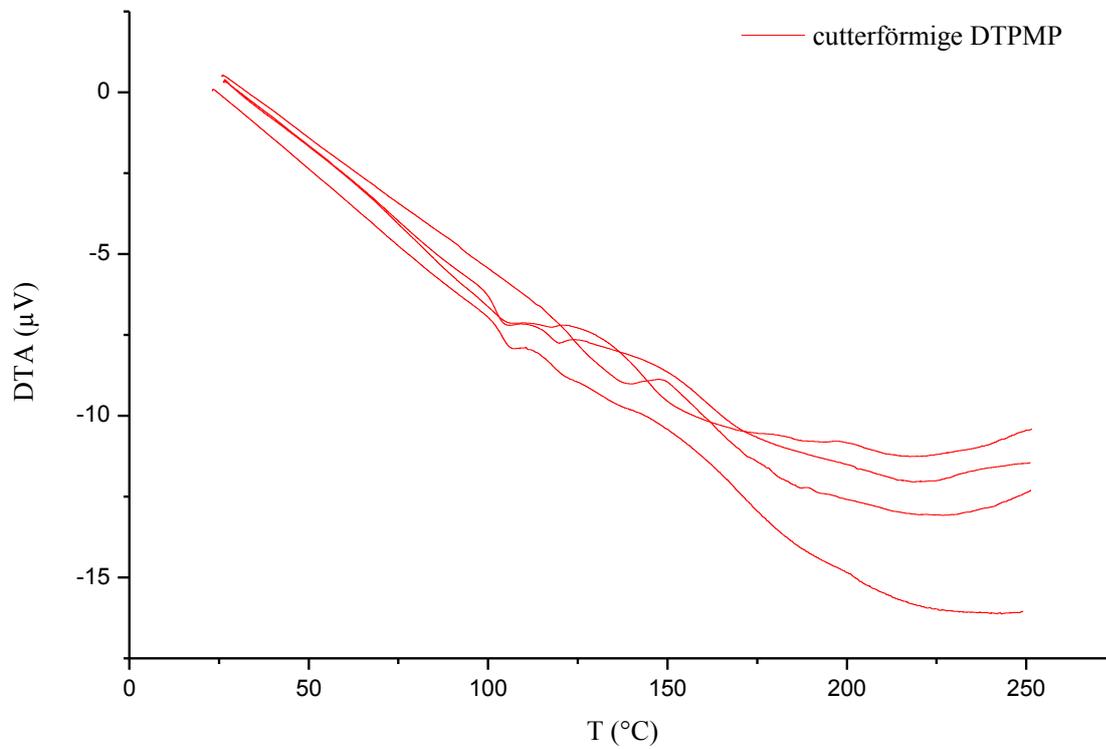


Abb. IV - 2: Vergleich der DTA-Kurven der cutterförmigen DTPMP-Proben DMG 188 D, F, I, J

V. Anhang - Kristallstruktur

(aw_26b) plättchenförmige DTPMP (Kapitel 9.2)

Diethylenetriaminpenta(methylenphosphonic acid)

Crystal data

$\text{C}_{18}\text{H}_{102+2x}\text{N}_6\text{O}_{30+x}\text{P}_{10}$	$F(000) = 666$
$M_r = \text{loop}$	
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 0.856 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: $-P1$	Melting point: $142 - 148.7 \text{ }^\circ\text{C}$
$a = 12.19 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 13.24 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9296 reflections
$c = 15.58 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 10.0\text{--}27.1^\circ$
$\alpha = 81.5 (2)^\circ$	$\mu = 0.23 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90.1 (3)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\gamma = 83.2 (2)^\circ$	
$V = 2469 (13) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	

Data collection

STOE IPDS 2T diffractometer	16803 independent reflections
Radiation source: sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus	13403 reflections with $I > 2\sigma(I)$
plane graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.061$
Detector resolution: 6.67 pixels mm^{-1}	$\theta_{\text{max}} = 25.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
rotation method scans	$h = -14 \text{ } 12$
Absorption correction: integration	$k = -15 \text{ } 15$
$T_{\text{min}} = 0.714$, $T_{\text{max}} = 0.900$	$l = -18 \text{ } 18$
16803 measured reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: ?
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.135$	<u>H-atom parameters constrained</u>
$wR(F^2) = 0.487$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 2.29$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$

Anhang V

16803 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 2.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
607 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -1.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: SHELXL-2014/7 (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c [1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
? constraints	Extinction coefficient: 0.004 (4)
Primary atom site location: ?	

Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters

(\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
P3	1.07421 (19)	0.47569 (18)	0.37718 (13)	0.0270 (6)
P4	0.6964 (2)	0.2494 (2)	0.67766 (15)	0.0348 (7)
P2	0.5742 (2)	0.6134 (2)	0.57412 (15)	0.0349 (7)
P5	0.8419 (3)	-0.0584 (2)	0.64972 (19)	0.0467 (8)
P1	0.7865 (3)	0.8160 (2)	0.3890 (2)	0.0479 (8)
P7	0.8965 (2)	0.61652 (19)	1.07261 (14)	0.0286 (7)
P8	0.43568 (19)	0.47486 (19)	0.87798 (13)	0.0277 (6)
P9	0.8679 (2)	0.2468 (2)	1.17690 (16)	0.0340 (7)
O21	0.9145 (6)	0.5000 (5)	1.0863 (4)	0.0367 (16)
O19	0.8031 (6)	0.6578 (6)	1.1313 (4)	0.0366 (16)
O5	0.6515 (6)	0.6473 (6)	0.6364 (5)	0.0425 (18)
O22	0.4761 (6)	0.5744 (5)	0.8424 (4)	0.0359 (15)
O7	1.0060 (6)	0.5763 (5)	0.3433 (4)	0.0346 (15)
O24	0.3591 (6)	0.4382 (6)	0.8110 (4)	0.0356 (16)
O9	1.1620 (6)	0.4396 (6)	0.3107 (4)	0.0361 (16)
O23	0.3808 (5)	0.4711 (5)	0.9655 (4)	0.0318 (15)
O8	1.1267 (5)	0.4716 (5)	0.4648 (3)	0.0287 (14)
O6	0.5793 (6)	0.4965 (6)	0.5785 (4)	0.0395 (17)
O20	1.0009 (6)	0.6658 (6)	1.0815 (4)	0.0360 (16)
O4	0.4546 (6)	0.6641 (6)	0.5813 (5)	0.0425 (17)
O12	0.7743 (7)	0.2025 (6)	0.7500 (4)	0.0446 (18)
C16	0.5512 (8)	0.3711 (8)	0.8852 (6)	0.031 (2)
H16A	0.5284	0.3103	0.9198	0.037*
H16B	0.5657	0.3547	0.8273	0.037*
O10	0.7194 (7)	0.3579 (6)	0.6413 (5)	0.0467 (19)
O27	0.9870 (6)	0.2517 (6)	1.2035 (5)	0.0401 (17)
O11	0.5717 (6)	0.2516 (7)	0.7003 (5)	0.047 (2)
C7	0.9854 (8)	0.3739 (7)	0.3842 (5)	0.0293 (19)
H7A	0.9753	0.3573	0.3263	0.035*
H7B	1.0235	0.3131	0.4190	0.035*
O26	0.7984 (7)	0.1987 (6)	1.2458 (4)	0.0419 (17)
O25	0.8120 (7)	0.3554 (6)	1.1389 (5)	0.0422 (17)
O13	0.7701 (11)	-0.0468 (9)	0.7280 (8)	0.087 (4)
O14	0.7695 (10)	-0.0763 (8)	0.5763 (7)	0.070 (3)
N2	0.8730 (6)	0.3966 (6)	0.4220 (4)	0.0260 (16)
C2	0.7966 (7)	0.4665 (7)	0.3560 (5)	0.0260 (18)

Anhang V

H2A	0.7724	0.4257	0.3143	0.031*	
H2B	0.8387	0.5175	0.3248	0.031*	
N3	0.8233 (6)	0.1409 (6)	0.5553 (5)	0.0292 (17)	
C3	0.8206 (8)	0.3027 (7)	0.4521 (6)	0.0303 (19)	
H3A	0.8153	0.2644	0.4041	0.036*	
H3B	0.7461	0.3226	0.4704	0.036*	
C4	0.8836 (8)	0.2336 (7)	0.5267 (6)	0.0308 (19)	
H4A	0.8903	0.2714	0.5749	0.037*	
H4B	0.9574	0.2111	0.5085	0.037*	
C1	0.6932 (8)	0.5232 (7)	0.3926 (6)	0.0283 (19)	
H1A	0.6360	0.5385	0.3477	0.034*	
H1B	0.6662	0.4775	0.4402	0.034*	
N1	0.7122 (7)	0.6232 (6)	0.4251 (5)	0.0306 (17)	
C8	0.7082 (7)	0.1700 (7)	0.5900 (5)	0.0277 (18)	
H8A	0.6771	0.1068	0.6103	0.033*	
H8B	0.6622	0.2061	0.5416	0.033*	
C5	0.7518 (9)	0.6986 (8)	0.3540 (6)	0.036 (2)	
H5A	0.6948	0.7164	0.3090	0.043*	
H5B	0.8166	0.6656	0.3286	0.043*	
O1	0.6941 (9)	0.9016 (7)	0.3707 (7)	0.064 (2)	
O15	0.9438 (10)	-0.1381 (8)	0.6657 (7)	0.075 (3)	
C17	0.8852 (9)	0.1681 (8)	1.0892 (6)	0.035 (2)	
H17A	0.9234	0.2056	1.0425	0.042*	
H17B	0.9334	0.1059	1.1108	0.042*	
O3	0.8160 (9)	0.7835 (7)	0.4857 (7)	0.067 (3)	
C11	0.7142 (8)	0.4654 (7)	0.8572 (5)	0.0289 (19)	
H11A	0.7475	0.4257	0.8143	0.035*	
H11B	0.6586	0.5172	0.8275	0.035*	
C12	0.7348 (8)	0.2984 (8)	0.9495 (6)	0.034 (2)	
H12A	0.8057	0.3170	0.9659	0.041*	
H12B	0.7461	0.2617	0.9001	0.041*	
N5	0.6572 (6)	0.3940 (6)	0.9235 (4)	0.0271 (16)	
C15	0.8551 (8)	0.6645 (8)	0.9620 (6)	0.033 (2)	
H15A	0.8369	0.7385	0.9571	0.040*	
H15B	0.9185	0.6518	0.9259	0.040*	
O30	0.7557 (9)	-0.1521 (7)	1.1554 (6)	0.060 (2)	
O28	0.9056 (11)	-0.0562 (12)	1.2023 (12)	0.130 (7)	
C6	0.6041 (8)	0.6680 (8)	0.4627 (6)	0.034 (2)	
H6A	0.5435	0.6589	0.4252	0.041*	
H6B	0.6056	0.7414	0.4606	0.041*	
P10	0.8289 (3)	-0.0682 (3)	1.1297 (3)	0.0674 (12)	
P6	0.6375 (3)	0.8147 (3)	0.8899 (3)	0.0616 (10)	
N4	0.7596 (6)	0.6218 (6)	0.9249 (5)	0.0284 (16)	
C10	0.8024 (7)	0.5192 (7)	0.8938 (6)	0.0280 (18)	
H10A	0.8570	0.5322	0.8496	0.034*	
H10B	0.8392	0.4732	0.9423	0.034*	
C14	0.7028 (9)	0.6975 (8)	0.8523 (6)	0.039 (2)	
H14A	0.6469	0.6652	0.8254	0.047*	
H14B	0.7564	0.7159	0.8086	0.047*	
O17	0.7270 (11)	0.8903 (8)	0.8856 (8)	0.078 (3)	
C13	0.6923 (9)	0.2270 (8)	1.0252 (6)	0.036 (2)	
H13A	0.6762	0.2637	1.0740	0.043*	
H13B	0.6250	0.2022	1.0079	0.043*	

