

**Neuartige Vanadium(IV)-phosphate für die Partialoxidation von
kurzkettigen Kohlenwasserstoffen – Synthesen,
Kristallstrukturen, Redox-Verhalten und katalytische
Eigenschaften**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom Chemiker

Ernst Benser

aus

Jena

Bonn 2007

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Referent: Prof. Dr. R. Glaum
Korreferent: Prof. Dr. J. Beck
Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2007
Erscheinungsjahr: 2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

für Jasmin

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Heterogene Katalyse	1
1.2	$(VO)_2P_2O_7$ als Katalysator	2
1.3	Dreistoffsystem V/P/O	7
1.4	Polynäre Vanadium(IV)-phosphate	9
1.5	Zielsetzung	10
2	Syntheseexperimente und Darstellung der Ausgangssubstanzen	13
2.1	Vorbemerkungen	13
2.2	Chemische Transportexperimente (CTR)	14
2.3	Die „Tiegeltechnik“	17
2.4	Verwendete Ausgangssubstanzen	19
2.4.1	Darstellung verschiedener Metalloxide	20
2.4.2	Darstellung von $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$	21
2.4.3	Darstellung von $(VO)_2P_2O_7$	23
2.4.4	Darstellung von $VO(H_2PO_4)_2$ und $VO(PO_3)_2$	24
2.4.5	Darstellung von $VOPO_4$	24
2.4.6	Darstellung von VPO_4	25
2.4.7	Darstellung von $FePO_4$ und β - $CrPO_4$	25
2.5	Dreistoffsysteme	26
3	Probencharakterisierung	27
3.1	Röntgenbeugung	27
3.1.1	Guiniertechnik	28
3.1.2	IP-Technik	29
3.1.3	Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen	30
3.1.4	Beugung am Einkristall	31
3.2	EDX-Analyse	35
3.3	Thermische Analysen	35
3.4	Messung der katalytischen Aktivität	36
4	Synthese und Kristallstruktur von Vanadium(III, IV)-oxidphosphat	39
4.1	Darstellung und Kristallzüchtung	39
4.2	Röntgenographische Untersuchung	42
4.3	Kristallstruktur von $V_4O_3(PO_4)_3$	48
4.4	Substitutionsexperimente und Charakterisierung der Produkte	53
5	Polynäre Vanadium(IV)-oxidphosphate	63
5.1	Cobalt(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat	63
5.1.1	Synthese und Kristallisation	64

5.1.2	Röntgenographische Untersuchung	65
5.1.3	Kristallstruktur von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	73
5.2	Nickel(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat	77
5.2.1	Synthese und Kristallisation von $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	77
5.2.2	Röntgenographische Untersuchungen	78
5.2.3	Struktur von β - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	83
5.3	Kupfer(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat	85
5.3.1	Synthese, Kristallisation und thermisches Verhalten von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	85
5.3.2	Röntgenographische Untersuchungen	86
5.3.3	Struktur von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	91
5.4	Kristallchemische Einordnung der Strukturen $\text{MV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)	96
6	Eisen(II, III)-vanadyl-phosphat-diphosphat	110
6.1	Darstellung und Kristallzüchtung	110
6.2	Röntgenographische Untersuchungen	113
6.3	Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$	117
7	Die katalytische Aktivität der neuen Vanadium(IV)-oxidphosphate	123
8	Zusammenfassung	126
9	Anhang	129
10	Verzeichnisse	145
10.1	Abbildungsverzeichnis	145
10.2	Tabellenverzeichnis	149
11	Literatur	151

Abkürzungen, Begriffe und Formelzeichen

Å	Angstroem (10^{-10} m)
BASF AG	Badische Anilin- und Soda-Fabrik – Aktiengesellschaft (Weltgrößter Chemiekonzern)
BASF	BAth Scale Factor
CCD	Charge Coupled Device
d	Netzebenenabstand, Bragg'sche Gleichung
d(...)	Interatomarer Abstand, entsprechende Bindung in Klammern. z.B. d(M-O) entspricht dem Abstand Metall zu Sauerstoffatom.
DTA	Differenz-Thermo-Analyse
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EN	Elektronegativität
GHSV	Gaseous Hourly Space Velocity, Definition unter Abschnitt 3-4.
Hemihydrat	Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat, $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IP	Image Plate
K	Kelvin, Einheit der absoluten Temperatur
Lipscombit/Lazulit	Strukturtyp, benannt nach den Mineralien $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ und $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
M1, M2 ...	Metalllagen im Strukturmodell einer Kristallverbindung.
MSA	Maleinsäureanhydrid
α -, β -Phase (von $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$)	Bezeichnung der entsprechenden Kristallmodifikation. α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ auch als $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -I bezeichnet. β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ auch als $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -II bezeichnet, ist istyp zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143]. Entsprechendes gilt für α -, β - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.
RG	Raumgruppe
„R4“, „R2“	Synonyme (inoffiziell) für die Formeln: $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $M^{\text{III}}M^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$
NS	Norm-Schliff, Angabe für Schnittstellentyp an Glasgeräten, NS 29 bedeutet 29 mm Durchmesser
T	Temperatur [K]
TGA	Thermo-Gravimetrische Analyse

TAP	Temporal Analysis of Products
U	Umsatz
σ	Selektivität
η	Ausbeute
R und $R(F^2)$	R-Werte, Gütefaktoren für Strukturmodell (Abschnitt 3.1.4)
λ	Wellenlänge
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

1 Einleitung

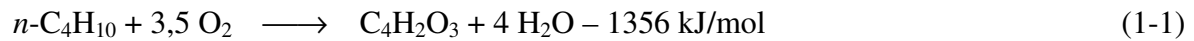
1.1 Heterogene Katalyse

Die industrielle, heterogene Katalyse entwickelte sich Anfang des vorherigen Jahrhunderts [1]. Dazu zählt der Haber-Bosch Prozess (1909) [2], der es erlaubt an einem Eisenkatalysator Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak reagieren zu lassen. Das Kontaktverfahren [3] bei dem die Oxidation von SO_2 zu SO_3 an einem Vanadiumpentoxidkatalysator erfolgt, liefert uns die wichtige Schwefelsäure. *Ziegler* und *Natta* [4, 5] begründeten in dem gleichnamigen Verfahren die industrielle Erzeugung von polymeren Ethylen durch Titankatalyse. Schließlich stellt der nunmehr allgegenwärtige Autoabgaskatalysator einen „Reaktor“ mit einem heterogenen Pt/Rh-Katalysator [1] dar, der es gestattet unter anderem giftige Stickoxide zu reduzieren.

Die Vorteile von heterogenen Katalysatoren liegen in der Trennung von Produkt und Katalysator, was eine einfache Aufarbeitung ermöglicht, sowie deren allgemein niedrige Kosten, verglichen mit jenen welche bei der Verwendung spezieller Metallkomplekkatalysatoren in der homogenen Katalyse anfallen. Damit sind heterogene Katalysatoren prädestiniert für großtechnische Anwendungen. Dabei kommt den heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen eine wachsende Bedeutung zu [6]. Hierunter fällt auch die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen. Letztere stellen eine wichtige Ressource unseres Planeten dar, deren Verwendung als chemischer Rohstoff, gerade im Hinblick auf das steigende Umweltbewusstsein der industrialisierten Bevölkerung, immer mehr an Interesse gewinnt. Ein in dieser Hinsicht interessanter Prozess ist die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA). Seine industrielle Synthese ist bisher das einzige großtechnische Verfahren zur katalytischen Partialoxidation eines Alkans.

MSA, dessen Weltproduktion sich auf ca. 1 Mio t/a beläuft (Stand 2001), ist eine wichtige Grundchemikalie welche ihre Hauptanwendung [6] in der Produktion von Polyesterharzen findet. Letztere werden unter anderem zu so genannten Verbundwerkstoffen verarbeitet, welche im Auto- und Schiffsbau oder in der Bauindustrie als gewichtsparende aber dennoch stabile Materialien eingesetzt werden. MSA dient auch als Ausgangskemikalie für Herbizide in der Agrarwirtschaft.

Die günstige Reaktivität von MSA folgt aus dem Vorhandensein einer elektrophilen Doppelbindung verbunden mit zwei Carbonylfunktionen in einem Molekül. Weiterhin vorteilhaft für seine Verwendung als eine Schlüsselkomponente in der Großchemie ist auch die Tatsache, dass sich MSA direkt aus zwei leicht verfügbaren Rohstoffen, *n*-Butan (aus dem Erdgas oder als Crackprodukt der Petrochemie) und Sauerstoff unter Verwendung eines Katalysators herstellen lässt (Gl. 1-1).

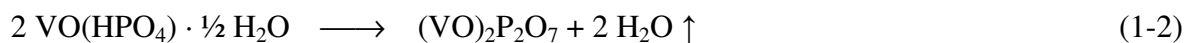


Das bis Ende 1980 verwendete Darstellungsverfahren welches auf die Oxidation von Benzen basiert, wurde weitgehend verdrängt [7]. Für die Reaktionsführung bei der Oxidation von *n*-Butan sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. Im „Rohrbündel-Festbett-Verfahren“ [8] wird ein Gasgemisch *n*-Butan/Luft über den Katalysator geleitet. Letzterer ist als Splitfüllung (Granulat) in hunderten von Röhren angeordnet (Rohrbündelreaktor), welche vom Eduktgas durchströmt werden. Notwendig ist hierbei unter anderem das Arbeiten unterhalb der Entflammungsgrenze (typische Eduktmischung: 1,77% *n*-Butan in Luft). Der so genannte „ALMA-Prozess“ [9] verwendet ein Flüssig-Bett-Verfahren. Hierbei werden *n*-Butan und Luft separat in den Reaktor geführt. Bedingt durch die spezielle Reaktionsführung lässt sich ein größeres Verhältnis *n*-Butan/Luft (4%), sogar innerhalb der Entflammungsgrenzen einstellen, was zu einer besseren Effizienz des Verfahrens führt. Ein relativ junges Verfahren der Firma DuPont [9] separiert Katalysatorreaktion und dessen Regenerierung. Hierfür wird zunächst Butangas mit dem Katalysator im „riser“ verwirbelt. Das entstandene MSA wird abgeführt, der reduzierte Katalysator wieder mit Sauerstoff reoxidiert und schließlich von neuem Butan mitgeführt. Durch die Trennung der Edukte Sauerstoff und Butan lassen sich unter Umgehung der limitierenden Entflammungsgrenzen besonders hohe Alkankonzentrationen einstellen.

1.2 (VO)₂P₂O₇ als Katalysator

Bei dem etablierten und bisher leistungsfähigsten Katalysator für die Reaktion nach Gl. 1-1 handelt es sich um Vanadyldiphosphat (Vanadylpyrophosphat). Die Leistung des Katalysators erreicht ihre Grenze bei 80% Umsatz und 65% Selektivität an MSA [10]. Die Arbeitstemperatur der Reaktoren liegt bei ca. 678 K.

Als Vorläuferverbindung für den Katalysator kann $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ („Hemihydrat“) durch verschiedene Verfahren hergestellt werden [11]. Es lassen sich zwei Syntheserouten hervorheben. Die „klassische“ Darstellung erfolgt in wässrigem Medium durch Reduktion von V_2O_5 mit HCl bei Zusatz von H_3PO_4 [12]. Eine weitere, gängigere Darstellung des Hemihydrats erfolgt über die Reduktion von V_2O_5 durch einen Alkohol, meist Isobutanol unter Zusatz von Phosphorsäure [13]. Im Unterschied zur klassischen Route ist dieses Verfahren einfacher, da das Reduktionsmittel gleichzeitig auch Reaktionsmedium des gefällten Hemihydrats ist. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Produktkonsistenz. Die Präparation im organischen Medium führt zu sehr feinteiligem $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ mit großer spezifischer Oberfläche ($> 15 \text{ m}^2/\text{g}$). Eine möglichst große Oberfläche ist naturgemäß günstig bei heterogen katalysierten Reaktionen. Schließlich weist das Produkt noch bessere Reinheit auf als das nach der „wässrigen“ Darstellung erhaltene. Bei der Darstellung aus wässrigem Medium findet sich oft noch ein Anteil an $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, welcher zusätzlich abgetrennt werden muss, damit die katalytische Aktivität des schließlich erhaltenen $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ nicht negativ beeinträchtigt wird. Durch Entwässern wird $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in den eigentlichen Katalysator $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ überführt (Gl. 1-2). Dies geschieht im Reaktor durch Erhitzen von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in einem Gemisch *n*-Butan/Luft über mehrere Tage (bis zu einer Woche).



Der Katalysator $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und sein Precursor $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sind strukturell verwandt (Abbildung 1-1). Die kristallchemische Umwandlung erfolgt durch einen topotaktischen Übergang. Die Flächenverknüpfung der $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder in $[\text{V}_2\text{O}_9]$ -Dimeren im Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat geht beim Übergang zum $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in eine Ecken- (Richtung [100]) und Kantenverknüpfung (Richtung [010]) benachbarter $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ Oktaeder über. Entlang der Richtung [001] „kondensieren“ durch die Entwässerung benachbarte Hydrogenphosphatgruppen im $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, zu Diphosphatgruppen im $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Untersuchungen belegen, dass katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators von den Darstellungsbedingungen für den Precursor abhängen. Eine wichtige Rolle spielt dabei das Verhältnis $n(\text{P})/n(\text{V})$. Es zeigt sich, dass Katalysatoren, deren Darstellung aus wässrigem Medium heraus erfolgte, bessere Selektivitäten bewirken, wenn diese einen Phosphorüberschuss gemäß einem Verhältnis $n(\text{P})/n(\text{V}) \approx 1,1:1$ aufweisen, wobei der zusätzliche Phosphor eine Stabilisierung von Vanadium in der Oxidationsstufe +IV

bewirken soll [14]. Für Katalysatoren, welche aus der „organischen“ Syntheseroute hervorgehen, scheint dies nicht zu gelten. Vielmehr zeigen diese optimale Selektivitäten und Ausbeuten, wenn sie das Verhältnis $n(\text{P})/n(\text{V}) = 1:1,01$ aufweisen [15].

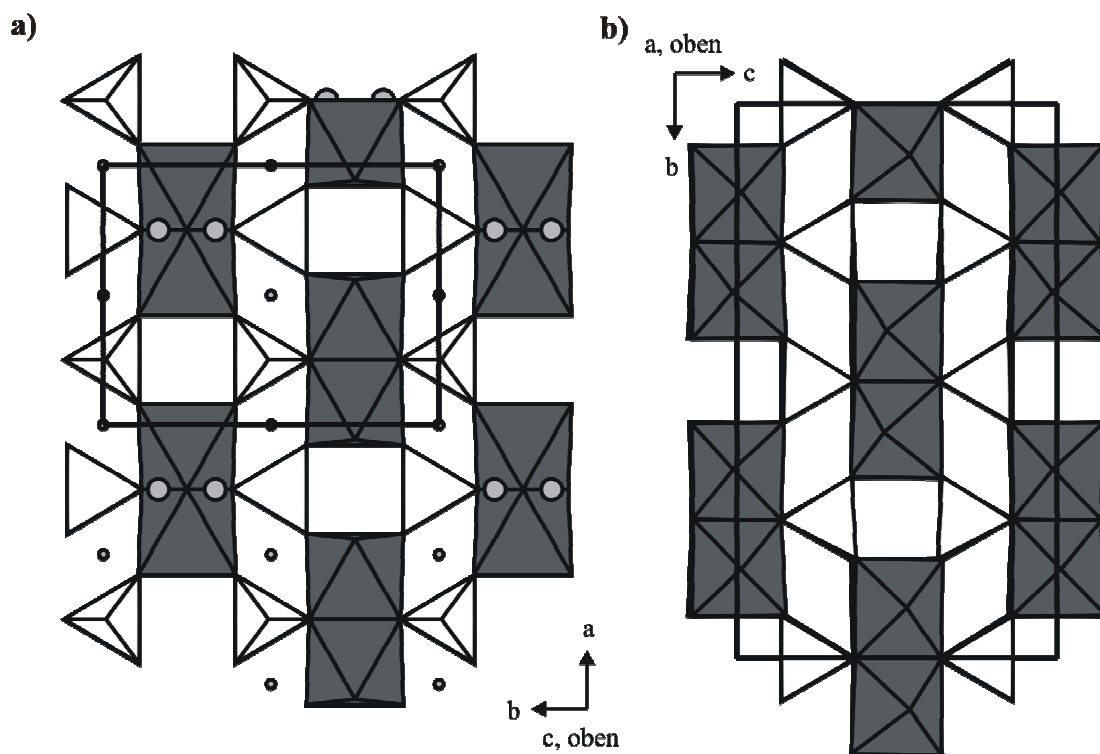


Abbildung 1-1 Vergleich der Strukturen von a) $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und b) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. [12]). Grau: $[\text{VO}_6]$ und weiß: $[\text{PO}_4]$, graue Punkte, groß: Hydratwasserstoffionen, graue Punkte, klein: Protonen an Phosphatgruppen koordiniert.

Mechanismus. Über den Ablauf der selektiven Oxidation an der $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Oberfläche ist in den vergangenen Jahren sehr intensiv geforscht worden. Ein abschließendes Verständnis des Mechanismus ist bisher noch nicht gelungen [15, 6]. Es handelt sich bei der katalytischen Partialoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid um eine relativ komplexe Reaktion (Abb.1-2). Acht C-H Bindungen werden getrennt und drei Sauerstoffatome addiert. Bei der Reaktion kommt es zu einer Übertragung von 14 Elektronen. In speziellen Experimenten mit einem TAP-Reaktor (Temporal Analysis of Products) konnten als Intermediate bei der Reaktion unter anderem Butene, Butadien und Furan identifiziert werden [16]. Diese Verbindungen treten jedoch unter der normalen Reaktionsführung nicht in quantitativer Menge auf, dies kann als weiterer Hinweis gedeutet werden, dass die selektive Oxidation vollständig an der Oberfläche des

Katalysators abläuft. Aus Experimenten unter Ausnutzung des Isotopeneffekts [17] geht hervor, dass die Spaltung der Methylen C-H Bindung am *n*-Butan den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Aktivierung von *n*-Butan bei der selektiven Oxidation darstellt. Man vermutet, dass die selektive Oxidation an der (020)-Ebene von $(VO)_2P_2O_7$ struktursensitiv erfolgt [18]. Anhand von Röntgenbeugungsaufnahmen zeigte sich, dass bei besonders katalytisch aktivem $(VO)_2P_2O_7$ der [020]-Reflex verbreitert ist [15]. Dies führt zu der Vermutung, dass Fehlorderungen entlang der [020]-Richtung im Festkörper, eine wichtige Rolle spielen. Nach *Hodnett* und *Delmon* [19] findet die Oxidation von Butan an den obersten ein bis zwei Schichten der Partikel von $(VO)_2P_2O_7$ statt.

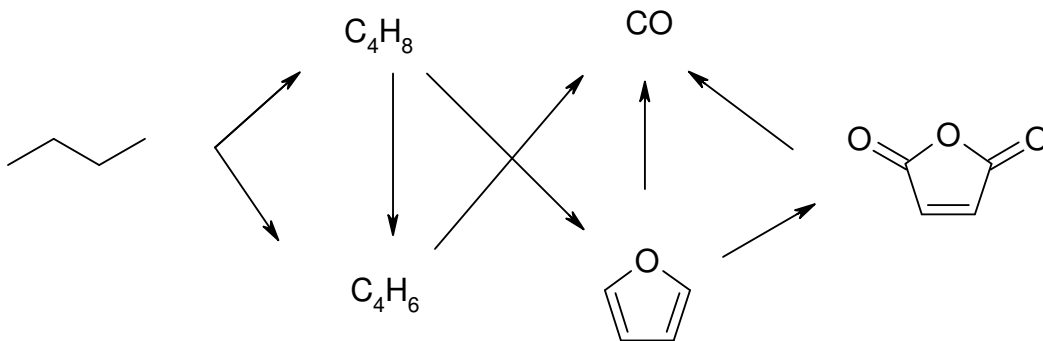


Abbildung 1-2 Intermediate bei der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu MSA an $(VO)_2P_2O_7$ nach *Gleaves et al.* [16].

Eine Vorstellung von dem Übergangszustand („active site“) versucht die Methode nach der Berechnung der minimalen Energie der Reaktion in Abhängigkeit der Kristallflächen von $(VO)_2P_2O_7$ zu liefern [20, 21]. Daneben existiert eine weitere Hypothese, nach welcher die adsorbierte C4-Spezies von Divanadylgruppen flankiert und abgeschirmt wird [22].

Zusatz von Promotoren. In vielen Fällen beobachtet man eine Verbesserung der katalytischen Aktivität von $(VO)_2P_2O_7$, wenn dem Katalysator so genannte Promotoren hinzugefügt werden. Es handelt sich hierbei um Kationen der Metalle Co, Ni, Cd [23], Zn, Bi, Cu, Li [24, 25, 26], Zr [27], Mg [28], Ti [29], La [30], Mo, Nb [31], B [32], Fe, Cr [33]. Genaue Angaben über Art, Menge und Wirkungsweise der Promotoren sind nur schwer zu erhalten, da es sich meist um Patentangaben handelt. Im Wesentlichen erfolgt die Zugabe dieser Stoffe bereits bei der Synthese des Precursors von $(VO)_2P_2O_7$. Dabei wird neben dem zu reduzierenden V_2O_5 noch ein gelöstes Metallsalz (Oxide, Acetate, Nitrate, oder Chloride) hinzugegeben, oder aber der bereits hergestellte Precursor $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$ nochmals in Butanol unter Zugabe eines emulgierten Metallsalzes „imprägniert“ und

anschließend getrocknet [34]. Nach *Hutchings* können Promotoreffekte in zwei Gruppen eingeteilt werden [34]. Zusatzstoffe vom Typ 1 bewirken eine Vergrößerung der wirksamen spezifischen Oberfläche des Katalysators $(VO)_2P_2O_7$. Es wird vermutet, dass der Zusatz von Kationen zur Bildung von Phosphaten mit überschüssigem „ P_2O_5 “ auf der Oberfläche von $(VO)_2P_2O_7$ (im Reaktorbetrieb) führt [34, 35]. Eine Reaktion von Vanadyl-diphosphat mit Metallphosphaten wird nicht berücksichtigt. Als Promotoren vom Typ 2 werden solche Kationen angesehen, welche eine gewisse Löslichkeit in $(VO)_2P_2O_7$ unter Bildung von $((VO)_{1-x}M_x)_2P_2O_7$ [36, 37] besitzen. Zu den Promotoren vom Typ 2 gehört zum Beispiel das Eisen [38]. In beiden Fällen beeinflusst aber auch die Synthese des „promovierten“ Katalysators die Art des Effekts.

Während für den unbehandelten, aktiven Katalysator viele spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen die Anwesenheit von Nebenphasen wie $VO(PO_3)_2$ (tetr.), $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$, $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$, $VOPO_4$ (β , α_I , α_{II} , δ , γ) und $VO(H_2PO_4)_2$ [39, 40, 41] belegen, lassen vor allem die röntgenographischen Untersuchungen von z.B. mit Cobalt und Eisen promoviertem $(VO)_2P_2O_7$ nur spekulative Deutungen über die Veränderung des Festkörpers bzw. über die Existenz von weiteren Phasen zu [42]. Dies mag daran liegen, dass bisher nur wenige Kenntnisse über gemischte Metall-vanadium-phosphate der promovierten Systeme vorliegen.

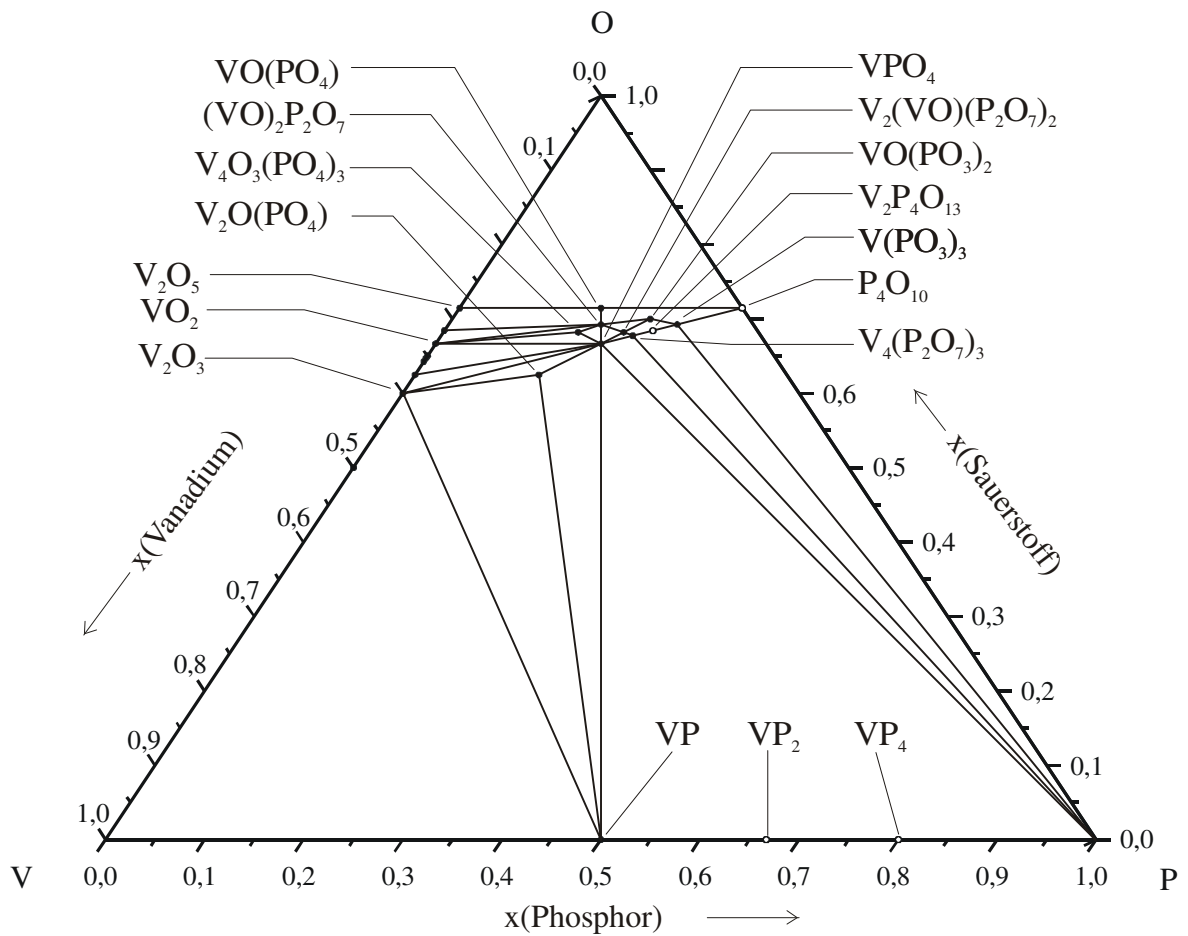
Weitere katalytisch aktivierte Reaktionen. Die Verwendung von Vanadium in Oxidations-Katalysatoren erklärt sich allgemein durch seine Eigenschaft, leicht zwischen verschiedenen Oxidationsstufen zu wechseln. Neben der Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA sind noch weitere, mit Vanadyl-diphosphat katalysierte Reaktionen bekannt. Bei diesen handelt es sich aber bisher nicht um industriell verwendete Synthesen. Beispiele sind die Ammonoxidation von Toluol zu Benzonitril [43], sowie substituierter Toluole zu entsprechenden Nitrilen [44], und von Methacrolein zu Methacrylsäure [45]. Ferner wurde $(VO)_2P_2O_7$ als Katalysator für die Oxidation von Propan zu Acrylsäure [46] (Ausbeute 9%) untersucht. Für die Autokondensation von Aceton zu Isophoron dient mit Aluminium dotiertes MgO als Katalysator [47]. *Tanner et al.* [48] zeigten, dass sich als Katalysator ebenfalls $(VO)_2P_2O_7$ eignet ($T = 673$ K, $U \approx 20$ %, $S > 90$ %).

1.3 Dreistoffsystem V/P/O

Die Vielfalt an wasserfreien Phosphaten des Vanadiums ist groß (vgl. Abb. 1-3). Sie beruht zum einen auf der Eigenschaft dieses Übergangsmetalls in einer Reihe von Oxidationsstufen (+2 bis +5) vorzukommen. Zusätzlich können die Phosphatanionen in verschiedenen Kondensationsgraden auftreten. Die Vanadiumphosphate lassen sich als Neutralisationsprodukte aus saurem P_4O_{10} und basischen Vanadiumoxiden VO, V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 auffassen. Als weitere binäre Oxide finden sich die Magnéli-Phasen V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 8$). Das System V/P/O (Abbildung 1-3) wurde durch sehr umfangreiche Arbeiten [49, 50, 51] erforscht. Dabei konnten durch Gleichgewichtsexperimente bei 1073 K im geschlossenen System die Koexistenzbeziehungen zwischen den einzelnen Phasen nachgewiesen werden. Durch Sauerstoffpartialdruckmessungen [52] wurden erste Schritte zur Bestimmung der thermodynamischen Daten (Bildungsenthalpie und Entropie) von Vanadiumphosphaten unternommen. Vanadium in der Oxidationsstufe +5 findet sich im Vanadylorthophosphat $VOPO_4$, von dem mehrere Modifikationen (α_I [53], α_{II} [54], β [55], γ , ϵ , δ [56, 57]) existieren. Rein vierwertiges Vanadium findet sich im Vanadylmetaphosphat $VO(PO_3)_2$, von welchem eine tetragonale [58] und eine monokline [59] Modifikation existiert, und im Vanadylpyrophosphat $(VO)_2P_2O_7$ [60]. Dessen katalytische Aktivität wird, wie eingangs ausgeführt, schon seit längerem bei der Partialoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid [61] genutzt. In der Literatur wird ein weiteres Vanadium(IV)-phosphat "V₃P₂O₁₁" erwähnt [62]. Hierbei soll es sich nach Angaben der Autoren um ein Diphosphat "V₃O₄(P₂O₇)" handeln. Die Existenz einer solchen Verbindung bleibt jedoch zweifelhaft. Einerseits fehlen genauere Angaben zu deren Beugungsbild und Herstellung, zum anderen konnte in keinem der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente eine solche Phase beobachtet werden. Dass es sich bei "V₃O₄(P₂O₇)" womöglich um eine Verwechslung mit der im Abschnitt 4.4 beschriebenen Verbindung $V_4O_3(PO_4)_3$ handeln könnte, ist wahrscheinlich.

Vom dreiwertigen Vanadium finden sich bisher die meisten Phosphate. Das Orthophosphat VPO_4 [127], das Diphosphat $V_4(P_2O_7)_3$ [63], ein metastabiles Tetraphosphat $V_2P_4O_{13}$ [51], sowie die Metaphosphate $V(PO_3)_3$ [64] und $V_4(P_4O_{12})_3$ [65] sind bekannt. Gemischtvalente Phosphate des Vanadiums sind in den Oxidationsstufen +2/+3 und +3/+4 bekannt was die Stabilität und Existenzbreite der Oxidationsstufe +3 beim Vanadium zusätzlich unterstreicht.

a)



b)

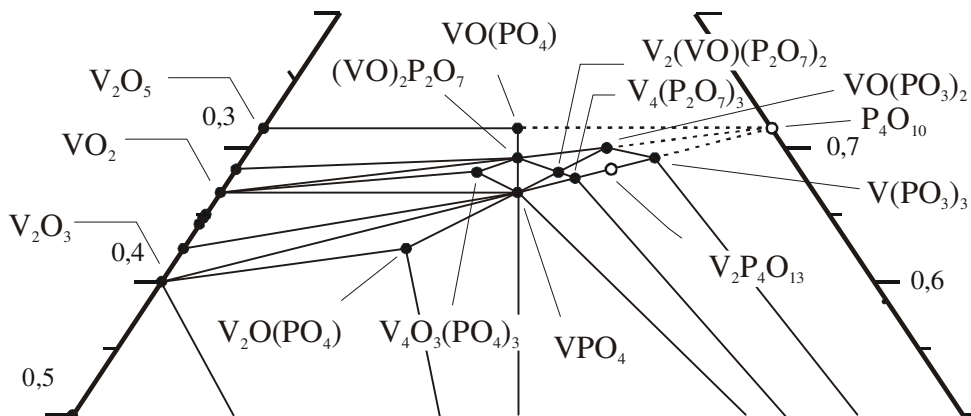
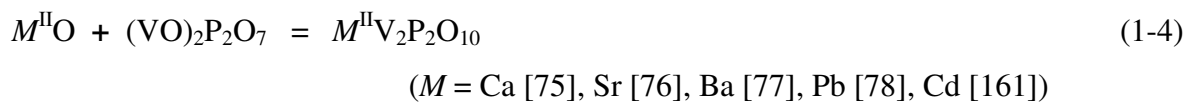
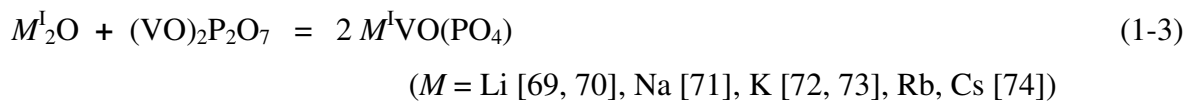


Abbildung 1-3 Phasendreieck des Systems V/P/O bei 1073 K. Durchgezogene Linien symbolisieren Koexistenzen zwischen den einzelnen Phasen (Punkte). a) Überblick des gesamten ternären Systems, b) Ausschnitt. Offene Kreise stehen für Verbindungen, welche bei 1073 K nicht als feste Gleichgewichtsphasen vorliegen.

Vanadium in der gemischten Oxidationsstufe (II/III) findet sich im $V_2O(PO_4)$. [66]. Vanadium(III/IV) liegt im $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ [67] und $V_4O_3(PO_4)_3$ [68] vor. Auf letztere Phase gab es bereits bei früheren Arbeiten Hinweise aus Pulverbeugungsdiagrammen [49], eine vorläufige Klärung von dessen Kristallstruktur wurde in der, dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit gegeben. Die bislang etablierten Gleichgewichtsbeziehungen im ternären Phasendiagramm V/P/O (1073 K) sind in Abb. 1-3 dargestellt.

1.4 Polynäre Vanadium(IV)-phosphate

In Abschnitt 1.2 wurde bereits auf das mögliche Auftreten polynärer Vanadiumphosphate beim Zusatz von Metalloxiden oder Metallphosphat („Promotoren“) zu $(VO)_2P_2O_7$ hingewiesen. In der Literatur sind eine Reihe wasserfreier, polynärer Vanadium(IV)-phosphate bekannt. Darunter enthält der größte Teil dieser Verbindungen neben Vanadium noch Alkali- oder Erdalkalimetalle. Von letzteren lassen sich einige Verbindungen als Reaktionsprodukt von einem Metalloxid mit Vanadyldiphosphat auffassen (Gl. 1-3 u. 1-4).



Die Strukturen dieser Verbindungen sind stark durch den Ionenradius der entsprechenden Alkali- und Erdalkalielemente beeinflusst. Während $\beta\text{-LiVOPO}_4$ [70] noch als eine Interkalationsverbindung von Li^+ in freie Oktaederlücken $[\square O_6]$ der Struktur von $\beta\text{-VOPO}_4$ verstanden werden kann, ergeben sich mit größeren Alkalimetallionen Strukturen, in welchen eine Verzerrung des Vanadylphosphatnetzwerks zustande kommt. Der Einbau von größeren Kationen führt zur Ausbildung tunnelartiger Strukturen. In allen Verbindungen nach Gl. 1-3 und 1-4 finden sich Stränge eckenverknüpfter $[VO_6]$ -Oktaeder, welche sowohl innerhalb derselben als auch untereinander mit Phosphatgruppen verknüpft sind.

Unter den gemischten Alkalimetall-vanadium(IV)-phosphaten sind ferner noch das $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ [79], $M_2(\text{VP}_2\text{O}_8)$ (RG: $P4bm$, $M = \text{Na, [80], K [81], RG: } P12_1/c1 \text{ Na [82], RG: } P2_12_12_1$, RG: $Pnma$ Rb [80]), $M_2(\text{VP}_2\text{O}_8)$ ($M = \text{Rb, Cs [83]})$ mit Schichtstrukturen, $\text{Na}_2(\text{P}_2\text{V}_3\text{O}_{13})$ [84], $\text{Na}_4\text{VP}_2\text{O}_9$ [85], $M_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{K \{RG: } Pna2_1 \} [86], \{RG:$

$P12_1/c1$ [87], Rb {RG: Pnma} [88] $K(V_3P_4O_{17})$ [89], $Rb_6(V_6P_6O_{31})$ [90] und das $Cs_2V_3P_4O_{17}$ mit Tunnelstruktur [91] bekannt.

Weitere bekannte Erdalkali-vanadium(IV)-phosphate sind $M_2(VO)(PO_4)_2$ ($M = Sr$ [92], Ba [93]), $M(VO_3)_3(P_2O_7)_2$ ($M = Sr, Pb, Ba$) [94], $Ba_3V_2O_3(PO_4)_3$ [95] und $Ba_2V_5O_8(PO_4)_4$ [96]. Gemäß einer Ähnlichkeit von Blei(II) mit den schweren Elementen der zweiten Hauptgruppe existiert auch ein $Pb(VO)(P_2O_7)$ [97]. Bisher bekannte, wasserfreie Übergangsmetall-vanadium(IV)-phosphate sind $Hg_4(VO)(PO_4)_2$ [98], $Zn_2(VO)(PO_4)_2$ [99] und $Ag_2(VP_2O_8)$ [100], sowie das $AgV_2P_2O_{10}$ [101] welches Silber(I) und Vanadium in den Oxidationsstufen +IV u. +V enthält.

Überraschenderweise wurden in der Literatur (vgl. ICSD [102]) bislang noch keine wasserfreien, gemischten Vanadium(IV)-phosphate mit den „gängigen“ Übergangsmetallen Titan(IV), Chrom(III), Mangan(II), Eisen(II/III), Cobalt(II), Nickel(II), Kupfer(II) der 3d-Reihe erwähnt bzw. strukturell erfasst. Die Verbindungen $NbVP_3O_{12}$, $Nb(Ti_{0,5}V_{0,5})P_3O_{12}$ und $Nb(Ti_{0,75}V_{0,25})P_3O_{12}$ [103] im NASICON Strukturtyp sind bisher nur aus Pulverdaten charakterisiert.

Hingegen finden sich die durch Hydrothermalsynthese dargestellte Verbindungen $Ni_{0,5}VOPO_4 \cdot 1,5H_2O$ [104], $[Ni(H_2O)_4][VO(PO_4)]_2$ [105], $[Co(H_2O)_4][VO(PO_4)]_2$ [106], $Cu_{0,5}(OH)_{0,5}VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $Cu_{0,5}[VOPO_4] \cdot 2H_2O$ [107]. Über die Entwässerungsprodukte dieser Verbindungen geben die entsprechenden Arbeiten jedoch keinen Aufschluss.

Es existieren sowohl wasserfreie wie auch wasserhaltige gemischte Alkali-/Erdalkalimetall-3d-metall-vanadium(IV)-phosphate. Auf diese wird hier jedoch nicht näher eingegangen. Ebenso die wasserhaltigen Alkali- und Erdalkalimetall-vanadium(IV)-phosphate seien hier ausgeblendet.

1.5 Zielsetzung

Aus den vorstehend zusammengefassten Literaturangaben geht hervor, dass Vanadium(IV) eine zentrale Rolle bei der selektiven Oxidation von Butan spielt. Der Zusatz von geeigneten Metalloxiden („Promotoren“) führt zur Verbesserung der Selektivität und Umsatz des Katalysators $(VO)_2P_2O_7$. Da die tatsächlich aktiven Phasen in promoviertem Vanadyldiphosphat jedoch nur unzureichend charakterisiert sind, bietet sich eine „gezielte“

Synthese möglicher Vanadium(IV)-metall(II)- bzw. Vanadium(IV)-metall(III)-phosphate mit den Methoden der Festkörperchemie bzw. mit Hilfe des chemischen Gasphasentransportes an.

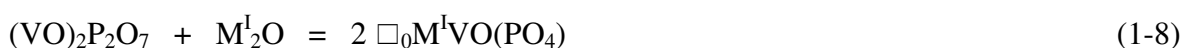
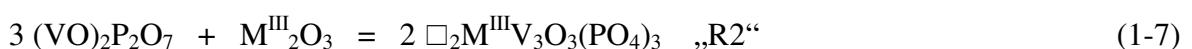
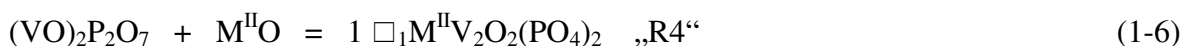
Experimentelle Ansatzpunkte. Die vollständige Klärung eines quaternären Phasendiagramms wie M/V/P/O ist praktisch sehr aufwendig. Es wird daher die Synthese von Oxidphosphaten der allgemeinen Zusammensetzung nach Gleichung 1-5 in der *Lipscomb/Lazulit*-Strukturfamilie, sowie verwandter Strukturtypen angestrebt.



\square = Leerstelle, M = Metalläquivalent

Allgemein beschreibt die Formel nach Gleichung 1-5, dass die Summe von Leerstellen und besetzten Metallpositionen (in Oktaederlücken) nicht größer sein kann als ein doppeltes Oxidphosphat Äquivalent $[O(PO_4)]$. Dabei kann die mittlere Oxidationsstufe des Metallions auf gleiche, sowie verschiedene Metallionen mit entsprechender Wertigkeit verteilt werden. Als Beispiel seien hier die so genannten „R“-Phasen $\square_{17}Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$ und $\square_2Ti_4O_3(PO_4)_3$, sowie das $\square_3Ti_5O_4(PO_4)_4$ [147, 148, 149, 108] im System Ti/P/O, sowie die „R2“-Phase $V_4O_3(PO_4)_3$ [109] erwähnt. Bis auf $\square_3Ti_5O_4(PO_4)_4$ enthalten diese Verbindungen sowohl vierwertige Kationen als auch einen Anteil an dreiwertigen Metallionen. Im $Ni^{II}Ti^{IV}_2O_2(PO_4)_2$ [143] sind zwei- und vierwertige Metallionen kombiniert.

Neben interessanten kombinatorischen Möglichkeiten für mögliche Verhältnisse von Metallionen zu Leerstellen bzw. zu Oxidphosphat Äquivalenten, lassen sich drei Fälle besonders hervorheben (Gleichungen 1-6 bis 1-8). Die Phasen $M^{III}V_3O_3(PO_4)_3$ („R2“) und $M^{II}V_2O_2(PO_4)_2$ („R4“) sind durch Reaktion von Metalloxiden mit Vanadyldiphosphat zu erhalten und damit mögliche Bestandteile von promovierten $(VO)_2P_2O_7$ -Katalysatoren. Daneben sind auch Verbindungen des Typs $M^I VO(PO_4)$ bekannt (siehe Abschnitt 1.4). Ansätze dieser Art sollen damit den Ausgangspunkt der Synthese neuer, quaternärer Phosphate bilden.



Von den neuen Verbindungen erwarten wir einen höheren Umsatz und bessere Selektivität für die Reaktion zu MSA, als sie mit dem bisher verwendeten Katalysator $(VO)_2P_2O_7$ bzw. durch dessen promovierte Formen erreicht wird. Katalytische Untersuchungen an den neuen Phasen sollten damit auch zur Aufklärung von der Wirkungsweise von „Promotoren“ beitragen.

Neben der Synthese sollen Versuche zur Kristallzüchtung der neuen Verbindungen, sowie deren Strukturaufklärung unternommen werden. Die strukturelle Charakterisierung ist gerade in Anbetracht der Strukturselektivität einer katalytisch aktivierten Reaktion von besonderem Interesse.

2 Syntheseexperimente und Darstellung der Ausgangssubstanzen

2.1 Vorbemerkungen

Es handelte sich bei den durchgeführten Versuchen im Wesentlichen um Festkörperreaktionen. Da die verwendeten Substanzen oxidationsempfindliche Stoffe sind, wurden einige Festkörpersynthesen in einem Ofen mit Strömungsrohr unter Schutzgas bzw. unter Wasserstoff oder Sauerstoff durchgeführt.