Anhang V

O18	0.6045 (13)	0.7840 (9)	0.9832 (7)	0.091 (4)	
C18	0.7346 (10)	0.0504 (9)	1.1075 (7)	0.045 (3)	
H18A	0.6681	0.0360	1.0795	0.054*	
H18B	0.7135	0.0731	1.1622	0.054*	
O16	0.5416 (12)	0.8577 (11)	0.8297 (10)	0.102 (4)	
O29	0.8885 (17)	-0.0811 (10)	1.0463 (14)	0.161 (10)	
O2	0.8935 (8)	0.8369 (8)	0.3427 (8)	0.077 (3)	
N6	0.7821 (8)	0.1367 (7)	1.0506 (5)	0.040 (2)	
C9	0.8971 (8)	0.0648 (8)	0.6174 (6)	0.036 (2)	
H9A	0.9094	0.0952	0.6690	0.043*	
H9B	0.9682	0.0515	0.5907	0.043*	
O31	0.0497 (7)	0.7112 (7)	0.2233 (5)	0.0496 (19)*	
O34	0.3984 (8)	0.7177 (7)	0.7230 (6)	0.058 (2)*	
O36	0.5231 (8)	0.0801 (8)	0.9265 (6)	0.062 (2)*	
O37	0.8623 (10)	0.0785 (9)	0.8958 (7)	0.073 (3)*	
O32	0.8137 (10)	0.0689 (9)	0.4048 (7)	0.072 (3)*	
O35	0.4860 (11)	0.0901 (10)	0.7341 (8)	0.084 (3)*	
O33	0.5874 (14)	0.8454 (12)	0.6674 (10)	0.107 (4)*	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P3	0.0287 (12)	0.0370 (13)	0.0168 (11)	-0.0109 (10)	0.0005 (9)	-0.0035 (9)
P4	0.0387 (15)	0.0411 (15)	0.0275 (12)	-0.0106 (12)	0.0009 (10)	-0.0103 (10)
P2	0.0400 (15)	0.0424 (15)	0.0252 (12)	-0.0124 (12)	0.0006 (10)	-0.0087 (10)
P5	0.0547 (19)	0.0393 (16)	0.0416 (15)	-0.0050 (14)	-0.0046 (13)	0.0086 (12)
P1	0.0484 (17)	0.0314 (14)	0.0638 (19)	-0.0152 (13)	-0.0192 (14)	0.0014 (12)
P7	0.0304 (13)	0.0342 (13)	0.0227 (11)	-0.0094 (10)	-0.0013 (9)	-0.0052 (9)
P8	0.0281 (12)	0.0372 (13)	0.0188 (11)	-0.0081 (10)	0.0014 (9)	-0.0041 (9)
P9	0.0359 (14)	0.0357 (14)	0.0305 (12)	-0.0088 (11)	0.0025 (10)	-0.0018 (10)
O21	0.038 (4)	0.036 (4)	0.036 (3)	-0.009 (3)	0.002 (3)	-0.001 (3)
O19	0.037 (4)	0.044 (4)	0.032 (3)	-0.012 (3)	0.005 (3)	-0.010 (3)
O5	0.043 (4)	0.053 (4)	0.035 (4)	-0.008 (4)	-0.004 (3)	-0.018 (3)
O22	0.034 (4)	0.034 (4)	0.038 (4)	-0.008 (3)	0.001 (3)	0.002 (3)
O7	0.035 (4)	0.037 (4)	0.030 (3)	-0.011 (3)	-0.003 (3)	0.003 (3)
O24	0.034 (4)	0.057 (4)	0.018 (3)	-0.013 (3)	-0.003 (2)	-0.007 (3)
O9	0.033 (4)	0.058 (4)	0.019 (3)	-0.010 (3)	0.006 (3)	-0.009 (3)
O23	0.031 (3)	0.045 (4)	0.021 (3)	-0.010 (3)	0.005 (2)	-0.008 (3)
O8	0.033 (3)	0.041 (4)	0.013 (3)	-0.008 (3)	-0.005 (2)	-0.005 (2)
O6	0.049 (4)	0.041 (4)	0.032 (3)	-0.016 (3)	-0.003 (3)	-0.007 (3)
O20	0.030 (3)	0.048 (4)	0.034 (3)	-0.017 (3)	0.000 (3)	-0.006 (3)
O4	0.036 (4)	0.051 (4)	0.043 (4)	-0.003 (3)	-0.005 (3)	-0.017 (3)
O12	0.051 (5)	0.056 (5)	0.031 (3)	-0.014 (4)	-0.008 (3)	-0.012 (3)
C16	0.026 (4)	0.040 (5)	0.028 (4)	-0.005 (4)	-0.004 (3)	-0.012 (4)
O10	0.051 (5)	0.039 (4)	0.053 (4)	-0.011 (4)	0.001 (4)	-0.011 (3)
O27	0.043 (4)	0.039 (4)	0.039 (4)	-0.012 (3)	-0.008 (3)	-0.002 (3)
O11	0.037 (4)	0.070 (5)	0.038 (4)	-0.006 (4)	0.007 (3)	-0.019 (4)
C7	0.029 (5)	0.039 (5)	0.022 (4)	-0.010 (4)	0.004 (3)	-0.008 (4)
O26	0.049 (4)	0.045 (4)	0.030 (3)	-0.009 (4)	0.004 (3)	0.001 (3)
O25	0.048 (4)	0.032 (4)	0.044 (4)	-0.005 (3)	-0.002 (3)	0.005 (3)