Die meisten Reaktionen wurden in geschlossenen und evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. Für die Fertigung geschlossener Reaktionsampullen (Länge: 10-12 cm, Volumen: 19-23 cm³) mussten zunächst geeignete Halbampullen aus industriell erhältlichen Kieselglasrohren (Innendurchmesser: 1,55 cm, Wandstärke: 0,1 cm) gefertigt werden. Hierfür wurden die Rohre in ca. 45 cm lange Stücke mit einem Glasschneider zerteilt. Ein Ende wurde rundgeschmolzen und an das andere Ende ein Schliffansatz (NS 19,5) angeschmolzen. Die mit handelsüblichen Spülmittel und Bürste gereinigten „Halbampullen“ wurden nochmals mit demineralisiertem Wasser und Aceton gespült und im Trockenschrank aufbewahrt.

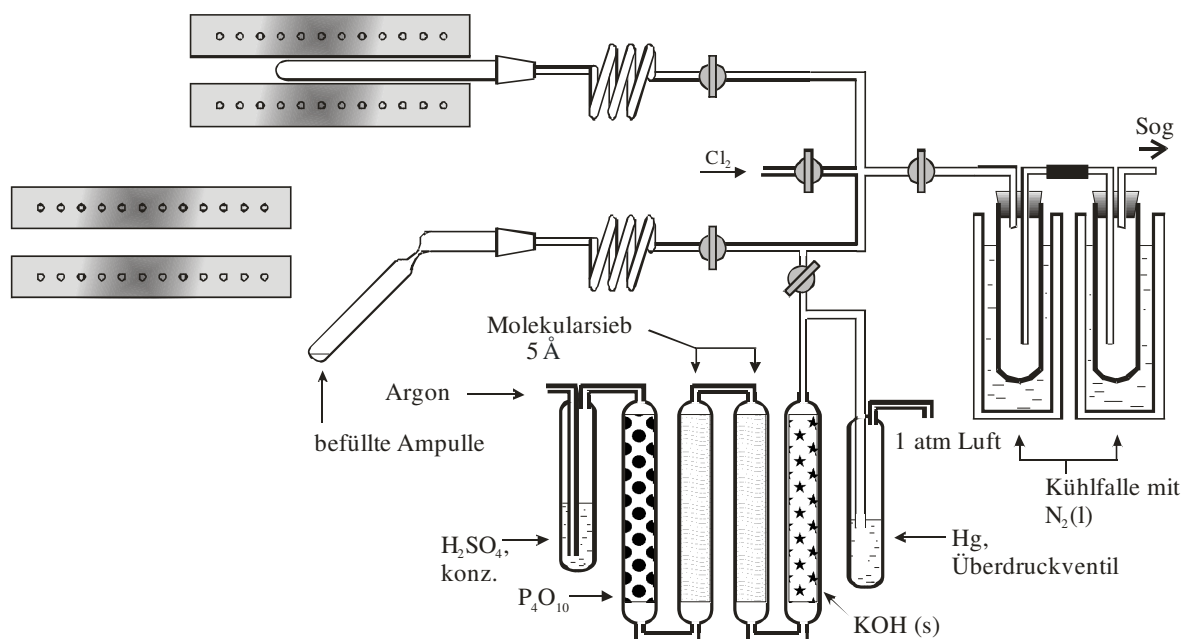


Abbildung 2-1 Vakuum- und Ausheizapparat.

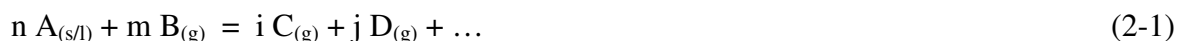
Da Kieselglas geringe Mengen an Wasser absorbiert und dieses später unter den Reaktionsbedingungen wieder abgegeben werden kann, müssen die Ampullen vor der Verwendung intensiv getrocknet werden. Dies geschieht an der Ausheiz- und Vakuumapparatur (Abbildung 2-1). Hierbei wird unter Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) bei gleichzeitigem Ausheizen (1073 K / 4 h) mit dem Rohrofen eine optimale Trocknung erreicht [110]. Pulverförmige Substanzen wurden in die ausgeheizte Ampulle mit Hilfe eines „Ladestockes“ gegeben, um eine Verunreinigung der Ampullenwand zu vermeiden.

Die fertige, abgeschmolzene Ampulle wird anschließend von außen gereinigt, damit während der Temperung keine Rekristallisation durch Verunreinigungen des Kieselglases erfolgt. Das Bearbeiten des Kieselglases erfolgte am Knallgasbrenner, welcher durch Verbrennen von Wasserstoff und Sauerstoff Temperaturen von über 2200 K entwickeln kann.

2.2 Chemische Transportexperimente

Eine elegante Methode zur Züchtung von wasserfreien Phosphaten ist der „Chemische Transport“ über die Gasphase („CGT“, engl.: (C)hemical (V)apour (T)ransport). Dieses Verfahren wurde ursprünglich durch R. W. Bunsen [111] am Beispiel der Transportreaktion von Eisen(III)-oxid mit Chlorwasserstoffgas eingeführt. Später wurde das Verfahren durch quantitative Betrachtungen von H. Schäfer [112] weiterentwickelt. Es kann mit Erfolg bei der Synthese von binären Oxiden, sowie „komplexeren“ Verbindungen wie Phosphaten angewandt werden [113].

Das Prinzip des chemischen Gasphasentransports [114] liegt in der Reversibilität des Gleichgewichtes zwischen fester (oder flüssiger) Phase, dem so genannten *Bodenkörper* A, und den (ausschließlich) gasförmigen Transportspezies C, D, ... namentlich der Gasphase. Die Spezies C bildet sich im Allgemeinen durch Zugabe eines sogen. Transportmittels B. Es gibt aber auch Systeme, in welchen A bereits eine als Transportmittel wirksame Komponente enthält, die beim Erhitzen freigesetzt wird. Hierbei spricht man von einem „Autotransport“ [115]. Allgemein gilt für den Transportprozess folgende Gleichung (Gl. 2-1).



Das Transportgleichgewicht hat bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Gewichtungen. Da die Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase von der Temperatur abhängt, ist ein Transport zwischen unterschiedlichen Temperaturzonen durch Diffusion möglich. Konvektion ist ein weiterer transportrelevanter Faktor. Es ist möglich, dass ein Transport von der heißen Seite zur kälteren Seite oder umgekehrt von „kalt nach heiß“ stattfindet. Im ersten Fall handelt es sich um einen „endothermen Transport“, welcher äußerlich betrachtet auch als Sublimation fehlgedeutet werden kann. Ein „exothermer Transport“, die Wanderung eines Bodenkörpers von „kalt nach heiß“, lässt hingegen unmittelbar das chemische Prinzip erkennen.

Experimentell wird so verfahren, dass man eine Ampulle, in welche die Edukte unter Vakuum eingeschmolzen wurden, in einen Zweizonenofen legt. Dieser Ofen gestattet die Einstellung eines Temperaturgradienten. Als Quelle bezeichnet man den Teil der Ampulle, in welchem sich die eingewogenen Edukte bzw. die zu transportierende Probe befindet. Erfolgt ein Transport, dann bilden sich die Produkte auf der Senke (siehe Abbildung 2-2). Die große Bedeutung chemischer Transportexperimente beruht auf der Möglichkeit, meist gut ausgebildete Einkristalle für Strukturuntersuchungen zu erhalten. Bei Kenntnis der thermodynamischen Daten sind auch Vorhersagen zum Transportverhalten [55] möglich.

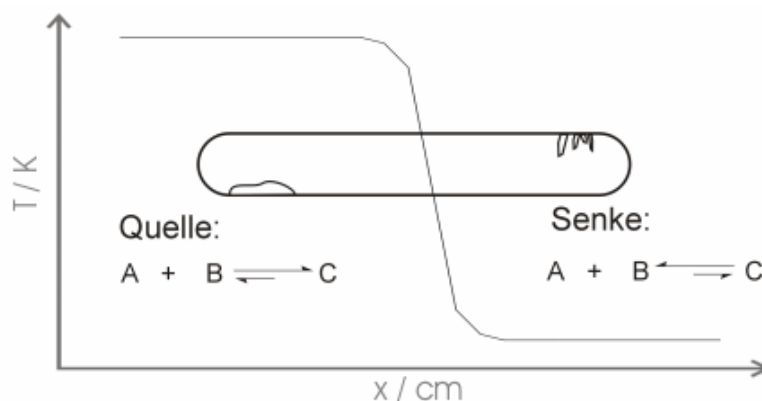


Abbildung 2-2 Schematische Darstellung eines chemischen Transportexperiments im Temperaturgefälle. Dargestellt ist die Situation bei einer endothermen Transportreaktion.

Industriell wird die Methode des chemischen Transports zur Reinigung von Metallen verwendet (MOND-Verfahren [117], Verfahren nach *Van Arkel* und *De Boer* [116]). Ein alltägliches Beispiel zur Anwendung des chemischen Gasphasentransportes findet sich bei den Halogenlampen, in welchen Spuren von Iod und Sauerstoff mit Wolfram die Bildung von $\text{WO}_2\text{I}_{2,g}$ bewirken. Dieses zersetzt sich exotherm wieder am Glühdraht zu Wolfram, Iod und Sauerstoff. Auf diese Weise wird der Draht regeneriert [117].

Für Übergangsmetallphosphate hat sich der chemische Gasphasentransport als geeignete Methode zur Kristallzucht erwiesen [113, 118, 49]. Schwierig gestaltet sich jedoch der Transport von Vanadium(IV)-phosphaten. Ein Problem bereitet dabei die Reaktion gasförmiger Vanadiumhalogenide und Oxidhalogenide mit dem SiO_2 aus der Ampullenwand unter Bildung des Silicophosphats $(\text{VO})\text{Si}(\text{PO}_4)_2$ [49]. Spezielle Versuche zur Kristallzucht von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit I_2 , NH_4Br , CBr_4 , TeCl_4 als Transportmittel bei mittleren Temperaturen von 873-1073 K [119] waren erfolglos. Die Zucht mm-großer Kristalle gelang schließlich aus der Schmelze, jedoch vermutlich unter Beteiligung der Gasphase [119] bei Temperaturen um 1223 K.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden orientierende Versuche zum chemischen Transport polynärer Vanadium(IV)-phosphate durchgeführt. Diese lieferten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Auch konnten durch Reaktionen der eingesetzten Substanzen mit der Kieselglaswand die angestrebten stöchiometrischen Verhältnisse zwischen den Edukten nicht eingehalten werden. Deshalb erfolgten weitergehende Experimente zur Kristallzucht durch isothermes Tempern knapp unterhalb des Schmelzpunktes der darzustellenden Verbindung (siehe Abschnitt 2.2.2).

2.3 Die „Tiegeltechnik“

Die Kristallzüchtung vieler Verbindungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit in einem kleinen Korundtiegel (Innendurchmesser: 12,5 mm, Tiefe: 14 mm, Wandstärke: 1 mm), in welchen die Edukte, oft ohne vorheriges Vermischen bzw. Verreiben eingebracht und unter Verschluss mit einem perforierten Deckel aus Goldfolie in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen wurden (Abbildung 2-3). Meist wurde als Mineralisator eine kleine Menge (ca. 20 mg) Platin(II)-chlorid in die Ampulle eingebracht. Um eine Verunreinigung des Produktes mit dem entstehenden Platin zu verhindern, wurde PtCl_2 außerhalb des Korundtiegels in die Ampulle gegeben.

Bei ersten, orientierenden Experimenten stellte sich heraus, dass die Temperung knapp unterhalb des Schmelzpunkts der zu synthetisierenden Verbindungen zu einer guten Kristallisation im Tiegel führte. Was unter anderem auch auf die geringe Diffusionsstrecke gasförmiger Spezies im kleinen Tiegel zurückzuführen ist („Kurzwegtransport“).

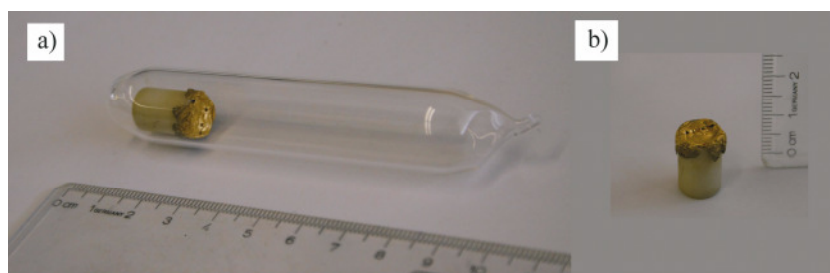


Abbildung 2-3 Tiegeltechnik. a) Fertige Ampulle mit Korundinnentiegel. b) Tiegel mit Golddeckel.

Die fertigen Ampullen wurden für mehrere Tage bei hohen Temperaturen (873 K bis 1273 K) waagrecht in einen isothermen Rohrofen gelegt. Nach Ende des Temperns wurde die Ampulle aus dem heißen Ofen genommen und in fließendem Wasser abgeschreckt. Um die Kondensation gasförmiger Spezies in räumlicher Trennung von den Edukten zu erhalten, wurde erst an einem Ende der Ampulle abgekühlt. Die so auf Raumtemperatur gebrachte Ampulle wurde schließlich mittels einer Diamanttrennscheibe angeritzt und aufgebrochen. Die sich im Inneren des Korundtiegels gebildeten Kristalle wurden vorsichtig unter dem Mikroskop mit Hilfe einer Präpariernadel entnommen. Bei Kristallen, die groß genug waren ($> 0,2$ mm), wurde eine schonende Säuberung der Oberfläche von

Staubablagerungen und Satelliten-Kriställchen dadurch erreicht, dass die Kristalle vorsichtig zwischen zwei Styroporkügelchen (Durchmesser ca. 3 mm) gerieben wurden.

Da sich bei den Kristallisationsexperimenten im Innentiegel oft größere Aggregate verwachsener Kristalle bildeten, wurden mechanische Trennungsversuche durchgeführt. Dabei erwies es sich als günstig, die Aggregate (Durchmesser ca. 2 bis 3 mm) durch Schütteln in einem kleinen Präparateglässchen mit ca. 1 ml Aceton oder Wasser aufzubrechen. Auch das Auflösen kleinerer Partikel und Kristallite mit Wasser, verdünnter Fluorwasserstoffsäure (5%) oder verd. Salzsäure (2%) erwies sich als sinnvolle Methode zur Reinigung und Isolierung besser ausgebildeter Kristalle, welche in Aggregaten verwachsen waren.

Die benutzten Korundtiegel wurden, wie die als Deckel verwendete Goldfolie, zur Reinigung zunächst in verdünnter, technischer Salzsäure und anschließend mit entmineralisiertem Wasser mehrere Stunden lang ausgekocht, anschließend 12 Stunden im Trockenschrank bei 373 K gelagert und letztlich bis zur nächsten Verwendung, unter Normalbedingungen aufbewahrt. In einigen Fällen bewirkte der Zusatz von Aluminiumphosphat zu den Ausgangssubstanzen ein besseres Wachstum der Kristalle. So bildeten sich einige gut ausgeprägte Kristalle von $V_4O_3(PO_4)_3$ und $CuV_2O_2(PO_4)_2$ auf einem Pulverbett aus $AlPO_4$. Der Zusatz von $AlPO_4$ wurde jedoch nicht weiter systematisch untersucht.

2.4 Verwendete Ausgangssubstanzen

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurden kommerziell erhältliche Chemikalien (Tabelle 2-1) wie auch selbst hergestellte Verbindungen als Edukte verwendet. Die eigene Herstellung erfolgte zum einen, da bestimmte Verbindungen käuflich nicht zu erwerben waren. Zum anderen ließ sich damit die gewünschte Reinheit der Produkte sicherstellen.

Tabelle 2-1 Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen.

Substanz	Lieferfirma	Reinheit
Argon	Praxair	99,996 % (n(H ₂ O) ≤ 5ppm, n(N ₂) ≤ 20 ppm, n(O ₂) ≤ 5 ppm)
Aceton	Merck	99 %
Fe ₂ O ₃	Riedel-de Haën	97 %
V ₂ O ₅	Merck	99 %
<i>n</i> -Butanol	Kraemer und Martin GmbH	technisch.
Ethanol	Kraemer und Martin GmbH	vergällt mit Petrolether
Oxalsäure Dihydrat	Merck, Darmstadt	99,50 %
Iod	Acros	z. A.
Orthophosphorsäure	Merck	85-88 %, reinst
Quarzglas	Heraeus	-
TiO ₂	Riedel-de Haën	technisch
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	z. A.
Wasserstoff 3.0	Air Products, Hattingen	99,9 %
CoO	Merck	reinst
NiO	Merck	reinst
Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	Riedel-de Haën	99 %
Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	Merck	-
Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Merck	-
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Merck	z. A.
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Riedel-de Haën	z. A.
NH ₄ H ₂ PO ₄	Merck, Darmstadt	z. A.
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Riedel-de Haën	z. A.
Kupfer, Pulver	Ferak	reinst
Vanadium	Alfa, Johnson Matthey Comp.	99,5 %

2.4.1 Darstellung verschiedener Metalloxide

Vanadium(III)-oxid. V_2O_5 wurde gemäß Gleichung 2-2 mit Wasserstoff reduziert [120]. Dazu wurden 5 g Vanadium(V)-oxid (Tabelle 2-1) in einem Platinschiffchen für ca. 12 h im Wasserstoffstrom bei 873 K getempert. Als Reaktionsprodukt wurde ein mikrokristallines, blauschwarzes Pulver erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 9-12) zeigt, dass es sich um V_2O_3 handelt. Vanadium(III)-oxid lässt sich mit Hilfe des chemischen Gasphasentransports reinigen und kristallisieren [121].



Vanadium(IV)-oxid. Die Darstellung von VO_2 erfolgte über die Komproportionierung von Vanadium(V)-oxid und Vanadium(III)-oxid (siehe Gleichung 2-3).



Hierfür wurden 1 mmol Vanadium(V)-oxid und 1 mmol Vanadium(III)-oxid zusammen mit 80 mg Iod in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und bei 1073 K für 4 Tage erhitzt. Nach Ausweis der Guinieraufnahme (Anhang: Abbildung 9-11) wurde reines VO_2 erhalten.

Kupfer(II)-oxid. Zur Darstellung von CuO [122] wurden einige Gramm Kupferpulver in einen Porzellantiegel gegeben und zunächst bei 773 K vorgeglüht.



Dabei wurde in Intervallen von ca. 20 min der Tiegel aus dem Ofen genommen und das aggregierte Pulver neu verrieben. Nach 2 Stunden wurde dann die Temperatur auf 1023 K erhöht und das Pulver über Nacht geglüht. Man erhielt schwarzes, feinkörniges CuO (Beugungsdiagramm in Abbildung 9-13).

2.4.2 Darstellung von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat erfolgte in großer Menge (insgesamt ca. 1 kg), da sich hieraus weitere Ausgangssubstanzen herstellen ließen (Abbildung 2-4). Verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sind beschrieben. *Leonowicz* [123] reduziert V_2O_5 in einer Lösung aus Salzsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure (Methode A).

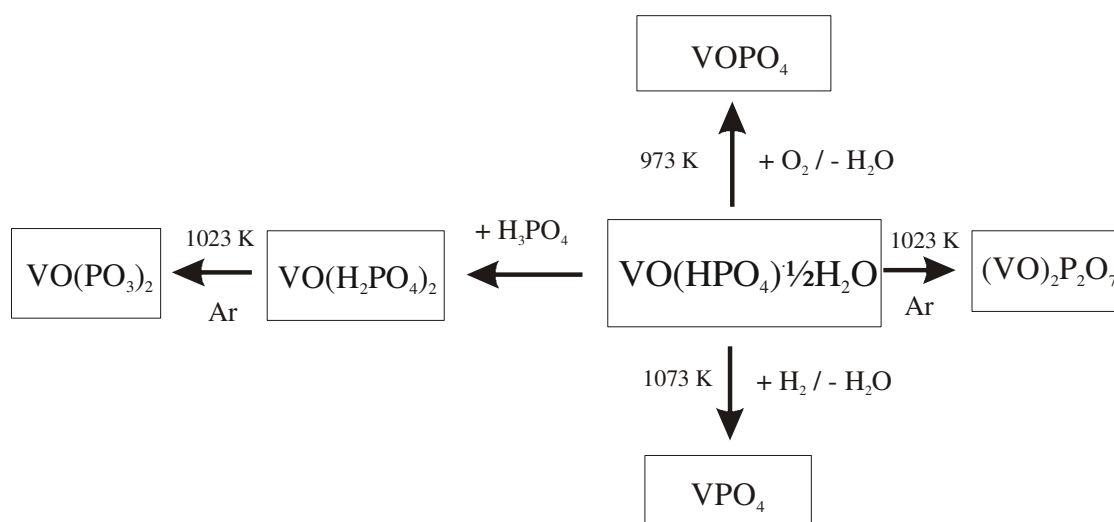


Abbildung 2-4 Synthesewege ausgehend von Vanadyl-hydrogenphosphat-hemi-hydrat.

Ein Teil des Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrates wurde in dieser Arbeit entsprechend synthetisiert. Dabei entstand ein gut kristallisiertes Produkt, welches sich durch scharfe Reflexe hoher Intensität im Röntgenbeugungsdiagramm, wie auch durch hohe Farbstärke des türkisfarbenen Pulvers auszeichnete. Problematisch bei dieser Synthesevorschrift waren jedoch die geringe Ausbeute und das zur Reinigung des Produktes notwendige mehrfache Auswaschen mit Wasser.

Eine weitere Methode zur Darstellung von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist die Reduktion von V_2O_5 mit siedenden Alkoholen [12] (Methode B). Man verwendet hier üblicherweise Ethanol oder Butanol. Die Reduktion mit letzterem ermöglicht viel kürzere Reaktionszeiten, da höhere Temperaturen beim Erhitzen unter Rückfluss erreicht werden.

2.4.2.1 Reduktion von V_2O_5 mit Oxalsäure (Methode A)

In einem Rundkolben wurden 10 g V_2O_5 in 25 ml konz. Salzsäure unter Rückfluss erhitzt. Hierbei fand bereits teilweise Reduktion von Vanadium(V) statt, worauf eine Farbänderung des Reaktionsgemisches schließen lässt. Nach vier Stunden wurden Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, 1,0 g gelöst in 7 ml H_2O) und anschließend Phosphorsäure (H_3PO_4 , 85%, 8,2 ml) zugegeben. Die Mischung wurde dann weitere acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eine vollständige Reduktion von Vanadium(V) zu Vanadium(IV) scheint sich erkennen zu lassen. Die anfänglich tiefblaue Lösung änderte nach längerem Sieden, ihre Farbe nach hellblau. Anschließend destilliert man ca. 30 ml von der Reaktionslösung (Salzsäure) ab und gab zu der heißen, tiefblauen, viskosen Lösung 25 ml kaltes Wasser. Die so erhaltene Lösung wurde anschließend bei ca. 90°C im offenen Becherglas soweit wie möglich, jedoch nicht ganz bis zur Trockene, eingengt. Eindampfen bis zur Trockene führte zur Bildung von blau-grünen, röntgenamorphen Verunreinigungen. Zu der viskosen Masse wurden ca. 30 ml Wasser gegeben. Schließlich ließ man bei 90°C mehrere Tage rühren, bis sich ein hellblauer Kristallbrei abschied. Dieser wurde mittels Glasfritte abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Anschließend trocknete man über Nacht bei 55°C. Das Filtrat wurde erneut eingengt. Auf diese Weise erhält man hellblaues $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$ mit einer Ausbeute von ca. 25 at% (bezogen auf die eingesetzte Menge an V_2O_5 , Mittelwert aus mehreren Experimenten).

Erfolgte das anfängliche Erhitzen von V_2O_5 in Salzsäure unter Rückfluss, vor der Zugabe von Oxalsäure nur etwa eine Stunde lang, so bildete sich nach Zugabe der Oxalsäure und Phosphorsäure ein Niederschlag kleiner, dunkelgrüner, quadratischer Kristallplättchen, bei welchen es sich um ein Hydrat von $VOPO_4$ zu handeln schien. Vergleicht man das Guinierdiagramm der Verbindung mit der Simulation von $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$, (Anhang: Abbildung 9-2) so findet man die beiden Hauptreflexe beider Verbindungen bei fast gleichen Beugungswinkeln, der relative Abstand zwischen beiden Reflexen der jeweiligen Verbindung ist gleich. Die Intensitätsverhältnisse beider Reflexe der jeweiligen Verbindung sind jedoch verschieden und die Reflexe der unbekanntenen Verbindung sind verbreitert. (Abbildung 9-1). Temperung der dunkelgrünen Kristallplättchen bei 873 K für einen Tag an Luft führte zu einer gelben Substanz, unter Erhaltung der Kristallmorphologie. Das Beugungsbild (Abbildung 9-2) entspricht aber nicht jenem, welches für $VOPO_4$ von *Ladwig* [124] angegeben wurde. Er erhielt die entsprechende, bis 873 K stabile Modifikation durch reversible Entwässerung bei 423 K aus $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$.

Die Temperung an Luft bei 973 K für drei Tage führte schließlich zur Bildung von gelbem β -VOPO₄.

2.4.2.2 Reduktion von V₂O₅ mit Butanol (Methode B)

Es wurden 18,2 g V₂O₅ mit 500 ml *n*-Butanol (techn.) und 30 ml H₃PO₄ drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reduktion des V₂O₅ verläuft wahrscheinlich über das Vanadyl-orthophosphat-hydrat (welches unter Methode A beobachtet wurde), dessen charakteristisch grüne Kristallschuppen zwischenzeitlich in der Reaktionsmischung suspendiert sind. Anschließend wurde ein Teil des Butanols (Sdp.: 117°C) und des Aldehyds (Sdp.: 77°C) abdestilliert. Das hellblaue Produkt wurde mit Ethanol gewaschen und zunächst bei Raumtemperatur 24 Stunden, danach bei 90°C im Trockenschrank gelagert. Unmittelbar an das Auswaschen anschließendes Trocknen von entsprechend dargestelltem VO(HPO₄) · ½ H₂O bei 90°C im Trockenschrank führte zu einer sichtbaren Verfärbung des Produktes an dessen Oberfläche nach grün. Die Ausbeute betrug, im Mittel mehrerer Ansätze $m(\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}) = 31,9 \text{ g}$ (93 %). Die Röntgenpulverbeugungsaufnahme zeigt Abbildung 9-3.

2.4.3 Darstellung von (VO)₂P₂O₇

Zur Darstellung von (VO)₂P₂O₇ wurden einige Gramm VO(HPO₄) · ½ H₂O in ein Kieselglasschiffchen gegeben und im Argonstrom langsam auf 1023 K erhitzt. Ab 473 K bemerkt man das Auftreten von Kondenswasser am Ende des Reaktionsrohres. Der Ofen wurde 12 h auf 1023 K gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach insgesamt 24 h entnimmt man das hellblaue Pulver, bei welchem es sich nach Guinieraufnahmen um (VO)₂P₂O₇ handelt (Abbildung 9-4). Es kam zuweilen vor, dass neben dem blauen auch braunes Pulver erhalten wurde. Die Farbe lässt auf Vanadium(III)-phosphate, wahrscheinlich VPO₄ oder V₄(P₂O₇)₃ schließen welche durch zu starke Reduktion, möglicherweise mit organischen Substanzen aus der Synthese von VO(HPO₄) · ½ H₂O gebildet wurde. Ein Beugungsdiagramm des braunen Produkts zeigte keine Reflexe, was für die Entstehung eines amorphen Zwischenproduktes spricht.

2.4.4 Darstellung von $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$

Vanadyl-bis(dihydrogenphosphat). [125] Zur Darstellung von $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wurden 2 g $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in ca. 40 ml Phosphorsäure (85 %) unter Erwärmen auf dem Heizrührer aufgelöst. Zu der klaren, blauen, viskosen Lösung wurden dann ca. 20 ml kaltes Wasser hinzugefügt und unter Rühren erkalten lassen. Nach einer Weile fiel ein hellblauer Kristallbrei aus, welcher durch eine Glasfilterfritte (G4) über der Wasserstrahlutsche von der viskosen, phosphorsauren Lösung abgetrennt wurde. Anschließend wurde der hellblaue Filterrückstand noch mit kaltem Ethanol mehrfach gewaschen und danach an der Luft getrocknet. Das Beugungsbild des hellblauen, kristallinen $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ findet sich im Anhang in Abbildung 9-5.

Vanadyl-di(metaphosphat). Zur Darstellung von $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ wurde Vanadyl-bis(dihydrogenphosphat) unter Argon ($p(\text{O}_2)=5 \cdot 10^{-6}$ atm) thermisch abgebaut (Gleichung 2-5) [126].



Es wurde ca. 1 g $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ in ein Kieselglasschiffchen gegeben und im Argonstrom langsam erhitzt. Der Ofen wurde 12 h bei 1023 K belassen und dessen Temperatur anschließend langsam bis auf Raumtemperatur heruntergeregelt. Nach ungefähr 24 h erhielt man das hellblaue Pulver, bei welchem es sich um kristallines β - $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ handelte (Abbildung 9-6).

2.4.5 Darstellung von VOPO_4

Die Darstellung von VOPO_4 kann über die Oxidation von Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat im Sauerstoffstrom oder durch Entwässern von $\text{VOPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ erfolgen. Zur Darstellung von VOPO_4 wurden ca. 20 g Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat in ein Kieselglasschiffchen gegeben und im Sauerstoffstrom zwei Tage bei 973 K getempert. Man erhielt mikrokristallines, bei Raumtemperatur hellgelbes γ - VOPO_4 (Abbildung 9-7) [56]. Bei 973 K war das hier dargestellte VOPO_4 orange-rot. Entwässert man $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter vergleichbaren Bedingungen, so erhält man β - VOPO_4 (Röntgenpulveraufnahme in Abbildung 9-8). Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Experimente zur Oxidation des Hemihydrats wurden auch bei 673 K und 773 K

durchgeführt. In diesen Fällen wurden allerdings olivgrüne, sehr schlecht kristallisierte Produkte erhalten.

2.4.6 Darstellung von VPO₄

Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat wurde mit Wasserstoff zu VPO₄ reduziert (Gleichung 2-6). Dazu wurden ca. 2 g VOHPO₄ · ½ H₂O in ein Kieselglasschiffchen gegeben, dieses dann im Wasserstoffstrom auf 1073 K erhitzt, und für 12 Stunden so belassen. Anschließend wurde der Ofen über mehrere Stunden auf Raumtemperatur heruntergeregelt. Man erhielt hellbraunes, pulverförmiges VPO₄.



Zur Darstellung [127] von gut kristallinem VPO₄ eignet sich der chemische Transport. Hierfür wird entweder VPO₄ als Ausgangssubstanz oder aber ein stöchiometrisches Gemenge aus VP und VOPO₄ mit Iod in eine Ampulle eingeschmolzen und im Temperaturgradienten (1273 → 1173 K) getempert. Auf der Senkenseite lassen sich so Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu mehreren Millimetern abscheiden.

2.4.7 Darstellung von FePO₄ und β-CrPO₄

Eisen(III)-orthophosphat. FePO₄ wurde durch Einengen einer wässrigen Lösung aus 3,0 g Eisen(III)-nitrat-nonahydrat und 1,01 g Diammonium-hydrogenphosphat und anschließendes Glühen des Trockenrückstands bei 1073 K für 6 Stunden erhalten. Bei dem Produkt handelt es sich um ein sandfarbenes, mikrokristallines Pulver, dessen Reinheit anhand einer Röntgenpulverbeugungsaufnahme bestätigt wurde (Abbildung 9-9).

Chrom(III)-orthophosphat. β-CrPO₄ wurde durch Eindampfen einer wässrigen Lösung stöchiometrischer Mengen an Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O und NH₄H₂PO₄ und nachfolgendem Erhitzen des Trockenrückstandes bei 1273 K an Luft gemäß den Angaben bei [128] dargestellt.

2.5 Dreistoffsysteme

Die Graphische Darstellung von Dreistoffsystemen lässt sich anhand eines Dreieckdiagramms veranschaulichen. Dabei gilt, dass die Summe aller Molenbrüche der Komponenten a, b und c eins ergibt (Gl. 3-13).

$$x_a + x_b + x_c = 1 \quad (2-7)$$

Der Molenbruch (x) einer Substanz errechnet sich aus dem Verhältnis des spezifischen Stoffes zur Gesamtstoffmenge (Gl. 3-14; Beispiel für den Molenbruch der Komponente a).

$$x_a = \frac{x_a}{x_a + x_b + x_c} \quad (2-8)$$

Als Konvention zur Bezeichnung von Phasendreiecken gilt, dass sich die Komponente a mit der kleinsten Elektronegativität (EN) im Dreieck unten links befindet. Entgegen des Uhrzeigersinns werden nach aufsteigender EN die weiteren Komponenten aufgeführt ($EN(a) < EN(b) < EN(c)$). Die Gibbs'sche Phasenregel (Gl. 3-15) liefert die thermodynamische Grundlage von Phasensystemen.

$$P = K + 2 - F \quad (2-9)$$

Hiernach stehen die Anzahl der Phasen (P) und Komponenten (K) mit den möglichen Freiheitsgraden (F) wie Druck, Temperatur und Molenbruch in einfacher Beziehung. Die Anwendung der Phasenregel auf ein ternäres Stoffsystem M/P/O zeigt, dass unter den Bedingungen des chemischen Gleichgewichts maximal drei verschiedene Phasen nebeneinander existieren können. Dabei werden einzelne Phasen (chemische Verbindungen) als Punkte und die Koexistenz zweier Phasen miteinander durch eine Linie zwischen zwei Punkten dargestellt. Drei im chem. Gleichgewicht koexistierende Phasen begrenzen im Diagramm eine Dreiecksfläche. Mit der Anzahl der Komponenten steigt auch die Zahl der Verbindungen, welche unter Gleichgewichtsbedingungen koexistieren können.

Ein Phasendreieck gilt für eine bestimmte Temperatur und einen entsprechenden Druck. Dabei muss man beachten, dass die Phasenbeziehungen nur dann exakt gelten, wenn alle beteiligten Stoffe in fester Form vorliegen. Unter experimentellen Bedingungen (in

zugeschmolzenen Ampullen) stellt sich immer ein bestimmter Druck durch entstehende gasphasige Komponenten ein. Diese Tatsache führt unter Umständen zu Abweichungen von Phasenverhältnissen, wie sie für reine Feststoffgleichgewichte erwartet werden (vgl. Abschnitt 4.1). Daher sollte der Anteil der Einwaage, welcher in der Gasphase enthalten ist, nicht unterhalb der Erfassungsgrenze für Feststoffe im Guinierdiagramm liegen (min. 3%).

3 Probencharakterisierung

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Substanzen handelt es sich nahezu ausschließlich um kristalline Verbindungen. Das „Mittel der Wahl“ zur Charakterisierung ist damit die Röntgenbeugung. Sie gestattet, kristalline, pulverförmige Proben wie auch Einkristalle zu charakterisieren. Des Weiteren wurde zur Ermittlung der chemischen oder Elementzusammensetzung die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX) angewandt. Zur Bestimmung von Schmelzpunkten und Phasenumwandlungen wurde die Differenzialthermoanalyse (DTA) herangezogen.

3.1 Röntgenbeugung

Die Bragg'sche Gleichung (Gl. 3-1) beschreibt die Beugung von Röntgenstrahlen an einem (atomaren) Gitter. Die Gleichung zeigt die Bedingung für die konstruktive Interferenz von Strahlen der Wellenlänge λ die im Winkel θ zu den Gitternetzebenen, welche untereinander parallel mit dem Abstand d voneinander liegen, eintreffen und an diesen reflektiert werden.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3-1)$$

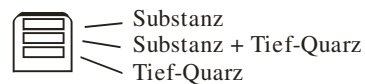
λ	=	Wellenlänge
n	=	Beugungsordnung
d	=	Gitternetzebenenabstand
θ	=	Beugungswinkel

Für die technische Realisierung stehen eine Reihe von Geräten zur Verfügung [129]. Im Rahmen dieser Arbeit kann zur routinemäßigen Identifizierung pulverförmiger Proben eine Guinier-Kamera (Abschnitt 3.1.1) und für die Untersuchung von Einkristallen das Kappa-CCD Diffraktometer (Fa. NONIUS) zum Einsatz.

3.1.1 Guiniertechnik

Die Untersuchung der kristallinen Proben erfolgte nach der Röntgenpulvermethode mit einer Guinier-Kamera [130] (Typ: FR552, Fa. ENRAF NONIUS - DELFT). Hierzu wurde die im Achatmörser fein zerriebene Probe (wenige mg) auf einen Probenträger aufgebracht. Bei diesem (Abbildung 3-1 a und b) handelt es sich um eine dünne Messingplatte mit drei separaten länglichen Schlitzten, welche einseitig mit röntgenamorphem Klebeband (Fa. SCOTCH) verdeckt sind. Das Pulver wird auf den Klebeflächen fixiert. Der Probenträger wird in der Kamera während der Messung automatisch bewegt um Kristallite (mit unterschiedlicher Orientierung) zur Reflexion zu bringen.

a)



b)

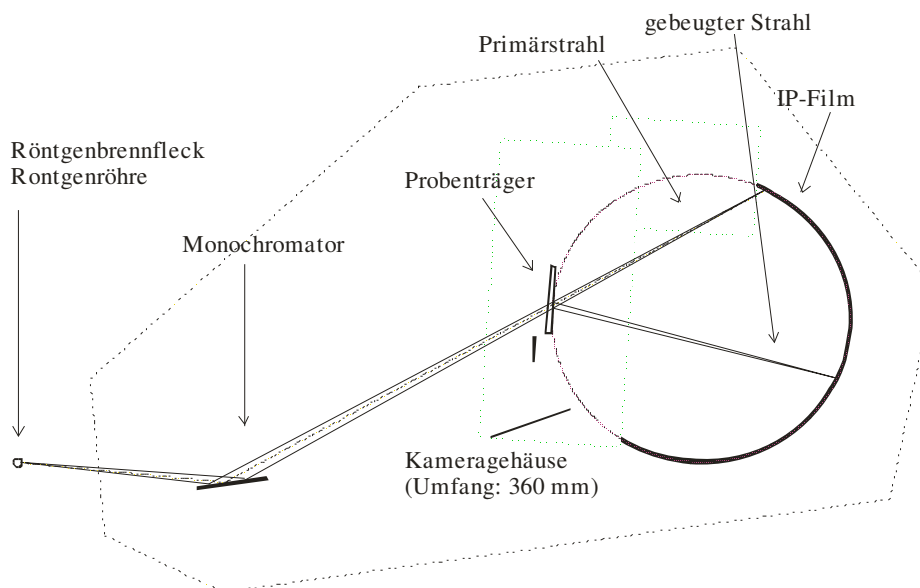


Abbildung 3-1 Guiniertechnik. a) und b) Beladung des Probenträgers. c) Schematischer Aufbau der Guinierkamera (Maßstab 1:2,4).

In der Guinierkamera (Abbildung 3-1) ist ein schmaler Film (178 x 35 mm) im Halbkreis angeordnet. Der Radius des Halbkreises ist so gewählt, dass 1 mm des Filmstreifens genau einem Beugungswinkel von 4θ entspricht. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen erfolgt

durch eine Röntgenröhre (Fa. PHILIPS) in welcher Elektronen bei einer Spannung von 40 kV mit einem Strom von 25 mA auf eine Kupferanode treffen. Hierbei entsteht zunächst polychromatische Röntgenstrahlung.

Da zur Erfüllung der Reflexionsbedingung (Gl. 3-1) eine genau definierte Wellenlänge erforderlich ist, wird die von der Röntgenröhre gelieferte Strahlung vor deren Wechselwirkung mit der Probe noch an einem konkaven Quarzeinkristall als Monochromator („Johansson Cu-K α_1 “) gebeugt, so dass für die Messung reine Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) zur Verfügung steht.

3.1.2 IP-Technik

Früher erfolgte die Abbildung der Röntgenbeugungsreflexe auf konventionellem, röntgenempfindlichem Negativfilm. Die heute übliche Verwendung der so genannten „image plate“ (IP)-Technik [131] bietet eine Reihe von Vorteilen. Die IP-Folien besitzen eine höhere Empfindlichkeit als die konventionellen Filme wodurch sich die Belichtungszeiten verkürzen (ca. 15 Minuten, statt mehreren Stunden). Sie lassen sich nach gebrauch löschen und wiederverwenden. Ihre hohe Auflösung bevorteilt sie sogar gegenüber herkömmlichen elektronischen Detektoren. Schließlich gestattet der Einsatz von IP-Folien die Verwendung der gleichen Kamera wie für den konventionellen Film. Bei der IP-Technik wird als Film eine, mit dem Speicherleuchtstoff BaFBr:Eu²⁺, fixiert beschichtete Kunststoffolie, verwendet. Durch auftreffende Röntgenstrahlung wird im BaFBr:Eu²⁺ (Matlockitstruktur) ein Farbzentrum gebildet, wodurch ein latentes Bild entsteht. Der Speichermechanismus ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. So ist noch offen, ob es hierbei zur Oxidation von Eu²⁺ zu Eu³⁺ kommt [132]. Das Auslesen der IP-Folie erfolgt durch Einstrahlen von Laserlicht der Wellenlänge 632,8 nm auf den Film, wobei an den Speicherstellen Licht mit einer Wellenlänge von ca. 390 nm emittiert und durch einen Scanner (Bio-Imaging-Analyser IPR 1800, Fuji Photo Film Co., Ltd) registriert wird. Der Scanner ermöglicht eine maximale Auflösung von 50 μm und 16 bit Graustufen. Ein aus dem IP-Film erstelltes Guniardiagramm hat eine Auflösung von 0,025°/Messpunkt. Schließlich kann das latente Bild auf der IP-Folie durch 10-minütiges Belichten mit einer UV-Lampe gelöscht werden. Die Folie ist danach zur Wiederverwendung bereit. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Programme

BASREADER 2.26 (Digitalisierung des Filmes) und AIDA 2.2 [133] (Integration und Umwandlung von Bildreflexen in Intensitäts-Winkel-Daten).

Der Verwender wählt den Bereich des digitalisierten Filmbildes, in welchem die abgebildeten Reflexe in numerische Werte (ASCII-Format) umgewandelt werden sollen. Die relativen Winkelwerte ergeben sich durch die speziellen geometrischen Abmessungen der Guinierkamera (vgl. Abschnitt 3.1.1). Da die Positionierung des Integrationsfensters, nach subjektivem Ermessen z.B. nach der Filmabnutzung erfolgt und von Film zu Film verschieden ist, muss die Differenz zwischen Primärstrahl und Anfang des Integrationsfensters bei jeder Aufnahme ausgemessen werden. Die erhaltenen (Intensität, Winkel)-Wertepaare (ca. 2500 Stück) werden in das Programm ORIGIN 6.1 [134] importiert und graphisch ausgewertet.

3.1.3 Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen

Das Pulverbeugungsdiagramm einer Verbindung mit Information zu den Reflexpositionen, sowie deren Intensitäten kann bei Kenntnis der Atomlagen, Raumgruppe und deren Gitterparameter nach Gleichung 3-1 mit dem Programm LAZY PULVERIX [135] berechnet werden.

$$I_c = |F_c|^2 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot H \cdot T \cdot A \quad (3-1)$$

I_c	=	relative Intensitäten, berechnet
F_c	=	Strukturamplitude, berechnet
P, L, G	=	Polarisations-, Lorenz- und Geometriefaktor
H	=	Flächenhäufigkeitsfaktor
T	=	Temperaturfaktor
A	=	Absorptionsfaktor

Die Daten der Kristallstrukturen für die in der Literatur verzeichneten Verbindungen finden sich in der elektronischen „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) [102]. Die für eine Verbindung aus der Guinieraufnahme erhaltenen Reflexpositionen müssen korrigiert werden, bevor sie zur Bestimmung von Gitterkonstanten oder für eine Indizierungsrechnung herangezogen werden können. Man verwendet als Referenzsubstanz α -Quarz. Die ausgemessenen Reflexpositionen der Referenzsubstanz werden mit Hilfe des Computerprogramms SOS1 [141] durch Regressionsrechnung mit einem Polynom vierter

Ordnung angepasst. Die Berechnung der Gitterkonstanten nach den quadratischen Bragg'schen Gleichungen erfolgt mit SOS2 [141] mit den vorher korrigierten Reflexpositionen. Es ist dabei die Kenntnis des Kristallsystems, sowie des Bravais-Typs erforderlich.