Anhang V

O13	0.097 (9)	0.078 (7)	0.078 (7)	-0.019 (7)	0.034 (7)	0.023 (6)
O14	0.075 (7)	0.050 (5)	0.080 (7)	-0.007 (5)	-0.028 (5)	0.002 (5)
N2	0.032 (4)	0.029 (4)	0.019 (3)	-0.010 (3)	0.001 (3)	-0.006 (3)
C2	0.029 (4)	0.031 (4)	0.021 (4)	-0.007 (4)	-0.002 (3)	-0.008 (3)
N3	0.031 (4)	0.033 (4)	0.025 (3)	-0.007 (3)	0.000 (3)	-0.003 (3)
C3	0.033 (5)	0.031 (5)	0.027 (4)	-0.009 (4)	-0.002 (4)	-0.003 (4)
C4	0.034 (5)	0.033 (5)	0.025 (4)	-0.008 (4)	-0.008 (3)	0.000 (4)
C1	0.035 (5)	0.028 (4)	0.025 (4)	-0.014 (4)	0.000 (3)	-0.008 (3)
N1	0.031 (4)	0.034 (4)	0.028 (4)	-0.011 (4)	-0.004 (3)	-0.004 (3)
C8	0.028 (5)	0.034 (5)	0.021 (4)	-0.006 (4)	-0.003 (3)	-0.001 (3)
C5	0.040 (5)	0.036 (5)	0.032 (5)	-0.011 (4)	0.006 (4)	0.002 (4)
O1	0.077 (7)	0.042 (5)	0.071 (6)	-0.009 (5)	-0.019 (5)	-0.002 (4)
O15	0.076 (7)	0.059 (6)	0.076 (6)	0.011 (6)	-0.013 (5)	0.024 (5)
C17	0.034 (5)	0.036 (5)	0.035 (5)	-0.008 (4)	-0.006 (4)	-0.002 (4)
O3	0.085 (7)	0.036 (4)	0.080 (6)	-0.010 (5)	-0.045 (5)	-0.009 (4)
C11	0.033 (5)	0.032 (5)	0.022 (4)	-0.006 (4)	0.002 (3)	-0.004 (3)
C12	0.033 (5)	0.036 (5)	0.031 (4)	-0.005 (4)	0.000 (4)	0.002 (4)
N5	0.028 (4)	0.036 (4)	0.018 (3)	-0.006 (3)	0.004 (3)	-0.002 (3)
C15	0.034 (5)	0.040 (5)	0.028 (4)	-0.019 (4)	0.001 (4)	-0.004 (4)
O30	0.080 (7)	0.043 (5)	0.059 (5)	-0.019 (5)	0.017 (5)	-0.001 (4)
O28	0.066 (7)	0.101 (10)	0.198 (16)	-0.043 (7)	-0.062 (9)	0.092 (11)
C6	0.037 (5)	0.036 (5)	0.028 (4)	0.003 (4)	0.001 (4)	-0.012 (4)
P10	0.059 (2)	0.0376 (17)	0.098 (3)	-0.0051 (16)	0.027 (2)	0.0152 (17)
P6	0.065 (2)	0.0455 (18)	0.068 (2)	0.0001 (17)	0.0173 (18)	0.0063 (16)
N4	0.029 (4)	0.034 (4)	0.022 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)	-0.004 (3)
C10	0.024 (4)	0.035 (5)	0.027 (4)	-0.011 (4)	0.003 (3)	-0.004 (3)
C14	0.047 (6)	0.037 (5)	0.035 (5)	-0.008 (5)	-0.019 (4)	-0.003 (4)
O17	0.095 (8)	0.056 (6)	0.086 (7)	-0.028 (6)	-0.008 (6)	-0.010 (5)
C13	0.039 (5)	0.038 (5)	0.029 (4)	-0.010 (4)	0.001 (4)	0.001 (4)
O18	0.131 (12)	0.075 (7)	0.065 (6)	-0.003 (7)	0.034 (7)	-0.010 (5)
C18	0.047 (6)	0.041 (6)	0.046 (6)	-0.018 (5)	-0.012 (5)	0.006 (5)
O16	0.078 (8)	0.082 (8)	0.133 (11)	0.027 (7)	-0.039 (8)	-0.007 (8)
O29	0.198 (19)	0.058 (7)	0.213 (19)	0.008 (9)	0.164 (17)	0.012 (9)
O2	0.053 (6)	0.062 (6)	0.110 (8)	-0.033 (5)	-0.017 (6)	0.024 (6)
N6	0.047 (5)	0.038 (5)	0.034 (4)	-0.015 (4)	-0.005 (4)	0.002 (3)
C9	0.031 (5)	0.046 (6)	0.027 (4)	-0.003 (5)	-0.002 (4)	0.007 (4)

Geometric parameters (Å, °)