Für die Indizierung einer noch unbekanntem, pulverförmigen Substanz nach den quadratischen Bragg'schen Gleichungen kann auf eine Reihe von Algorithmen zurückgegriffen werden, u. a. TREOR90 [136], MCMAILLE [137], DICVOL91 [138]).

3.1.4 Beugung am Einkristall

Die Röntgenbeugung an Einkristallen gestattet die Strukturaufklärung einer unbekanntem Substanz, indem Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls im dreidimensionalen Raum registriert werden. Zur Messung der Reflexintensitäten werden Szintillationszähler, Proportionalzähler, sowie Flächendetektoren (CCD, imaging plate, Vieldraht- Proportionalzähler) verwendet. Die bestimmte Orientierung des Kristalls gegenüber dem Detektor erfolgt im so genannten *Vierkreisdiffraktometer*.

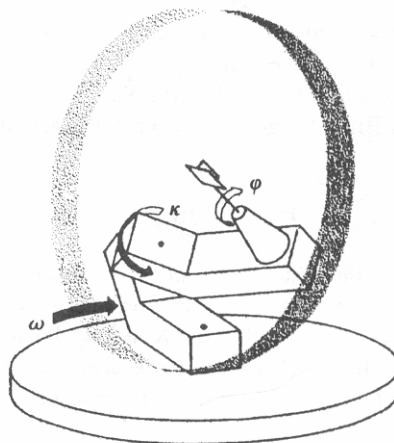


Abbildung 3-2 Achsenprinzip der κ -Geometrie [129].

In diesen Geräten ist die verbreitetste Einrichtung zur Orientierung des Kristalls die κ -Geometrie. Das Achsensystem (Abbildung 3-2) besteht aus dem ω -Kreis, welcher die horizontale Drehachse darstellt. Der κ -Kreis ist eine im Winkel von 50° zur Horizontalen abgeneigte Drehachse, welche den Kristall azimutal drehen kann. Der ϕ -Kreis ermöglicht

schließlich die Rotation des Kristalls entlang der Goniometerkopfachse. Der Detektor ist durch die θ -Achse drehbar, welche konzentrisch zum ω -Kreis angeordnet ist. Auch mit Hilfe der κ -Geometrie ist die (Ewald-) Kugeloberfläche für den Detektor nicht vollständig zugänglich, da χ -Winkel (Kreisbogen orthogonal zum ω -Kreis) größer als 100° nicht eingestellt werden können.

Zur Aufbereitung der gemessenen Intensitäten muss berücksichtigt werden, dass die Messung des Untergrundbereiches mit geringerer Dauer erfolgt als die der Reflexe. Die Nettointensität I_N ergibt sich aus Gleichung 3-2.

$$I_N = [I_{\text{Brutto}} - 2(U_L + U_R)] / t \quad (3-2)$$

t = Messzeit

U_L, U_R = Untergrund links und rechts

I_{Brutto} = Bruttointensität

Der Polarisationsfaktor P berücksichtigt die vom Einfallswinkel abhängige Reflektion des senkrecht zur Reflektionsebene polarisierten Anteils elektromagnetischer Strahlung, sowie den winkelunabhängigen Anteil. Zusammen mit dem Lorenzfaktor L (berücksichtigt unterschiedlich effektive Detektionszeit von Reflexen beim ω -Scan) ergibt sich die so genannte „LP-Korrektur“ (Gleichungen 3-3 bis 3-5).

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (3-3)$$

$$L = 1 / \sin 2\theta \quad (3-4)$$

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \sin 2\theta \quad (3-5)$$

Die korrigierten, beobachteten Strukturfaktoren F_o ergeben sich damit zu Gleichung 3-6.

$$F_o = \sqrt{I_N / LP} \quad (3-6)$$

Beim Durchgang der Röntgenstrahlung durch den Kristall tritt Absorption durch elastische und inelastische Streuung, sowie Ionisation auf. Diese setzt die Intensität der Strahlung herab. Hierbei nehmen die Absorptionseffekte mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und mit der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung zu. Der lineare Absorptionskoeffizient wird nach Gleichung (3-7) berechnet.

$$I = I_o e^{-\mu \cdot x} \quad (3-7)$$

μ = linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] oder [mm^{-1}]

x = Absorptionsbereich bzw. Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall
 I = absorptionskorrigierte Intensität
 I₀ = beobachtete Intensität

Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten erfolgt aus den tabellierten, atomaren Inkrementen, dem Masseschwächungskoeffizienten, sowie der Dichte eines Kristalls. Eine Absorptionskorrektur ist besonders sinnvoll bei großen Kristallen und stark anisotroper Kristallform. Auch Kristallkleber und Glasabschirmung kann berücksichtigt werden (s.u.). Für die Berechnung werden im Wesentlichen zwei Verfahren angewandt. Die numerische Absorptionskorrektur berechnet für jeden Reflex die Weglänge des ein- und ausfallenden Strahls bei Kenntnis der Orientierung und Form des Kristalls.

Für irregulär geformte Kristalle, deren Habitus nur schwer bestimmt werden kann wird die empirische Absorptionskorrektur mit Ψ-Scans angewandt. Zusätzliche Absorptionseffekte durch Absorption durch die Glaskapillare und Kleber können so ebenfalls berücksichtigt werden. Hierfür wird der Kristall für einen bestimmten Reflex um die Netzebenennormale rotiert, wobei die Änderung der Reflexintensität nur durch Absorptionseffekte zustande kommen kann. Für 6 bis 10 Reflexe im Raum wird ein drehwinkelabhängiges Profil erstellt, welche eine Vorstellung von der räumlichen „Absorptionssphäre“ des Kristalls liefert.

Die Elektronendichte im Kristall lässt sich als Fourier-Summation ausdrücken (Gleichung 3-8). Experimentell lässt sich die Intensität eines Reflexes bestimmen, nicht jedoch die Phasenverschiebung welche zu dieser Intensität führte. Die Unkenntnis über die Phasenverschiebung und somit die direkte Unlösbarkeit der Gleichung 3-8 stellt das so genannte Phasenproblem in der Kristallographie dar [129].

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \quad (3-8)$$

ρ = Elektronendichte am Punkt mit den Koordinaten X,Y und Z
 V = Volumen der Elementarzelle
 F_{hkl} = Strukturfaktor

Zur Lösung dieses Problems gibt es zwei verschiedene Ansätze. Nach der Methode von Patterson (aus dem Jahr 1934) werden anstatt der Fourierkoeffizienten für Gleichung (3-8) die gemessenen F₀²-Werte verwendet. Die dadurch erhaltene Patterson-Funktion liefert alle interatomaren Abstandsvektoren in der Struktur. Die Darstellung der Pattersonfunktion in Form der Pattersonmap zeigt Maxima, deren relative Intensitäten vom Produkt der

Elektronenzahlen (bzw. Ordnungszahlen) der entsprechenden Atome abhängen. Das „größte“ Maximum findet sich im Ursprung (0, 0, 0), da hier der interatomare Vektor jedes Atoms mit sich selbst zu finden ist und sich die Intensitäten aus den Quadraten der Ordnungszahlen aller Atome der Zelle addieren. Aus den Abstandsvektoren und Maxima der Pattersonmap lassen sich die Startpunktlagen bzw. die Atompositionen eines Strukturmodells ableiten. Die Patterson- Methode ist gut geeignet zur Lösung von Kristallstrukturen, die neben schweren viele leichte Atome beinhalten. Für Verbindungen mit ähnlich schweren Atomen eignen sich besser die Direkten Methoden.

Die Direkten Methoden finden ihren Ursprung bei den von *Harker* und *Kasper* (1948) aufgestellten mathematischen Ungleichungen, worin ein Zusammenhang von Symmetrieelementen in der Struktur mit den Strukturamplituden bestimmter Reflexe aufgestellt wird. In dem in dieser Arbeit verwendeten Computerprogramm SHELX97 [139, 151] sind beide Methoden zur Strukturlösung integriert.

Beurteilung des Strukturmodells. Die Bewertung des Strukturmodells erfolgt durch Vergleich der experimentell beobachteten Strukturamplituden mit den errechneten Werten aus dem Modell. Es werden hierfür verschiedene Maßzahlen verwendet. Ein allgemeines Gütekriterium ist der konventionelle R-Wert.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} F_o} \quad (3-9)$$

Wird die gewichtete Verfeinerung berücksichtigt, so ist es sinnvoll, die gewogenen R-Werte wR bzw. wR_2 (wR für Verfeinerung gegen F_o und wR_2 für Verfeinerung gegen F_o^2) anzugeben (Gl. 3-10 und 3-11).

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_o| - |F_c| \right)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}} \quad (3-10)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(F_o^2 - F_c^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(F_o^2 \right)^2}} \quad (3-11)$$

mit

$$w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$$

$$P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$$

Die Berücksichtigung der Überbestimmung von Strukturparametern (Atomlage, Schwingungstensoren) wird durch den *Goof*-Faktor („Goodness of fit“) beschrieben (Gl. 3-12). Dieser sollte Werte um 1 annehmen.

$$S = \frac{\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2}{m - n} \quad \text{bzw.} \quad S = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n} \quad (3-12)$$

m = Zahl der Reflexe
n = Zahl der Parameter

3.2 EDX-Analyse

Bei der Energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. EDX) kann die Elementzusammensetzung einer festen Probe ermittelt werden. Hierfür wird die Probe im Vakuum mit beschleunigten Elektronen bestrahlt. Die kernnahen Elektronen der Atome werden angeregt, wodurch in Folge Strahlung frei wird. Diese ist charakteristisch für die spezielle elektronische Struktur eines Atoms und damit elementspezifisch. Auch lässt sich durch Integration der emittierten Strahlungsintensität eine quantitative Aussage über die Elementzusammensetzung ableiten. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Rastertunnelmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss verwendet. Das Gerät ist mit dem EDX Detektor PV 9800 (Fa. EDAX) ausgestattet.

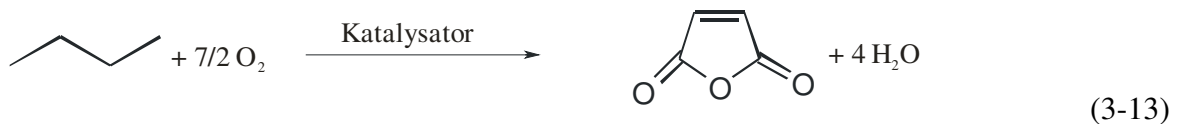
3.3 Thermische Analysen

Die Differenz-Thermoanalyse ist eine Methode zur Detektion von Phasenumwandlungen und chemische Veränderungen in Feststoffen. Dabei wird eine Probe zeitgleich mit einer inerten Referenzprobe erhitzt. Die dadurch den beiden Proben zugeführte Wärme äußert sich in der Zunahme der Temperatur. Erfolgt in der Probe eine Phasenumwandlung, wird die als Wärme zugeführte Energie nicht zur weiteren Temperatursteigerung beitragen, sondern als latente Umwandlungswärme gespeichert. Damit ist der Temperaturanstieg in

beiden Proben nicht mehr proportional und es ergibt sich eine Differenz zwischen Probe und der inerten Referenz. Diese Differenz hängt schließlich davon ab, ob eine endo- oder exotherme Umwandlung erfolgt. In einem Diagramm wird die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Temperatur der Referenzprobe angegeben. Erfolgt keine chemische Umwandlung oder Zersetzung der Probe, erhält man eine Kurve mit der Steigung „null“. Bei einem exothermen Vorgang in der Probe erhält man einen negativen, bei einem endothermen Vorgang einen positiven „Ausschlag“ der DTA-Kurve. Meist wird in dasselbe Diagramm noch die Thermogravimetrie-Kurve, also der Gewichtsverlauf der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

3.4 Messung der katalytischen Aktivität

Gegenstand des katalytischen Interesses an den, in dieser Arbeit erhaltenen, neuen Substanzen, ist die partielle Oxidation von *n*-Butan (und 1-Buten) zu Maleinsäureanhydrid (Gl. 3-13). Die katalytische Aktivität der neu erhaltenen Phasen wurde im Forschungslabor der BASF AG im Rahmen eines Kooperationsprojekts gemessen.



Der Testreaktor bestand aus einem elektrisch beheizten Rohrfen mit einer Länge von 100 cm und einem Innendurchmesser von 13 mm. Als Synthesegas wurden Gemische aus *n*-Butan/Luft- bzw. 1-Buten/Luft (1 vol.%) eingesetzt. Die zu testenden Katalysatormaterialien wurden zunächst zu Tabletten gepresst und anschließend zu Granulat (auch „Splitt“) mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,6 bis 2,0 mm zerkleinert. Die Füllhöhe des Katalysatorsplitts im Reaktorrohr betrug 85 cm. Die Analyse der Produkte erfolgte „online“ durch Verwendung eines angeschlossenen Gaschromatographen. Hierdurch konnten charakteristische Leistungsdaten wie Selektivität, Ausbeute und Umsatz der organischen Produkte erhalten werden.

Kennzahlen. In der Technischen Chemie sind verschiedene Reaktionsführungen für heterogen katalysierte Umsetzungen üblich (kontinuierlich, diskontinuierlich und halbkontinuierlich). Je nach Art der Reaktionsführung treten noch spezielle Leistungsgrößen auf. Allgemein werden die folgenden Größen zur Beurteilung der

Effektivität einer Reaktion herangezogen. Der Umsatz U gibt an, wie viel (meist bezogen auf die organische Schlüsselkomponente) des eingesetzten Edukts reagiert hat. Hierbei wird noch nicht berücksichtigt, welche Menge an gewünschtem Produkt entstanden ist.

$$U = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3-14)$$

mit

N_0 Teilchenzahl (Konzentration C_0) von Edukt vor der Reaktion
 N Teilchenzahl (Konzentration C) von Edukt nach dem Umsatz

Da bei einer, im großtechnischen Maßstab durchgeführten Reaktion auch entstehende Nebenprodukte berücksichtigt werden müssen und verschiedene Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen liefern, ist es notwendig dies in Form eines Faktors, der so genannten Selektivität σ , anzugeben. Diese gibt an, in wie weit der Umsatz das gewünschte Produkt liefert. Der Wert für σ kann maximal 1 betragen.

$$\sigma = \frac{N_P - N_{P0}}{N_{A0} - N_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \quad (3-15)$$

mit

N_P Teilchenzahl des gewünschten Produktes nach Umsatz
 N_{P0} Teilchenzahl aller Produkte
 N_A Teilchenzahl des Edukts nach dem Umsatz
 N_{A0} Teilchenzahl des Edukts vor dem Umsatz
 v_A, v_P Stöchiometrische Koeffizienten von Edukt und Produkt

Eine Angabe welche Menge des gewünschten Produktes letztlich entstanden ist, liefert die Ausbeute. Sie ist definiert als das mathematische Produkt von Selektivität und Umsatz.

$$\eta = \sigma \cdot U \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{N_P - N_{P0}}{N_{A0}} \quad (3-16)$$

mit

N_P = Teilchenanzahl gewünschtes Produkt
 $N_{P,0}$ = Teilchenzahl aller Produkte
 N_{A0} = Teilchenzahl des Edukts

Eine gängige Angabe bei industriellen Prozessen ist die Reaktorbelastung. Sie bezieht sich auf das Verhältnis von der Volumengeschwindigkeit des Edukts zum Schüttvolumen des Katalysators. Für das heterogene System aus Gasphase und Feststoffen gibt man die

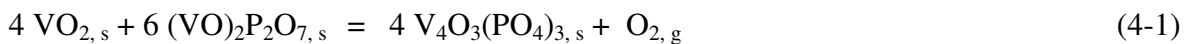
Gaseous Hourly Space Velocity (*GHSV*) an (Gl. 2-11). Eine weitere, genauere Charakterisierung der Katalysatoren in Bezug auf deren spezifische Oberfläche oder Absorptionsverhalten wurde nicht durchgeführt und lag auch nicht im Ziel dieser Arbeit.

$$GHSV = \frac{\text{Volumengeschwindigkeit(Synthesegas)} \cdot [\text{cm}^3 / \text{h}]}{\text{Katalysatorschüttvolumen} \cdot [\text{cm}^3]} \quad (3-17)$$

4 Synthese und Kristallstruktur von Vanadium(III, IV)-oxidphosphat

4.1 Darstellung und Kristallzüchtung

Bereits im Rahmen der Dissertation von *T. Dross* [49] lieferten Experimente Hinweise auf eine bis dahin unbekannt Phase mit der Zusammensetzung $V_4O_3(PO_4)_3$ innerhalb des Systems $(VO)_2P_2O_7/VPO_4/VO_2$. Weiterführende Gleichgewichtsexperimente bestätigten die Koexistenz von $V_4O_3(PO_4)_3/VPO_4$, $V_4O_3(PO_4)_3/VO_2$ und $V_4O_3(PO_4)_3/(VO)_2P_2O_7$. Interessant ist, dass bei Ansätzen (vgl. Tabelle 4-1, Exp. Nr. 3 bis 5) aus VO_2 und $(VO)_2P_2O_7$ in zuvor evakuierten Ampullen, bei 1073 K immer die Bildung von $V_4O_3(PO_4)_3$ beobachtet wurde. Die Entstehung von $V_4O_3(PO_4)_3$ lässt sich durch die Abspaltung von Sauerstoff (Gl. 4-1) und der damit verbundenen Reduktion von Vanadium(IV) zu Vanadium(III) erklären.

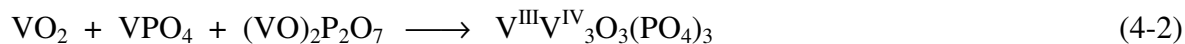


Die vollständige Zersetzung von 40 mg VO_2 (0,48 mmol) und 148,1 mg $(VO)_2P_2O_7$ (0,48 mmol), in einer zuvor evakuierten Ampulle ($V = 24 \text{ cm}^3$) müsste bei 1073 K einen Sauerstoffdruck von $p(O_2)_{1073 \text{ K}} \sim 1,2 \text{ atm}$ liefern. Durch Einstellung eines höheren Sauerstoffdruckes sollte sich Gleichung 4-1 nach links verschieben. Entsprechende Experimente zeigen, dass beim Tempern einer Ampulle, welche neben den als Pressling zusammengebrachten Edukten noch 1 atm Luft (bei RT) enthielt, tatsächlich keine Zersetzung erfolgte (Tabelle 4-1, Exp. 6).

Das in der Literatur erwähnte „ $V_3P_2O_{11}$ “ [62] ist ein hypothetisches Produkt aus VO_2 und $(VO)_2P_2O_7$. Möglicherweise wurde hierbei das nach Gl. 4-1 entstandene $V_4O_3(PO_4)_3$ fälschlicherweise als ein „ $VO_2 \cdot (VO)_2P_2O_7$ “ gedeutet. Da in der Literatur keine weiteren Informationen zu „ $V_3P_2O_{11}$ “ angegeben sind, ist eine abschließende Bewertung dieser Deutung nicht möglich. In jedem Fall steht eine Verbindung der Zusammensetzung „ $V_3P_2O_{11}$ “ nicht im Einklang mit den Gleichgewichtsbeziehungen im System V/P/O (vgl. Abb. 1-3) wie sie bei [49] bereits beschrieben und in der vorliegenden Arbeit bestätigt wurden.

Synthese von $V_4O_3(PO_4)_3$. Vanadium(III, IV)-oxidphosphat wurde gemäß Gl. 4-2 durch Umsetzung von 63,9 mg VO_2 , 112,4 mg VPO_4 und 237,0 mg $(VO)_2P_2O_7$ erhalten.

Die Edukte wurden dazu in einer Achatreibschale fein verrieben, zu einer Tablette gepresst und für fünf Tage in einer geschlossenen, evakuierten Kieselglasampulle bei 1073 K erhitzt. Durch Verwendung eines Korundtiegels konnte eine Reaktion der Tablette mit der Ampullenwand vermieden werden.



Mittels DTA (Anhang: Abbildung 9-23) wurde der $\text{Smp.}(\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3) = 1180(\pm 10)$ K bestimmt. Isothermes Erhitzen von Eduktgemengen aus VO_2 , VPO_4 und $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ knapp unterhalb des Schmelzpunkts von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, unter Zusatz von wenigen mg PtCl_2 als Mineralisator, führte zur Bildung schwarzer Kristalle von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ mit Kantenlängen bis zu 0,2 mm (Abbildung 4-1a). In einem weiteren Experiment befand sich im Korundtiegel zusätzlich zu den Edukten (nach Gl. 4-1) noch AlPO_4 als „Pfropfen“ auf dem Ansatz (Abb. 4-2). Dieses reagierte nicht mit. Es lag nach dem Tempern unverändert vor, was eine Guinieraufnahme des weißen Pulvers bestätigte.

Tabelle 4-1 Gleichgewichtsexperimente^{a)} im System $\text{VO}_2/(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{VPO}_4$.

Nr.	Edukte / mg	Zusätze / mg	Reaktionsprodukte (nach Guinieraufnahme)
1	VPO_4 142,2 VPO_5 27,0 V_2O_5 29,8	- ^{b)}	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und VO_2
2	V_2O_5 11,0 V_2O_3 44,0 VPO_5 99,7 VP 86,4	-	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und VPO_4
3	VO_2 45,1 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 168,8	PtCl_2 25,0	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und unbekannte Reflexe
4	VO_2 63,0 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 234,0	Iod 100,0	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$
5	VO_2 ^{c)} 40,0 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 148,1	-	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$
6	VO_2 ^{c)} 40,0 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 148,1	1 atm Luft (RT)	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und VO_2

^{a)} Experimentelle Bedingungen: Vorreaktion: 773 K für 1 Tag, dann 1073 K, 4 bis 5 Tage, $V = 24 \text{ cm}^3$.

^{b)} Temperdauer: 21 Tage

^{c)} Pressling im Korundtiegel, kein Mineralisator.

Das inerte AlPO_4 wirkte offenbar als Kristallisationskeim, auf dem einige isometrische Kristalle von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ aufwuchsen. Abbildung 4-1b zeigt den für die Einkristallbestimmung ausgesuchten Kristall. Die obere Seite des Kristalls (vgl. Abb. 4-1) stand in Kontakt mit dem AlPO_4 -Pfropfen. An dieser Kontaktstelle hat das Wachstum des Kristalls begonnen. Kristalle die auf AlPO_4 wuchsen, zeigten keine sichtbaren Verwachsungen. Vergleicht man die Form der Kristalle die auf AlPO_4 aufwuchsen (Abbildung 4-1) mit jener von Kristallen die unter „normalen“ Bedingungen entstanden, so stellt man fest, dass beide ähnliche Startwachstumsformen haben, die Ersteren aber das sphärische Wachstum immer wieder zugunsten einer (Vorzugs-) Richtung aufgeben. Ob das AlPO_4 als eine Art Diffusionshemmer fungierte oder spezielle Bedingungen eines „Kurzwegtransports“ schuf, bleibt unklar. Die partielle Substitution von V^{3+} durch Al^{3+} war zunächst nicht auszuschließen. Daher wurde von dem Kristall, welcher für die Einkristallstrukturanalyse herangezogen wurde, eine EDX-Analyse durchgeführt. Es zeigte sich, dass im Rahmen der Nachweisgrenzen kein Aluminium anwesend war (siehe auch Abschnitt 4.4).

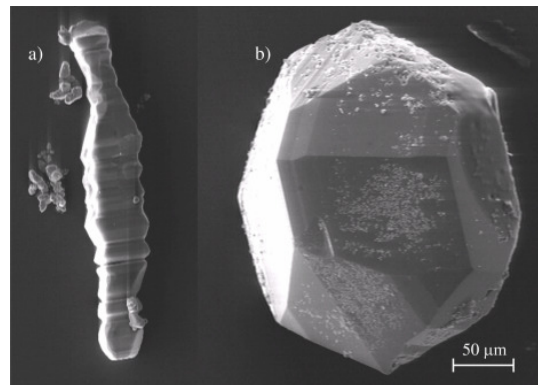


Abbildung 4-1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Verschiedenartige Morphologien aufgrund unterschiedlicher Synthesebedingungen: a) Bildung von Säulen und b) isometrisch gewachsener Kristall (vgl. Text).

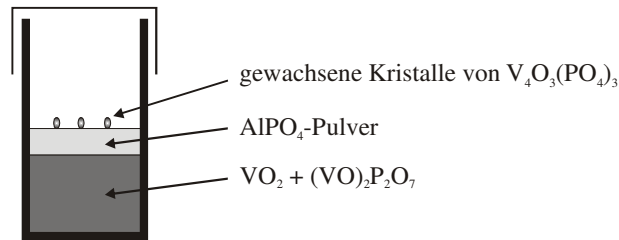


Abbildung 4-2 Kristallisationsexperiment. Schematische Anordnung im Korundtiegel.

4.2 Röntgenographische Untersuchung

Der in Abbildung 4-1b dargestellte Kristall wurde für die Messung am Vierkreisdiffraktometer auf eine Kieselglaskapillare mit handelsüblichem Sekundenkleber fixiert. Die Kristallstruktur von $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ (F2dd (Nr. 43), $Z = 24$, $a = 7,2596(8) \text{ \AA}$, $b = 21,786(2) \text{ \AA}$, $c = 38,904(4) \text{ \AA}$, 6836 unabhängige Reflexe, "volle Kugel" bis $2\theta = 35^\circ$, 299 Parameter, 28 Atome in der asymmetrischen Einheit, $R(F) = 0,044$, $R(F^2) = 0,066$) wurde anhand von Einkristalldaten bestimmt und verfeinert [140].

Für die Position von V5 war ein stark anisotroper Auslenkungsparameter augenscheinlich. Dies veranlasste zu der Verfeinerung der Lage V5 mit den Splitpositionen V5a und V5b. Weitere Daten zur Messung und Verfeinerung finden sich in Tabelle 4-3. Zusätzlich wurden die charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe von $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ durch Auswertung einer Gunieraufnahme und Korrektur durch das Programm SOS [141], sowie Indizierung der aus der Einkristallstrukturbestimmung berechneten Reflexe erhalten (Tabelle 4-2).

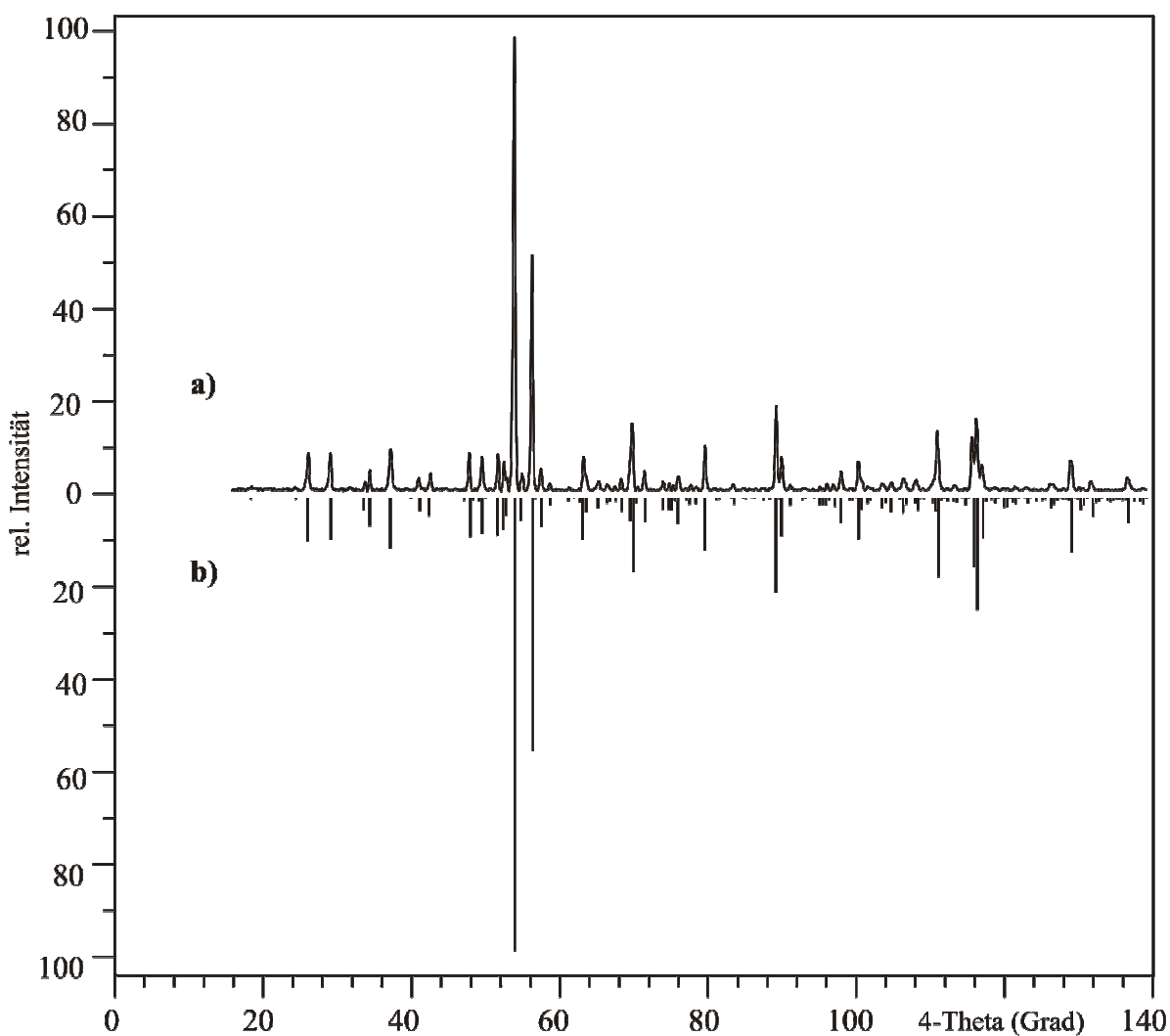


Abbildung 4-3 Guinierdiagramm von $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ a) beobachtet und b) Simulation mit Lazy-Pulverix [135].

Tabelle 4-2 Auswertung einer Guinieraufnahme von $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$. Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: $a = 7,2596(8) \text{ \AA}$, $b = 21,786(2) \text{ \AA}$, $c = 38,904(4) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}} / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$I_{\text{beob.}}^{\text{a)}$	$I_{\text{ber.}}^{\text{b)}$
1	1	1	26,023	26,086	6,7818	8	10
1	1	3	29,061	29,100	6,0827	8	9
1	1	5	34,326	34,358	5,1572	4	6
1	3	3	37,234	37,142	4,7736	9	5
0	4	4		37,312	4,7521		6
1	1	7	41,005	41,033	4,3252	3	3
0	4	6	42,580	42,573	4,1704	4	4
1	5	1	47,826	47,815	3,7188	8	9
1	5	3	49,541	49,559	3,5899	7	8
2	2	0	51,668	51,700	3,4436	8	8

Fortsetzung von Tabelle 4-2.

2	2	2	52,471	52,518	3,3909	6	7
1	3	9	53,875	53,880	3,3067	100	100
2	2	4	54,898	54,904	3,2462	4	3
0	0	12		54,976	3,2420		2
0	6	6	56,273	56,286	3,1681	52	28
2	0	6		56,300	3,1673		27
0	2	12	57,507	57,409	3,1073	5	2
1	5	7		57,538	3,1005		4
2	2	6	58,671	58,683	3,0413	1	2
1	5	9	63,216	63,254	2,8266	7	9
2	4	6	65,303	65,356	2,7380	2	2
0	8	2	66,427	66,380	2,6969	1	1
2	0	10	67,451	67,485	2,6540	1	1
0	8	4	68,294	68,324	2,6224	2	3
2	6	0	69,829	69,843	2,5671	15	14
1	7	7	70,482	70,515	2,5434	1	1
0	8	6	71,505	71,461	2,5108	4	5
1	1	15	74,035	74,009	2,4272	2	3
3	1	1	74,838	74,863	2,4005	1	2
2	6	6	75,329	75,308	2,3868	1	2
3	1	3	76,072	76,038	2,3648	3	3
2	2	12		76,179	2,3605		3
1	9	3	79,686	79,664	2,2612	10	5
3	3	3		79,685	2,2606		6
2	2	14	83,470	83,462	2,1626	1	2
1	9	9	89,293	89,289	2,0280	19	10
3	3	9		89,308	2,0276		10
2	6	12	90,016	90,010	2,0126	7	8
1	11	3	96,171	96,186	1,8903	1	1
3	1	13	97,045	97,038	1,8747	1	2
0	6	18	98,029	98,011	1,8572	4	2
2	0	18		98,019	1,8571		2
1	9	15	106,445	106,463	1,7193	3	1
3	3	15		106,479	1,7190		1
0	8	18	108,272	108,254	1,6929	2	2
2	6	18	111,095	111,066	1,6534	13	18
3	9	9	115,796	115,806	1,5912	12	15
0	12	12	116,369	116,381	1,5840	16	12
4	0	12		116,412	1,5836		12
2	12	6	117,112	117,106	1,5751	6	4
4	6	6		117,130	1,5751		4
1	9	21	129,149	129,160	1,4419	6	6
3	3	21		129,175	1,4417		5

a) abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

b) Stärkster, nicht beobachteter Reflex $I(486)_{\text{ber.}} = 0,2$ im untersuchten Winkelbereich.

Tabelle 4-3 Kristallographische Daten von $V_4O_3(PO_4)_3$, sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

<i>I. Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	$V_4O_3(PO_4)_3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	F2dd (Nr. 43)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahme)	
a	7,2596(8) Å
b	21,786(2) Å
c	38,904(4) Å
Z	24
Volumen der Elementarzelle	6152(2) Å ³
Dichte D_{ber} (g/cm ³)	3,476
Farbe	schwarzer Kristall, braunes Pulver
Kristallgröße	isometrisch, d ~ 0,23 mm
Molare Masse (g/mol)	536,68
F(000)	6168,0
<i>II. Intensitätsmessung</i>	
Diffraktometer	κ -CCD (Fa. Nonius)
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Temperatur (K)	293(2)
Meßbereich ($2\theta_{\text{max}}$)	70,29°
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	4,10
Anzahl Reflexe	
gemessen	85410
unabhängig	6836
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-11, 11
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-35, 35
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-62, 62
<i>III. Verfeinerung</i>	
Benutzte Programme	SHELX-97 [151], WinGX [150]
Anzahl Parameter	299
Verfeinerung nach:	F ²
$R1/wR2$ (für alle Werte)	0,044/0,066
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0284P)^2 + 14,4133P]$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 4-4 $V_4O_3(PO_4)_3$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
V1	0,10690(8)	-0,11404(2)	0,04761(1)	0,00582(7)
V2	0,09411(8)	-0,04280(2)	0,12572(1)	0,00606(7)
V3	0,79554(7)	0,05340(2)	0,11839(1)	0,00586(7)
V4	0,84342(7)	0,13391(2)	0,03251(1)	0,00612(7)
V5a	0,5528(2)	0,03691(5)	0,04277(3)	0,0054(2) ^{iso, c)}
V5b	0,5391(2)	0,03257(5)	0,03635(3)	0,0054(2) ^{iso, c)}
V6	0,30860(7)	-0,28658(2)	-0,04810(1)	0,00569(8)
P1	0,9409(2)	0	0	0,0052(2)
P2	0,2070(2)	-0,24859(3)	0,08201(2)	0,0053(1)
P3	0,9555(2)	0,16866(3)	0,16485(2)	0,0049(1)
P4	0,1881(1)	0,08673(2)	0,08189(2)	0,0053(1)
P5	0,4511(2)	-0,16786(3)	0,00027(1)	0,0050(1)
O1 ^{b)}	0,7008(4)	0,07560(9)	0,08257(5)	0,0111(4)
O2	0,1847(4)	-0,08432(8)	0,08286(5)	0,0096(4)
O3	0,4674(5)	0	0	0,0109(6)
O4	0,9247(3)	0,15804(9)	-0,00427(5)	0,0099(4)
O5	0,2360(3)	0,25739(8)	0,08469(4)	0,0094(4)
O11	0,0547(4)	-0,03876(8)	0,02348(5)	0,0123(4)
O12	0,8118(3)	0,04287(8)	0,02155(5)	0,0090(4)
O21	0,2931(4)	-0,29462(9)	0,05794(5)	0,0151(4)
O22	0,3517(3)	-0,20979(9)	0,09964(5)	0,0119(4)
O23	0,0847(3)	-0,28025(9)	0,10849(5)	0,0128(4)
O24	0,0832(3)	-0,20424(8)	0,05991(4)	0,0086(4)
O31	0,8423(4)	0,12886(8)	0,14148(4)	0,0097(4)
O32	0,8410(3)	0,20672(8)	0,18916(4)	0,0097(4)
O33	0,0885(3)	0,12668(8)	0,18563(4)	0,0084(3)
O34	0,0772(3)	0,21295(8)	0,14261(5)	0,0083(3)
O41	0,0625(4)	0,12266(9)	0,05849(5)	0,0141(4)
O42	0,3196(4)	0,04647(9)	0,06196(5)	0,0133(4)
O43	0,0440(3)	-0,12122(9)	0,14399(5)	0,0122(4)
O44	0,0641(3)	0,04336(8)	0,10424(4)	0,0081(4)
O51	0,3114(3)	-0,12772(9)	0,01796(5)	0,0116(4)
O52	0,3576(3)	-0,21497(9)	-0,02232(5)	0,0139(4)
O53	0,5815(4)	-0,1983(1)	0,02547(5)	0,0135(4)
O54	0,5709(4)	-0,12408(8)	-0,02334(4)	0,0090(4)

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

b) Nummerierung von O: Einstellig: nur an V gebunden, Zweistellig: nm, **n** Nummer des Phosphoratoms, **m** Nummer des Sauerstoffatoms im Orthophosphat des Phosphoratoms n.

c) isotrope Verfeinerung mit gleichem Parameter für V5a und V5b, beide Lagen halbbesetzt.

Tabelle 4-5 Anisotrope Auslenkungsparameter für $V_4O_3(PO_4)_3$ in [\AA^2]. Standardabweichungen in Klammern.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V1	0,0062(2)	0,0056(2)	0,0058(1)	-0,0002(1)	0,0006(1)	0,0004(1)
V2	0,0061(2)	0,0055(2)	0,0066(1)	0,0003(1)	-0,0009(1)	-0,0006(1)
V3	0,0053(2)	0,0055(2)	0,0069(2)	-0,0008(1)	0,0003(1)	-0,0002(1)
V4	0,0063(2)	0,0061(2)	0,0059(1)	-0,0002(1)	-0,0002(1)	0,0006(1)
V5a	0,0054(2)					
V5b	0,0054(2)					
V6	0,0058(2)	0,0056(2)	0,0058(2)	-0,0000(1)	0,00000(1)	-0,0000(1)
P1	0,0062(4)	0,0042(4)	0,0051(3)	0,0007(3)	0	0
P2	0,0046(4)	0,0050(3)	0,0064(3)	-0,0002(2)	-0,0001(2)	0,0002(2)
P3	0,0050(3)	0,0043(3)	0,0053(2)	0,0002(2)	0,0000(2)	-0,0004(2)
P4	0,0044(3)	0,0055(3)	0,0059(3)	0,0002(2)	-0,0001(2)	-0,0007(2)
P5	0,0048(3)	0,0050(3)	0,0051(3)	0,0005(2)	0,0000(2)	-0,0002(2)
O1	0,0116(9)	0,0120(9)	0,0098(8)	-0,0021(6)	-0,0039(6)	0,0024(7)
O2	0,0107(9)	0,01039(9)	0,0078(7)	-0,0015(6)	-0,0001(6)	0,0013(7)
O3	0,010(1)	0,013(1)	0,009(1)	0,0010(9)	0	0
O4	0,0120(9)	0,0106(8)	0,0072(7)	0,0008(6)	0,0001(6)	0,0008(7)
O5	0,011(1)	0,0098(8)	0,0075(7)	0,0020(6)	-0,0012(6)	-0,0007(7)
O11	0,015(1)	0,0088(9)	0,0127(8)	0,0024(6)	-0,0049(8)	-0,0018(8)
O12	0,0086(9)	0,0063(8)	0,0121(7)	-0,0022(6)	0,0032(7)	0,0003(3)
O21	0,019(1)	0,0105(9)	0,0162(7)	-0,0057(7)	0,0042(8)	0,0011(8)
O22	0,0089(9)	0,0113(8)	0,0155(8)	-0,0018(6)	-0,0052(8)	-0,0014(7)
O23	0,0082(9)	0,0144(9)	0,0156(8)	0,0078(7)	0,0031(7)	0,0015(8)
O24	0,0061(9)	0,0091(8)	0,0105(7)	0,0025(6)	-0,0028(7)	0,0006(7)
O31	0,0117(9)	0,0061(8)	0,0113(7)	-0,0029(6)	-0,0040(8)	-0,0015(7)
O32	0,0102(9)	0,0070(7)	0,0118(7)	-0,0032(6)	0,0044(7)	0,0011(7)
O33	0,0071(9)	0,0081(7)	0,0100(7)	0,0028(6)	-0,0026(7)	-0,0005(7)
O34	0,0079(9)	0,0061(7)	0,0110(7)	0,0029(6)	0,0020(7)	0,0008(7)
O41	0,010(1)	0,0163(9)	0,0157(8)	0,0086(7)	-0,0049(7)	-0,0006(8)
O42	0,009(1)	0,0125(8)	0,0182(9)	-0,0050(7)	0,0080(7)	-0,0018(8)
O43	0,014(1)	0,0097(8)	0,0125(7)	0,0032(6)	0,0029(7)	-0,0008(7)
O44	0,0078(9)	0,0075(8)	0,0091(7)	0,0031(6)	0,0019(7)	-0,0006(7)
O51	0,011(1)	0,0104(8)	0,0130(8)	-0,0027(6)	0,0060(7)	0,0023(7)
O52	0,016(1)	0,0093(8)	0,0165(8)	-0,0040(6)	-0,0028(8)	-0,0041(8)
O53	0,0081(9)	0,0195(9)	0,0129(8)	0,0068(7)	-0,0030(7)	-0,0009(8)
O54	0,0076(9)	0,0088(8)	0,0105(7)	0,0017(6)	0,0018(7)	-0,0002(7)

4.3 Kristallstruktur von $V_4O_3(PO_4)_3$

Die Struktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ ist eng verwandt mit jener von β - V_2OPO_4 [66]. Vanadium(II, III)-oxidphosphat, welches isotyp zu β - Fe_2OPO_4 [142] ist, gehört zur *Lipscombit/Lazulit*-Strukturfamilie. In β - V_2OPO_4 (Abbildung 4-4 a und b) findet man unendliche Stränge flächenverknüpfter Oktaeder $[V^{II}V^{III}O_6]$, welche orthogonal zueinander über ein Sauerstoffatom verknüpft sind. Die Stränge sind zusätzlich durch Phosphatgruppen miteinander verbunden. Diese Struktur beinhaltet ein interessantes Grundmuster, welches durch die unvollständige Besetzung der Metall-Sauerstoffoktaeder eine Vielzahl von Verbindungen ermöglicht, die sich durch ihr Verhältnis von $n(\text{Metall}) : n(\text{Phosphat})$ unterscheiden [50]. Für die Oxidphosphate der *Lipscombit/Lazulit*-Familie gilt $n(\text{Oxid}) = n(\text{Phosphat})$. Auch im System Ti/P/O [149] finden sich für diese Strukturfamilie drei Vertreter [147, 148, 149, 108]. Für die Verbindung $V_4O_3(PO_4)_3$ ergibt sich eine unvollständige, aber regelmäßige Besetzung der Oktaeder nach dem Muster: „...L, B, B, ...“ (mit L: leer und B: besetzt). Ebenfalls in diese Strukturfamilie, jedoch mit der Besetzungsfolge „...L, B, B, B, ...“, gehören die Verbindungen β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$, β - $NiV_2O_2(PO_4)_2$ (Abschnitt 5.1 und 5.2) und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ [143]. Man beachte, dass hierzu die Strukturen von α - $CoV_2O_2(PO_4)_2$, α - $NiV_2O_2(PO_4)_2$ und $CuV_2O_2(PO_4)_2$, die in der vorliegenden Arbeit erstmals beschrieben werden, zwar ähnlich sind, aber signifikante Unterschiede aufweisen (siehe Abschnitt 5.4).

Die Kristallstruktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ enthält drei kristallographisch verschiedene $[V_2O_9]$ -Dimere (Abbildung 4-5). Aus den kurzen Abständen $d(V-O)$ $1,62 \text{ \AA} \leq d(V-O) 1,67 \text{ \AA}$ ist ersichtlich, dass die Lagen V1, V3, V4, V5b und V6 mit vierwertigem Vanadium besetzt sind. In der Elementarzelle sind sechs 16-zählige Lagen mit Vanadium besetzt. Für die Lagen V1, V3, V4 und V6 ergibt die Betrachtung der Abstände $d(V-O)$ (Tabelle 4-6) eine Besetzung mit V^{4+} -Ionen, für V2 eine mit V^{3+} Ionen. Das aus Gründen der Elektroneutralität zu fordernde Verhältnis $n(V^{4+}) : n(V^{3+}) = 3 : 1$ wird durch die Halbbesetzung der Lage V5 mit V^{3+} - und V^{4+} -Ionen erreicht.

Es ist bemerkenswert, dass sich anhand der Abstände $d(V-O)$ und Winkel $\angle(O,V,O)$ den Splitpositionen V5a und V5b eindeutig Besetzungen mit dreiwertigem bzw. vierwertigem Vanadium zuordnen lassen (vgl. Tab. 4-6 und Abb. 4-4). Hierin liegt offenbar auch einer der Hauptunterschiede zur isotypen Verbindung $Ti_4O_3(PO_4)_3$ [108]. In deren Struktur

gelingt die Zuordnung von Oxidationsstufen zu den verschiedenen Titanlagen nur teilweise. Hinweise auf eine Ordnung von V^{3+} und V^{4+} auf den Splitpositionen V5a und V5b im Sinne einer kristallographischen Überstruktur wurden nicht beobachtet.

Bei V2 und V5a handelt es sich um Vanadium in der Oxidationsstufe +III. Bei genauer Betrachtung findet man zwei unterschiedliche Stränge von Oktaederlücken. Jeweils in Richtung $[130]$ und $[\bar{1}\bar{3}0]$ verlaufende, parallele Stränge sind gleichen Typs (Abbildung 4-4 c, d)). Die Dimere $[V1-V6]$ und $[V4-V5(a, b)]$ sind im einen Strang enthalten, jeweils getrennt durch eine Oktaederlücke nach dem Muster „... L, $[V1-V6]$, L, $[V4-V5]$, ...“. Der zweite Strang von Oktaederlücken enthält das Dimer $[V2-V3]$ gemäß „... L, $[V2-V3]$, ...“. Der zweite Strang enthält gleiche Mengen von V^{3+} und V^{4+} -Ionen, während der erste nur auf einem Achtel der besetzten Oktaederlücken Vanadium(III) enthält. Innerhalb der Elementarzelle stapeln sich entlang der c-Achse 12 orthogonal zueinander liegende Schichten jeweils paralleler Stränge (Abbildung 4-4 d). Die benachbarten, orthogonalen Stränge zweier Schichten sind über Oxidionen (O1, O4 und O5) verknüpft. Diese sind jeweils von drei Vanadiumionen (V3, V4, V5 / V1, V6, V4 / V2, V3, V6) koordiniert.

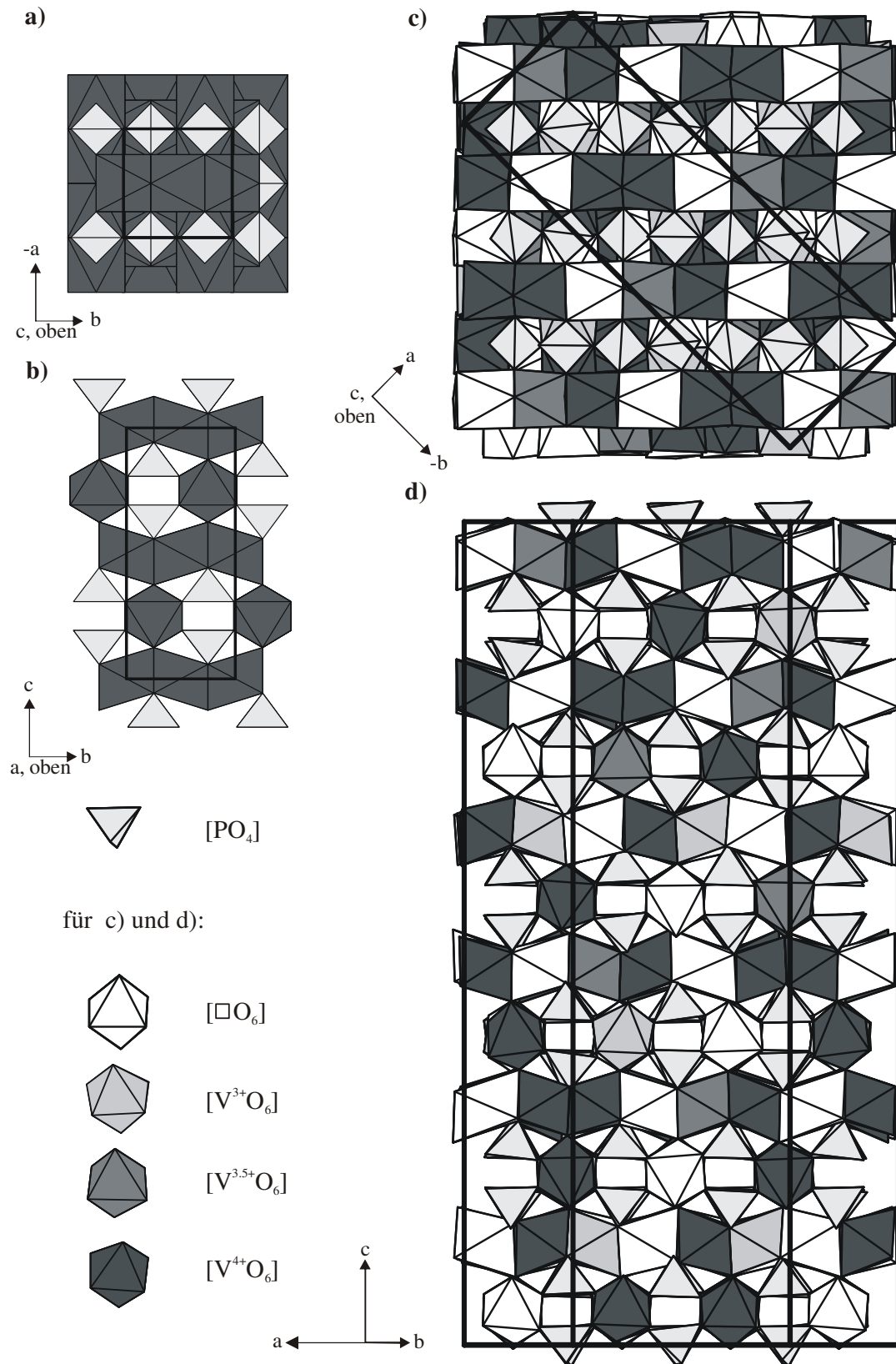


Abbildung 4-4 Strukturverwandtschaft von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ mit $\text{V}_2\text{O}_5\text{PO}_4$. a) und b) Projektionen von $\beta\text{-V}_2\text{O}_5\text{PO}_4$. c) und d) Projektionen von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.

Tabelle 4-6 $V_4O_3(PO_4)_3$. Interatomare Abstände (Å) d(V-O) und d(P-O) in den Koordinationspolyedern $[VO_6]$ und $[PO_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstand	d / Å	Abstand	d / Å	Abstand	d / Å
V1-O2	1,618(2)	V5a-O42	1,862(3)	P1-O11 ⁱⁱ	1,493(2)
V1-O51	1,904(2)	V5a-O32 ^v	1,903(2)	P1-O11	1,493(2)
V1-O11	1,927(2)	V5a-O3	1,949(2)	P1-O12 ⁱⁱ	1,567(2)
V1-O24	2,030(2)	V5a-O54 ⁱⁱ	2,048(2)	P1-O12	1,567(2)
V1-O33 ^{iv}	2,064(2)	V5a-O12 ^{vi}	2,057(3)		
V1-O4ii	2,348(2)	V5a-O1 ^{vi}	2,065(2)	P2-O21	1,508(2)
				P2-O22	1,513(2)
V2-O23i	1,872(2)	V5b-O3	1,666(2)	P2-O23	1,525(2)
V2-O43	1,886(2)	V5b-O42	1,904(3)	P2-O24	1,575(2)
V2-O2	2,008(2)	V5b-O32 ^v	1,944(2)		
V2-O5 ^{iv}	2,045(2)	V5b-O12 ^{vi}	2,070(2)	P3-O31	1,501(2)
V2-O44	2,066(2)	V5b-O54 ⁱⁱ	2,070(2)	P3-O32	1,508(2)
V2-O34iv	2,068(2)	V5b-O1 ^{vi}	2,343(2)	P3-O33	1,557(2)
				P3-O34	1,569(2)
V3-O1	1,628(2)	V6-O5ii	1,646(2)		
V3-O22x	1,900(2)	V6-O52	1,888(2)	P4-O41	1,508(2)
V3-O31	1,904(2)	V6-O53 ^{xii}	1,898(3)	P4-O42	1,510(2)
V3-O34 ^{iv}	2,029(2)	V6-O24 ⁱⁱⁱ	2,055(2)	P4-O43 ^I	1,520(2)
V3-O44	2,038(2)	V6-O33 ^{xiv}	2,074(2)	P4-O44	1,568(2)
V3-O5	2,500(2)	V6-O4vii	2,252(2)		
				P5-O51	1,506(2)
V4-O4	1,634(2)			P5-O52	1,512(2)
V4-O21 ^{xi}	1,881(2)			P5-O53	1,515(2)
V4-O41	1,901(2)			P5-O54	1,584(2)
V4-O54 ^{xv}	2,022(3)				
V4-O12	2,042(2)				
V4-O1	2,546(2)				

Symmetrieoperatoren: (i) $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$; (ii) $x, -y, -z$; (iii) $x+1/2, -y-1/2, -z$; (iv) $x-1/4, y-1/4, -z+1/4$; (v) $x+3/4, y-1/4, -z+1/4$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x+1/2, y-1/2, z$; (viii) $x+1, -y, -z$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $x-3/4, y+1/4, -z+1/4$; (xi) $x-1/2, y+1/2, z$; (xii) $x-1/2, -y-1/2, -z$; (xiii) $x-1/4, -y-1/4, z+1/4$; (xiv) $x+1/4, -y-1/4, z-1/4$; (xv) $x-1, -y, -z$.

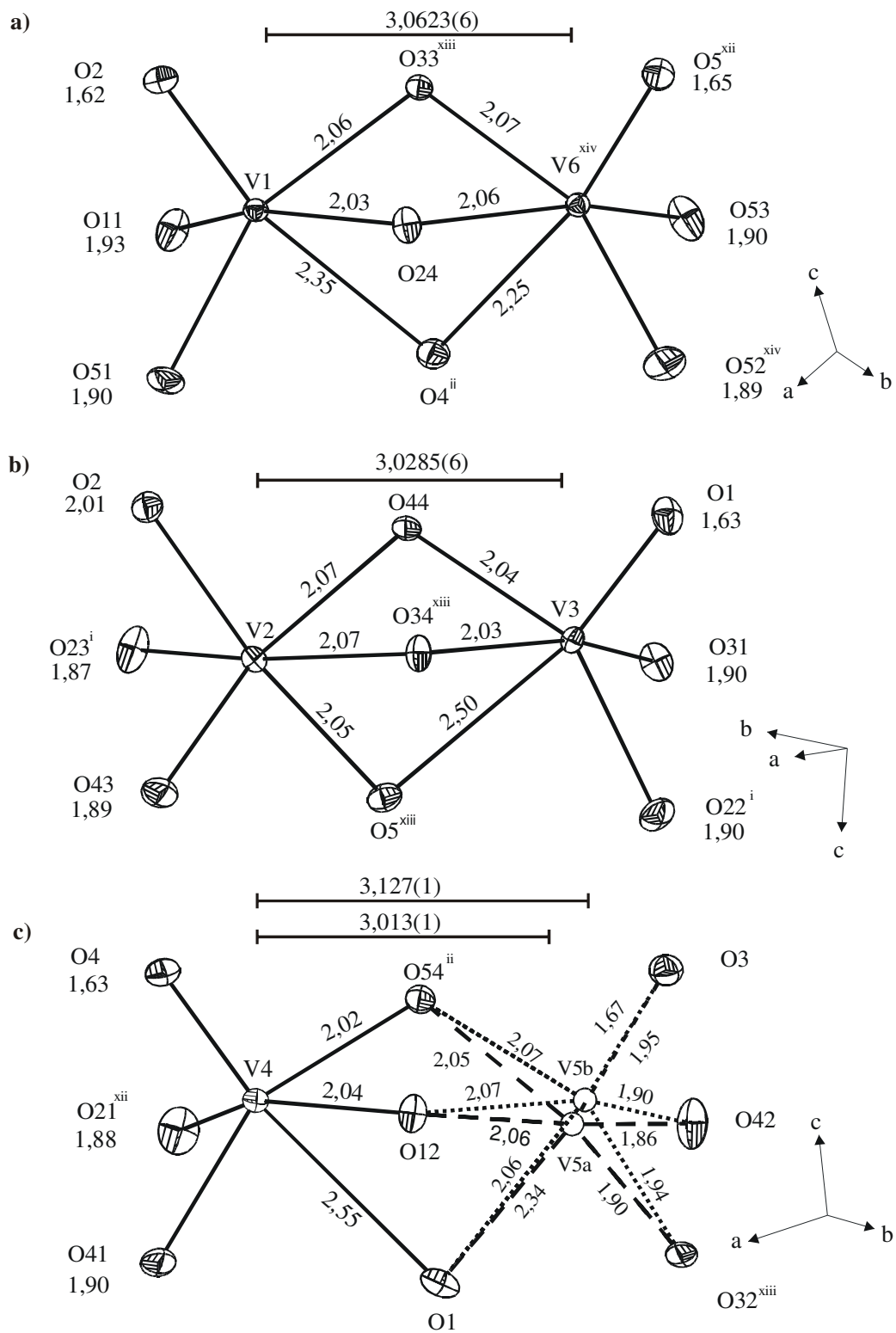
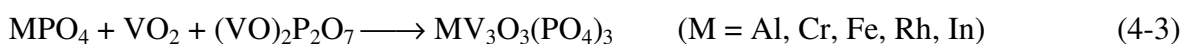


Abbildung 4-5 Dimere $[V_2O_9]$ in $V_4O_3(PO_4)_3$. Bindungslängen in Å. a) Dimer $[V1V6O_9]$, b) Dimer $[V2V3O_9]$, c) Dimer $[V4V5(a,b)O_9]$.

4.4 Substitutionsexperimente und Charakterisierung der Produkte

Ein Vergleich (Abbildung 4-6) der Ionenradien dreiwertiger Kationen zeigt, dass eine Substitution von Vanadium(III) in der Kristallstruktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ gegen andere Metall(III)-Ionen möglich sein sollte. Zudem findet man für einige Orthophosphate $M^{III}PO_4$ ein oktaedrisch koordiniertes Metallkation. Es wurden die in Tabelle 4-7 aufgeführten Substitutionsexperimente nach der allgemeinen Reaktionsgleichung 4-3 durchgeführt.



Substitution durch Al^{3+} -Ionen. Bei diesem Versuch zeigt sich, dass Aluminiumphosphat als Edukt nicht umgesetzt wird. Trotzdem wird die Bildung von $V_4O_3(PO_4)_3$ beobachtet, was zunächst bemerkenswert erscheint, da dieses offenbar aus den Edukten VO_2 und $(VO)_2P_2O_7$ entstanden sein muss. Dies ist jedoch verständlich, wenn man berücksichtigt, dass $V_4O_3(PO_4)_3$ einen hohen Sauerstoffpartialdruck aufweist, wie aus den Betrachtungen zur Gleichgewichtsbeziehung von $V_4O_3(PO_4)_3$ mit seinen Nachbarphasen hervorgeht (vgl. Abschnitt 4.1).

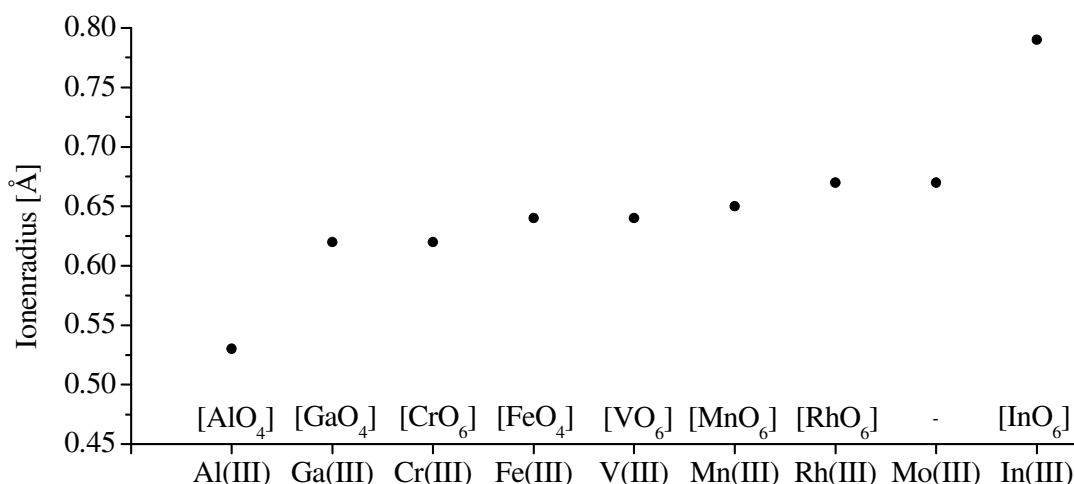


Abbildung 4-6 Radien dreiwertiger Kationen (nach Shannon [144]) im Vergleich und Koordinationspolyeder $[MO_n]$ im jeweiligen Orthophosphat MPO_4 .

Tabelle 4-7 Experimente zur Substitution der V^{3+} -Ionen in $V_4O_3(PO_4)_3$.

Einwaage / mg	Mineralisator / mg	T / K	t / d	Ergebnis (nach Guinier- Aufnahme)		
AlPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	43,5 29,6 110,7	PtCl ₂	25	1073	5	$\square_2V_4O_3(PO_4)_3$ ^{a)} und AlPO ₄
TiP ₂ O ₇ VPO ₄ VO ₂	138,0 90,0 105,0	PtCl ₂	30	1023	7	$\square_2V^{III}(Ti^{IV}V^{IV})_2O_3(PO_4)_3$ ^{b)}
CrPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	86,2 48,5 180,6	PtCl ₂	25	1073	7	$\square_2CrV_3O_3(PO_4)_3$ (+ Spuren von β -CrPO ₄ [128])
CrPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	81,2 45,8 170,0	- (Ansatz als Pressling)		1073	5	$\square_2CrV_3O_3(PO_4)_3$ (+ Spuren von β -CrPO ₄ [128])
FePO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	132,9 71,0 263,8	PtCl ₂	20	1073	7	FeV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃ ^{c)}
Fe ₂ O ₃ (VO) ₂ P ₂ O ₇	87,1 330,6	-		1373 ^{e)}	10 min	FeV ₃ O ₃ (PO ₄) ₃ ^{c)}
RhPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	76,0 32,0 118,0	PtCl ₂	25	673	18	(VO) ₂ P ₂ O ₇ und metallisches Rh
RhPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	95,0 40,0 149,0	PtCl ₂	25	1073	3	(VO) ₂ P ₂ O ₇ und metallisches Rh
InPO ₄ VO ₂ (VO) ₂ P ₂ O ₇	122,0 48,0 179,0	PtCl ₂	25	1073	5	(In _{1-x} V _x)PO ₄ (x = 0,5) ^{d)}

a) Nach der EDX Analyse des Produktes, enthält das Oxidphosphat kein Aluminium.

b) Reduktion von V^{4+} zu V^{3+} durch Ti^{3+} .

c) Pulverbeugungsdiagramm ähnlich zu $\square_2V_4O_3(PO_4)_3$

d) Aus dem Vergleich der Gitterparameter von InPO₄ (a = 5,317(1), b = 7,984(2), c = 6,778(1) Å, korrigierte Parameter [145, 146]) und VPO₄ (a = 5,2316(5) Å, b = 7,7738(7) Å, c = 6,2847(5) Å) [127] ergibt sich für (In_{1-x}V_x)PO₄ (a = 5,2684(6) Å, b = 7,876(1) Å, c = 6,546(1) Å) x = 0,5(1).

e) Abkühlrate: -0,25 K/min.

Substitution mit Indium(III). Versuche Vanadium(III) durch Indium(III) zu substituieren führten ausschließlich zur Bildung von Mischkristallen $(V_{1-x}In_x)PO_4$ und $V_4O_3(PO_4)_3$. Durch die Temperung eines Presslings aus einem Gemenge aus $InPO_4$, VO_2 und $(VO)_2P_2O_7$ bei 1273 K erhielt man ein $(V_{x-1}In_x)PO_4$ (isotyp mit VPO_4 [127] und $InPO_4$ [145, 145]) mit den aus der Pulverbeugungsaufnahme ermittelten Gitterkonstanten $a = 5,2684(6) \text{ \AA}$, $b = 7,876(1) \text{ \AA}$ und $c = 6,546(1) \text{ \AA}$. Eine Extrapolation nach der Vegard'schen Regel erlaubt eine Abschätzung des Indiumanteils zu $x \approx 0,5(1)$.

Substitution mit Rhodium(III). Der Versuch Rhodium(III) in die Struktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ einzubauen, führt zu dessen Reduktion unter Bildung von Rhodiummetall.



Substitution mit Chrom(III). Die Substitution von Vanadium(III) durch Chrom(III) führt zu $CrV_3O_3(PO_4)_3$. Das Röntgenpulverbeugungsdiagramm (Abb. 4-7) belegt dessen Isotypie zu $V_4O_3(PO_4)_3$. Für $CrV_3O_3(PO_4)_3$ wurde eine Indizierung der Reflexe nach dem Strukturmodell von $V_4O_3(PO_4)_3$ (vgl. Abschnitt 4.2) durchgeführt (Tabelle 4-8). Für die Gitterparameter ergeben sich die Werte: $a = 7,246(1) \text{ \AA}$, $b = 21,740(3) \text{ \AA}$ und $c = 38,785(6) \text{ \AA}$. Wie zu erwarten, kommt es durch die Substitution von Vanadium durch Chrom in $CrV_3O_3(PO_4)_3$ zu einer Verkleinerung (ca. 0,3 %) der Gitterkonstanten im Vergleich zur reinen Vanadiumverbindung.

Auffällig ist, dass neben $CrV_3O_3(PO_4)_3$ immer noch β - $CrPO_4$ als Nebenprodukt zu finden war. Versuche zur Züchtung von Einkristallen für die Strukturverfeinerung von $Cr^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ waren nicht erfolgreich. Dabei wurden nur pulverförmige Proben (bei Verwendung von Chlor oder Brom als Mineralisator) oder zusammengesinterte feinkristalline Aggregate (beim Tempern nahe am Schmelzpunkt) erhalten.

Tabelle 4-8 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Cr}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Cu-K α_1 -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: $a = 7,246(1) \text{ \AA}$, $b = 21,740(3) \text{ \AA}$, $c = 38,785(6) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}}$ /°	$4\theta_{\text{ber.}}$ /°	d /Å	$I_{\text{beob.}}$ ^{a)}	$I_{\text{ber.}}$ ^{b)}
1	1	1	26,1206	26,136	6,7689	10	9
1	1	3	29,1498	29,162	6,0697	6	10
0	4	2	33,8485	33,855	5,2333	2	3
1	1	5	34,4184	34,442	5,1448	6	7
1	3	3		37,222	4,7635		6
0	4	4	37,2976	37,401	4,7410	12	6
1	1	7	41,2564	41,141	4,3139	3	3
0	4	6	42,6760	42,682	4,1600	5	5
1	5	1	47,9145	47,915	3,7112	6	9
1	5	3	49,6740	49,666	3,5823	4	8
2	2	0	51,8133	51,798	3,4372	7	9
1	3	9	54,0127	54,024	3,2981	100	100
2	2	4		55,017	3,2397		3
0	0	12	55,1123	55,149	3,2321	4	3
0	6	6		56,420	3,1606		28
2	0	6	56,3819	56,423	3,1605	56	27
1	5	7	57,6515	57,677	3,0932	5	4
2	2	6	58,8212	58,811	3,0348	2	2
1	7	1	62,7899	62,791	2,8469	1	1
1	5	9	63,4497	63,415	2,8195	5	10
2	0	10	67,6384	67,653	2,6476	1	1
0	8	4	68,4481	68,478	2,6167	3	3
2	6	0	70,0076	69,986	2,5620	14	14
1	7	7	70,7073	70,681	2,5376	0	1
1	9	9		89,507	2,0233		11
3	3	9	89,5008	89,510	2,0232	20	10
2	6	12	90,2406	90,238	2,0077	8	8
2	6	18	111,3826	111,383	1,6490	13	18
3	9	9	116,0907	116,076	1,5878	13	15
4	0	12	116,6805	116,685	1,5803	16	12
2	12	6	117,3702	117,379	1,5717	4	4
1	9	21	129,5552	129,550	1,4380	6	6

^{a)} abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

^{b)} Stärkster, nicht beobachteter Reflex $I(0\ 8\ 18)_{\text{ber.}} = 2,5$ im untersuchten Winkelbereich.

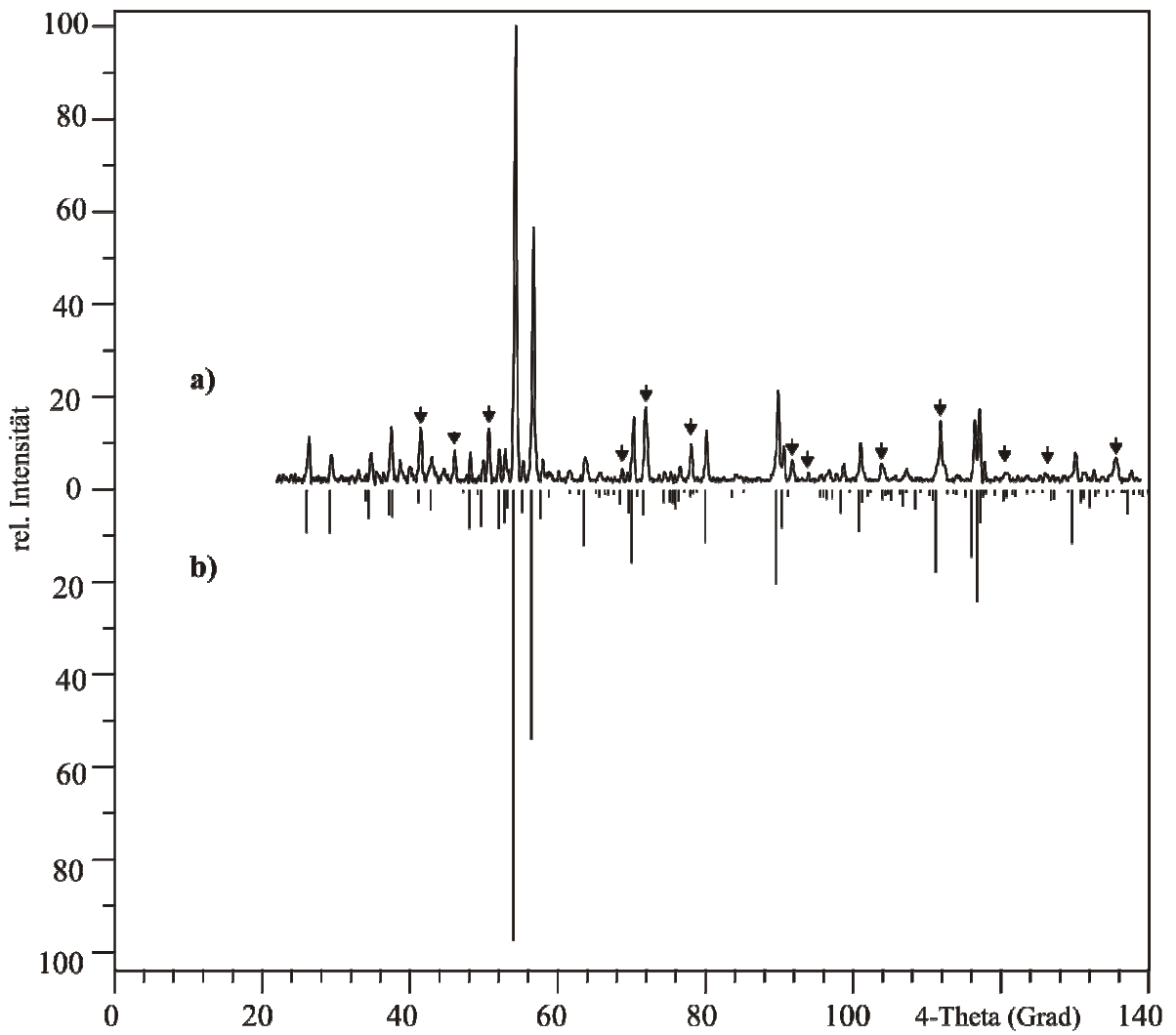


Abbildung 4-7 Vergleich Guinierdiagramme von $\text{CrV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. a) Diagramm aus Guineraufnahme (Pfeile: $\beta\text{-CrPO}_4$) und b) Simulation (Lageparameter aus $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung.

Substitution von Vanadium(IV) durch Titan(IV). Die Substitution von V^{4+} durch Ti^{4+} ist möglich. Da sowohl Titan wie auch Vanadium in den Oxidationsstufen +III und +IV vorliegen können, wurde eine Abschätzung zur Gleichgewichtslage der Redoxreaktion Gl. 4-5 vorgenommen. Zwar gilt die Betrachtung (Gleichung 4-7) streng nur für wässrige Lösungen, doch sollte sich damit zumindest eine grobe Einschätzung auch für den Festkörper ergeben. Nach Berechnung der Massenwirkungskonstanten K für das Gleichgewicht in Gl. 4-5 zeigt sich, dass nahezu alles Titan(III) durch Vanadium(IV) zu Titan(IV) oxidiert wird.

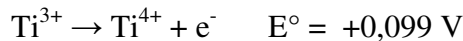


mit $[Ti^{3+}] = [V^{4+}] = 1-x$

$$[Ti^{4+}] = [V^{3+}] = x$$

$$K = \frac{[Ti^{4+}] \cdot [V^{3+}]}{[Ti^{3+}] \cdot [V^{4+}]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad (4-6)$$

$$\ln K = \frac{\nu \cdot \Delta E^\circ}{RT/F}; \nu = 1 \quad (4-7)$$



$$\Delta E^\circ = 0,680 - 0,099 \text{ V} = 0,581 \text{ V}$$

$$K = 6,62 \cdot 10^9$$

Die Umsetzung von TiP_2O_7 (1,65 mmol) VPO_4 (1,65 mmol) und VO_2 (3,3 mmol) lieferte ein schwer zu kristallisierendes braunes Pulver, dessen Beugungsdiagramm große Ähnlichkeit mit jenem von $V_4O_3(PO_4)_3$ besitzt. Da im System Ti/P/O bereits mehrere Phasen ($\square_{17}Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$, $\square_2Ti_4O_3(PO_4)_3$, $\square_7Ti_9O_4(PO_4)_8$ und $\square_3Ti_5O_4(PO_4)_4$ [147, 148, 149, 108]) mit struktureller Verwandtschaft zur *Lipscombit/Lazulit*-Familie bekannt sind, kann man vermuten, dass die erhaltene Verbindung, im günstigen Fall phasenrein, nur *ein* Vertreter einer großen Vielfalt gemischter Vanadium-titan-phosphate sein könnte. Versuche zur Züchtung von einkristallinem $TiV_3O_3(PO_4)_3$ für eine Kristallstrukturanalyse waren erfolglos. Die Auswertung einer Röntgenpulverbeugungsaufnahme und Indizierung (Tabelle 4-9) der Reflexe nach dem Strukturmodell von $V_4O_3(PO_4)_3$ liefert die folgenden Gitterkonstanten: $a = 7,312(5) \text{ \AA}$, $b = 21,93(1) \text{ \AA}$, $c = 38,68(4) \text{ \AA}$.

Tabelle 4-9 Auswertung einer Guinieraufnahme von $V^{III}(Ti^{IV}V^{IV}_2)O_3(PO_4)_3$.
Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik.
Gitterparameter: $a = 7,312(5) \text{ \AA}$, $b = 21,93(1) \text{ \AA}$, $c = 38,68(4) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}}/^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}}/^\circ$	$d / \text{ \AA}$	$I_{\text{beob.}}^{\text{a)}$	$I_{\text{ber.}}^{\text{b)}$
1	1	1	25,8486	25,911	6,8274	8	10
1	1	3	28,9457	28,976	6,1085	6	9
1	1	5	34,2873	34,310	5,1644	4	6
0	4	4	37,0730	37,174	4,7696	8	6
0	4	6	42,5434	42,509	4,1766	3	4
1	5	1	47,5621	47,492	3,7438	6	9
1	5	3	49,3451	49,266	3,6109	5	8
2	2	0	51,2881	51,328	3,4682	4	8
1	3	9	53,9221	53,910	3,3049	100	100
2	0	6	56,1753	56,069	3,1801	38	27
1	5	9	63,3344	63,164	2,8305	5	9
2	6	0	69,3509	69,347	2,5849	16	14
3	3	3	79,3790	79,131	2,2758	5	6
2	6	12	89,8141	89,822	2,0166	5	8
2	6	18	111,1538	111,133	1,6525	15	18
3	9	9	115,1521	115,152	1,5995	11	15
4	0	12	115,7818	115,899	1,5900	14	12
2	12	6	116,2916	116,335	1,5846	14	4

^{a)} abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

^{b)} Berechnete Intensitäten für $V_4O_3(PO_4)_3$.

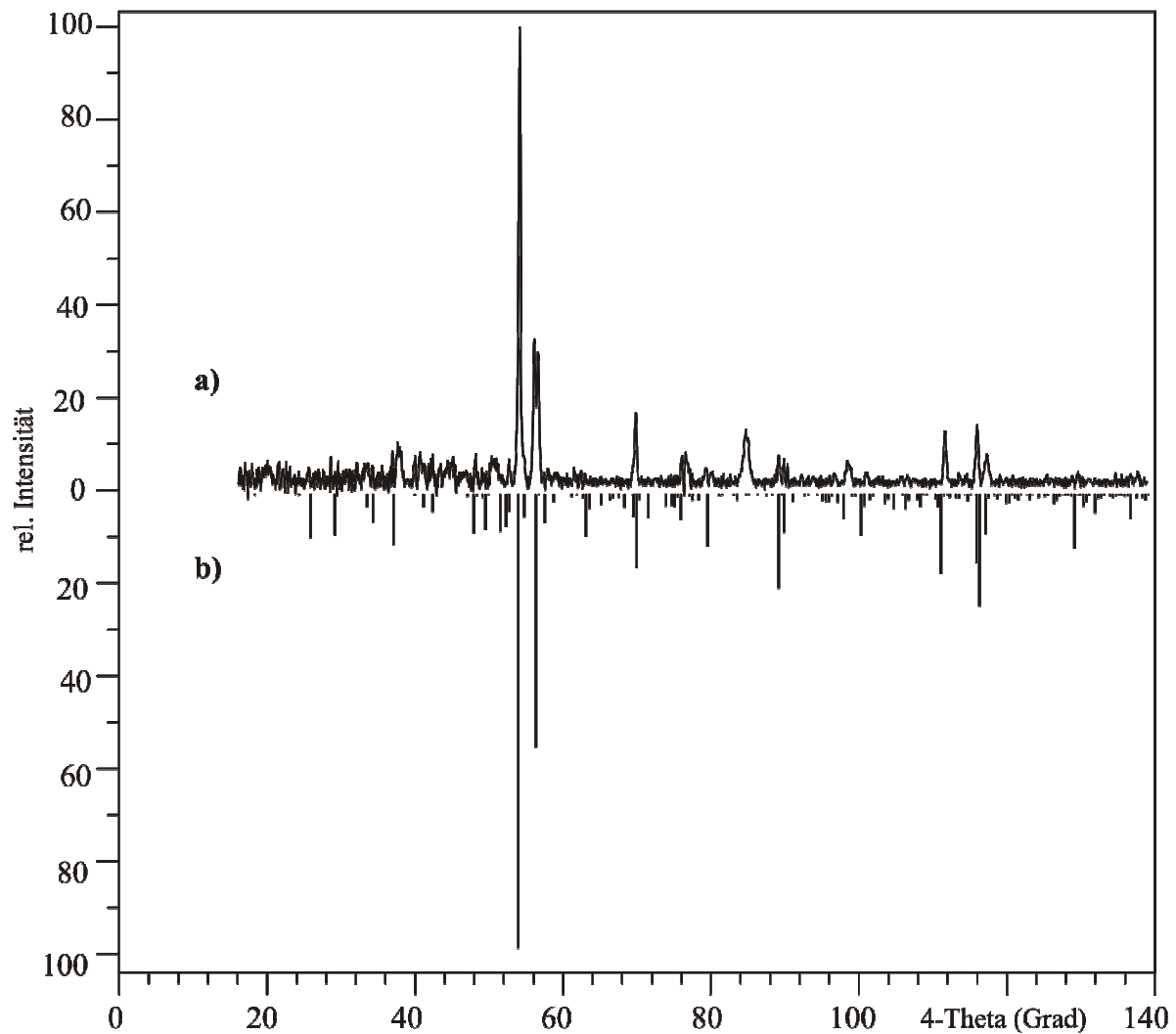


Abbildung 4-8 Guinierdiagramm von $V^{III}(Ti^{IV}V^{IV}_2)O_3(PO_4)_3$ (a). Vergleich mit $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ (b). Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung.

Substitution mit Eisen(III). Der Versuch Eisen(III) in die Struktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ einzubauen, führte zur Bildung eines grau-braunen Pulvers, dessen Beugungsbild Ähnlichkeit mit jenem von $V_4O_3(PO_4)_3$ aufweist. Jedoch treten beim ersteren noch zusätzliche, markante Reflexe auf (Abb. 4-8).

Die Züchtung von größeren Einkristallen führte nicht zu $FeV_3O_3(PO_4)_3$ jedoch zur Kristallisation einer weiteren, bisher unbekanntten Verbindung mit der Zusammensetzung „ $2FePO_4 \cdot VPO_4$ “ (Abschnitt 6). Die Darstellung von $FeV_3O_3(PO_4)_3$ kann aus verschiedenen Edukten (Gleichung 4-2 und 4-8) erfolgen (Tabelle 4-6). Der Ansatz nach der allgemeinen Gleichung 4-2 ist jedoch dem nach Gleichung 4-8 vorzuziehen, da es für Einwaagen generell ungünstig ist, wenn ein zu großer Unterschied in den eingesetzten Eduktmassen besteht.

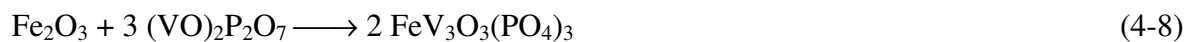


Tabelle 4-10 enthält die charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, wie sie durch Auswertung einer Guinieraufnahme erhalten wurden. Nach Ausweis der Guinieraufnahmen ist $\text{Fe}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ nicht isotyp zu $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, jedoch offenbar strukturell eng mit diesem verwandt. Indizierungsversuche der aus der Pulveraufnahme ermittelten und korrigierten Reflexe mit Indizierprogrammen führten zu keiner befriedigenden Lösung.

Tabelle 4-10 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Cu-K α_1 -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik.

$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$I_{\text{beob.}}$	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$I_{\text{beob.}}$
26,0453	6,7924	36	75,1392	2,3920	7
34,4059	5,1501	31	76,8734	2,3400	7
37,0694	4,7830	45	79,5244	2,2650	6
40,9497	4,3339	19	83,2415	2,1680	10
47,8315	3,7176	37	86,4502	2,0912	7
48,8488	3,6413	8	88,7220	2,0403	15
52,1795	3,4125	79	89,0607	2,0329	20
53,6155	3,3227	100	89,4394	2,0247	17
54,1240	3,2921	98	90,4955	2,0023	6
55,0015	3,2406	9	95,0486	1,9116	10
56,0984	3,1784	70	99,9000	1,8243	31
56,2679	3,1690	69	102,1413	1,7869	6
57,8433	3,0845	23	111,6628	1,6452	17
58,4316	3,0541	5	115,2877	1,5977	10
63,4465	2,8182	6	116,2635	1,5855	16
68,5605	2,6136	15	119,4200	1,5473	10
69,7368	2,5709	44	128,8184	1,4453	6
74,5511	2,4102	7	130,1225	1,4324	4
74,8003	2,4024	12	130,3415	1,4302	6

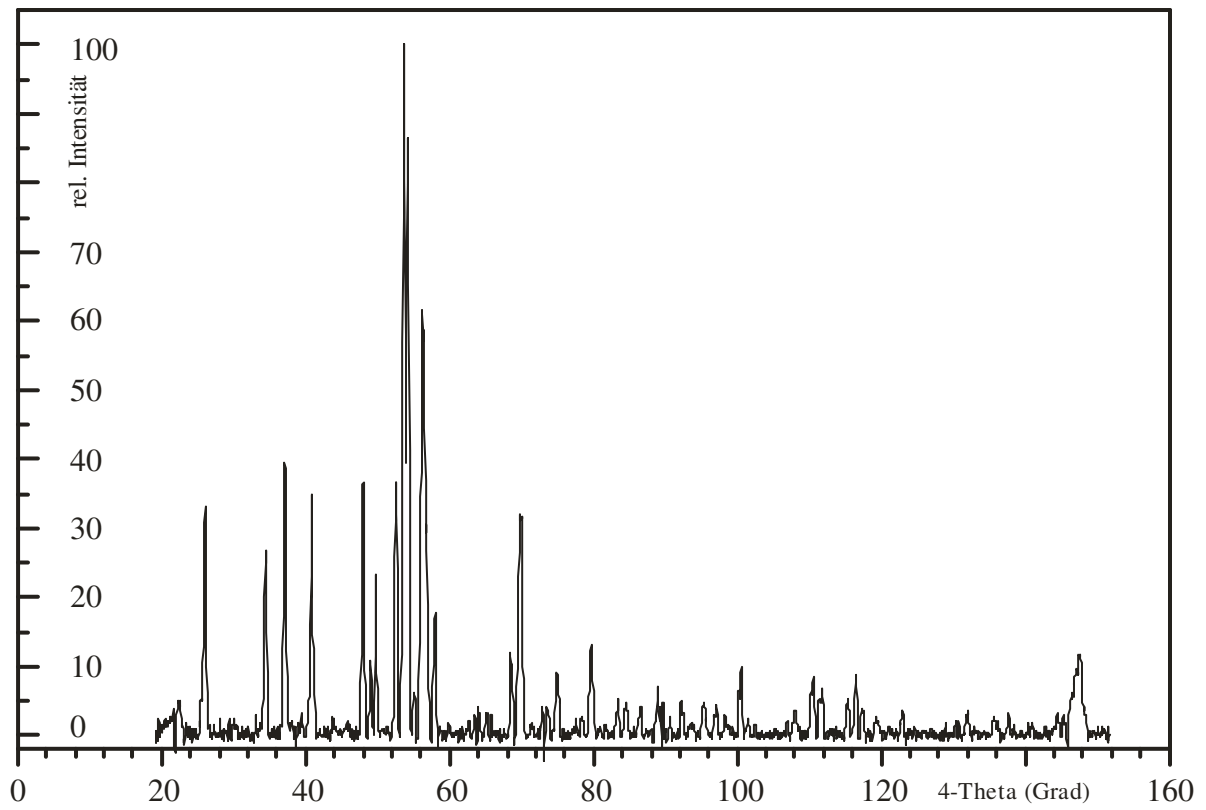


Abbildung 4-9 Guinierdiagramm von $\text{FeV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung.