P3—O8	1.497 (7)	P9—C17	1.834 (11)
P3—O7	1.508 (9)	C16—N5	1.503 (12)
P3—O9	1.574 (8)	C7—N2	1.507 (12)
P3—C7	1.816 (10)	N2—C3	1.479 (12)
P4—O12	1.486 (10)	N2—C2	1.515 (13)
P4—O10	1.522 (9)	C2—C1	1.544 (13)
P4—O11	1.559 (9)	N3—C9	1.502 (13)
P4—C8	1.838 (10)	N3—C4	1.516 (12)
P2—O5	1.501 (9)	N3—C8	1.531 (12)
P2—O6	1.532 (8)	C3—C4	1.515 (14)
P2—O4	1.543 (9)	C1—N1	1.525 (11)
P2—C6	1.835 (11)	N1—C5	1.499 (13)
P5—O14	1.507 (11)	N1—C6	1.534 (13)

Anhang V

P5—O13	1.519 (12)	C17—N6	1.518 (14)
P5—O15	1.526 (12)	C11—C10	1.511 (13)
P5—C9	1.839 (12)	C11—N5	1.521 (12)
P1—O1	1.496 (11)	C12—N5	1.492 (13)
P1—O2	1.526 (12)	C12—C13	1.530 (14)
P1—O3	1.535 (11)	C15—N4	1.502 (12)
P1—C5	1.815 (11)	O30—P10	1.515 (10)
P7—O20	1.511 (8)	O28—P10	1.504 (17)
P7—O21	1.515 (8)	P10—O29	1.511 (14)
P7—O19	1.560 (8)	P10—C18	1.821 (13)
P7—C15	1.796 (11)	P6—O16	1.501 (14)
P8—O22	1.492 (8)	P6—O18	1.518 (12)
P8—O23	1.518 (8)	P6—O17	1.560 (12)
P8—O24	1.564 (8)	P6—C14	1.834 (12)
P8—C16	1.838 (11)	N4—C14	1.505 (14)
P9—O26	1.485 (9)	N4—C10	1.542 (12)
P9—O27	1.520 (9)	C13—N6	1.528 (15)
P9—O25	1.549 (9)	C18—N6	1.512 (14)

O8—P3—O7	114.7 (4)	N5—C16—P8	115.6 (7)
O8—P3—O9	110.8 (4)	N2—C7—P3	116.3 (6)
O7—P3—O9	113.1 (4)	C3—N2—C7	113.0 (7)
O8—P3—C7	107.8 (4)	C3—N2—C2	108.7 (7)
O7—P3—C7	108.4 (5)	C7—N2—C2	110.5 (7)
O9—P3—C7	100.9 (4)	N2—C2—C1	116.0 (7)
O12—P4—O10	111.6 (5)	C9—N3—C4	108.5 (8)
O12—P4—O11	114.9 (5)	C9—N3—C8	114.3 (7)
O10—P4—O11	108.9 (5)	C4—N3—C8	112.7 (7)
O12—P4—C8	109.8 (5)	N2—C3—C4	112.9 (8)
O10—P4—C8	108.9 (5)	C3—C4—N3	109.8 (8)
O11—P4—C8	102.2 (5)	N1—C1—C2	114.7 (7)
O5—P2—O6	114.5 (5)	C5—N1—C1	111.3 (7)
O5—P2—O4	111.8 (5)	C5—N1—C6	111.1 (8)
O6—P2—O4	111.6 (5)	C1—N1—C6	108.6 (7)
O5—P2—C6	109.7 (5)	N3—C8—P4	118.2 (6)
O6—P2—C6	108.1 (5)	N1—C5—P1	114.2 (7)
O4—P2—C6	100.2 (5)	N6—C17—P9	118.0 (7)
O14—P5—O13	108.4 (8)	C10—C11—N5	115.3 (7)
O14—P5—O15	112.6 (7)	N5—C12—C13	112.6 (8)
O13—P5—O15	115.5 (7)	C12—N5—C16	111.7 (8)
O14—P5—C9	107.8 (6)	C12—N5—C11	108.1 (7)
O13—P5—C9	107.3 (6)	C16—N5—C11	109.8 (7)
O15—P5—C9	104.8 (6)	N4—C15—P7	117.7 (7)
O1—P1—O2	114.5 (6)	N1—C6—P2	116.3 (7)
O1—P1—O3	114.3 (6)	O28—P10—O29	112.9 (13)
O2—P1—O3	107.1 (7)	O28—P10—O30	112.4 (7)
O1—P1—C5	111.8 (6)	O29—P10—O30	112.0 (9)
O2—P1—C5	104.6 (6)	O28—P10—C18	107.2 (8)
O3—P1—C5	103.6 (5)	O29—P10—C18	106.7 (8)
O20—P7—O21	113.7 (5)	O30—P10—C18	105.1 (6)
O20—P7—O19	111.8 (4)	O16—P6—O18	113.7 (10)
O21—P7—O19	111.5 (4)	O16—P6—O17	111.3 (8)
O20—P7—C15	101.9 (5)	O18—P6—O17	110.5 (8)

Anhang V

O21—P7—C15	110.2 (5)	O16—P6—C14	107.6 (7)
O19—P7—C15	107.2 (5)	O18—P6—C14	106.8 (6)
O22—P8—O23	116.0 (4)	O17—P6—C14	106.6 (6)
O22—P8—O24	111.5 (5)	C15—N4—C14	110.9 (8)
O23—P8—O24	110.2 (4)	C15—N4—C10	108.8 (7)
O22—P8—C16	109.3 (5)	C14—N4—C10	111.4 (7)
O23—P8—C16	108.8 (5)	C11—C10—N4	114.7 (8)
O24—P8—C16	99.8 (5)	N4—C14—P6	112.4 (7)
O26—P9—O27	115.5 (5)	N6—C13—C12	107.8 (8)
O26—P9—O25	109.9 (5)	N6—C18—P10	114.0 (9)
O27—P9—O25	110.3 (5)	C18—N6—C17	113.5 (8)
O26—P9—C17	110.1 (5)	C18—N6—C13	110.0 (9)
O27—P9—C17	101.9 (5)	C17—N6—C13	113.1 (8)
O25—P9—C17	108.7 (5)	N3—C9—P5	114.0 (7)