5 Polynäre Vanadium(IV)-oxidphosphate

Wie eingangs erläutert, können promovierte Vanadyldiphosphat-Katalysatoren durch Zugabe von Metalloxiden zu $(VO)_2P_2O_7$ erhalten werden (Abschnitt 1.2). Die Umsetzung von $(VO)_2P_2O_7$ mit Metalloxiden MO gemäß Gl. 5-1 sollte Phosphate $MV_2O_2(PO_4)_2$ liefern. Es sind bisher vergleichbare Titanphosphate wie z.B. $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ [143] bekannt. Daher wurde nach dem allgemeinen Schema in Gl. 5-1 ein „Screening“ durch Ansätze in Form von Festkörperpresslingen ohne Mineralisator ($T = 973\text{ K}$, 5d) mit den Metall(II)-oxiden von Cobalt, Nickel und Kupfer durchgeführt. Dies lieferte tatsächlich Hinweise auf gemischte Metall(II)-vanadium(IV)-oxidphosphate der Zusammensetzung $M^{II}V^{IV}_2O_2(PO_4)_2$ ($M = \text{Co, Ni, Cu}$).



5.1 Cobalt(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat

Versuche zur Darstellung von $CoV_2O_2(PO_4)_2$ führten zu zwei Modifikationen, α - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ und β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ (Abbildung 5-1). Die α -Modifikation wurde in einkristalliner Form erhalten, sie leitet sich strukturechemisch vom α - Fe_2OPO_4 ab. Von β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$, dessen Struktur zur *Lipscombit/Lazulit*-Familie gehört, wurden bisher nur stark verwachsene Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturbestimmung ungeeignet waren.

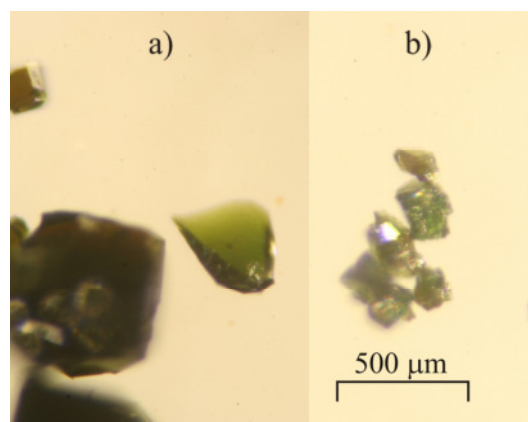
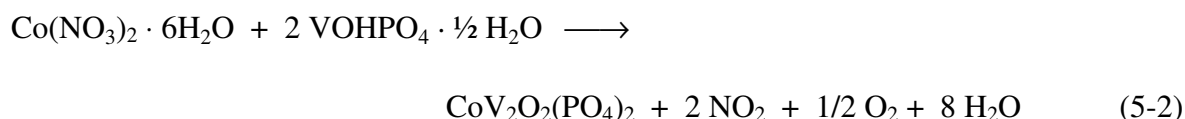


Abbildung 5-1 Kristalle von $CoV_2O_2(PO_4)_2$: a) α -Form, b) β -Form.

5.1.1 Synthese und Kristallisation

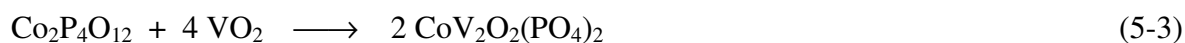
$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Zur Darstellung von α -Cobalt(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat wurden 69,5 mg CoO und 285,7 mg $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in einen Korundtiegel gegeben. Dieser wurde mit Goldfolie verschlossen und zusammen mit 25 mg PtCl_2 in eine evakuierte Kieselglassampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde isotherm bei 1033 K getempert. Nach fünf Tagen wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Innerhalb des Tiegels fand man dunkelgrüne Kristalle (Abbildung 5-1a), welche eine Kantenlänge bis zu 0,5 mm aufweisen.

Eine weitere Synthesemöglichkeit von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ besteht im thermischen Abbau geeigneter Vorläuferverbindungen. Hierzu wurden (nach Gl. 5-2) 692,6 mg Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat und 818,5 mg Vanadyl-hydrogenphosphat-hemihydrat (vgl. Abschnitt 2.4.2), in einer Achatreibschale intensiv miteinander verrieben und zu einer Tablette geformt.



Der Pressling wurde im Argonstrom durch langsames Aufheizen auf 1073 K erhitzt und anschließend für 12 Stunden getempert. Danach war einphasig, mikrokristallines $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ von olivgrüner Farbe entstanden.

$\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Zur Darstellung von β -Cobalt(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat gemäß Gl. 5-3, wurden 151,3 mg VO_2 und 199,5 mg $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in einen Korundtiegel gegeben. Dieser wurde mit Goldfolie verschlossen und zusammen mit 25 mg PtCl_2 in eine evakuierte Kieselglassampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde isotherm bei 1073 K getempert.



Nach fünf Tagen wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Innerhalb des Tiegels fand man dunkelgrüne Kristalle (Abbildung 5-1b), welche beim Verreiben ein olivgrünes Pulver ergaben. Die Röntgenpulverbeugungsaufnahme (Abbildung 9-17) des Pulvers zeigt, dass es sich um eine zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143] isotype Verbindung handelt. Die Synthese der β -Modifikation von $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ konnte bislang nicht reproduziert werden. In weiteren Versuchen wurde nur die Entstehung der α -Form beobachtet.

5.1.2 Röntgenographische Untersuchung

$\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Durch Auswertung einer Guinieraufnahme von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Abbildung 9-16) wurden die in Tabelle 5-1 aufgeführten, charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe (korrigiert gegen α -Quarz) erhalten. Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand des Strukturmodells (s. u.) von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und führte zu den Gitterkonstanten $a = 6,310(1) \text{ \AA}$, $b = 7,275(1) \text{ \AA}$, $c = 7,441(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,39(2)^\circ$ (RG: $P2_1/c$).

Da das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ sehr große Ähnlichkeit mit jenem von $\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143] aufweist (vgl. Abbildung 5-3), wurde zunächst fälschlicherweise angenommen, es handle sich um isotype Verbindungen. Die „zusätzlichen“ Reflexe in der Pulveraufnahme von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 44,224$; $68,953$ und $83,314^\circ$) wurden auf eine nichtidentifizierbare Verunreinigung zurückgeführt. Ein Vergleich mit einer Simulation des Röntgenpulverdiffraktogramms von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ zeigte jedoch, dass die vermeintlich „zusätzlichen“ Reflexe tatsächlich intrinsisch zum Beugungsbild von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ gehören. Die große Ähnlichkeit der Beugungsdiagramme (vgl. Abbildung 5-3) von α - und β -Form trotz der drei starken zusätzlichen Reflexe in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ist überraschend und irreführend.

Zur Einkristalluntersuchung von $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ wurde ein ausgesuchter Kristall (Abbildung 5-1a) mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm auf einer Kieselglaskapillare mit Sekundenkleber fixiert. Die Messung erfolgte am Kappa-CCD Einkristalldiffraktometer (Fa. NONIUS). Gemessen wurde über die „volle Kugel“ bis $2\theta = 70,05^\circ$. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch. Die Strukturlösung und Verfeinerung gelang mit Hilfe des Programmpakets WinGX 1.64.05 [150] über die darin enthaltenen Algorithmen SHELXS-97 [151] und SHELXL-97 [151]. Die zunächst unter WinGX vorgeschlagene, aus den Auslöschbedingungen hervorgehende orthorhombisch-primitive Zelle ließ keine sinnvolle Verfeinerung zu. Eine Symmetrieanalyse mit dem Programm PLATON [152] (unter WinGX) lieferte als Ergebnis eine monokline Zelle der Raumgruppe $P2_1/c$, sowie die zugehörige Transformationsmatrix. Nach Überführung in diese Raumgruppe gelang die Verfeinerung bis auf einen R-Wert von $R(F) = 0,044$ bzw. $wR(F^2) = 0,083$. Die Lageparameter und weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und Verfeinerung finden sich in den Tabelle 5-2 und 5-3. Die anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 5-4.

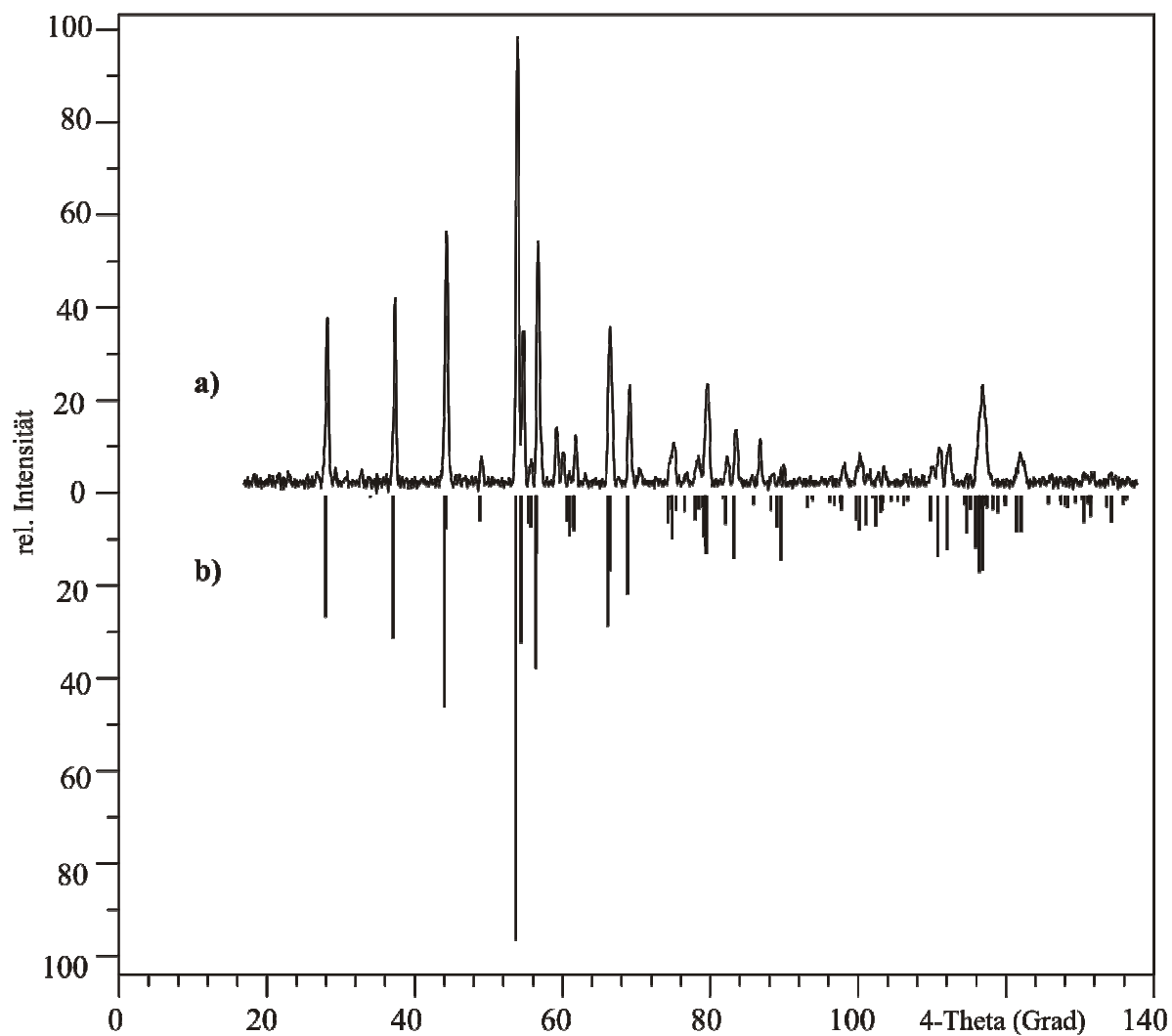


Abbildung 5-2 Vergleich des Guinierdiagramms mit der Simulation von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Guinierdiagramm und b) Simulation mit Lazy Pulverix [135]. Cu-K α_1 -Strahlung.

Tabelle 5-1 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Cu-K α_1 -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: $a = 6,310(1) \text{ \AA}$, $b = 7,275(1) \text{ \AA}$, $c = 7,441(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,39(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}} / ^\circ$	$d_{\text{beob.}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber.}} / \text{\AA}$	$I_{\text{beob.}}^{\text{a)}$	$I_{\text{ber.}}^{\text{b)}$
1	0	0	28,0927	28,046	6,2996	6,3100	38	28
1	1	0	37,2726	37,196	4,7571	4,7669	42	32
1	1	-1	44,2235	44,150	4,0166	4,0232	57	48
1	1	1		44,360		4,0044		8
0	2	0	48,9646	48,898	3,6328	3,6377	6	6
0	1	2	53,7861	53,786	3,3124	3,3124	100	100
0	2	1	54,5964	54,530	3,2641	3,2680	35	33

Polynäre Vanadium(IV)-oxidphosphate

Fortsetzung von Tabelle 5-1.

1	0	-2	55,4867	55,458	3,2128	3,2144	6	6
2	0	0	56,5972	56,523	3,1510	3,1550	55	39
1	2	0		56,588		3,1515		13
2	1	-1	66,1517	66,218	2,7060	2,7033	36	30
2	1	1	66,4919	66,507	2,6925	2,6919	18	17
0	2	2	68,9534	68,905	2,5992	2,6009	22	22
2	0	2	74,9673	74,938	2,3973	2,3982	9	10
0	3	1	78,0596	78,062	2,3058	2,3057	6	6
2	2	1		79,472		2,2664		12
1	3	0	79,5408	79,573	2,2646	2,2637	22	13
1	1	3	82,1729	82,150	2,1950	2,1956	7	7
1	3	-1	83,3139	83,277	2,1663	2,1672	12	14
0	0	4	97,8080	97,845	1,8608	1,8602	5	3
2	3	1		97,871		1,8597		1
0	4	0	100,1807	100,220	1,8195	1,8188	7	8
0	2	4	110,8137	110,861	1,6568	1,6562	8	14
3	2	-2	112,1355	112,102	1,6389	1,6393	9	12
3	3	0	115,9507	115,986	1,5894	1,5890	6	12
1	4	-2	116,4514	116,465	1,5832	1,5830	22	18
1	4	2		116,651		1,5807		3
4	0	0	116,8820	116,909	1,5778	1,5775	16	17
2	3	-3	121,5889	121,555	1,5223	1,5227	6	8
2	3	3	122,1397	122,097	1,5161	1,5165	6	8

a) abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

b) Stärkster, nicht beobachteter Reflex $I(311)_{\text{ber.}} = 0,3$ im untersuchten Winkelbereich.

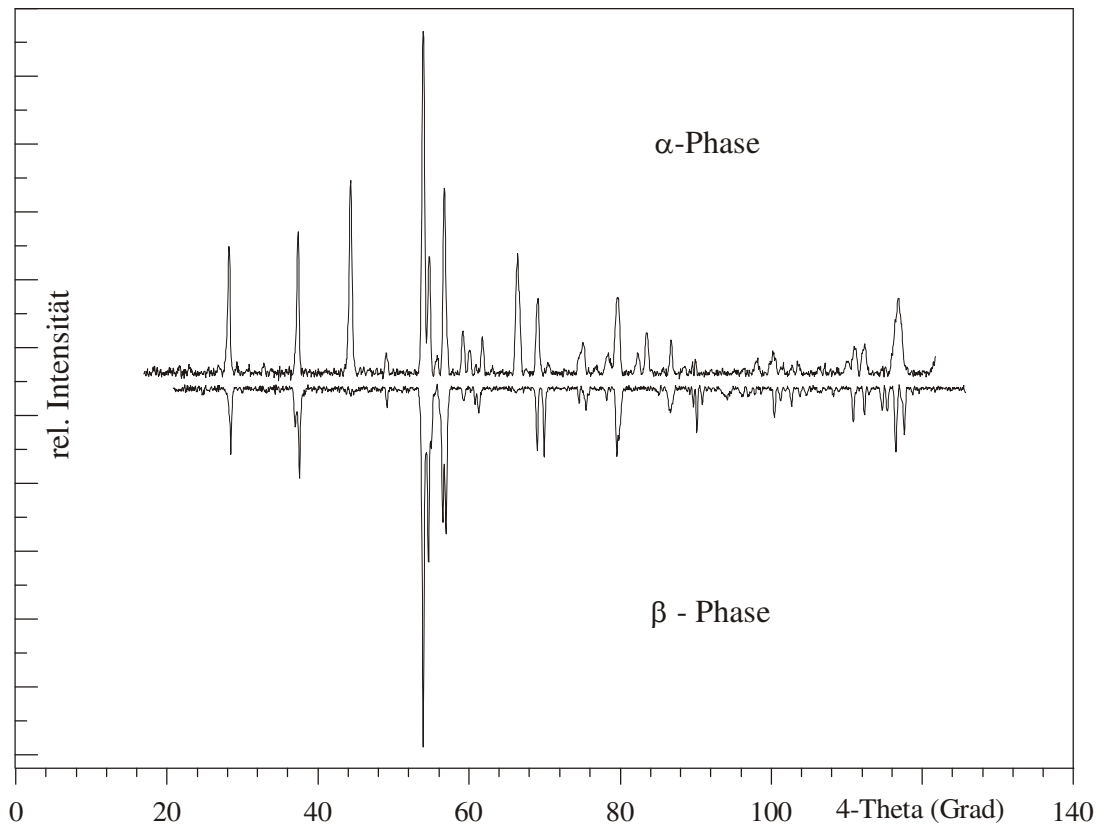


Abbildung 5-3 Vergleich der Guinierdiagramme von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Cu-K α_1 -Strahlung).

Tabelle 5-2 Kristallographische Daten von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

<i>I. Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter (aus Indizierung der Guinieraufnahme)	
a	6,310(1) Å
b	7,275(1) Å
c	7,441(2) Å
β	90,39(2)°
Z	2
Volumen der Elementarzelle	341,59 Å ³
Dichte D_{ber} (g/cm ³)	3,721
Farbe	grüner, transparenter Kristall
Kristalldurchmesser	0,5 mm
Molare Masse (g/mol)	382,75
F(000)	366
<i>II. Intensitätsmessung</i>	
Diffraktometer	κ -CCD (Fa. Nonius)
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Temperatur (K)	293(2)
Meßbereich ($2\theta_{\text{max}}$)	70,05°
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	5,59
Anzahl Reflexe	
Gemessen	17631
Unabhängig	1515
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-10, 10
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-11, 11
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-11, 11
<i>III. Verfeinerung</i>	
Benutzte Programme	SHELX-97 [151], WinGX [150]
Anzahl Parameter	71
Verfeinerung nach:	F^2
$R1/wR2$ (für alle Werte)	0,044 / 0,083
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0515P)^2]$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 5-3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
Co	0	0	-0,5	0,0099(1)
V	0,26176(5)	-0,21960(5)	0,17271(5)	0,0083(1)
P	-0,75055(8)	0,37776(7)	-0,62436(7)	0,0080(1)
O1	-0,7782(3)	0,5052(2)	-0,7905(2)	0,0109(3)
O2	0,9484(2)	-0,2493(2)	0,1168(2)	0,0104(3)
O3	-0,2412(2)	0,3438(2)	-0,8832(2)	0,0121(3)
O4	0,7368(3)	-0,0082(2)	-0,0460(2)	0,0132(3)
O5	0,5601(2)	-0,2485(2)	0,1452(2)	0,0116(3)

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

Tabelle 5-4 Anisotrope Auslenkungsparameter für α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in $[\text{\AA}^2]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0098(2)	0,0091(2)	0,0109(2)	0,0010(1)	-0,0007(1)	0,0010(1)
V	0,0076(2)	0,0086(2)	0,0086(7)	0,0001(1)	0,0001(1)	-0,0003(1)
P	0,0069(2)	0,0080(2)	0,0091(2)	0,0002(2)	0,0002(2)	-0,0001(2)
O1	0,0119(7)	0,0099(6)	0,0109(7)	0,0015(5)	0,0001(5)	-0,0014(5)
O2	0,0084(6)	0,0095(6)	0,0134(7)	-0,0017(5)	-0,0002(5)	0,0005(5)
O3	0,0122(7)	0,0127(7)	0,0115(7)	0,0007(6)	0,0018(5)	0,0001(5)
O4	0,0175(7)	0,0115(7)	0,0105(7)	0,0023(6)	-0,0004(6)	0,0004(5)
O5	0,0084(6)	0,0108(7)	0,0155(8)	0,0010(5)	0,0005(6)	-0,0006(5)

$\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Aus der Röntgenpulverbeugungsaufnahme (Abbildung 9-17, Abbildung 5-3) geht hervor, dass es sich bei $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ um eine zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143] isotype Verbindung handelt. Die Reflexe aus einer Guinieraufnahme von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ wurden vermessen, gegen α -Quarz korrigiert und nach dem Strukturmodell von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($a = 7,3830(5)$ Å, $b = 7,3226(5)$ Å, $c = 7,3444(5)$ Å, $\beta = 120,233(6)^\circ$, Raumgruppe: $\text{P2}_1/\text{c}$ [143] indiziert (Tabelle 5-5). Man erhält für $\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ die Gitterparameter $a = 7,268(1)$ Å, $b = 7,2749(6)$ Å, $c = 7,455(1)$ Å, $\beta = 120,17(1)^\circ$.

Tabelle 5-5 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Cu-K α_1 -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}} / ^\circ$	$d_{\text{beob.}} / \text{Å}$	$d_{\text{ber.}} / \text{Å}$	$I_{\text{beob.}}^{\text{a)}$	$I_{\text{ber.}}^{\text{b)}$
1	0	0	28,1576	28,167	6,2851	6,2831	19	26
0	1	1	36,7394	36,749	4,8256	4,8243	11	14
1	1	0	37,2467	37,288	4,7604	4,7551	25	27
0	2	0	48,9152	48,901	3,6364	3,6375	5	6
1	1	-2	53,7112	53,704	3,3169	3,3173	100	100
1	1	1	54,3878	54,377	3,2764	3,2771	49	49
2	1	-1	54,8555	54,831	3,2490	3,2504	17	17
0	0	2	55,3631	55,312	3,2198	3,2227	2	9
2	0	-2	55,9403	55,908	3,1872	3,1891	3	6
1	2	0	56,6767	56,652	3,1467	3,1480	38	13
2	0	0	56,7464	56,771	3,1429	3,1415	41	37
0	1	2	60,5880	60,615	2,9478	2,9465	5	2
2	1	-2	61,1355	61,163	2,9220	2,9208	7	5
1	2	-2	68,8403	68,840	2,6033	2,6033	17	19
2	2	-1	69,7263	69,744	2,5712	2,5706	19	20
3	0	-2	75,2524	75,265	2,3885	2,3881	6	9
2	2	0	75,5910	75,612	2,3782	2,3776	2	4
2	1	-3	78,0308	78,027	2,3066	2,3067	4	7
2	1	1		79,313		2,2708		7
0	3	1	79,3354	79,354	2,2702	2,2697	19	12
1	3	-1		79,463		2,2667		1
1	3	0	79,6242	79,622	2,2623	2,2623	15	13
1	3	1	89,5052	89,506	2,0233	2,0233	5	6

Fortsetzung von Tabelle 5-5.

1	2	2		90,000		2,0128		1
3	1	0	90,0034	90,007	2,0127	2,0126	13	14
2	2	1	90,7207	90,724	1,9976	1,9975	5	6
0	4	0	100,2564	100,226	1,8182	1,8187	8	8
2	2	-4	110,6823	110,680	1,6587	1,6587	10	17
2	2	2	112,1577	112,160	1,6386	1,6385	8	12
0	4	2	116,3751	116,391	1,5841	1,5839	18	20
4	0	0	117,4719	117,459	1,5706	1,5708	13	17

a) abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

b) Stärkster, nicht beobachteter Reflex $I_{\text{ber.}} = 3$ im untersuchten Winkelbereich.

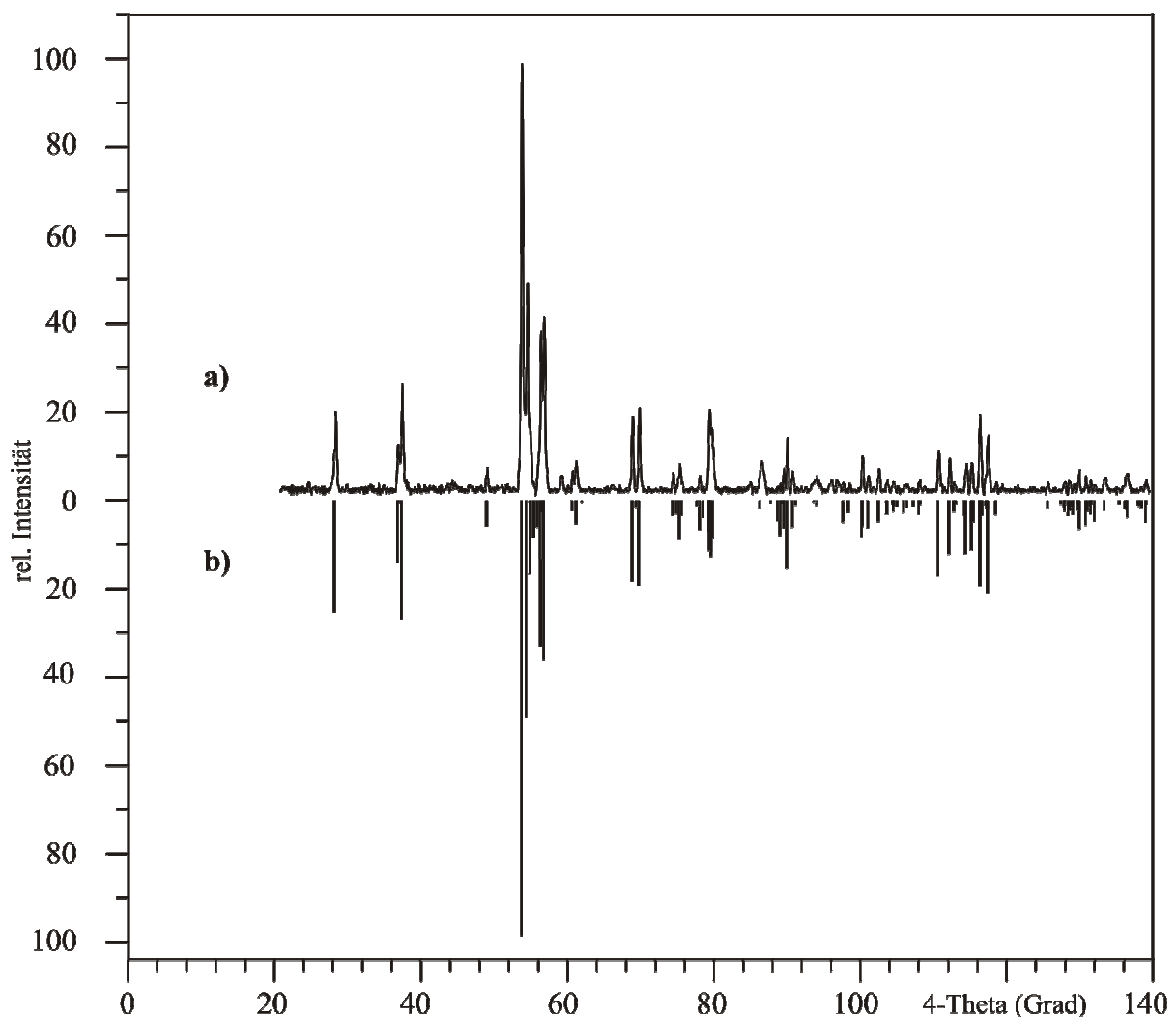


Abbildung 5-4 Vergleich des Guinierdiagramms mit der Simulation von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Guinieraufnahme und b) Simulation mit Lazy Pulverix [135] (Lageparameter von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143], Zellparameter wie oben bestimmt). Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung.

5.1.3 Kristallstruktur von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

Die Struktur von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ besteht aus oktaedrisch durch Sauerstoff koordinierten Cobalt(II)- und Vanadium(IV)-Ionen, sowie Orthophosphateinheiten. Es bilden sich $[\text{Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ -Tripel flächenverknüpfter Oktaeder aus (Abb. 5-3). Der zentrosymmetrische Oktaeder $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6]$ ist entlang der dreizähligen Achse gestreckt. Die $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder sind azentrisch mit drei kürzeren und drei längeren Abständen $d(\text{V}-\text{O})$. Durch die Ausbildung einer sehr kurzen Vanadylbindung $(\text{V}=\text{O})^{2+}$ ergibt sich für die $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder eine zusätzliche Verzerrungskomponente.

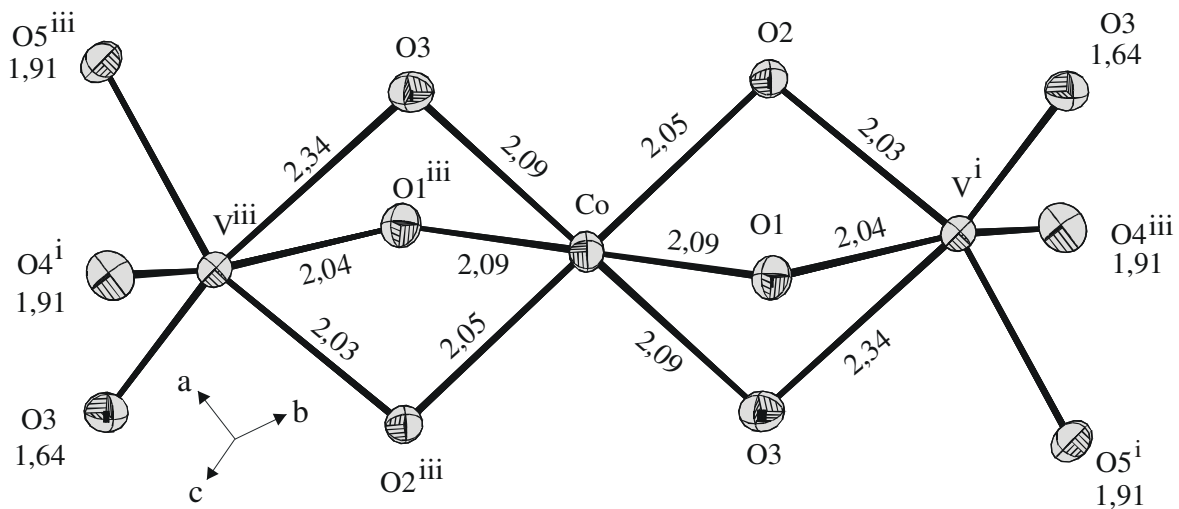


Abbildung 5-5 Oktaedertripel $[\text{Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ in α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Abstand $d(\text{Co}-\text{V}) = 2,9176(6)$ Å. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Abstände $d(\text{Co}-\text{O})$, zu sehen in Tabelle 5-6, sind nahezu gleich lang. Die $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder weisen einen kurzen Abstand $d(\text{V}-\text{O}) = 1,64$ Å, vier mittlere $d(\text{V}-\text{O}) \approx 1,97$ Å und einen langen Abstand $d(\text{V}-\text{O}) = 2,34$ Å auf. Der Abstand zwischen Cobalt und Vanadium innerhalb des Oktaedertripels beträgt $d(\text{Co}-\text{V}) = 2,92$ Å, was gegen eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung spricht.

Tabelle 5-6 α -CoV₂O₂(PO₄)₂. Interatomare Abstände (Å) d(M-O), d(P-O) und Winkel $\angle(O,M,O)$ bzw. $\angle(O,P,O)$ in den Koordinationspolyedern [MO₆] und [PO₄]. Standardabweichungen in Klammern.

Cobalt	O2 ^{xv}	O2 ^{xvi}	O1 ^{xiii}	O1 ^{xii}	O3 ^{xvii}	O3 ^{xviii}
O2 ^{xv}	2,047(2)					
O2 ^{xvi}	180,00	2,047(2)				
O1 ^{xiii}	103,00(6)	77,00(6)	2,088(2)			
O1 ^{xii}	77,00(6)	103,00(6)	180,00	2,088(2)		
O3 ^{xvii}	100,91(6)	79,09(6)	79,30(6)	100,70(6)	2,093(2)	
O3 ^{xviii}	79,09(6)	100,91(6)	100,70(6)	79,30(6)	180,00	2,093(2)
Vanadium	O3 ⁱⁱⁱ	O4 ^{viii}	O5	O2 ^{xiv}	O1 ^{xi}	O3 ^{vii}
O3 ⁱⁱⁱ	1,639(2)					
O4 ^{viii}	103,23(8)	1,907(2)				
O5	102,62(8)	91,99(7)	1,907(2)			
O2 ^{xiv}	98,20(7)	89,95(7)	158,05(7)	2,030(2)		
O1 ^{xi}	97,90(8)	157,20(7)	91,66(6)	78,56(6)	2,037(2)	
O3 ^{vii}	169,99(7)	83,15(6)	84,66(7)	73,86(6)	74,80(6)	2,339(2)
Phosphor	O4 ^{ix}	O5 ^{ix}	O1	O2 ^{ix}		
O4 ^{ix}	1,517(2)					
O5 ^{ix}	112,00(9)	1,521(2)				
O1	110,11(9)	111,3(1)	1,554(2)			
O2 ^{ix}	109,7(1)	106,23(9)	107,34(9)	1,555(2)		

(xii): -x-1, y-1/2, -z-3/2; (xiii): x+1, -y+1/2, z+1/2; (xv): -x+1, y+1/2, -z-1/2; (xvi): x-1, -y-1/2, z-1/2; (xvii): -x, y-1/2, -z-3/2; (xviii): x, -y+1/2, z+1/2; (iii): -x, y-1/2, -z-1/2; (v): x-1, y+1, z-1; (viii): -x+1, -y, -z; (vii): -x, -y, -z-1; (xi): x+1, y-1, z+1; (vix): x-1, y, z; (ix): -x, y+1/2, -z-1/2

Der Phosphattetraeder weist zwei kürzere ($d(\text{P-O}) = 1,52 \text{ \AA}$) und zwei längere ($d(\text{P-O}) = 1,55 \text{ \AA}$) Abstände auf. Dies erklärt sich durch die unterschiedliche Koordination der Sauerstoffatome. Dabei ist der Bindungsabstand $d(\text{P-O})$ größer im Falle eines dreifach (P, V, Co) koordinierten Sauerstoffes und kleiner, bei nur zweifach (P, V) koordiniertem.

Betrachtet man das Vanadyl-phosphatnetzwerk im $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, so findet man in der Struktur Stränge eckenverknüpfter $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder, welche entlang der Oktaederkette zusätzlich mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind (Abbildung 5-6). Diese Stränge sind in der (100)-Ebene translationsequivalent und bauen damit eine Schar aus untereinander liegenden Strängen auf, die nicht miteinander verknüpft sind (Abbildung 5-7). Rein topologisch hat das Vanadyl-phosphatnetzwerk große Ähnlichkeit mit jenem in $\beta\text{-VOPO}_4$. Auf diese Ähnlichkeit wird in Abschnitt 5.4 noch näher eingegangen.

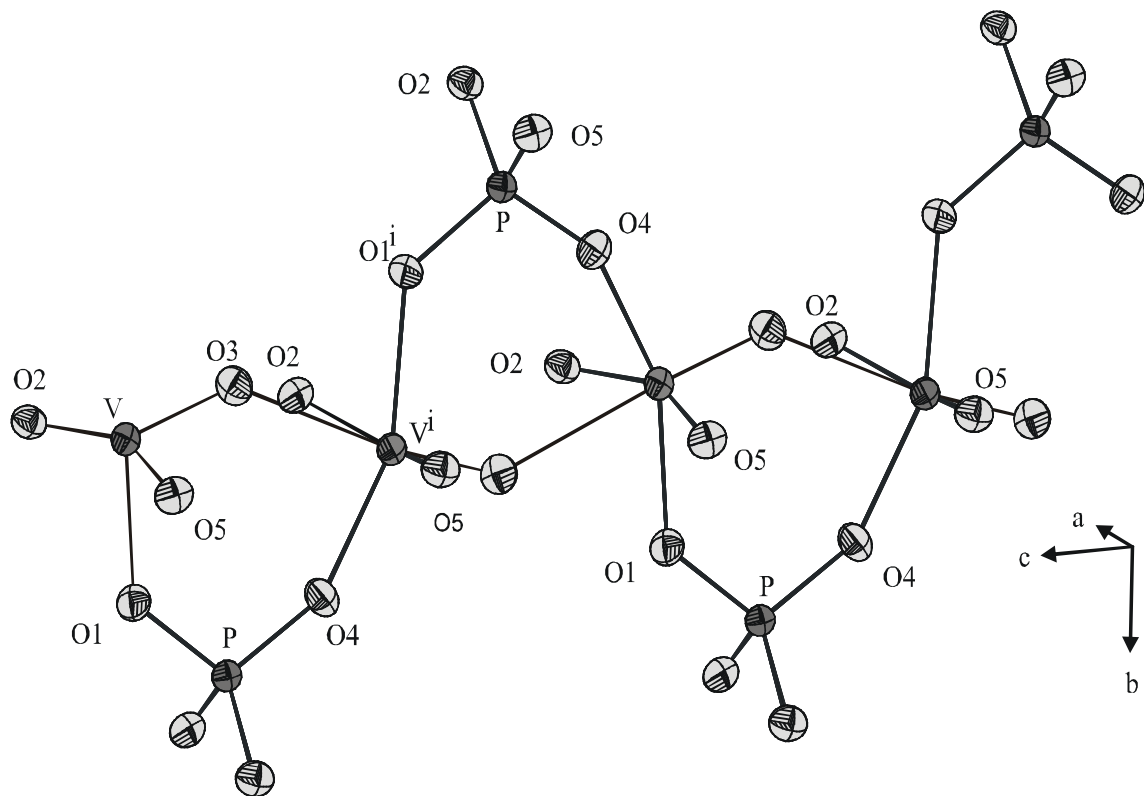


Abbildung 5-6 Ausschnitt aus einem $[\text{VO}_{6/2}][\text{PO}_{4/2}]$ -Strang im $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Die Sauerstoffatome O_2 und O_5 sind in der vollständigen Struktur mit benachbarten Strängen verbunden.

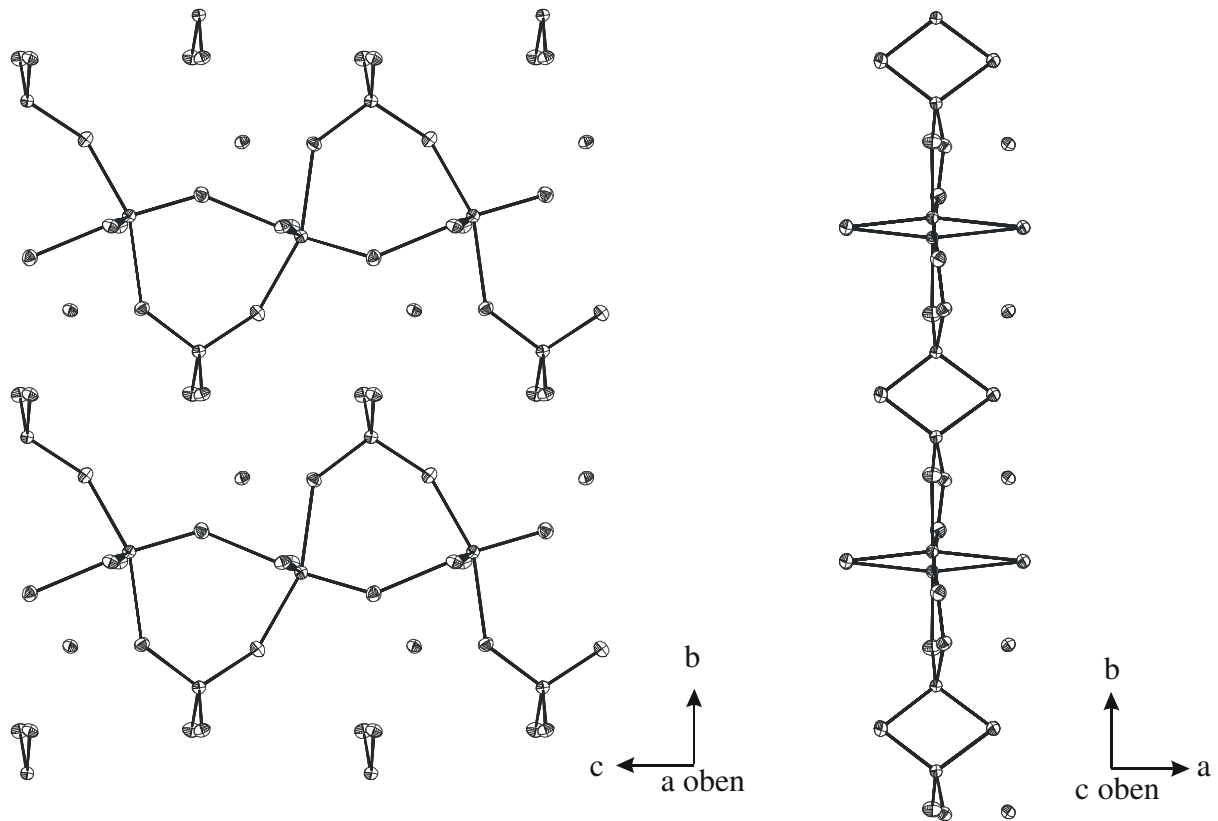


Abbildung 5-7 Schicht aus Vanadyloctaedersträngen und Phosphattetraedern in α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Bei den hier „ungebundenen“ Atomen handelt es sich um Cobalt. Diese liegen zwischen zwei Scharen und sind oktaederisch von Sauerstoffionen benachbarter $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder koordiniert.

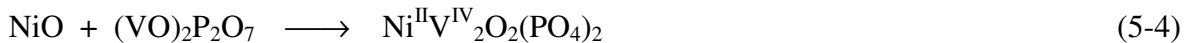
β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ist isotyp zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143]. Die Struktur besteht aus oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebenen Cobalt(II)- und Vanadium(IV)-Ionen, sowie Orthophosphateinheiten. Ähnlich wie in der α -Phase bilden sich flächenverknüpfte Oktaedertripel $[\text{Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ aus. Betrachtet man das Vanadylphosphatnetzwerk im β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ für sich, so findet man auch Stränge aus eckenverknüpften $[\text{VO}_6]$ Oktaedern welche innerhalb des Stranges mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verlinkt sind. Der genaue Strukturzusammenhang zwischen α - und β -Phase wird in Abschnitt 5.4 ausführlich behandelt.

5.2 Nickel(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat

$\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert wie die entsprechende Cobaltverbindung (Abschnitt 5.1) in zwei Modifikationen (α , β). Von β - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ konnte ein Einkristall für eine Kristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Röntgenpulverbeugungsaufnahme einer verriebenen Probe zeigte jedoch die typischen Reflexe der α -Phase.

5.2.1 Synthese und Kristallisation von $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

β - $\text{Ni}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (isotyp zu β - $\text{Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$). Zur Darstellung des Nickel(II)-vanadium(IV)-oxidphosphats nach Gl. 5-4, wurden 33 mg NiO und 121 mg $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in einen Korundtiegel eingewogen.



Der Tiegel wurde mit Goldfolie verschlossen und zusammen mit 30 mg PtCl_2 als Mineralisator in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde isotherm bei 1033 K getempert. Nach fünf Tagen aus dem Ofen genommen, wurde die Ampulle unter fließendem Wasser abgeschreckt. Innerhalb des Tiegels fanden sich dunkle Kristalle (Abbildung 5-8) von $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Durch Verwendung eines Korundtiegels wurde eine Reaktion der Substanzen mit der Ampullenwand vermieden.

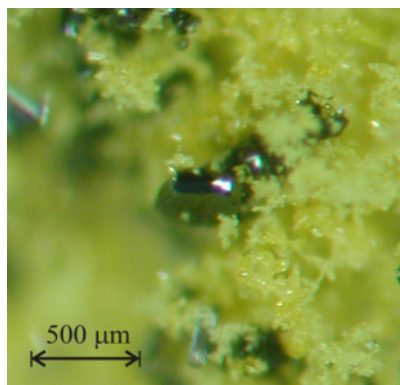


Abbildung 5-8 Dunkler Kristall von $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (isotyp zu β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$).

5.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

$\alpha\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Die Röntgenpulverbeugungsaufnahme von verriebenen Kristallen zeigt Abbildung 5-9. Die mit α -Quarz korrigierten Reflexe von $\alpha\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ wurden nach dem Strukturmodell von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ indiziert (Tabelle 5-7). Es konnten daraus die Gitterkonstanten $a = 6,2988(9) \text{ \AA}$, $b = 7,231(1) \text{ \AA}$, $c = 7,429(1) \text{ \AA}$, und $\beta = 90,38(1)^\circ$ ermittelt werden.

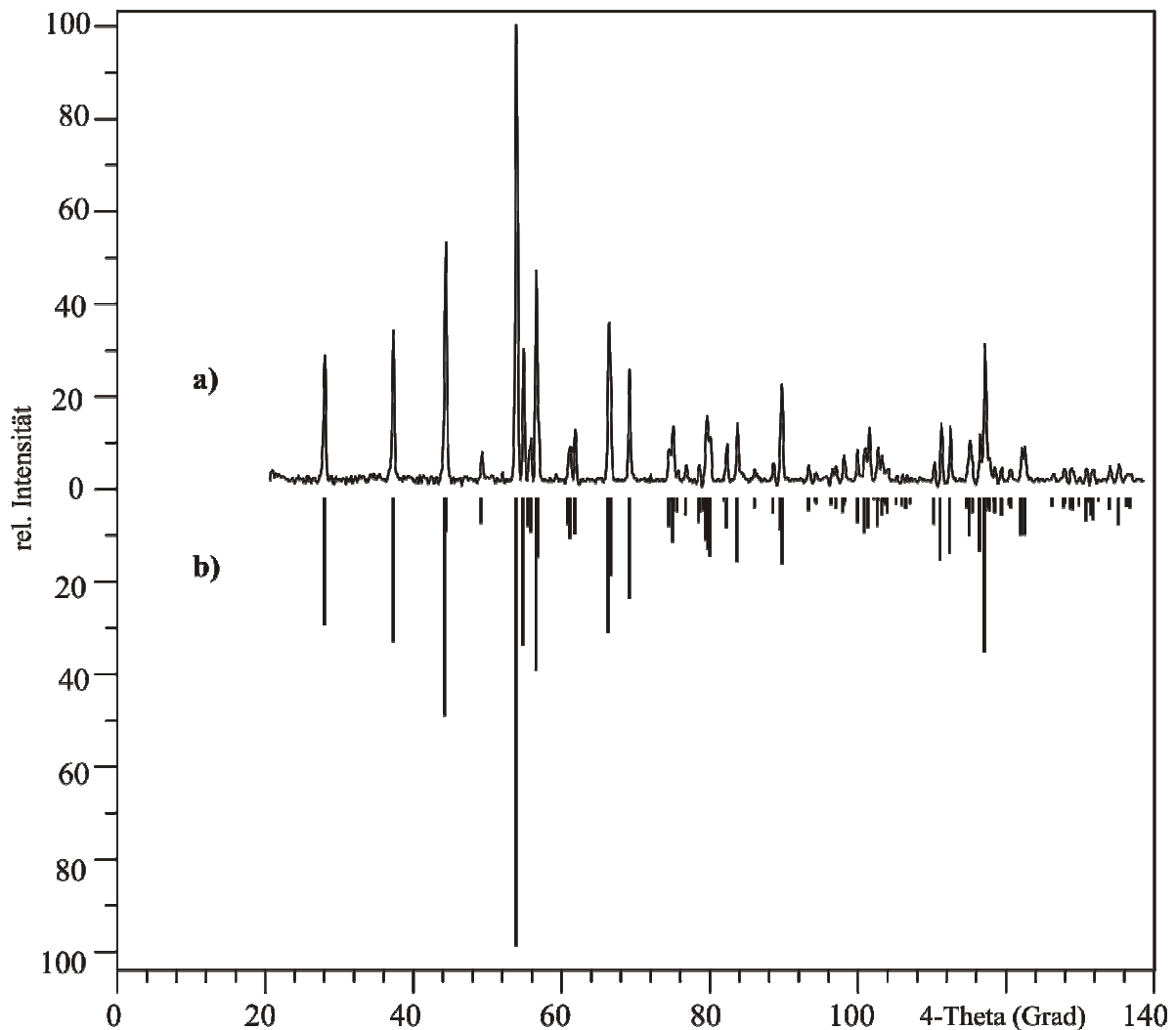


Abbildung 5-9 Guinier-Aufnahme von $\alpha\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (a). Vergleich mit Simulation (Lageparameter von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, Zellparameter wie oben bestimmt) (b). Cu-K α_1 -Strahlung.

Tabelle 5-7 Auswertung einer Guinieraufnahme von α -Ni^{II}V^{IV}₂O₂(PO₄)₂. Cu-K α ₁-Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: a = 6,2988(9) Å, b = 7,231(1) Å, c = 7,429(1) Å und β = 90,38(1)°.

h	k	l	4θ_{beob.} / °	4θ_{ber.} / °	d_{beob.} / Å	d_{ber.} / Å	I_{beob.}^{a)}	I_{ber.}
1	0	0	28,129	28,097	6,2915	6,2987	27	28
1	1	0	37,320	37,333	4,7512	4,7494	33	32
1	1	-1	44,344	44,291	4,0058	4,0106	52	49
1	1	1		44,493		3,9926		8
0	2	0	49,231	49,204	3,6135	3,6154	6	6
0	1	2	53,910	53,925	3,3049	3,3040	100	100
0	2	1	54,836	54,824	3,2502	3,2509	29	33
1	0	-2	55,513	55,557	3,2113	3,2088	9	6
1	0	2		55,884		3,1904		7
2	0	0	56,728	56,627	3,1439	3,1493	46	39
1	2	0		56,881		3,1356		13
1	1	2	61,239	61,203	2,9172	2,9189	7	9
2	1	-1	66,428	66,385	2,6950	2,6967	35	30
2	1	1		66,664		2,6858		17
0	2	2	69,217	69,183	2,5896	2,5908	24	23
1	1	3	82,292	82,317	2,1920	2,1913	8	7
1	3	-1	83,767	83,738	2,1551	2,1558	13	14
1	0	4	102,686	102,673	1,7780	1,7782	7	6
3	1	2	103,334	103,350	1,7676	1,7674	5	4
0	2	4	111,178	111,166	1,6518	1,6520	12	14
3	2	-2	112,405	112,435	1,6353	1,6349	12	12
3	3	0	116,458	116,452	1,5831	1,5831	10	12
1	4	-2	117,097	117,115	1,5752	1,5750	30	17
4	0	0		117,140		1,5747		17
2	3	-3	122,029	122,026	1,5173	1,5173	7	8
2	3	3	122,538	122,550	1,5116	1,5115	8	8
4	1	-2	130,908	130,907	1,4247	1,4247	3	5

^{a)} abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

β - $NiV_2O_2(PO_4)_2$. Ein ausgesuchter würfelförmiger, schwarzer Kristall wie in Abbildung 5-8 dargestellt wurde auf einer Kieselglaskapillare fixiert. Die Intensitätsmessung erfolgte mit dem Kappa-CCD. Aus den Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe $P2_1/n$ abgeleitet. Die Verfeinerung der Struktur gelang nur bis zu einem relativ schlechten R-Wert ($R(F) = 14,8\%$, $wR2 = 47,6\%$) mit großer Restelektronendichte. Daher wurde eine Verzwilligung in Betracht gezogen. Eine Präzessionsaufnahme zeigte bei einigen Reflexen eine leichte Aufspaltung. Daraus folgte die Annahme einer pseudomeroedrischen Verzwilligung, bei welcher die reziproken Gitter von Zwilling und Original nur *fast* überlagern. Für eine solche Verzwilligung sprechen ähnliche Abmessungen zweier Achsen. Die Transformation der Originalzelle wird durch die Matrix: $(0\ 0\ 1 / 0\ -1\ 0 / 1\ 0\ 0)$ beschrieben. Wegen der eingeschränkten Datenqualität als Folge der pseudo-meroedrischen Verzwilligung sind die Amplituden der anisotropen Auslenkungsparameter für O1 und O2 nicht positiv definiert. Daher wurden diese Atome nur isotrop verfeinert. Die Verfeinerung unter Berücksichtigung des Zwillingsgesetzes führte schließlich zu passablen R-Werten ($R(F) = 0,037$, $wR(F^2) 0,084$). Weitere Einzelheiten zur Messung und Verfeinerung finden sich in Tabelle 5-8.

Tabelle 5-8 Kristallographische Daten von β -NiV₂O₂(PO₄)₂. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

<i>I. Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	NiV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterparameter (Einkristall)	
a	7,4013 Å
b	7,2595 Å
c	7,4230 Å
β	121,56°
Z	2
Volumen der Elementarzelle	339,84 Å ³
Dichte D _{ber} (g/cm ³)	3,738
Farbe	schwarzer Kristall, gelb-graues Pulver
Kristallgröße	0,2 mm
Molare Masse (g/mol)	382,53
F(000)	368,0
<i>II. Intensitätsmessung</i>	
Diffraktometer	κ-CCD (Fa. Nonius)
Strahlung, Monochromator	Mo-Kα(λ = 0,71063 Å), Graphit
Temperatur (K)	293(2)
Meßbereich (2θ _{max})	81,31°
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	5,95
Anzahl Reflexe	
gemessen	21791
unabhängig	1117
h _{min} , h _{max}	-13, 13
k _{min} , k _{max}	-12, 13
l _{min} , l _{max}	-13, 13
<i>III. Verfeinerung</i>	
Benutzte Programme	SHELX-97 [151], WinGX [150]
Anzahl Parameter	61
Verfeinerung nach:	F ²
R1/wR2 (für alle Werte)	0,037 / 0,084
Wichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0414·P) ² + 0,41·P], mit P = (F _o ² +2F _c ²)/3

Tabelle 5-9 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von β -NiV₂O₂(PO₄)₂.

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
Ni1	0	0	0	0,0059(1)
V1	-0,30283(7)	0,71941(5)	-0,04342(7)	0,0048(1)
P1	-0,0009(1)	0,62355(9)	-0,2510(1)	0,0044(1)
O1	-0,9265(3)	0,751(3)	-0,3680(3)	0,0083(3) ^{iso}
O2	-0,0912(3)	0,749(2)	-0,1446(3)	0,0077(3) ^{iso}
O3	-0,5000(3)	0,6529(3)	-0,2649(3)	0,0086(3)
O4	-0,1752(4)	0,4921(3)	0,0878(4)	0,0098(3)
O5	-0,8178(3)	0,5040(3)	-0,5968(4)	0,0076(3)

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

Tabelle 5-10 Anisotrope Auslenkungsparameter für β -NiV₂O₂(PO₄)₂ in [\AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	0,0064(2)	0,0050(2)	0,0070(2)	-0,0002(1)	0,0040(1)	-0,0012(1)
V1	0,0052(2)	0,0044(3)	0,0053(2)	0,0004(1)	0,0031(1)	-0,0000(1)
P1	0,0048(2)	0,0040(2)	0,0052(3)	-0,0001(2)	0,0031(2)	0,0002(2)
O1	0,0083(3)					
O2	0,0077(3)					
O3	0,0089(7)	0,0094(7)	0,0073(7)	-0,0017(6)	0,0040(6)	-0,0006(7)
O4	0,0087(7)	0,0075(8)	0,0097(8)	0,0024(6)	0,0023(6)	0,0026(6)
O5	0,0057(6)	0,0067(7)	0,0081(8)	-0,0011(6)	0,0019(6)	-0,0012(6)

5.2.3 Struktur von β -NiV₂O₂(PO₄)₂

Die beiden Modifikationen von Nickel(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat sind isotyp zur α - bzw. β -Form von CoV₂O₂(PO₄)₂. Für β -NiV₂O₂(PO₄)₂ sind interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 5-11 aufgeführt.

β -NiV₂O₂(PO₄)₂. In der Struktur bilden sich flächenverknüpfte Oktaedertripel [Ni^{II}V^{IV}₂O₁₂] aus (Abbildung 5-10). Die Nickel-Sauerstoff Abstände liegen bei $d(\text{Ni-O}) = 2,04 \text{ \AA}$. Die Winkel gegenüber liegender Sauerstoffatome betragen exakt $\angle(\text{O,Ni,O}) = 180^\circ$. Eine Streckung des azentrischen [NiO₆]-Oktaeders ergibt sich durch die benachbarten [VO₆]-Oktaeder. Die [VO₆]-Oktaeder sind stärker verzerrt. Dies ergibt sich aus der elektrostatischen Abstoßung zum benachbarten Nickelkation, sowie aus der Bindungssituation von Vanadium(IV) durch einen besonders kurzen Abstand zu einem Sauerstoffatom von $d(\text{V-O}) = 1,60 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen Vanadium und Nickel beträgt $d(\text{Ni-V}) = 2,92 \text{ \AA}$.

In der Phosphatgruppe findet man zwei längere ($d(\text{P-O}) \approx 1,60 \text{ \AA}$) und zwei kürzere ($d(\text{P-O}) \approx 1,50 \text{ \AA}$) Phosphor-Sauerstoff-Abstände. Diese korrelieren jedoch nicht mit einer unterschiedlichen Bindungssituation der Sauerstoffatome wie im Fall von α -CoV₂O₂(PO₄)₂ (siehe Abschnitt 5.3.1). Die dreifach verbrückenden Sauerstoffatome auf den Lagen O5 und O2 im β -NiV₂O₂(PO₄)₂ weisen lange wie auch kurze Phosphor-Sauerstoffabstände auf.

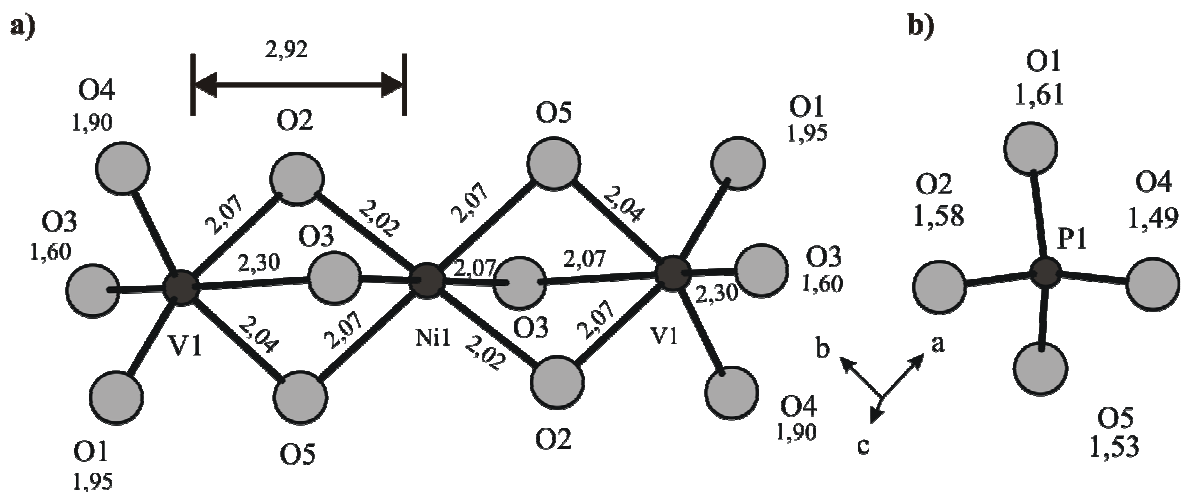


Abbildung 5-10 Koordinationspolyeder in β -NiV₂O₂(PO₄)₂. Bindungsabstände in \AA .

Tabelle 5-11 β -NiV₂O₂(PO₄)₂. Interatomare Abstände (Å) d(M-O) und d(P-O) in den Koordinationspolyedern [MO₆] und [PO₄]. Standardabweichungen in Klammern.

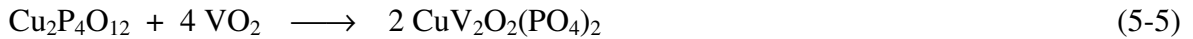
Nickel	O2 ^{iv}	O2 ⁱⁱⁱ	O5 ^{xi}	O5 ^x	O3 ^{xi}	O3 ^x
O2 ^{iv}	2,05(1)					
O2 ⁱⁱⁱ	180,0	2,05(1)				
O5 ^{xi}	101,4(1)	78,6(1)	2,069(2)			
O5 ^x	78,6(1)	101,4(1)	180,00	2,068(2)		
O3 ^{xi}	100,5(1)	79,5(1)	77,5(1)	102,5(1)	2,068(2)	
O3 ^x	79,5(1)	100,5(1)	102,5(1)	77,5(1)	180,0(2)	2,068(2)
Vanadium	O3	O4	O1 ^{ix}	O5 ^{ix}	O2	O3 ^{ix}
O3	1,598(2)					
O4	101,9(1)	1,898(2)				
O1 ^{ix}	103,0(8)	92,(2)	1,96(1)			
O5 ^{ix}	99,8(1)	156,7(1)	91(3)	2,038(2)		
O2	96,6(1)	90,4(3)	159(2)	78,7(3)	2,072(2)	
O3 ^{ix}	168,7(1)	84,3(1)	86(1)	72,93(8)	73,7(1)	2,304(2)
Phosphor	O4 ^{iv}	O5 ^{vii}	O2	O1 ^{ix}		
O4 ^{iv}	1,490(2)					
O5 ^{vii}	108,4(1)	1,532(2)				
O2	109,8(2)	106,4(2)	1,564(7)			
O1 ^{ix}	112(1)	112(1)	107(3)	1,55(6)		

(i) x, y+1, z; (ii) -x-1/2, y+1/2, -z-1/2; (iii) x, y-1, z; (iv) -x, -y+1, -z; (v) x-1/2, -y+3/2, z-1/2; (vi) x-1, y, z; (vii) -x-1, -y+1, -z-1; (viii) x+1, y, z; (ix) x+1/2, -y+3/2, z+1/2; (x) -x-1/2, y-1/2, -z-1/2; (xi) x+1/2, -y+1/2, z+1/2

5.3 Kupfer(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat

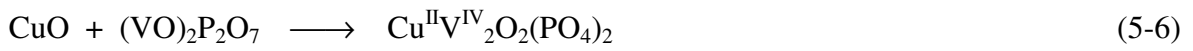
5.3.1 Synthese, Kristallisation und thermisches Verhalten von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

Variante 1. Für die Darstellung von Kupfer(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat wurden gemäß Gl. 5-5, 160 mg VO_2 und 213 mg $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in einen Korundtiegel eingewogen.



Der Tiegel wurde mit Goldfolie verschlossen und zusammen mit 26 mg PtCl_2 in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde für 5 Tage bei 1013 K getempert. Anschließend wurde sie unter fließendem Wasser abgeschreckt. Im Korundtiegel war schwarzes, kristallines $\text{Cu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ entstanden. Das Verreiben der Substanz im Mörser ergab ein braunes Pulver.

Variante 2. Zur alternativen Darstellung von Kupfer(II)-vanadium(IV)-oxidphosphat wurden entsprechend Gleichung 5-6, 57 mg CuO und 222 mg $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in einen Korundtiegel gegeben, welcher mit Goldfolie verschlossen wurde.



Der Tiegel wurde mit 25 mg PtCl_2 als Mineralisator in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen und bei 1013 K für 6 Tage erhitzt. Schließlich wurde die Ampulle unter fließendem Wasser abgeschreckt. Nach dem Öffnen fanden sich im Korundtiegel schwarze, quaderförmige Kristalle (Abbildung 5-11).

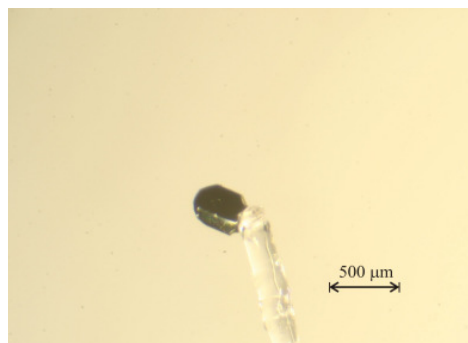
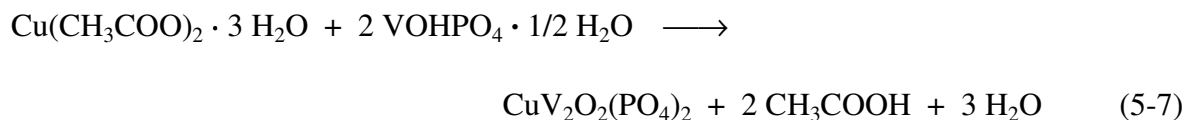


Abbildung 5-11 $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -Kristall auf Kieselglasfaden fixiert.

Variante 3. Zur Darstellung aus nasschemisch zugänglichen Precursoren wurden gemäß Gleichung 5-7, 1,03 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat mit 1,776 g Vanadylhydrogenphosphat-hemihydrat in einer Achtreibschale intensiv miteinander verrieben.



Aus dem Gemenge wurde ein Pressling gefertigt. Dieser wurde im Argonstrom zunächst innerhalb von 3 Stunden von Raumtemperatur auf 823 K erhitzt und danach für 12 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde innerhalb von 2 Stunden auf 1013 K erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Schließlich wurde der Ofen ausgeschaltet und der Pressling nach dem Abkühlen im Argonstrom auf ca. 473 K entnommen. Man erhielt einen dunkelbraunen Pressling, der nach dem Verreiben ein ebenso braunes Pulver lieferte.

5.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Aus einer Röntgenpulverbeugungsaufnahme konnten die Gitterparameter ($a = 7,352(1) \text{ \AA}$, $b = 12,652(1) \text{ \AA}$ und $c = 14,504(2) \text{ \AA}$) von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Tabelle 5-12) bestimmt werden. Anhand eines ausgesuchten, rhombischen Kristalls (Abbildung 5-11) mit einer Kantenlänge von ca. 0,2 mm wurde zunächst eine Indizierung am CAD-4 (Fa. ENRAF NONIUS) vorgenommen. Die Software lieferte als Ergebnis eine monokline Zelle mit den Parametern $a = 7,335(2) \text{ \AA}$, $b = 14,465(3) \text{ \AA}$, $c = 12,634(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,07(3)^\circ$. Dabei fiel zunächst der monokline Winkel nahe 90° auf. Die eigentliche Intensitätsmessung wurde am Kappa-CCD durchgeführt. Gemessen wurde über die „volle Kugel“ bis $2\theta = 70,18^\circ$. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch (PLATON [152]). Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit WINGX [150] über die implementierten Algorithmen SHELXS-97 [151] und SHELXL-97 [151] durchgeführt. Die Lösung erfolgte über die Direkten Methoden. Die Verfeinerungsrechnung in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ berücksichtigt anisotrope Auslenkungsparameter. Sie führte bei 136 Parametern für 15 Atome in der asymmetrischen Einheit zu $R(F) = 0,049$ und $R(F^2) = 0,051$.

Weitere Einzelheiten zur Datensammlung finden sich in Tabelle 5-13. Die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 5-14 und 5-15 aufgeführt.

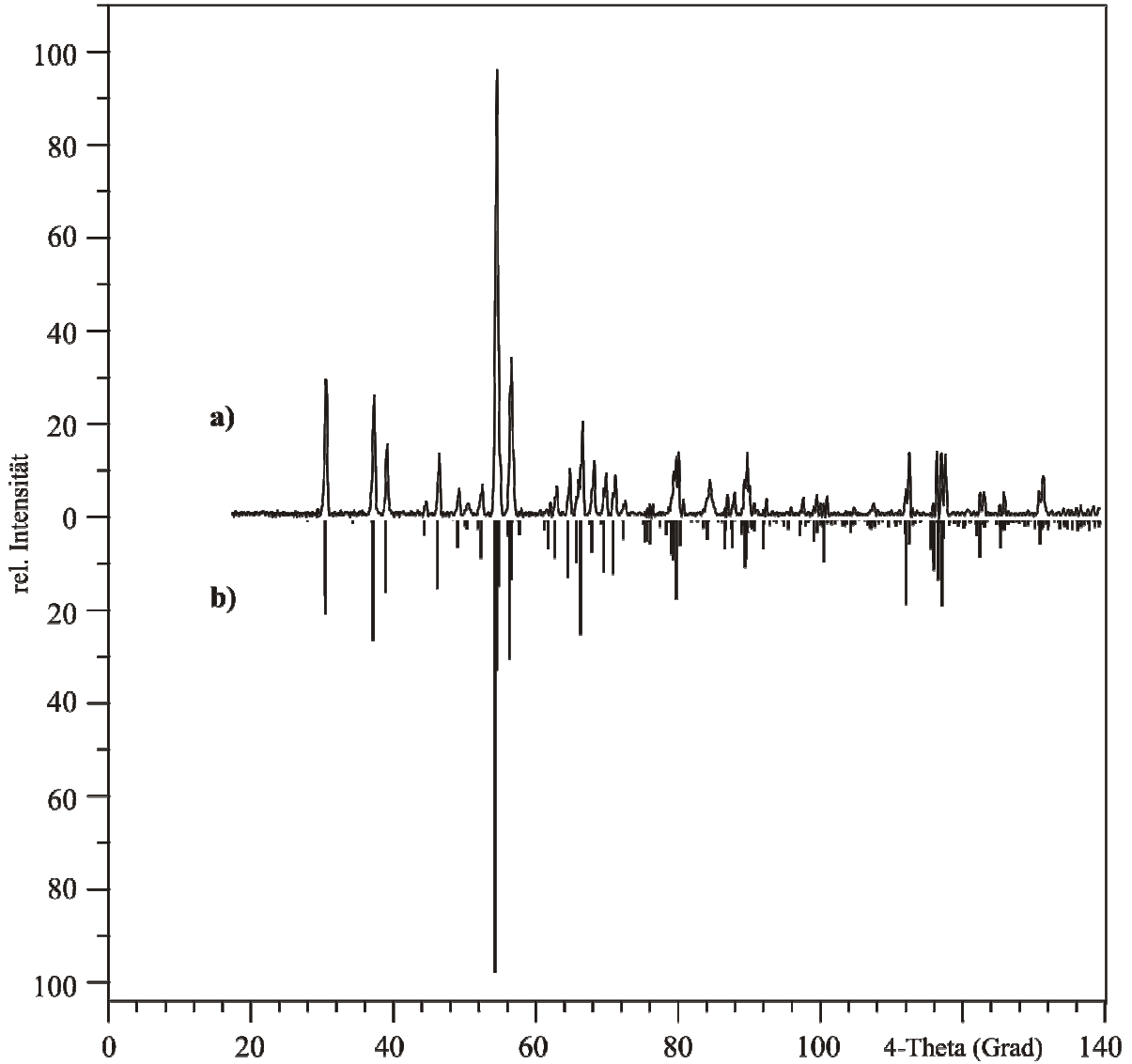


Abbildung 5-12 $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Vergleich des Guinierdiagramms (a, Darstellungsvariante 2, siehe Text) mit der Simulation (b); Lazy Pulverix [135]. Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung.

Tabelle 5-12 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Cu-K α_1 -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: $a = 7,352(1) \text{ \AA}$, $b = 12,652(1) \text{ \AA}$, $c = 14,504(2) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}} / ^\circ$	$d_{\text{beob.}} / \text{ \AA}$	$d_{\text{ber.}} / \text{ \AA}$	$I_{\text{beob.}}^{\text{a)}$	$I_{\text{ber.}}^{\text{b)}$
0	2	1	30,4834	30,536	5,8081	5,7983	30	21
0	2	2	37,1303	37,195	4,7752	4,7670	27	27
1	2	1	38,9490	38,961	4,5542	4,5528	16	16
0	2	3	46,3118	46,270	3,8378	3,8412	14	15
2	0	2	54,3804	54,346	3,2769	3,2789	100	100
2	1	2		56,177		3,1741		4
0	4	0	56,3670	56,380	3,1636	3,1629	35	31
2	3	0	64,5207	64,554	2,7725	2,7711	10	13
1	4	2	66,3764	66,377	2,6971	2,6970	21	25
1	1	5		67,881		2,6390		6
0	2	5	67,9028	67,940	2,6382	2,6368	12	7
1	3	4	69,6285	69,614	2,5747	2,5752	9	11
1	5	2		79,265		2,2722		3
1	4	4	79,4609	79,439	2,2667	2,2673	13	9
0	2	6	79,7600	79,779	2,2586	2,2581	14	14
0	6	2	89,4272	89,440	2,0250	2,0247	14	11
4	0	4	112,0992	112,091	1,6394	1,6395	14	19
4	4	0		115,966		1,5892		9
0	6	6	115,9794	115,982	1,5890	1,5890	14	11
0	8	0	116,6061	116,590	1,5812	1,5814	14	13
1	7	4		116,725		1,5798		2
2	2	8	117,1532	117,129	1,5745	1,5748	14	19
3	4	6	122,5042	122,530	1,5120	1,5117	5	8

^{a)} abgeschätzte Intensitäten aus der Höhe der Peakmaxima.

^{b)} Stärkster, nicht beobachteter Reflex $I(421)_{\text{ber.}} = 2,7$ im untersuchten Winkelbereich.

Tabelle 5-13 Kristallographische Daten von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

<i>I. Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 16)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahme)	
a	7,352(1) Å
b	12,652(1) Å
c	14,504(2) Å
Z	8
Volumen der Elementarzelle	1349,11 Å ³
Dichte D_{ber} (g/cm ³)	3,814
Farbe	schwarzer Kristall, dunkelbraunes Pulver
Kristalldurchmesser	0,2 mm
Molare Masse (g/mol)	387,37
F(000)	1480,0
<i>II. Intensitätsmessung</i>	
Diffraktometer	κ -CCD (Fa. Nonius)
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Temperatur (K)	293(2)
Meßbereich ($2\theta_{\text{max}}$)	70,18°
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	6,36
Anzahl Reflexe	
gemessen	56638
unabhängig	2886
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-11, 11
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-20, 20
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-23, 23
<i>III. Verfeinerung</i>	
Benutzte Programme	SHELX-97 [151], WinGX [150]
Anzahl Parameter	136
Verfeinerung nach:	F ²
R1/wR2 (für alle Werte)	0,0488 / 0,0511
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,005 \cdot P)^2]$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabelle 5-14 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
Cu1	0,62223(3)	0,61797(2)	0,62702(2)	0,00724(6)
V1	0,47267(5)	0,47943(3)	0,76482(2)	0,00513(7)
V2	0,78729(5)	0,75202(3)	0,48812(2)	0,00520(7)
P1	0,26630(7)	0,49939(4)	0,56138(3)	0,0047(1)
P2	0,99943(6)	0,73795(4)	0,68876(3)	0,0037(1)
O1	0,1669(2)	0,7444(1)	0,6287(1)	0,0110(3)
O2	0,0139(2)	0,6377(1)	0,7507(1)	0,0079(3)
O3	0,2715(2)	0,5956(1)	0,4996(1)	0,0089(3)
O4	0,9826(2)	0,8307(1)	0,7534(1)	0,0096(3)
O5	0,2851(2)	0,4014(1)	0,4971(1)	0,0074(3)
O6	0,8258(2)	0,7249(1)	0,6278(1)	0,0077(3)
O7	0,0942(2)	0,4864(1)	0,6170(1)	0,0098(3)
O8	0,9984(2)	0,7413(1)	0,4565(1)	0,0084(3)
O9	0,4355(2)	0,5026(1)	0,6266(1)	0,0080(3)
O10	0,2597(2)	0,4851(1)	0,7930(1)	0,0099(3)

Tabelle 5-15 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in $[\text{\AA}^2]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0094(1)	0,0076(1)	0,0048(1)	-0,00064(9)	0,00140(9)	-0,0026(1)
V1	0,0056(1)	0,0050(2)	0,0047(1)	-0,0006(1)	0,0000(1)	0,0002(1)
V2	0,0059(1)	0,0048(2)	0,0049(1)	0,0005(1)	-0,0008(1)	-0,0005(1)
P1	0,0061(2)	0,0041(2)	0,0039(2)	-0,0004(2)	0,0004(2)	-0,0001(2)
P2	0,0052(2)	0,0037(2)	0,0022(2)	0,0001(2)	-0,0003(2)	-0,0005(2)
O1	0,0084(6)	0,0186(9)	0,0061(7)	0,0010(6)	0,0020(5)	-0,0004(6)
O2	0,0131(7)	0,0042(7)	0,0063(7)	0,0011(5)	-0,0020(5)	-0,0008(6)
O3	0,0144(7)	0,0041(7)	0,0084(7)	0,0009(5)	-0,0008(6)	-0,0003(6)
O4	0,0142(7)	0,0057(7)	0,0089(8)	-0,0030(5)	-0,0003(5)	0,0002(2)
O5	0,0116(7)	0,0045(7)	0,0061(7)	0,0004(4)	0,0019(5)	-0,0013(6)
O6	0,0068(6)	0,0109(7)	0,0055(6)	0,0010(5)	-0,0019(5)	-0,0022(6)
O7	0,0083(6)	0,0130(8)	0,0079(7)	-0,0011(6)	0,0015(5)	-0,0004(6)
O8	0,0085(7)	0,0063(7)	0,0103(7)	-0,0009(5)	-0,0007(5)	-0,0007(6)
O9	0,0077(6)	0,0095(7)	0,0068(7)	0,0001(5)	-0,0011(5)	-0,0017(6)
O10	0,0092(7)	0,0107(7)	0,0099(7)	0,0012(6)	-0,0001(5)	0,0007(6)

5.3.3 Struktur von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

Die Struktur von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ wird aus $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ - und $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaedern, sowie aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Die Metall-Sauerstoffoktaeder bilden durch Flächenverknüpfung Tripel $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ (Abbildung 5-13).

Man findet für das Oktaeder $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ die typische Verzerrung, wie sie für d^9 -Ionen nach dem Jahn-Teller-Theorem zu erwarten ist. Hierbei kommt es zu einer Streckung des Oktaeders ($d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{ax}}) = 2,31 \text{ \AA}$). Die equatorialen Sauerstoffatome liegen bei $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}}) = 1,98 \text{ \AA}$.

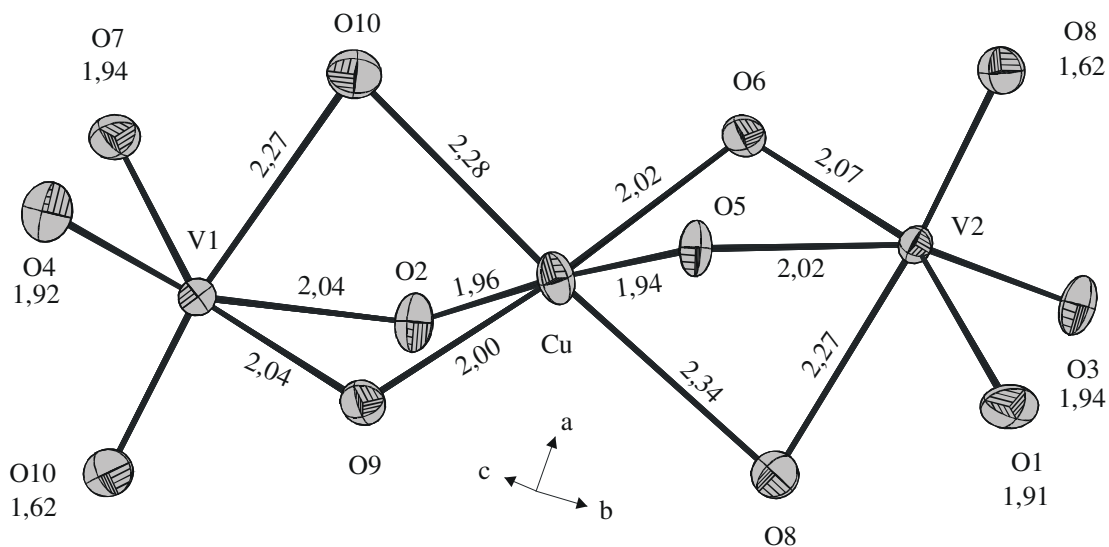


Abbildung 5-13 Oktaeder-Tripel $[\text{CuV}_2\text{O}_{12}]$ in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Elementarzelle von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ existieren zwei kristallographisch verschiedene Positionen für Vanadium (V1 und V2). In beiden Koordinationspolyedern findet man einen charakteristischen kurzen Abstand $d(\text{V}-\text{O}) = 1,62 \text{ \AA}$, der nach dem Valenzbindungsmodell als Vanadylgruppe $\text{V}=\text{O}^{2+}$ aufgefasst werden kann. In den zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern, welche jedoch struktur-chemisch nahezu identisch sind, findet man zwei unterschiedliche Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ mit $1,51 \text{ \AA}$ und $1,56 \text{ \AA}$. Die Ursache für die verschiedenen Abstände findet sich in der Koordinationsphäre der Sauerstoffatome. Die Atome O1, O3, O4 und O7 (KZ = 2) sind nur durch Phosphor und Vanadium, die auf den Positionen O2, O6, O5 und O9 (KZ = 3) zusätzlich noch durch Kupfer koordiniert. In der Kristallstruktur von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ wird eine Vernetzung der $[\text{VO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Polyeder beobachtet, die als Kombination der Struktur motive von α - und β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ beschrieben werden kann.

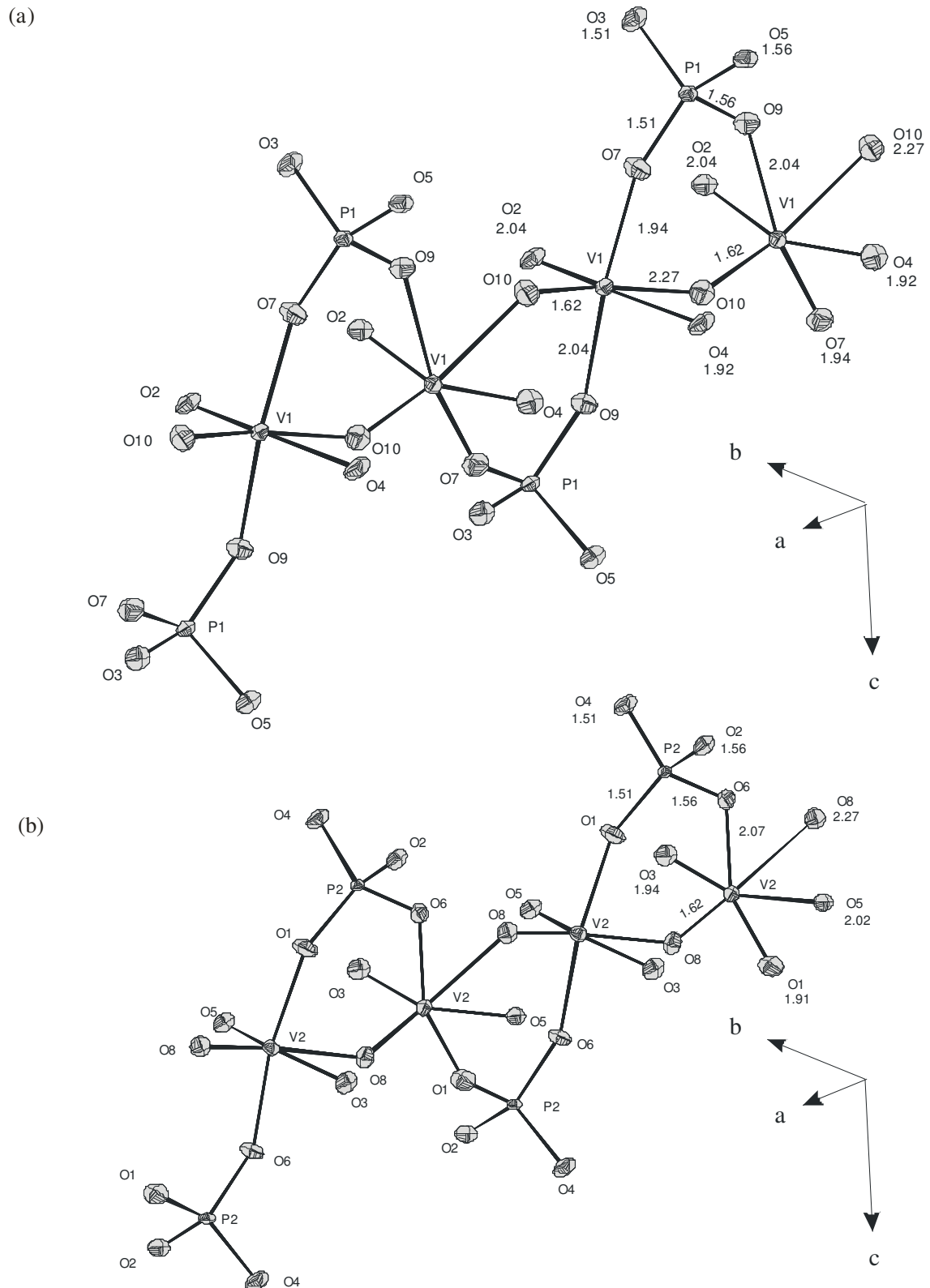


Abbildung 5-14 ORTEP-Darstellung der kristallographisch unterschiedlichen Stränge aus $[\text{VO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Polyedern in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

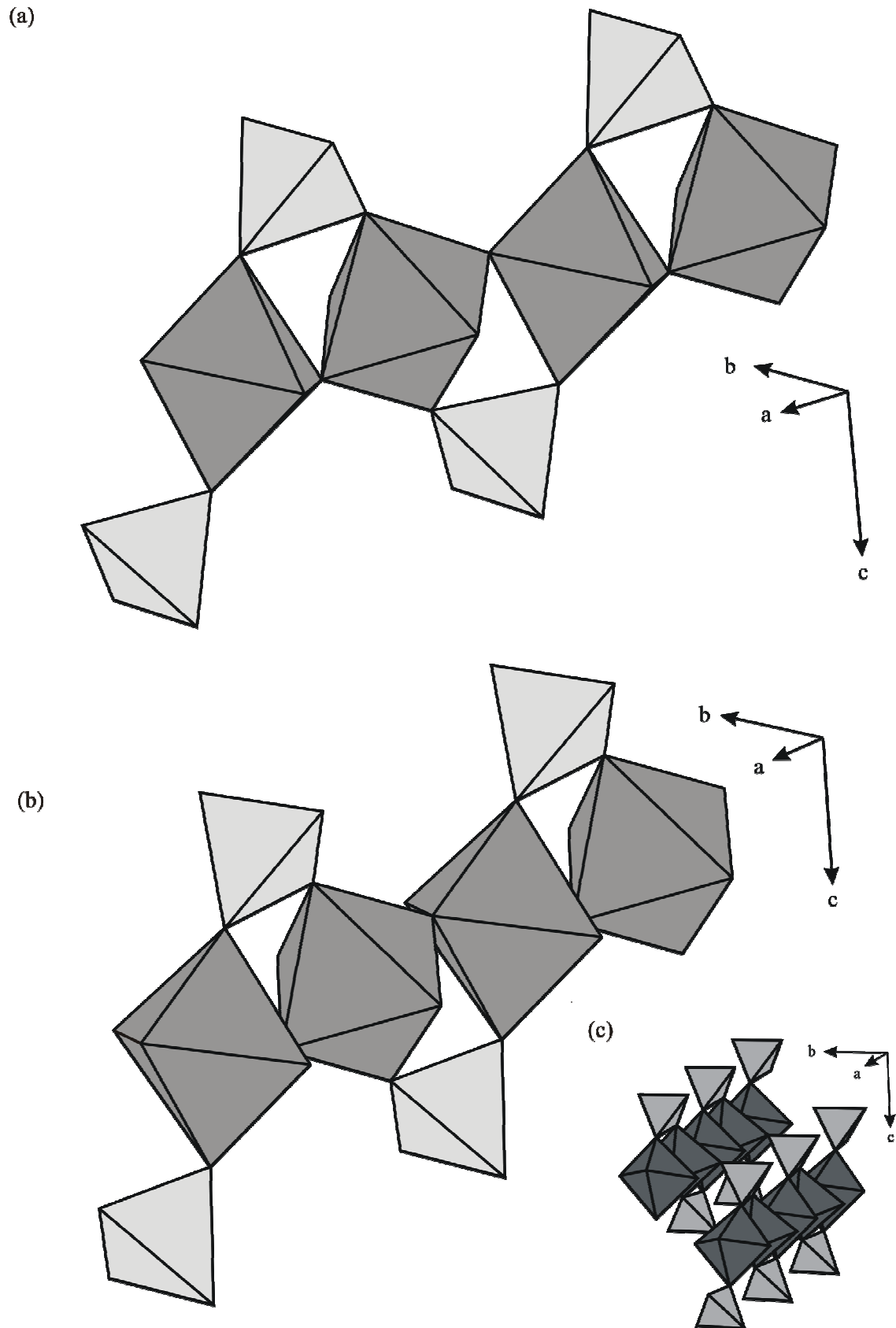


Abbildung 5-15 $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Polyederdarstellung der unabhängigen Vanadylphosphatstränge (a) und (b) (vgl. Abb 5-11). c) Verknüpfung beider Stränge in der Struktur.