(DMG 188C) quaderförmige DTPMP (Kapitel 9.3)

Diethylenetriaminpenta(methylenphosphonic acid)

Crystal data

<u>C₉H₂₈N₃O₁₇P₅</u>	
<u>M_r = 605.19</u>	<u>D_x = 1.786 Mg m⁻³</u>
<u>Monoclinic, P2₁/c</u>	<u>Melting point: 142-148,7°C</u>
<u>Hall symbol: -P 2ybc</u>	<u>Mo Kα radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$</u>
<u>a = 11.1383 (14) \AA</u>	<u>Cell parameters from 10276 reflections</u>
<u>b = 12.4960 (11) \AA</u>	<u>$\theta = 5.0\text{--}24.9^\circ$</u>
<u>c = 16.232 (2) \AA</u>	<u>$\mu = 0.50 \text{ mm}^{-1}$</u>
<u>$\beta = 95.021 (10)^\circ$</u>	<u>T = 293 K</u>
<u>V = 2250.6 (4) \AA³</u>	
<u>Z = 4</u>	
<u>F(000) = 1256</u>	

Data collection

<u>STOE IPDS 2T diffractometer</u>	<u>3733 independent reflections</u>
<u>Radiation source: sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus</u>	<u>2947 reflections with $I > 2\sigma(I)$</u>
<u>Plane graphite monochromator</u>	<u>R_{int} = 0.051</u>
<u>Detector resolution: 6.67 pixels mm⁻¹</u>	<u>$\theta_{\text{max}} = 24.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$</u>
<u>rotation method scans</u>	<u>h = $\underline{-12}$ $\underline{12}$</u>
<u>Absorption correction: integration</u>	<u>k = $\underline{-13}$ $\underline{14}$</u>
<u>T_{min} = 0.701, T_{max} = 0.903</u>	<u>l = $\underline{-18}$ $\underline{19}$</u>
<u>3733 measured reflections</u>	

Refinement

<u>Refinement on F²</u>	<u>Secondary atom site location: ?</u>
<u>Least-squares matrix: full</u>	<u>Hydrogen site location: mixed</u>
<u>R[F² > 2σ(F²)] = 0.041</u>	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement</u>
<u>wR(F²) = 0.098</u>	<u>w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0286P)^2 + 8.6553P$] where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$</u>
<u>S = 1.00</u>	<u>(Δ/σ)_{max} = 4.060</u>
<u>3733 reflections</u>	<u>$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.76 \text{ e \AA}^{-3}$</u>
<u>354 parameters</u>	<u>$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.54 \text{ e \AA}^{-3}$</u>

Anhang V

4 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
? constraints	Extinction coefficient: 0.0000 (4)
Primary atom site location: ?	

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters
(\AA^2)

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}	
P1	0.42550 (9)	0.66325 (8)	0.82837 (6)	0.0221 (2)	
P2	0.71190 (9)	0.87504 (8)	0.81613 (6)	0.0197 (2)	
P3	0.97938 (8)	0.44434 (8)	1.12166 (6)	0.0159 (2)	
P4	1.12475 (9)	0.88760 (8)	0.91489 (6)	0.0185 (2)	
P5	1.39405 (9)	0.65780 (8)	1.08712 (6)	0.0194 (2)	
O1	0.3889 (2)	0.7832 (2)	0.83191 (17)	0.0269 (6)	
O2	0.4226 (3)	0.6229 (2)	0.73988 (16)	0.0282 (6)	
O3	0.3514 (3)	0.5956 (2)	0.88037 (17)	0.0343 (7)	
O4	0.6372 (2)	0.8332 (2)	0.74124 (16)	0.0250 (6)	
O5	0.7254 (3)	0.9961 (2)	0.82161 (17)	0.0261 (6)	
H5	0.664 (4)	1.033 (4)	0.801 (3)	0.031*	
O6	0.8361 (2)	0.8209 (2)	0.81978 (17)	0.0248 (6)	
H6	0.885 (4)	0.845 (4)	0.853 (3)	0.030*	
O7	0.9592 (2)	0.3845 (2)	1.04016 (14)	0.0186 (6)	
O8	0.9412 (2)	0.3709 (2)	1.19346 (16)	0.0209 (6)	
O9	1.1020 (2)	0.4902 (2)	1.14292 (16)	0.0223 (6)	
O10	1.1647 (3)	1.0046 (2)	0.89970 (19)	0.0324 (7)	
O11	1.1656 (2)	0.8132 (2)	0.84889 (16)	0.0213 (6)	
O12	0.9931 (2)	0.8811 (2)	0.92739 (16)	0.0272 (6)	
O13	1.3481 (3)	0.5686 (2)	1.02708 (18)	0.0268 (6)	
O14	1.4736 (2)	0.7378 (2)	1.04966 (16)	0.0228 (6)	
O15	1.4473 (3)	0.6024 (2)	1.16665 (18)	0.0274 (7)	
O16	0.5478 (4)	0.9540 (4)	0.0802 (3)	0.0731 (12)	
H13	0.553 (7)	0.934 (6)	0.1294 (16)	0.088*	
O17	0.2700 (4)	0.4698 (4)	0.2671 (2)	0.0591 (11)	
H14	0.223 (6)	0.402 (5)	0.284 (4)	0.071*	
C1	0.7510 (3)	0.6775 (3)	0.9683 (2)	0.0201 (8)	
H1A	0.8107	0.6905	0.9294	0.024*	
H1B	0.7412	0.6006	0.9729	0.024*	
C2	0.7976 (3)	0.7222 (3)	1.0528 (2)	0.0178 (8)	
H2A	0.8202	0.7967	1.0477	0.021*	
H2B	0.7354	0.7175	1.0909	0.021*	
C3	0.9877 (3)	0.7202 (3)	1.1455 (2)	0.0167 (7)	
H3A	0.9391	0.7539	1.1849	0.020*	
H3B	1.0430	0.6715	1.1759	0.020*	
C4	1.0594 (3)	0.8053 (3)	1.1056 (2)	0.0165 (8)	
H4A	1.0896	0.8556	1.1480	0.020*	
H4B	1.0053	0.8443	1.0662	0.020*	
C5	0.5840 (3)	0.6557 (3)	0.8639 (2)	0.0211 (8)	
H5A	0.6015	0.5820	0.8795	0.025*	
H5B	0.6294	0.6715	0.8170	0.025*	