Eine ausführliche, vergleichende Beschreibung und Diskussion der dreidimensionalen Strukturen von α - $MV_2O_2(PO_4)_2$, β - $MV_2O_2(PO_4)_2$ (M: Co, Ni) und $CuV_2O_2(PO_4)_2$ gibt Abschnitt 5.4.

Tabelle 5-16 $CuV_2O_2(PO_4)_2$. Interatomare Abstände (Å) $d(M-O)$ und Winkel $\angle(O,M,O)$ in den Koordinationspolyedern $[MO_6]$. Standardabw. in Klammern.

Cu	O5 ⁱ	O2 ⁱⁱ	O9	O6	O10 ⁱⁱⁱ	O8 ^{vi}
O5 ⁱ	1,940(2)					
O2 ⁱⁱ	176,59(6)	1,960(2)				
O9	98,39(6)	79,45(6)	2,004(2)			
O6	80,15(6)	102,20(6)	175,38(6)	2,017(2)		
O10 ⁱⁱⁱ	102,90(6)	79,25(6)	76,62(6)	99,37(6)	2,278(2)	
O8 ^{vi}	75,66(6)	102,34(6)	106,62(6)	77,35(6)	176,57(5)	2,338(2)
V1	O10	O4 ^{vii}	O7 ⁱⁱⁱ	O2 ⁱⁱ	O9	O10 ⁱⁱⁱ
O10	1,620(2)					
O4 ^{vii}	103,37(7)	1,917(2)				
O7 ⁱⁱⁱ	102,76(7)	92,38(7)	1,935(2)			
O2 ⁱⁱ	97,35(7)	158,33(6)	89,12(6)	2,037(2)		
O9	96,41(7)	94,56(6)	157,49(6)	76,72(6)	2,045(2)	
O10 ⁱⁱⁱ	171,71(6)	80,80(6)	84,06(6)	77,86(6)	75,98(6)	2,272(2)
V2	O8	O1 ^{vi}	O3 ^{iv}	O5 ⁱ	O6	O8 ^{vi}
O8	1,624(2)					
O1 ^{vi}	101,22(7)	1,912(2)				
O3 ^{iv}	99,57(7)	91,69(7)	1,939(2)			
O5 ⁱ	101,59(7)	89,73(7)	158,09	2,024(2)		
O6	97,56(7)	158,82(6)	94,77(6)	76,91(6)	2,074(2)	
O8 ^{vi}	174,99(3)	83,07(6)	82,79(6)	75,68(6)	77,78(6)	2,273(2)

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

Tabelle 5-17 $CuV_2O_2(PO_4)_2$. Interatomare Abstände (Å) $d(P-O)$ und Winkel $\angle(O,P,O)$ in den Koordinationspolyedern $[PO_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

P1	O7	O3	O5	O9
O7	1,509(2)			
O3	115,19(9)	1,512(2)		
O5	107,89(8)	106,51(8)	1,557(2)	
O9	110,27(8)	108,49(9)	108,23(8)	1,563(2)
P2	O4	O1	O2	O6
O4	1,508(2)			
O1	112,59(9)	1,511(2)		
O2	106,30(8)	108,71(9)	1,558(2)	
O6	111,57(8)	110,18(9)	107,23(8)	1,562(2)

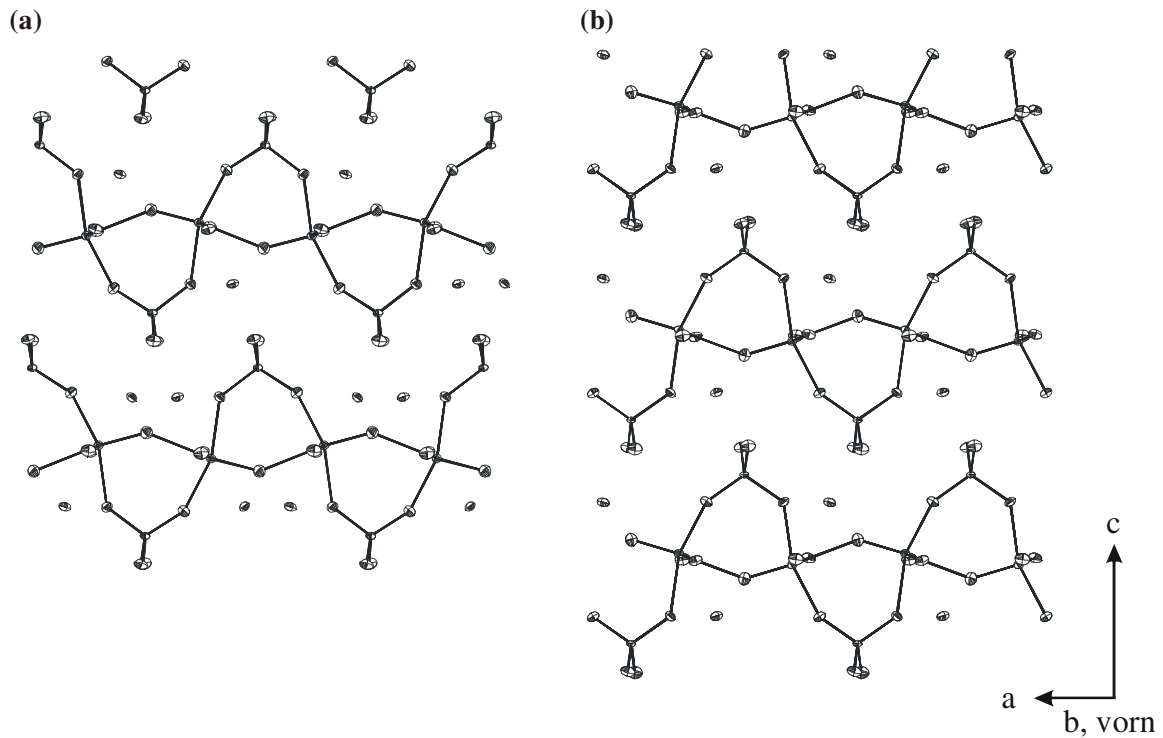


Abbildung 5-16 Ansicht der Scharen aus $[\text{VO}_6]/[\text{PO}_4]$ -Strängen in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Schar mit $[\text{V1}]$ und b) Schar mit $[\text{V2}]$.

Thermogravimetrische Untersuchung. Um die thermische Stabilität von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in Sauerstoffatmosphäre zu ermitteln, wurde eine DTA mit einer nach Darstellungsvariante 3 (siehe Abschnitt 5.3.1) erhaltenen Probe durchgeführt. Hierfür wurden 76,0 mg von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in einen DTA-Tiegel (aus Korund) eingewogen. Die Probe wurde von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1173 K im Sauerstoffstrom erhitzt.

Die Massezunahme (Anhang: Abbildung 9-22) erfolgt zunächst stetig, linear. Bei 753 K kommt es dann zu einem starken Anstieg der Massekurve, welche bei ca. 843 K ihr Maximum erreicht. Die Masse bleibt zunächst konstant, nimmt dann bis 1173 K um ca. 1% ab. Der Verlauf der Kurve lässt darauf schließen, dass $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = 387,4 \text{ g/mol}$) zunächst langsam oxidiert wird. Bei 753 K scheint die Kinetik der Reaktion offensichtlich günstig zu werden; die Gewichtszunahme von 4,0 % erfolgt sehr rasch. Durch die Probe wird ein halbes Äquivalent O_2 aufgenommen (vgl. Gl. 5-8). Die leichte Abnahme der Masse ab $T > 953 \text{ K}$, kann auf die Sauerstoffabgabe von CuO oder von VOPO_4 herrühren.



5.4 Kristallchemische Einordnung der Strukturen $MV_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni, Cu$)

α - und β - $MV_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni$). $CoV_2O_2(PO_4)_2$ und $NiV_2O_2(PO_4)_2$ sind isotyp. Für beide Verbindungen existieren zwei Modifikationen. Zwischen der α - und β -Modifikation besteht eine enge Verwandtschaft. Dies zeigt sich zum einen in ähnlichen Gitterkonstanten (vgl. b- und c-Achsen). Am deutlichsten äußert sich die Strukturverwandtschaft jedoch beim Vergleich beider Guinierdiagramme, wie am Beispiel von α - und β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ in Abbildung 5-3 zu sehen ist. Das zusätzliche Auftreten von Reflexen in der Röntgenpulverbeugungsaufnahme der α -Phase zeigt, dass hierbei zusätzlich zu den Interferenzen der „ β -Struktur“ ein weiteres Untergitter besetzt ist. Dieses erzeugt vom ersten nahezu unabhängig zusätzliche Reflexe. Der Zusammenhang wird klarer, wenn man nach den Gemeinsamkeiten zwischen beiden Strukturen sucht. Hierbei zeigt sich, dass die Struktur von β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ durch Scherung von Ebenen (100) der Struktur der α -Form in $\frac{1}{2}c$ entsteht. Beide Modifikationen sind aus dem gleichen Strukturmotiv aufgebaut (fett gezeichnete schwarze „Zelle“ in Abbildung 5-17). In der α -Phase gelangt man zu diesem Motiv indem die Elementarzelle um eine halbe Translationsperiode in Richtung der a-Achse verschoben wird. Das gleiche Strukturmotiv findet sich in der β -Phase wenn aus der monoklinen Elementarzelle das fast orthogonale Volumensegment in Richtung der [b, c]-Normalen verschoben wird. Schaut man auf die [a, c]-Ebene beider Strukturen, so fällt der Unterschied in folge der verschiedenen Anordnung des gewählten Motivs auf. Während in der α -Phase die Anordnung des Strukturmotivs schachbrettförmig ist bzw. durch die ganzzahlige Translationen entlang der (orthogonalen) a- und c-Achse zustande kommt, findet man in der β -Phase einen halb-zahligen Versatz der Segmente entlang der c-Achse (siehe Abbildung 5-18). In ähnlicher Weise finden sich auch bei einigen Metalloxiden solche Scherstrukturen (vgl. hierzu orthorhombisches und monoklines $Nb_{12}O_{29}$ [153, 154]).

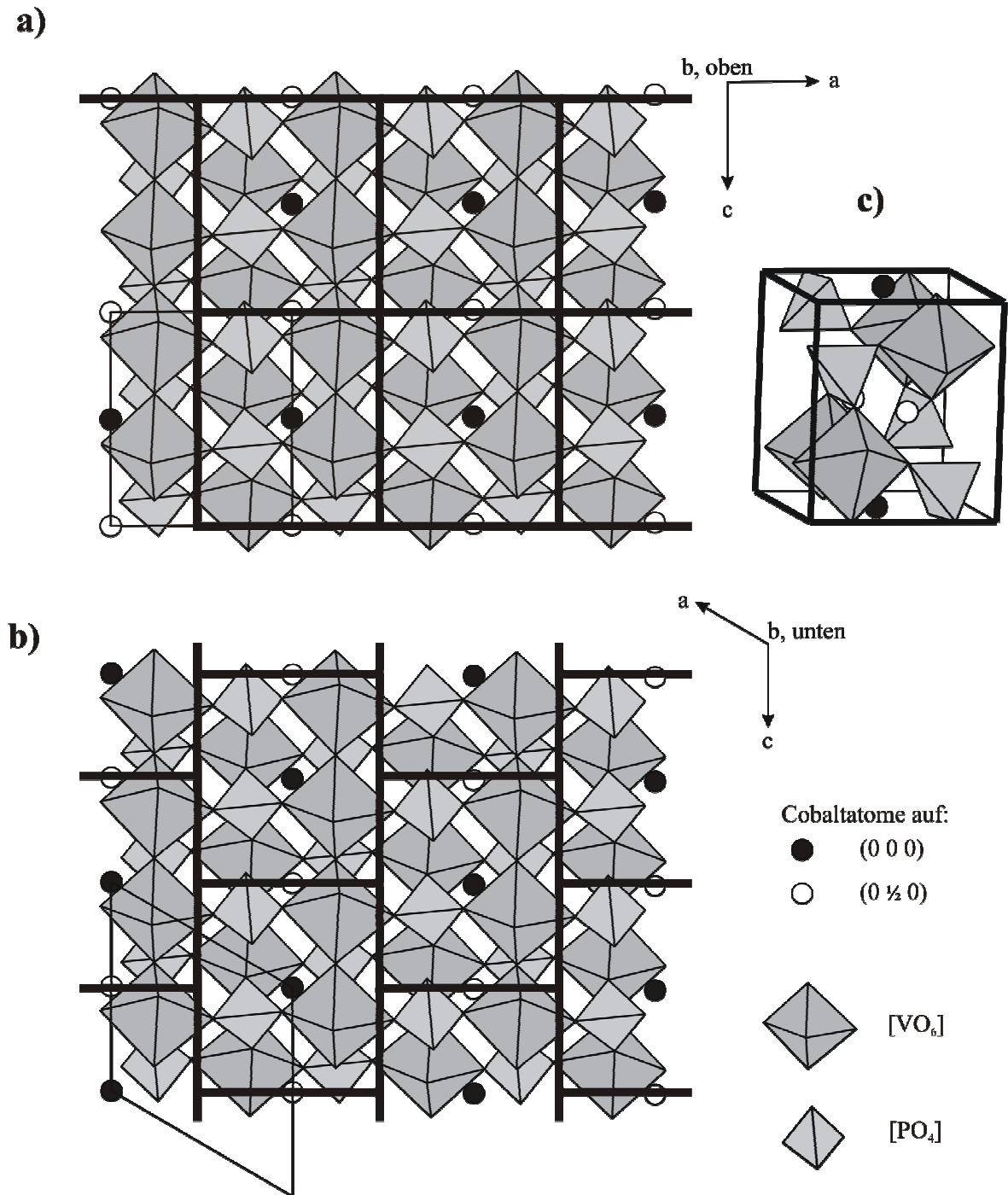


Abbildung 5-17 Strukturbeziehung zwischen a) α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/c$, $a = 6,310(1) \text{ \AA}$, $b = 7,275(1) \text{ \AA}$, $c = 7,441(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,39(2)^\circ$) und b) β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/c$, $a = 7,3830(5) \text{ \AA}$, $b = 7,3226(5) \text{ \AA}$, $c = 7,3444(5) \text{ \AA}$, $\beta = 120,233(6)^\circ$) (nach Modell von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143]). Die Elementarzellen sind eingezeichnet (dünne Linien). c) Gemeinsames Strukturmotiv; in beiden Strukturen nahezu identisch.

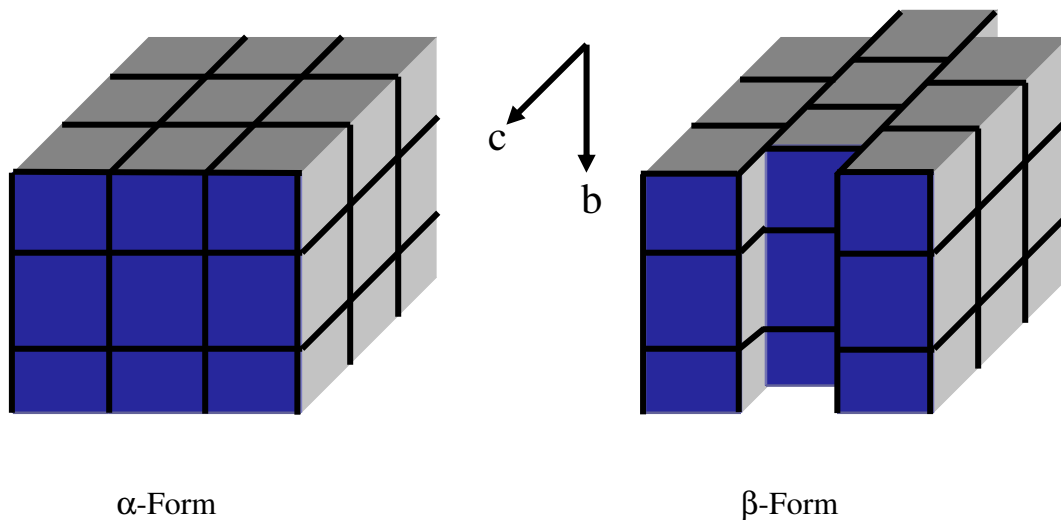


Abbildung 5-18 Schematischer Strukturzusammenhang zwischen α - und β -Form von $MV_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni$) Kleine Boxen entsprechen dem gemeinsamen Strukturmotiv aus Abb. 5-15.

Interessante Strukturbeziehungen lassen sich aus dieser Betrachtung ableiten. Bleiben im α - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ die Positionen der Cobaltatome unbesetzt, so gelangt man zur Struktur von β - $VOPO_4$ [55]. Tauscht man hingegen auf den Cobalt- und Vanadium-Positionen mit Eisen und besetzt man mit letzterem zusätzlich noch die freien Oktaederlücken im α - $\square CoV_2O_2(PO_4)_2$, so gelangt man zur Kristallstruktur von α - $Fe_2O(PO_4)$ [155] (Eisen(III) besetzt die Vanadium(IV)-Position und Eisen(II) jene von Cobalt(II), sowie die freien Oktaederlücken in α - $\square CoV_2O_2(PO_4)_2$).

Die analoge Substitution der Metallionen, ausgehend von der Struktur von β - $\square CoV_2O_2(PO_4)_2$ führt zur Struktur von β - $Fe_2O(PO_4)$ [142]. Werden in β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ die Vanadium- und Cobaltatome gegen Eisen substituiert und die noch freien Oktaederlücken auch mit Eisen besetzt, so erhält man „ $Fe_2Fe_2O_2(PO_4)_2$ “ (entspr. $2 \times Fe_2OPO_4$). Durch leichte „Verdrillung“ des $[FeO_6]$ -Oktaeder/ $[PO_4]$ -Tetraedernetzwerks, welches topologisch aus dem Vanadyl-phosphatnetzwerk von β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ hervorgegangen ist, bildet sich die höhersymmetrische Struktur von β - Fe_2OPO_4 [142]. In der Struktur von tetragonalem β - Fe_2OPO_4 besetzen die Eisenatome nur noch eine kristallographisch unabhängige Position. Es handelt sich um die *Lipscombit/Lazulit-Struktur*. Den Zusammenhang erkennt man, wenn die $[010]$ -Projektion des α - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ (Abbildung 5-19, Ansicht $\{010\}$ -Ebene) mit der $[1-10]$ -Ebene von

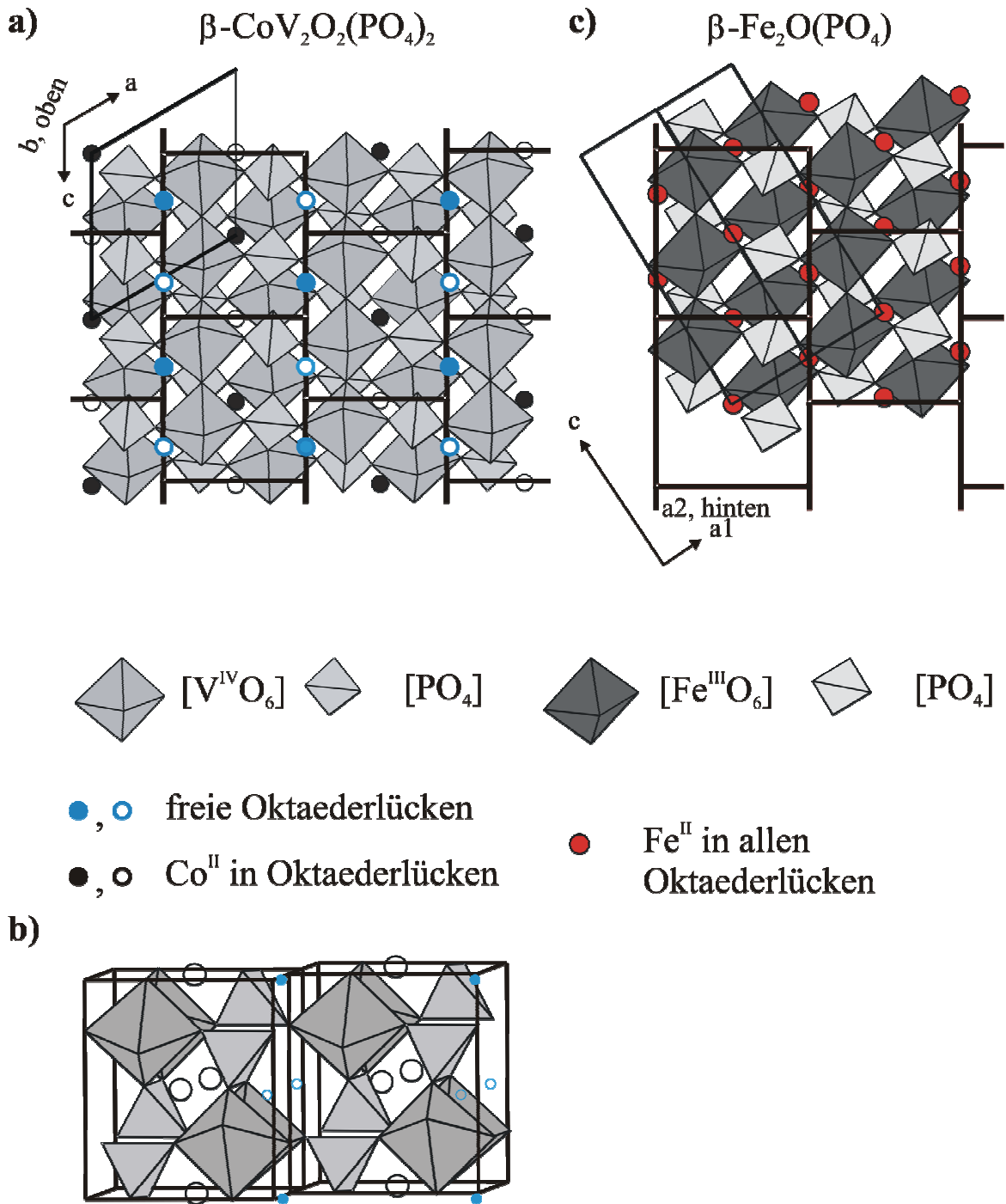


Abbildung 5-19

Zusammenhang zwischen den Strukturen von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [142]. a) Projektion der Struktur von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ auf (010), b) Projektion von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ entlang von [-110], c) perspektivische Darstellung von zwei Elementarzellen der Struktur von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, die gegeneinander verschoben zur Struktur der β -Form führen.

β -Fe₂O(PO₄) verglichen wird. Eine Darstellung des β -Fe₂O(PO₄)-Typs mit anderer Projektionsrichtung zeigt Abbildung 4-4.

Es ist noch einmal zu betonen, dass der strukturelle Übergang vom α -Fe₂OPO₄-Typ zum α -CoV₂O₂(PO₄)₂-Typ „nahezu ausschließlich“ dadurch erfolgt, dass Metallpositionen entfernt werden. Beim Übergang von der β -Fe₂OPO₄-Struktur zum β -CoV₂O₂(PO₄)₂-Typ erfolgt neben dem „Weglassen“ eines Metalläquivalents noch eine nicht unwesentliche Änderung der Positionen der anderen Atome (vgl. Polyederstränge in Abb. 5-19 (a) vs. (c)).

Leider lässt sich die Struktur von CuV₂O₂(PO₄)₂ hiernach nicht eingliedern. Stellt man die Vanadylphosphat-Netzwerke in den Strukturen von α -, β -CoV₂O₂(PO₄)₂, α -, β -NiV₂O₂(PO₄)₂ und CuV₂O₂(PO₄)₂ graphisch dar, fällt auf, daß in allen drei Strukturtypen gleichartige Stränge von eckenverknüpften [VO₆]-Oktaedern (Abbildung 5-20) auftreten. Die übrigen Sauerstoffatome verbinden benachbarte Stränge. Für die Verknüpfung zweier benachbarter Stränge ergeben sich zwei Möglichkeiten. Beide unterscheiden sich durch einen „shift“ des zweiten Stranges in horizontaler Richtung (Abbildung 5-21).

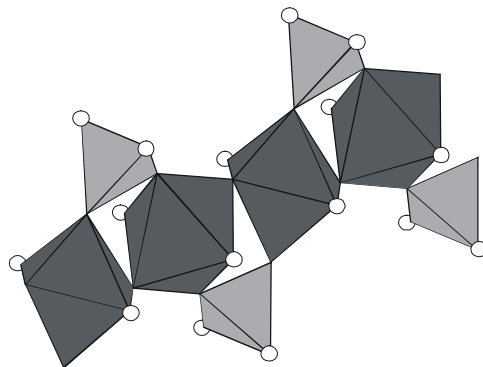


Abbildung 5-20 Primäres Strukturelement: Strang aus eckenverknüpften [VO₆]-Oktaedern und [PO₄]-Tetraedern. Die Sauerstoffatome die als weiße Kugeln dargestellt sind, verknüpfen benachbarte Stränge.

Beide Kombinationen sind spiegelbildlich zueinander. Führt man nun eine weitere Verknüpfung zu einem Strang in der dritten Ebene ein, so kann dieser wieder aufgrund der zwei äquivalenten horizontalen Verknüpfungsmöglichkeiten einmal deckungsgleich, also ekliptisch zum ersten Strang oder gestaffelt zu diesem stehen (Abb. 5-20 c und d).

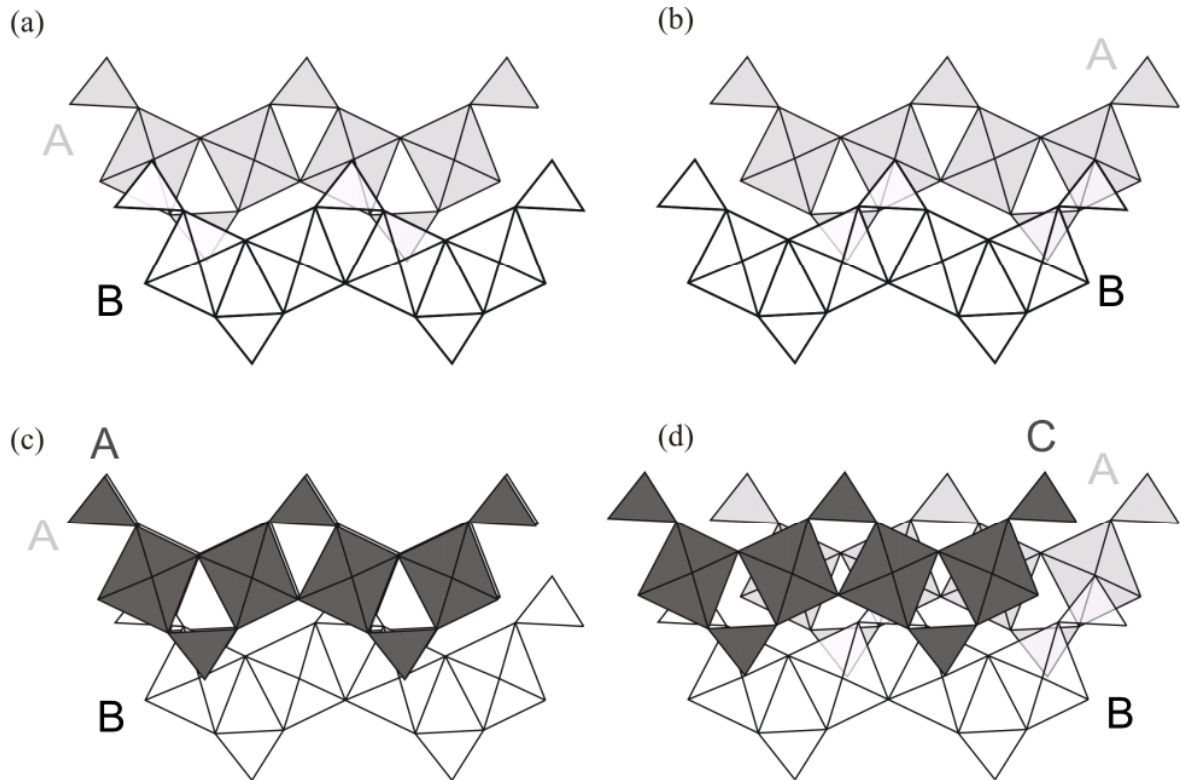


Abbildung 5-21 Zwei mögliche axial-Verknüpfungen der Polyederstränge. Der vordere Strang (weiß) ist in bezug zum hinteren Strang (grau) unterschiedlich (vgl. (a) und (b)) in horizontaler Ausrichtung „geschifft“. (c und d): Hinzufügen eines weiteren Stranges in der dritten Ebene. Große Buchstaben: Schichtfolge.

Projektionen der einzelnen Vanadylphosphatnetzwerke in den Strukturen von α -, β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ zeigt Abbildung 5-22. Man erkennt in der [100]-Projektion der Struktur von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, dass hierin ausschließlich ekliptisch zueinander stehende Vanadylphosphatstränge vorkommen. Es handelt sich um die jeweils übernächsten Stränge, welche in dieser Projektion zu sehen sind (vgl. Abbildung 5-21). Im Unterschied dazu stehen alle $[\text{VO}_6]/[\text{PO}_4]$ -Stränge in der [100]-Projektion der Struktur von β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ gestaffelt zueinander. In der Struktur von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ findet man eine Kombination aus beiden Strukturmerkmalen. Hierbei sind alternierend, Bänder mit gestaffelter und ekliptischer Konformation angeordnet.

In einer Ebene bilden benachbarte, parallele Stränge, die nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine Schar. Zwei benachbarte Scharen sind auf die zuvor beschriebene Weise verbunden. Zwischen den direkt benachbarten Strängen zweier Scharen (Abb. 4-17, vgl. auch Abb. 4-16 a, b), zu sehen in der [001]-Projektion für α - und β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

([100] für $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$), befinden sich Oktaederlücken, die zur Hälfte mit M^{2+} -Ionen besetzt sind. Während im α - und β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ die Besetzung der Oktaederlücken mit M^{2+} -Ionen in jeder zweiten Zwischenschar-Schicht erfolgt, ist in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ jede Zwischenschicht nur zur Hälfte besetzt. Die Abfolge der Vanadylphosphat-Scharen in den verschiedenen Strukturen lässt sich zur Systematisierung heranziehen. Man findet für α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ die Scharfolge „A, B, ...“. Berücksichtigt man die Oktaederlücken in den Zwischenschichten, ergibt sich die Sequenz „A(M) B(\square) A(M) B(\square) ...“. Eine Übersicht der Scharfolgen in verschiedenen Strukturen gibt Tabelle 5-18. Wie schon anfangs erwähnt, gelangt man zur Struktur von β - VOPO_4 , indem im α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ die Cobaltpositionen unbesetzt bleiben. Es stellt sich daher die Frage, ob eine VOPO_4 -Modifikation existieren könnte, deren Struktur sich von β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ableiten lässt.

Tabelle 5-18 Klassifizierung der Strukturen verschiedener Vanadylphosphate anhand der Schichten aus Vanadylphosphat-Strängen.

Verbindung	Schar-Folge ^{a)}
β - VOPO_4 [55]	A(\square) B(\square) ...
β - $\text{LiVO}(\text{PO}_4)$ [156]	A(Li) B(Li) ...
„ VOPO_4 “ ^{b)}	„A(\square) B(\square) C(\square) D(\square) ...“
α - $\text{MV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)	A(M) B(\square) ...
β - $\text{MV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)	A(M) B(\square) C(M) D(\square) ...
$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	A($\text{Cu}_{1/2}, \square_{1/2}$) B($\text{Cu}_{1/2}, \square_{1/2}$) C($\text{Cu}_{1/2}, \square_{1/2}$) B($\text{Cu}_{1/2}, \square_{1/2}$) ...

^{a)} vgl. Abbildung 5-22.

^{b)} hypothetische Modifikation von VOPO_4 .

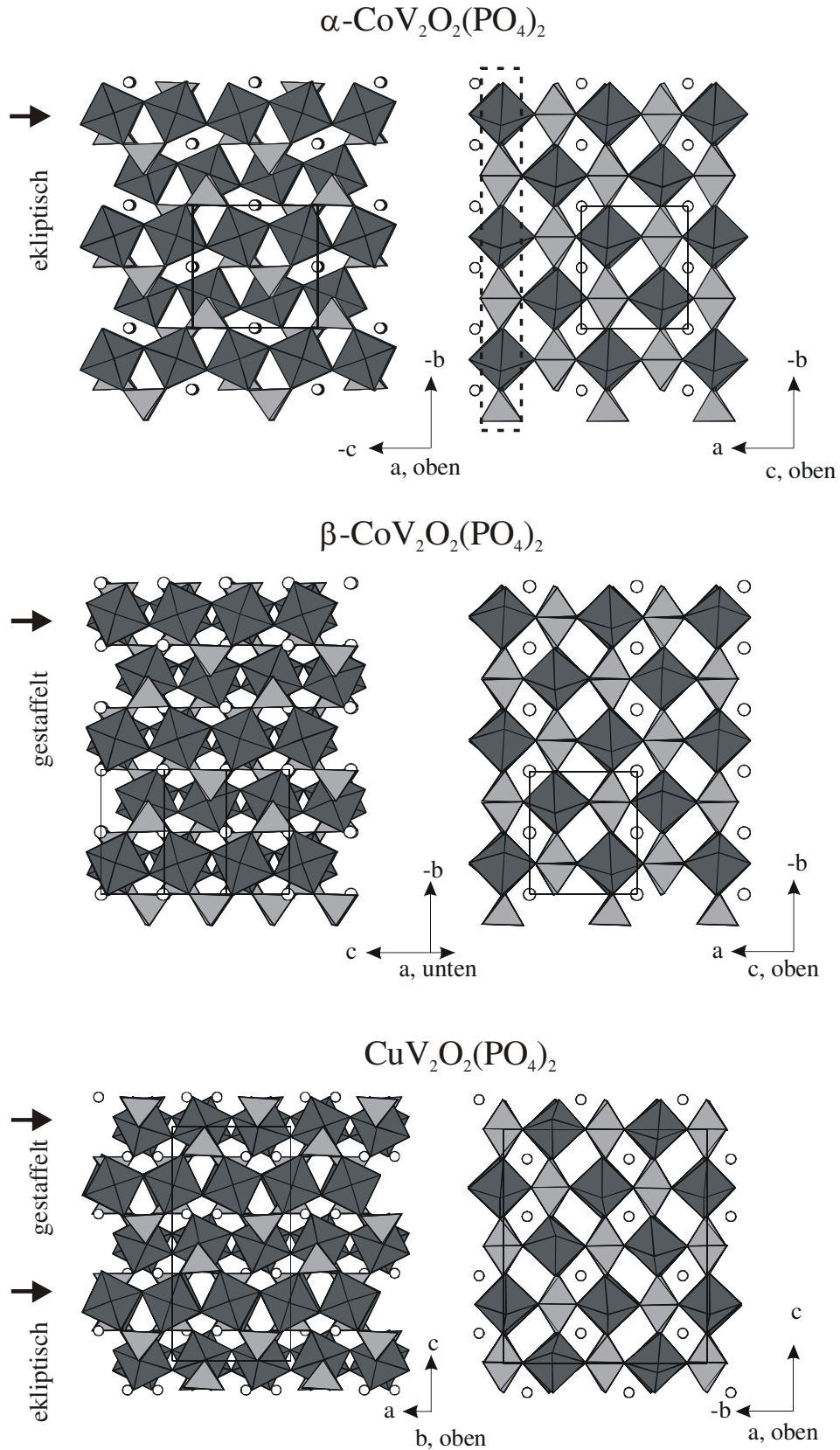


Abbildung 5-22 Vergleichende Polyederdarstellung. Weiße Kreise: Metall(II)-ionen in Oktaederlücken, benachbart von zwei $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaedern (dunkelgrau), hellgrau: $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder. Gestrichelter Rahmen: Schar von Oktaedersträngen.

Interessant ist auch eine „isolierte“ Anschauung der Oktaederlücken in den Verbindungen. Betrachtet man zunächst unabhängig von deren Besetzung die Oktaederlücken in β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und β - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -Typ), deren Strukturen zur *Lipscombit/Lazulit*-Familie gehören, so findet man wie schon unter Abschnitt 4.3 ausgeführt, lineare Stränge aus flächenverknüpften Oktaederlücken [$\square\text{O}_6$] (Abb.5-22b). Die Oktaederstränge in α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (α - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$) und $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ sind hingegen nicht linear, sondern gewinkelt (Abb. 5-22 a, c). In allen drei Strukturtypen werden die Oktaederlücken in der Weise besetzt, dass sich lineare Tripel aus flächenverknüpften Metall-Sauerstoffoktaedern mit einer Sequenz von „... \square , V^{4+} , M^{2+} , V^{4+} ...“ (\square : unbesetzter Oktaeder) ausbilden.

Die Ausbildung von linearen Oktaedertripeln in den Strukturen statt der ebenfalls möglichen gewinkelten Anordnungen scheint elektrostatisch begünstigt zu sein, wegen einer geringeren Kation-Kation-Abstoßung. In der Struktur von $\text{CaV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ [71] (und $\text{SrV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ [72]) sind ebenfalls lineare, flächenverknüpfte Oktaederstränge zu finden (Abb. 5-23d). Die Stränge sind jedoch im Unterschied zu jenen im *Lipscombit/Lazulit*-Typ untereinander kantenverknüpft. Die Besetzung der Oktaederlücken in den Strängen in $\text{MV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) erfolgt nach dem Muster: „... \square , V^{4+} ...“. Das Erdalkalimetallion besitzt K.Z. = 8. Es findet sich aufgrund seiner Größe nicht in den Oktaederlücken.

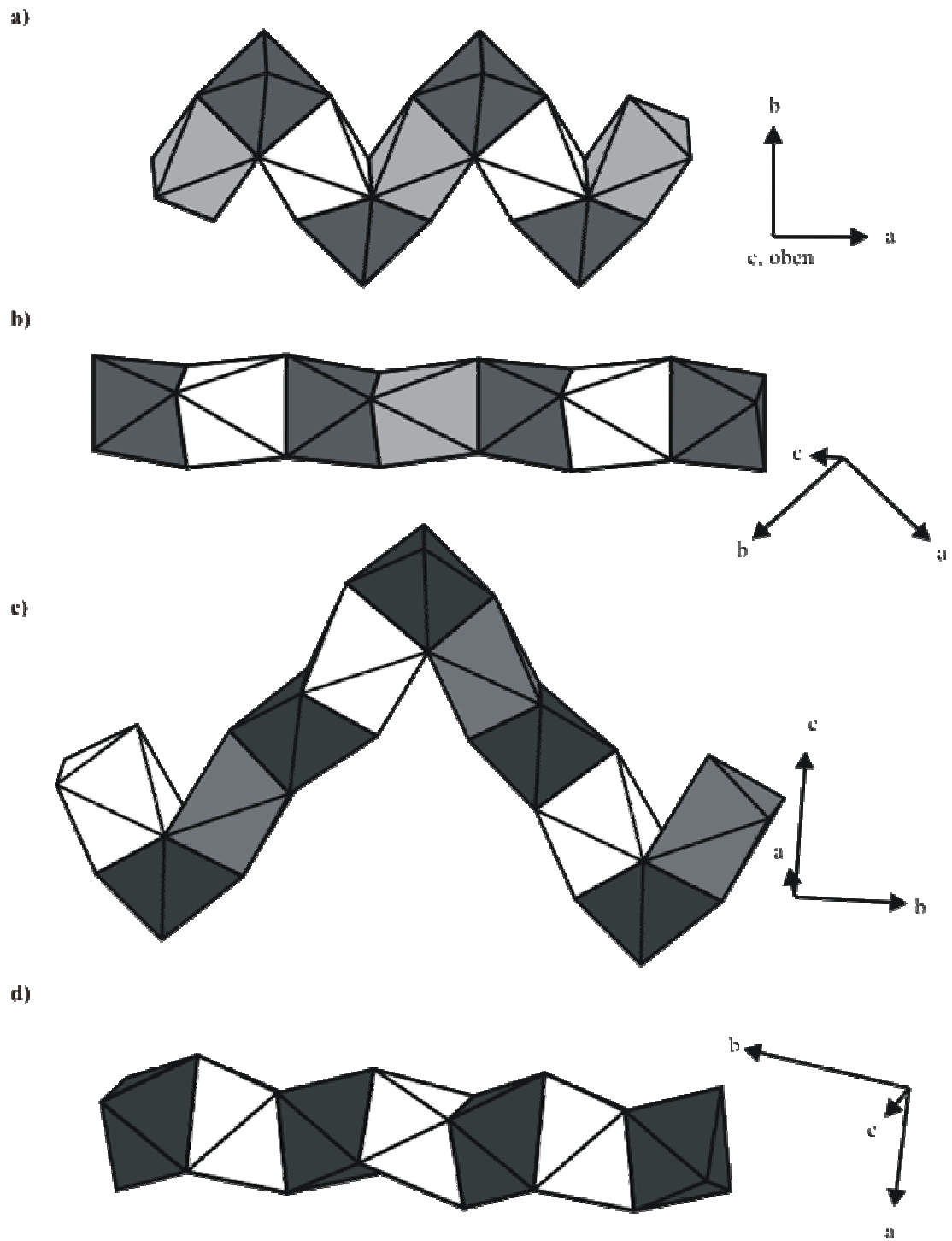


Abbildung 5-23 Vergleich von Strängen flächenverknüpfter Oktaeder (Ausschnitte) in den Strukturen von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (a), β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -Typ [143]) (b), $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (c) und $\text{SrV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [76] (d). Dunkelgrau: $[\text{V}^{4+}\text{O}_6]$, hellgrau $[\text{M}^{2+}\text{O}_6]$ und weiß: $[\square\text{O}_6]$.

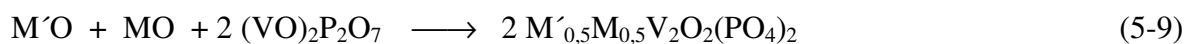
Tabelle 5-19 Übersicht kristallographisch-metrischer Zusammenhänge zwischen strukturverwandten Oxidphosphate. Farbcodierung: Vertreter der α - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ - und *Lipscombit/Lazulit*-Strukturfamilien.