Anhang V

C6	0.6423 (3)	0.8422 (3)	0.9111 (2)	0.0174 (8)	
H6A	0.6872	0.8790	0.9565	0.021*	
H6B	0.5615	0.8718	0.9063	0.021*	
C7	0.8690 (3)	0.5528 (3)	1.1233 (2)	0.0169 (8)	
H7A	0.7936	0.5288	1.0949	0.020*	
H7B	0.8545	0.5670	1.1804	0.020*	
C8	1.2124 (3)	0.8565 (3)	1.0123 (2)	0.0182 (8)	
H8A	1.2941	0.8395	1.0006	0.022*	
H8B	1.2160	0.9201	1.0467	0.022*	
C9	1.2600 (3)	0.7190 (3)	1.1234 (2)	0.0207 (8)	
H9A	1.2212	0.6656	1.1554	0.025*	
H9B	1.2866	0.7760	1.1613	0.025*	
N1	0.6330 (3)	0.7259 (2)	0.93488 (19)	0.0170 (6)	
H1	0.576 (4)	0.721 (3)	0.975 (3)	0.020*	
N2	0.9057 (3)	0.6564 (2)	1.08414 (19)	0.0154 (6)	
H2	0.953 (4)	0.644 (3)	1.044 (3)	0.018*	
N3	1.1650 (3)	0.7651 (3)	1.06121 (19)	0.0167 (7)	
H3	1.145 (4)	0.719 (4)	1.032 (3)	0.020*	
H7	0.915 (4)	0.320 (4)	1.183 (3)	0.020*	
H4	0.304 (4)	0.799 (3)	0.838 (2)	0.020*	
H11	1.499 (4)	0.625 (4)	1.178 (3)	0.020*	
H10	1.357 (6)	0.589 (5)	0.971 (5)	0.09 (2)*	
H12	0.52 (7)	0.90 (2)	0.055 (6)	2.0 (12)*	
H8	1.151 (10)	0.476 (12)	1.182 (6)	0.28 (7)*	
H9	1.207 (7)	1.011 (6)	0.860 (5)	0.10 (3)*	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0.0219 (5)	0.0236 (5)	0.0199 (5)	-0.0038 (4)	-0.0027 (4)	0.0002 (4)
P2	0.0192 (5)	0.0235 (5)	0.0159 (5)	-0.0041 (4)	-0.0006 (4)	0.0021 (4)
P3	0.0188 (5)	0.0163 (5)	0.0125 (5)	0.0004 (4)	0.0006 (4)	-0.0013 (4)
P4	0.0198 (5)	0.0182 (5)	0.0170 (5)	0.0012 (4)	-0.0004 (4)	0.0010 (4)
P5	0.0181 (5)	0.0186 (5)	0.0213 (5)	-0.0004 (4)	0.0001 (4)	0.0015 (4)
O1	0.0204 (15)	0.0273 (15)	0.0328 (16)	0.0011 (12)	0.0006 (12)	-0.0035 (13)
O2	0.0341 (16)	0.0287 (16)	0.0203 (14)	-0.0009 (13)	-0.0054 (12)	-0.0026 (12)
O3	0.0349 (17)	0.0424 (19)	0.0249 (15)	-0.0192 (14)	-0.0005 (13)	-0.0002 (13)
O4	0.0268 (14)	0.0307 (15)	0.0164 (13)	-0.0049 (12)	-0.0034 (11)	0.0005 (12)
O5	0.0304 (16)	0.0238 (15)	0.0227 (14)	-0.0052 (12)	-0.0046 (12)	0.0043 (12)
O6	0.0188 (14)	0.0362 (17)	0.0193 (14)	-0.0037 (12)	0.0000 (11)	-0.0048 (12)
O7	0.0234 (13)	0.0191 (13)	0.0133 (12)	-0.0029 (11)	0.0025 (10)	-0.0025 (10)
O8	0.0301 (16)	0.0162 (14)	0.0166 (13)	-0.0019 (12)	0.0022 (11)	0.0008 (11)
O9	0.0221 (14)	0.0234 (14)	0.0213 (14)	-0.0011 (11)	0.0011 (11)	-0.0038 (11)
O10	0.050 (2)	0.0180 (15)	0.0289 (16)	0.0005 (13)	0.0009 (15)	0.0058 (12)
O11	0.0219 (14)	0.0222 (14)	0.0196 (13)	-0.0005 (11)	0.0012 (11)	-0.0031 (11)
O12	0.0209 (14)	0.0429 (17)	0.0169 (13)	0.0067 (13)	-0.0027 (11)	-0.0005 (12)
O13	0.0346 (16)	0.0220 (15)	0.0231 (15)	-0.0045 (12)	-0.0008 (12)	-0.0015 (12)
O14	0.0227 (14)	0.0239 (14)	0.0221 (14)	-0.0015 (11)	0.0037 (11)	0.0003 (11)
O15	0.0241 (16)	0.0274 (16)	0.0292 (16)	-0.0030 (13)	-0.0062 (13)	0.0083 (13)
O16	0.073 (3)	0.082 (3)	0.064 (3)	0.000 (2)	0.004 (2)	-0.010 (3)

Anhang V

O17	0.056 (2)	0.083 (3)	0.0349 (19)	0.034 (2)	-0.0097 (17)	-0.025 (2)
C1	0.0171 (18)	0.020 (2)	0.023 (2)	0.0031 (15)	-0.0024 (15)	-0.0015 (16)
C2	0.0175 (18)	0.0153 (19)	0.0203 (19)	0.0031 (15)	-0.0008 (15)	-0.0022 (15)
C3	0.0166 (18)	0.0200 (19)	0.0131 (17)	-0.0017 (15)	-0.0009 (14)	-0.0020 (14)
C4	0.0178 (18)	0.0154 (18)	0.0161 (18)	0.0003 (14)	-0.0001 (14)	-0.0016 (14)
C5	0.025 (2)	0.0150 (18)	0.022 (2)	-0.0016 (15)	-0.0048 (16)	-0.0023 (16)
C6	0.0199 (18)	0.0129 (18)	0.0188 (19)	-0.0010 (15)	-0.0014 (15)	-0.0007 (15)
C7	0.0163 (18)	0.0173 (19)	0.0169 (18)	-0.0011 (15)	0.0006 (14)	0.0034 (15)
C8	0.0209 (19)	0.0157 (19)	0.0173 (18)	-0.0022 (15)	-0.0011 (15)	0.0048 (15)
C9	0.0177 (19)	0.026 (2)	0.0187 (19)	-0.0007 (16)	0.0007 (15)	0.0029 (16)
N1	0.0182 (16)	0.0163 (16)	0.0161 (15)	0.0002 (13)	-0.0007 (13)	0.0010 (13)
N2	0.0166 (15)	0.0148 (15)	0.0147 (15)	-0.0011 (12)	0.0005 (12)	0.0005 (12)
N3	0.0186 (16)	0.0165 (16)	0.0145 (15)	-0.0039 (13)	-0.0012 (12)	-0.0017 (13)

Geometric parameters (Å, °)

P1—O3	1.493 (3)	P5—O14	1.499 (3)
P1—O2	1.520 (3)	P5—O15	1.537 (3)
P1—O1	1.556 (3)	P5—O13	1.538 (3)
P1—C5	1.811 (4)	P5—C9	1.821 (4)
P2—O4	1.505 (3)	C1—N1	1.504 (4)
P2—O5	1.522 (3)	C1—C2	1.529 (5)
P2—O6	1.537 (3)	C2—N2	1.509 (4)
P2—C6	1.832 (4)	C3—C4	1.510 (5)
P3—O9	1.493 (3)	C3—N2	1.517 (4)
P3—O7	1.519 (3)	C4—N3	1.517 (5)
P3—O8	1.571 (3)	C5—N1	1.512 (5)
P3—C7	1.832 (4)	C6—N1	1.509 (5)
P4—O12	1.500 (3)	C7—N2	1.514 (5)
P4—O11	1.519 (3)	C8—N3	1.511 (5)
P4—O10	1.554 (3)	C9—N3	1.512 (5)
P4—C8	1.827 (4)		

O3—P1—O2	112.29 (17)	O14—P5—O15	116.25 (16)
O3—P1—O1	111.41 (18)	O14—P5—O13	113.69 (16)
O2—P1—O1	111.76 (16)	O15—P5—O13	106.77 (17)
O3—P1—C5	111.24 (18)	O14—P5—C9	112.41 (17)
O2—P1—C5	102.86 (17)	O15—P5—C9	100.64 (17)
O1—P1—C5	106.85 (17)	O13—P5—C9	105.81 (17)
O4—P2—O5	115.91 (16)	N1—C1—C2	113.2 (3)
O4—P2—O6	108.08 (16)	N2—C2—C1	107.6 (3)
O5—P2—O6	110.59 (17)	C4—C3—N2	113.5 (3)
O4—P2—C6	110.91 (16)	C3—C4—N3	115.6 (3)
O5—P2—C6	102.74 (16)	N1—C5—P1	119.3 (3)
O6—P2—C6	108.36 (16)	N1—C6—P2	118.3 (2)
O9—P3—O7	116.91 (15)	N2—C7—P3	114.9 (2)
O9—P3—O8	110.76 (15)	N3—C8—P4	115.5 (2)
O7—P3—O8	109.26 (15)	N3—C9—P5	119.4 (3)
O9—P3—C7	108.30 (16)	C1—N1—C6	113.7 (3)
O7—P3—C7	109.19 (16)	C1—N1—C5	106.7 (3)
O8—P3—C7	101.26 (15)	C6—N1—C5	113.1 (3)
O12—P4—O11	114.79 (16)	C2—N2—C7	111.8 (3)

Anhang V

O12—P4—O10	111.68 (18)	C2—N2—C3	110.6 (3)
O11—P4—O10	110.90 (17)	C7—N2—C3	110.0 (3)
O12—P4—C8	109.02 (16)	C8—N3—C9	112.4 (3)
O11—P4—C8	108.06 (16)	C8—N3—C4	108.7 (3)
O10—P4—C8	101.47 (17)	C9—N3—C4	109.6 (3)