	α - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [155]	β - VOPO_4 [55]	$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. I (α)	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. II (β)	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	β - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [142] ^{b)}
α - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	Scherbeziehung Vgl. Abb. 517		
β - VOPO_4 [55]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	Scherbeziehung Vgl. Abb. 517		
$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. I (α)	Vgl. Text S. 98	Vgl. Text S. 98		Vgl. Abb. 5-22	Scherbeziehung Vgl. Abb. 5-17, Abb. 5-18		
$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	Vgl. Abb. 5-22	Vgl. Abb. 5-22	Vgl. Abb. 5-22		Vgl. Abb. 5-22		Vgl. Abb. 5-22
$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. II (β)	Vgl. Abb. 5-22	Vgl. Abb. 5-22	Scherbeziehung Vgl. Abb. 5-17, Abb. 5-18	Vgl. Abb. 5-22			Vgl. Abb. 5-19 vgl. Text S. 98
$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$							Vgl. Abb. 4-4
β - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [142]	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & -2 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1/2 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$	

Tabelle 5-20 Übersicht kristallographischer Daten einiger Oxidphosphate. Farbcodierung: Vertreter der α - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ - und *Lipscombit/Lazulit*-Strukturfamilien.

	Gitterparameter				Raum- gruppe	Dichte / g/cm^3	Volumen / \AA^3	n(\square)/n(M)	Isotype Verbindungen
	a / \AA	b / \AA	c / \AA	β / $^\circ$					
α - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [155]	7,378(1)	6,445(3)	7,471(1)	90	Pnma	4,16	355	0	β - $\text{LiVO}(\text{PO}_4)$ [156], $\text{LiTiO}(\text{PO}_4)$ [157], $\text{CuInO}(\text{PO}_4)$ [158], $\text{MFeO}(\text{PO}_4)$ (M = Ni, Co, Cu) [159]
β - VOPO_4 [55]	7,770(3)	6,143(3)	6,965(3)	90	Pnma	3,23	333	1	
$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. I (α)	6,310(1)	7,275(1)	7,441(2)	90,39(2)	P2 ₁ /c	3,72	342	1/3	
$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	7,352(1)	12,652(1)	14,504(2)	90	Pbca	3,81	1349	1/3	
$\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ Mod. II (β)	7,268(1)	7,2749(6)	7,455(1)	120,17(1)	P2 ₁ /c	3,73	341	1/3	$\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143]
$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	7,2596(8)	21,786(2)	38,904(4)	90	F2dd	3,48	6152	1/2	$\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ [147, 108]
β - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [142] ^{b)}	5,3360(7)	5,3360(7)	12,457(2)	90	I41/a m d	4,17	355	0	$\text{NiCrO}(\text{PO}_4)$ [160]

Gemischte Phasen $M'_{0,5}M_{0,5}V_2O_2(PO_4)_2$. Die ausgeführte Betrachtung zeigt, dass die Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Oxidphosphate vom Typ $MV_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni, Cu$) sehr große Ähnlichkeiten untereinander aufweisen. Es stellt sich daher die Frage, ob eine Mischung mehrerer zweiwertiger Metalle im Netzwerk des Vanadyloxidphosphates von der Natur realisiert wird. Ferner war es interessant zu testen, ob so vielleicht auch zweiwertige Metalle in eine der Strukturen vom α - bzw. β - $MV_2O_2(PO_4)_2$ -Typ ($M = Co, Ni, Cu$) „gezwungen“ werden können, welche zwar mit Vanadium in Verbindungen derselben Bruttozusammensetzung ($M'V_2P_2O_{10}$ mit $M' = Cd$ [161], Ag [101], Pb [78], Ba [77], Sr [76], Ca [75]) vorkommen aber andere Strukturen besitzen. Einige Versuche zur Darstellung gemischter Oxidphosphate $M'_{0,5}M_{0,5}V_2O_2(PO_4)_2$ wurden gemäß Gleichung 5-9 durchgeführt. Hierzu wurden Presslinge ohne Mineralisator in evakuierten Kieselglasampullen bei 993 K für 5 Tage getempert. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich der Röntgenpulverbeugungsaufnahmen mit Simulationen.



Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (siehe Tabelle 5-21). Die Kombination von Kupfer und Cobalt führt zur Verbindung $CuCoV_2O_2(PO_4)_2$ in der Struktur des $CuV_2O_2(PO_4)_2$ -Typs. Die Kombination von Kupfer mit Nickel in einer Phase scheint nicht eindeutig zu gelingen. Man findet in der Röntgenpulverbeugungsaufnahme des Produktes die Reflexe von $CuV_2O_2(PO_4)_2$ und α - $NiV_2O_2(PO_4)_2$. Letzteres scheint jedoch in geringer Menge vorzuliegen. Ein gemischtes Oxidphosphat mit Cobalt und Nickel existiert mit der Struktur der α -Form. Die Substitution von Cu^{2+} durch Zn^{2+} in $CuV_2O_2(PO_4)_2$ gelingt nur in geringem Umfang. Als Produkt des Versuches erhält man ein inhomogenes Gemenge aus grünen Kristallen und einem braunen Pulver. Letzteres zeigt die Beugungsreflexe von $CuV_2O_2(PO_4)_2$. Bei den grünen Kristallen handelt es sich um $Zn_{2-x}Cu_x(VO)(PO_4)_2$ wobei der Gehalt an Kupfer gering zu sein scheint (wahrscheinlich entsprechend dem Gehalt an Zink in $Cu_{1-x}Zn_xV_2O_2(PO_4)_2$). Für den Einbau von Kupfer in die Struktur von $Zn_2(VO)(PO_4)_2$ spricht auch die grüne Farbe, da es sich bei der reinen Zink-Verbindung um eine hellblaue Substanz handelt.

Tabelle 5-21: Versuche zur Darstellung von gemischten Oxidphosphaten $M'_{0,5}M_{0,5}V_2O_2(PO_4)_2$.

Substanz ^{a)}	Einwaage / mg	Produkte (nach Auswertung der Guinieraufnahmen)
NiO	49,0	CuV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ und α-NiV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂
CuO	52,0	
(VO) ₂ P ₂ O ₇	402,4	
CuO	52,0	Co _{0,5} Cu _{0,5} V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ ^{b)}
CoO	50,0	
(VO) ₂ P ₂ O ₇	398,6	
CuO ^{e)}	45,0	Zn _{2-x} Cu _x (VO)(PO ₄) ₂ ^{c)} (grüne Kristalle) und Cu _{1-x} Zn _x V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ ^{b)} (braunes Pulver)
ZnO	45,8	
(VO) ₂ P ₂ O ₇	346,8	
NiO	32,0	Co _{0,5} Ni _{0,5} V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ ^{d)} (Grünes Pulver)
CoO	36,0	
(VO) ₂ P ₂ O ₇	264,6	

a) Als Pressling in evak. Kieselglasampulle, 993 K, 5d, kein Mineralisator.

b) CuV₂O₂(PO₄)₂-Typ,

c) Zn₂(VO)(PO₄)₂-Typ [162],

d) α-NiV₂O₂(PO₄)₂-Typ

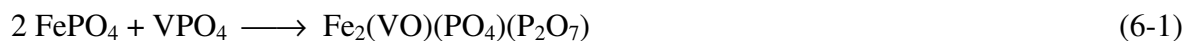
e) kein Pressling, Pulvergemisch mit 20 mg PtCl₂.

6 Eisen(II, III)-vanadyl-phosphat-diphosphat

Bei Versuchen zur Darstellung von gemischten Eisen(III)-vanadium(IV)-oxidphosphaten lieferten Experimente (Tabelle 6-1, Nr. 1 u. 2) Hinweise auf eine neue Phase. Weitere Versuche auf dem quasibinären Schnitt zwischen FePO_4 (α -Quarz-Struktur [163]) und VPO_4 (CrVO_4 -Typ [164]) zeigten, dass eine bislang unbekannte Verbindung der Zusammensetzung „ $2 \text{FePO}_4 \cdot \text{VPO}_4$ “ existiert. Hierbei handelt es sich um ein Eisen(II, III)-vanadylphosphat-diphosphat, welches als $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ formuliert werden sollte.

6.1 Darstellung und Kristallzucht

Zur Darstellung des gemischten Eisen(II, III)-vanadyl-phosphat-diphosphat wurden gemäß Gleichung 6-1, 606,9 mg Eisen(III)-orthophosphat mit 293,6 mg Vanadium(III)-orthophosphat im Achatmörser intensiv verrieben.



Das Gemenge wurde mit 22 mg Platin(II)-chlorid (als Precursor für den Mineralisator Chlor) in einen kleinen Goldtiegel gefüllt. Der Tiegel wurde zugebördelt und in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde im Ofen zunächst 15 h von 473 K auf 1073 K aufgeheizt und für 4 Tage im Ofen belassen. Anschließend wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und mit fließendem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Innerhalb des Goldtiegels fand man Kristalle mit einer ungefähren Kantenlänge von 0,1 mm.

Gleichgewichtsuntersuchungen. Um die Koexistenz von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ mit benachbarten Phasen zu klären, wurden die in Tabelle 6-1 zusammengefassten Experimente durchgeführt. Tempern von Gemengen aus $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und FePO_4 (Tabelle 6-1, Exp. Nr 1 u. 2), lieferte Phasengemische aus $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. Offenbar führt Reaktion (6-2) zur Stabilisierung von Eisen(II), so dass ein Redox-Äquivalent Sauerstoff ($\cong \frac{1}{2} \text{O}_2$) freigesetzt wird.

Es gibt bisher keine Hinweise auf die Koexistenz von Vanadyldiphosphat mit Eisen(III)-orthophosphat. Eine Ursache hierfür kann in dem womöglich hohen Sauerstoffpartialdruck quasibinärer Mischungen aus $(VO)_2P_2O_7$ und $FePO_4$ liegen (Gleichung 6-2).



Durch eine zusätzliche Steigerung des Sauerstoffpartialdruckes sollte sich das Gleichgewicht (Gl. 6-2) nach links verschieben lassen (vgl. Abb. 6-2). Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden nochmals Presslinge aus $(VO)_2P_2O_7$ und $FePO_4$ für 14 Tage (Tabelle 6-1, Exp. Nr. 3 u. 4) bei 1073 K und erhöhtem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 0,77$ und $3,6$ atm) getempert. Als Produkte dieser Experimente wurden Gemenge aus $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$ und wenig $FePO_4$ erhalten.

Beim Versuch $Fe_2(VO)(P_2O_7)(PO_4)$ mit $(VO)_2P_2O_7$ umzusetzen, entstanden hellblaue, transparente Kristalle (Mikroskopansicht in Abbildung 6-1 mit Polarisationsfilter). Nach dem Pulverbeugungsdiagramm (Anhang: Abbildung 9-14) handelt es sich um $V_{2-x}Fe_x(VO)(P_2O_7)_2$. Das Verhältnis $n(V) : n(Fe)$ in den Kristallen wurde mittels EDX-Analyse zu $x \approx 0,3$ ermittelt. Die Substanz ist isotyp zu $V^{III}_2(V^{IV}O)(P_2O_7)_2$ [67].

Tabelle 6-1 Gleichgewichtsuntersuchungen im System Fe / V / P / O. Die Tempordauer betrug bei den Experimenten 5 bis 6 Tage. Geschlossene Ampullen.

Exp. Nr.	Einwaage / mg		$n(Fe)/n(V)$	T / K	Produkt (nach Gunieraufnahme)
1	$(VO)_2P_2O_7$ $FePO_4$	311,6 82,0	0,25	1073 ^{a)}	$(VO)_2P_2O_7$ und $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$ (wenig)
2	$(VO)_2P_2O_7$ $FePO_4$	316,9 162,4	0,50	1073 ^{a)}	$(VO)_2P_2O_7$ und $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$
3 ^{f)}	$(VO)_2P_2O_7$ $FePO_4$ O_2	473 927 6 ^{d)}	2,00	1073 ^{a, c)}	$Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$ $FePO_4$ (wenig)
4 ^{f)}	$(VO)_2P_2O_7$ $FePO_4$ O_2	473 927 26 ^{e)}	2,00	1073 ^{a, c)}	$Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$ $FePO_4$ (wenig)
5	$FePO_4$ VPO_4	158,7 76,8	2,00	993 ^{a)}	$Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$
6	$FePO_4$ VPO_4	101,7 196,7	0,50	993 ^{a)}	VPO_4

Fortsetzung von Tabelle 6-1.

7	VPO ₄ FePO ₄ (VO) ₂ P ₂ O ₇	65,3 67,5 68,9	0,90	993 ^{a)}	Fe ₂ (VO)(P ₂ O ₇)(PO ₄)
8	Fe ₂ (VO)(P ₂ O ₇)(PO ₄) (VO) ₂ P ₂ O ₇ PtBr ₂	233,0 160,0 30,0	0,67	1133 ^{b)}	V _{2-x} Fe _x (VO)(P ₂ O ₇) ₂ , (VO) ₂ P ₂ O ₇ (wenig)

a) Pressling.

b) Räumlich getrennte Edukte: Fe₂(VO)(P₂O₇)(PO₄) im Korundtiegel, (VO)₂P₂O₇ und PtBr₂ außerhalb des Tiegels.

c) 14 d.

d) Temperung an Luft, p(O₂, 1073K) = 0,77 atme) Ampulle (22 ml) bei RT mit O₂ (p(O₂, 293K) = 1 atm) befüllt, p(O₂, 1073K) = 3,6 atm

f) Experimente aus Diplomarbeit V. Hiebert [165]

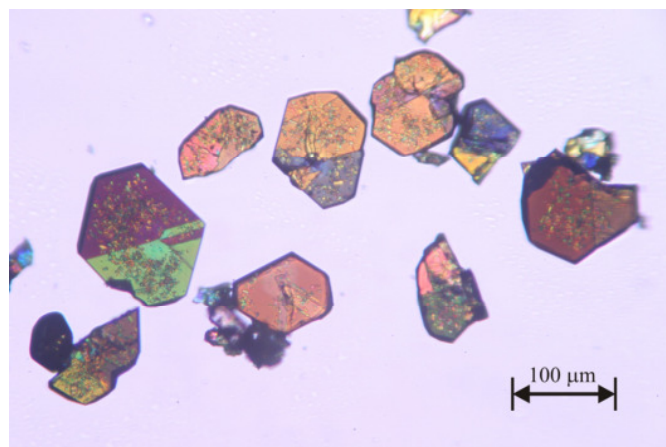
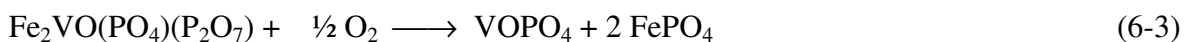


Abbildung 6-1 Kristalle von V_{2-x}Fe_x(VO)(P₂O₇)₂, (mit x ≈ 0,3). Ansicht im Polarisationsmikroskop.

Syntheseversuche zu M^{II}Fe^{III}VO(PO₄)(P₂O₇) (M = Co, Ni, Cu). Da in Fe₂VO(PO₄)(P₂O₇) gemischte Valenzen mit Eisen(II, III) und Vanadium(IV) vorliegen, wurden Versuche unternommen, Eisen(II) durch weitere zweiwertige Kationen (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) zu substituieren. Die Versuche hierzu zeigten aber, dass quaternäre Phosphate des Typs M^{II}Fe^{III}V^{IV}O(P₂O₇)(PO₄) (M = Co, Ni, Cu) zumindest unter den gewählten Synthesebedingungen (Festkörperreaktion in Presslingen bei 973 K) nicht zugänglich sind.

Thermische Analyse. Die Verbindung Fe₂(VO)(PO₄)(P₂O₇) (M = 447,6 g/mol) enthält Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3. Die Differenzthermoanalyse (Anhang: Abbildung 9-21) unter Sauerstoff zeigt wie erwartet eine Zunahme der Masse. Die Gewichtszunahme erfolgt von 833 K bis 1073 K. Insgesamt werden bis 1173 K 4,42 % Massenprozent Sauerstoff durch die Probe aufgenommen. Das entspricht einer

Stoffmengen Zunahme von 1,24 mol Sauerstoffatomen (Gl. 6-3). Die maximal mögliche Oxidation der Probe von $\text{Fe}_2\text{VOPO}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ liegt gemäß Gleichung 6-3 bei einem Sauerstoffäquivalent. Die Tatsache dass die TGA einen höheren Massezuwachs zeigt muss in einer apparativen Meßungenauigkeit begründet sein.



Eine von der erstarrten Probenschmelze angefertigte Röntgenpulverbeugungsaufnahme zeigt keine Reflexe. Es lässt sich daher nur vermuten, daß durch die Oxidation von Vanadium(IV), Vanadyl-orthophosphat gebildet wurde.

6.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenpulverbeugungsaufnahme von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ zeigt Abbildung 6-2. In Tabelle 6-2 findet man die charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, wie sie durch Auswertung einer Guineraufnahme erhalten wurden. Anhand von Beugungsdaten eines ausgesuchten Einkristalls konnte die Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ bestimmt und verfeinert werden. Die anisotrope Strukturverfeinerung (Tabelle 9-1) gelang nur bis zu relativ hohen R-Werten ($R(F) = 0,11$; $R(F^2) = 0,24$).

In der Struktur existieren drei kristallographisch verschiedene Metallpositionen. Die Besetzung mit zwei Eisenatomen und einem Vanadiumatom erscheint unter Berücksichtigung der Syntheseäquivalente und der resultierenden Metall-Sauerstoffabstände sinnvoll. Zwar würde die Besetzung der Positionen M1 mit Vanadium und M2 mit Eisen bessere R-Werte für das Strukturmodell liefern als die inverse Verteilung (siehe Tab. 6-2), es wurde jedoch die letztere Konstellation gewählt, da die so erhaltenen Abstände $d(\text{M}-\text{O})$ kristallchemisch sinnvoller erscheinen.

Tabelle 6-2 Gütefaktoren in Abhängigkeit von der Besetzung der Atompositionen.

Wahl der Metalllagen ^{a)}	R1 / wR2 (für alle Daten)	Bemerkung
M1 = Fe; M2 = V; M3 = Fe	10,5 / 23,7	Abstände $d(\text{V}-\text{O})$ sinnvoll
M1 = V; M2 = Fe; M3 = Fe	8,6 / 19,6	

^{a)} Metallagen M1, M2 und M3 entsprechend Tab. 6-5.

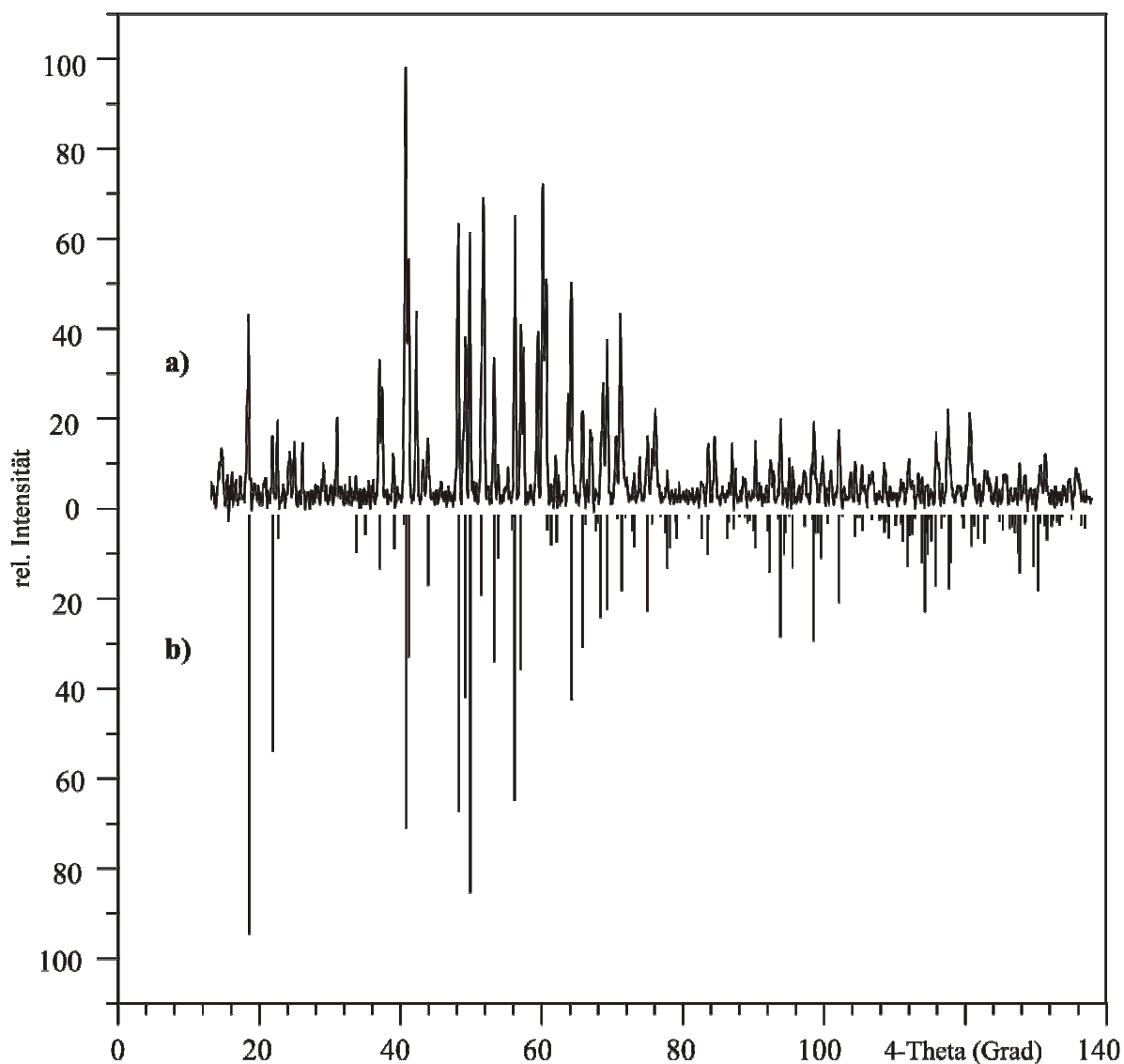


Abbildung 6-2 Vergleich einer Guinier-Aufnahme von $\text{Fe}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ mit der Simulation (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

Tabelle 6-3 Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Fe}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$. Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Monochromator, *image plate*-Technik. Gitterparameter: $a = 8,810(5) \text{ \AA}$, $b = 5,179(3) \text{ \AA}$, $c = 10,418(6) \text{ \AA}$, $\beta = 112,69(4)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{\text{beob.}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{ber.}} / ^\circ$	$d_{\text{beob.}} / \text{ \AA}$	$d_{\text{ber.}} / \text{ \AA}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
0	0	1	18,5071	18,386	9,5489	9,6117	43	99
1	0	0	21,8313	21,751	8,0983	8,1282	15	44
1	0	-1	22,5978	22,425	7,8245	7,8847	18	12
0	0	2	36,9695	36,891	4,7958	4,8059	32	21
0	1	1	38,9029	38,908	4,5596	4,5589	10	13
1	1	0	40,6869	40,632	4,3616	4,3674	100	87

Fortsetzung von Tabelle 6-3.

1	1	-1	41,0657	41,002	4,3218	4,3284	56	43
2	0	0	43,8071	43,701	4,0543	4,0641	14	18
1	1	1	48,1147	48,089	3,6960	3,6980	64	72
1	1	-2	49,1220	49,031	3,6214	3,6280	38	53
1	0	2	49,7603	49,749	3,5756	3,5764	62	100
1	0	-3	51,4460	51,262	3,4610	3,4725	70	21
2	0	-3	56,0952	56,019	3,1786	3,1828	66	68
2	1	-2	56,8935	56,859	3,1349	3,1368	40	45
2	1	1	64,0804	64,09	2,7910	2,7906	50	53
0	1	3	65,6879	65,687	2,7246	2,7246	20	38
0	2	0	69,1932	69,226	2,5904	2,5892	37	25
3	1	-2	71,1111	71,212	2,5227	2,5193	43	23
3	1	0	74,9075	74,857	2,3991	2,4007	15	19
3	2	-1	93,7853	93,737	1,9359	1,9368	18	33
3	1	2	95,5163	95,49	1,9028	1,9033	7	15
2	0	4	102,0023	102,059	1,7891	1,7882	16	23
4	2	-4	117,6088	117,655	1,5690	1,5684	21	20

Tabelle 6-4 Fe₂VO(P₂O₇)(PO₄). Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U _{eq} / Å ² a)
Fe1	0	0	0,5	0,075(1)
Fe2	0,5648(2)	0,75	0,7165(2)	0,0103(4)
V1	0,9256(2)	0,75	0,7802(2)	0,0098(4)
P1	0,2802(3)	0,75	0,4044(3)	0,0044(5)
P2	0,8390(3)	0,75	0,0589(3)	0,0129(6)
P3	0,6481(4)	0,75	0,2384(3)	0,0113(6)
O1	0,815(1)	0,75	0,362(1)	0,040(3)
O2	0,682(1)	0,75	0,0967(9)	0,015(2)
O3	0,142(1)	0,75	0,4591(9)	0,011(2)
O4	0,446(1)	0,75	0,5199(8)	0,013(2)
O5	0,994(1)	0,75	0,6424(8)	0,013(2)
O6	0,2623(6)	0,996(1)	0,3150(5)	0,008(1)
O7	0,7753(9)	0,75	-0,0991(8)	0,010(3)
O8	0,552(1)	0,990(2)	0,2319(9)	0,041(2)
O9	0,932(1)	0,990(3)	0,114(1)	0,076(5)

Tabelle 6-5 Kristallographische Daten von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

<i>I. Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterparameter (aus Guinierdiagramm verfeinert)	
a	8,810(5) Å
b	5,179(3) Å
c	10,418(6) Å
β	112,69(4)°
Z	8
Volumen der Elementarzelle	439,69 Å ³
Dichte D_{ber} (g/cm ³)	3,380
Farbe	schwarzer Kristall
Kristallgröße	0,1 mm
Molare Masse (g/mol)	895,10
F(000)	432,0
<i>II. Intensitätsmessung</i>	
Diffraktometer	κ -CCD (Fa. Nonius)
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Temperatur (K)	293(2)
Meßbereich ($2\theta_{\text{max}}$)	60,08°
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	4,91
Anzahl Reflexe	
gemessen	14576
unabhängig	1414
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-12, 12
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-7, 7
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-14, 14
<i>III. Verfeinerung</i>	
Benutzte Programme	SHELX-97 [151], WinGX [150]
Anzahl Parameter	100
Verfeinerung nach:	F^2
R1/wR2 (für alle Werte)	0,1047 / 0,2373
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0841P)^2 + 9,73P]$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

6.3 Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$

Die Struktur (Abbildung 6-3) besteht aus oktaedrisch koordinierten Metallionen, sowie Ortho- und Diphosphateinheiten. Man findet Stränge aus flächenverknüpften Oktaedern $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6]$ (Abb. 6-5a). Der Abstand benachbarter Eisenionen innerhalb dieser Stränge liegt bei $d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 2,60 \text{ \AA}$ und ähnelt somit dem Abstand $d(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}) = 2,66 \text{ \AA}$ in $\beta\text{-Fe}_2\text{OPO}_4$ [142]. Vanadium(IV) und weitere Eisenionen bilden flächenverknüpfte Oktaederdimere $[\text{V}^{\text{IV}}\text{FeO}_9]$ (Abb. 6-5b). In diesen findet sich ein Abstand der Kationen von $d(\text{V}^{\text{IV}}-\text{Fe}) = 2,99 \text{ \AA}$, welcher vergleichbar mit den Abständen in Dimeren $[\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_9]$ in $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ ist (vgl. Abschnitt 4.3).

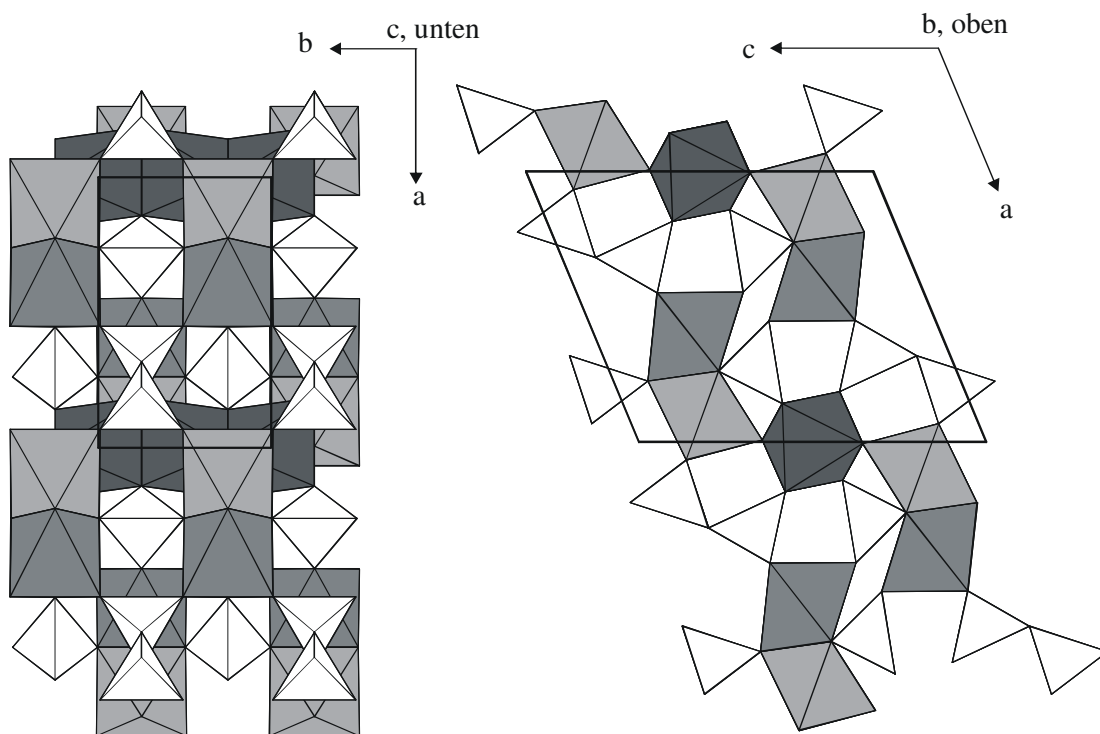


Abbildung 6-3 Projektionen der Struktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. Dunkelgrau: Stränge aus flächenverknüpften $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_{6/2}]$ -Oktaedern. Mittelgrau: $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder, hellgrau: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder und weiß: $[\text{PO}_4]$ und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten. Elementarzelle eingezeichnet.

Dimere $[\text{V}^{\text{IV}}\text{FeO}_9]$ und Stränge $[\text{FeO}_{6/2}]$ sind über Sauerstoffatome O5 orthogonal miteinander verknüpft. Sauerstoffatom O5 ist dabei dreifach durch die Metallionen (2 x Fe und V^{IV}) koordiniert. Die Verknüpfung beider Struktur motive erfolgt außerdem noch über Orthophosphatgruppen und besitzt große Ähnlichkeit mit einem Strukturfragment der *Lipscombit/Lazulit*-Familie. Dieser topologische Zusammenhang wird später noch einmal aufgegriffen und näher erläutert.

Die Orthophosphatgruppe $[\text{P1O}_4]$ weist zwei längere, $d(\text{P1-O6}) = 1,55 \text{ \AA}$, einen mittleren $d(\text{P1-O3}) = 1,53 \text{ \AA}$, und einen kurzen Abstand, $d(\text{P1-O4}) = 1,49 \text{ \AA}$ auf (Abb. 6-4a). Die verschiedenen Abstände lassen sich mit der unterschiedlichen Koordination der betreffenden Sauerstoffionen korrelieren. Atom O4 ist zweifach (P1, Fe2) koordiniert. Die Sauerstoffionen O6 und O3 sind, außer durch Phosphor, noch mit zwei weiteren Kationen verknüpft, also jeweils dreifach koordiniert.

Die Diphosphatgruppe (Abb. 6-6 b) beinhaltet drei unterschiedlich lange Phosphor-Sauerstoffabstände. Den kürzesten Abstand von $d(\text{P-O}) \approx 1,48 \text{ \AA}$ findet man bei den Sauerstoffionen der Positionen O8 und O9. Dieser Sauerstoff ist neben dem Phosphor noch mit Eisen bzw. Vanadium(IV) und damit insgesamt von zwei Kationen koordiniert. Diese Sauerstoffatome verknüpfen benachbarte $[\text{V}^{\text{IV}}\text{FeO}_9]$ -Dimere. Einen mittleren Abstand $d(\text{P-O}) \approx 1,53 \text{ \AA}$ findet man für die Sauerstoffatome auf den Lagen O1 und O7. Hierbei handelt es sich um dreifach koordinierte Sauerstoffatome, welche zur Verknüpfungsfläche eines Oktaederpaares ($\text{V}^{\text{IV}} / \text{Fe}$) bzw. Stranges (Fe / Fe) gehört. Den größten Abstand von $d(\text{P-O}) \approx 1,60 \text{ \AA}$ weist der Phosphor-Phosphor verknüpfende Sauerstoff (O2) auf. Der Diphosphatwinkel beträgt $\angle(\text{P,O,P}) = 135,6^\circ$.

Strukturverwandtschaft zur Lipscombit/Lazulit-Familie. Interessanterweise lässt sich die Struktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ formal von der *Lipscombit/Lazulit*-Strukturfamilie ableiten. Hierfür betrachtet man zunächst eine [100]-Projektion der Struktur von $\beta\text{-Fe}_2\text{OPO}_4$ [155], dem Aristotyp der *Lipscombit/Lazulit*-Familie (Abbildung 6-6a). Zur Vereinfachung gehen wir zunächst nur von dem leeren Sauerstoffgerüst, sozusagen der „Sauerstoffpolyedermatrix“ (Abb. 6-7 b) aus. Man besetzt nun alle Oktaederstränge entlang der b-Achse mit Eisenatomen. Die horizontalen Oktaederstränge (entlang der a-Achse) werden alternierend mit Vanadium(IV) und Eisen-Ionen besetzt, sodass Dimere $[\text{V}^{\text{IV}}\text{FeO}_9]$ entstehen, die jeweils durch zwei benachbarte, unbesetzte Oktaederlücken $[\square_2\text{O}_9]$ getrennt sind (siehe Abbildung 6-6c). Nun werden alle Tetraeder mit Phosphor besetzt, welche mit mindestens zwei Sauerstoffatomen mit besetzten Oktaederdimeren und Strängen verknüpft sind (hellgraue Tetraeder in Abbildung 6-7c). Alle übrigen Polyeder werden nun eliminiert. Die endständigen Phosphattetraeder (verknüpfen nur benachbarte Oktaederdimere) lassen sich um die Sauerstoff-Sauerstoff-Achse (O8/O8 bzw O9/O9 – Achse, Blickrichtung senkrecht zur Papierebene) um 45° drehen (Abbildung 6-7a). Schert man schließlich die Fragmente gegeneinander, so gelangt man zur Struktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. Eine Verschiebung entlang der b-Achse erfolgt nicht.

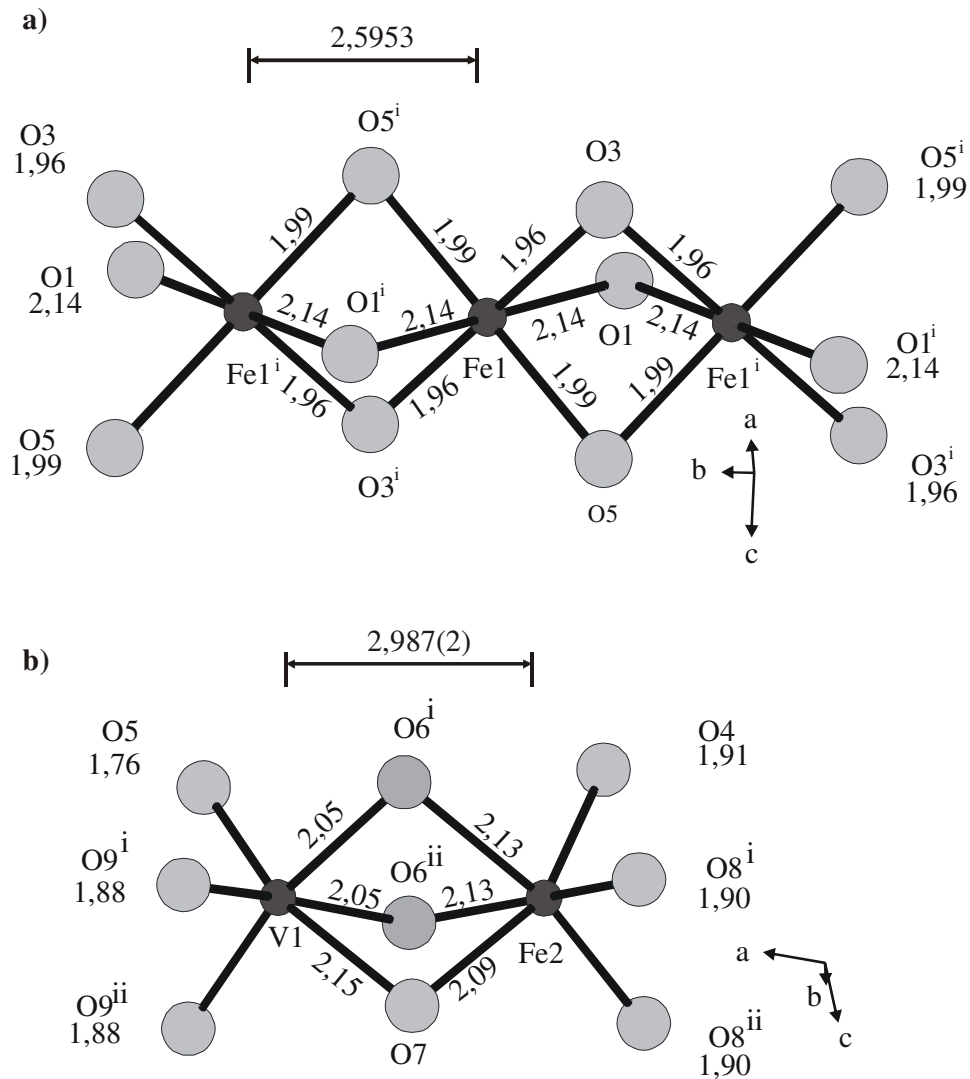


Abbildung 6-4 Oktaeder $[\text{FeO}_6]$ und $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ in $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. a) Stränge von $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und b) Dimere aus $[\text{V}^{\text{IV}}\text{FeO}_9]$ -Oktaedern. Abstände in Å. Symmetrieindizes siehe unter Tabelle 6-5 und 6-6.

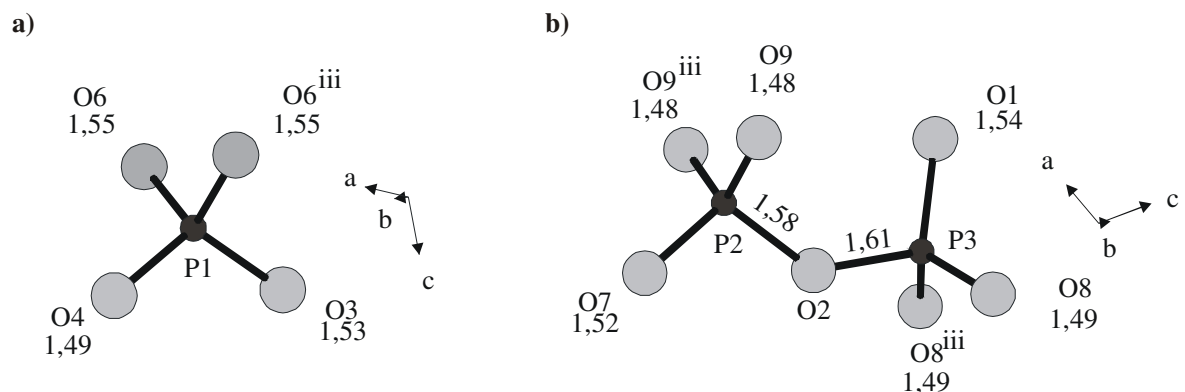


Abbildung 6-5 Phosphateinheiten in $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. a) Orthophosphat- und b) Diphosphatgruppe. Abstände in Å. Symmetrieindizes siehe unter Tabelle 6-5 und 6-6.

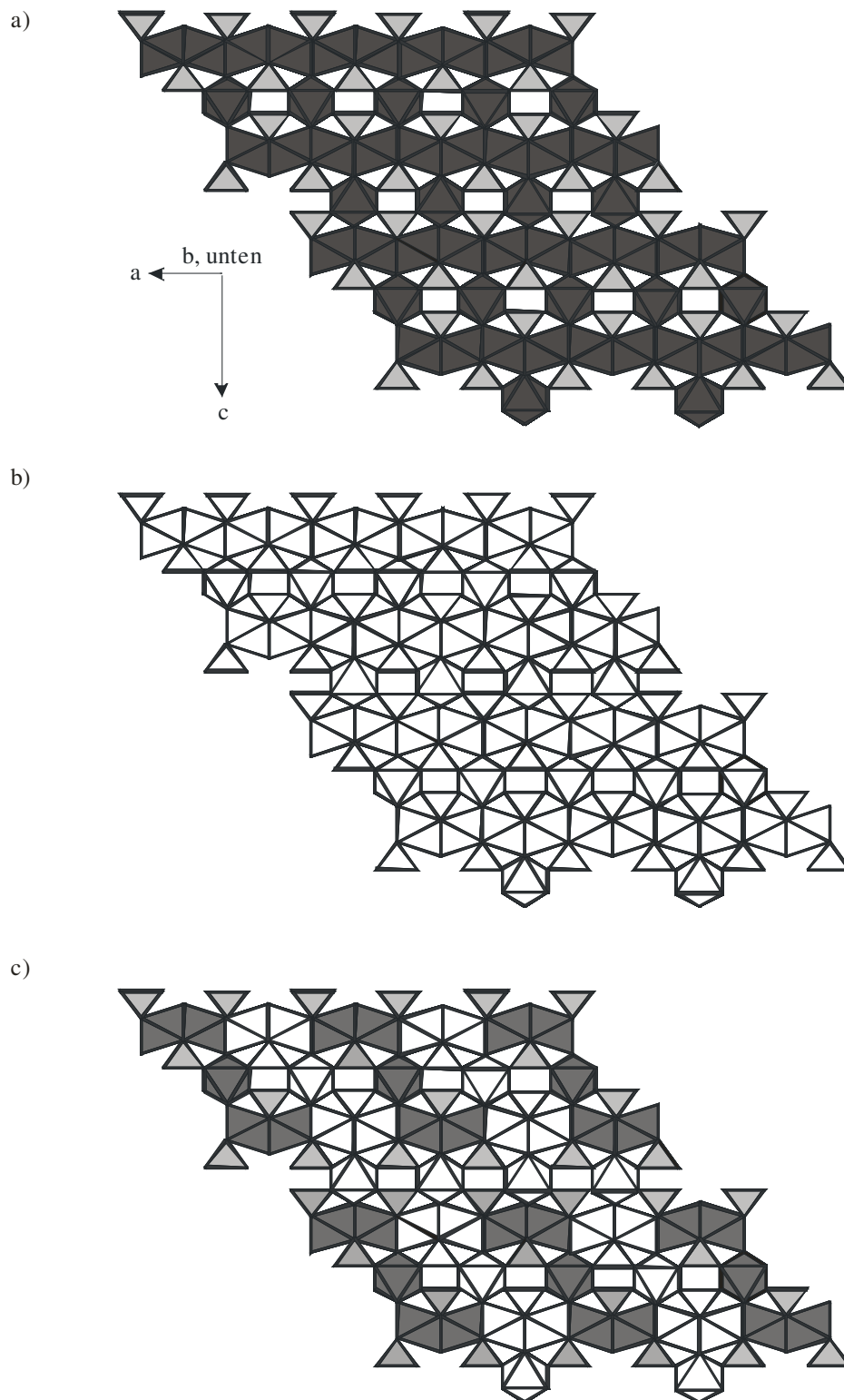


Abbildung 6-6 Beziehung zwischen den Strukturen von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. a) Projektion von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ entlang $[010]$. b) Sauerstoffmatrix des *Lipscomb/Lazulit*-Strukturtypes. Polyederschwerpunkte unbesetzt (weiß), c) Besetzung der $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder (dunkelgrau) und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (Hellgrau). Beachte: Die waagerechten Stränge werden nur alternierend besetzt. Die besetzten Stränge entlang $[010]$ dagegen durchgängig.

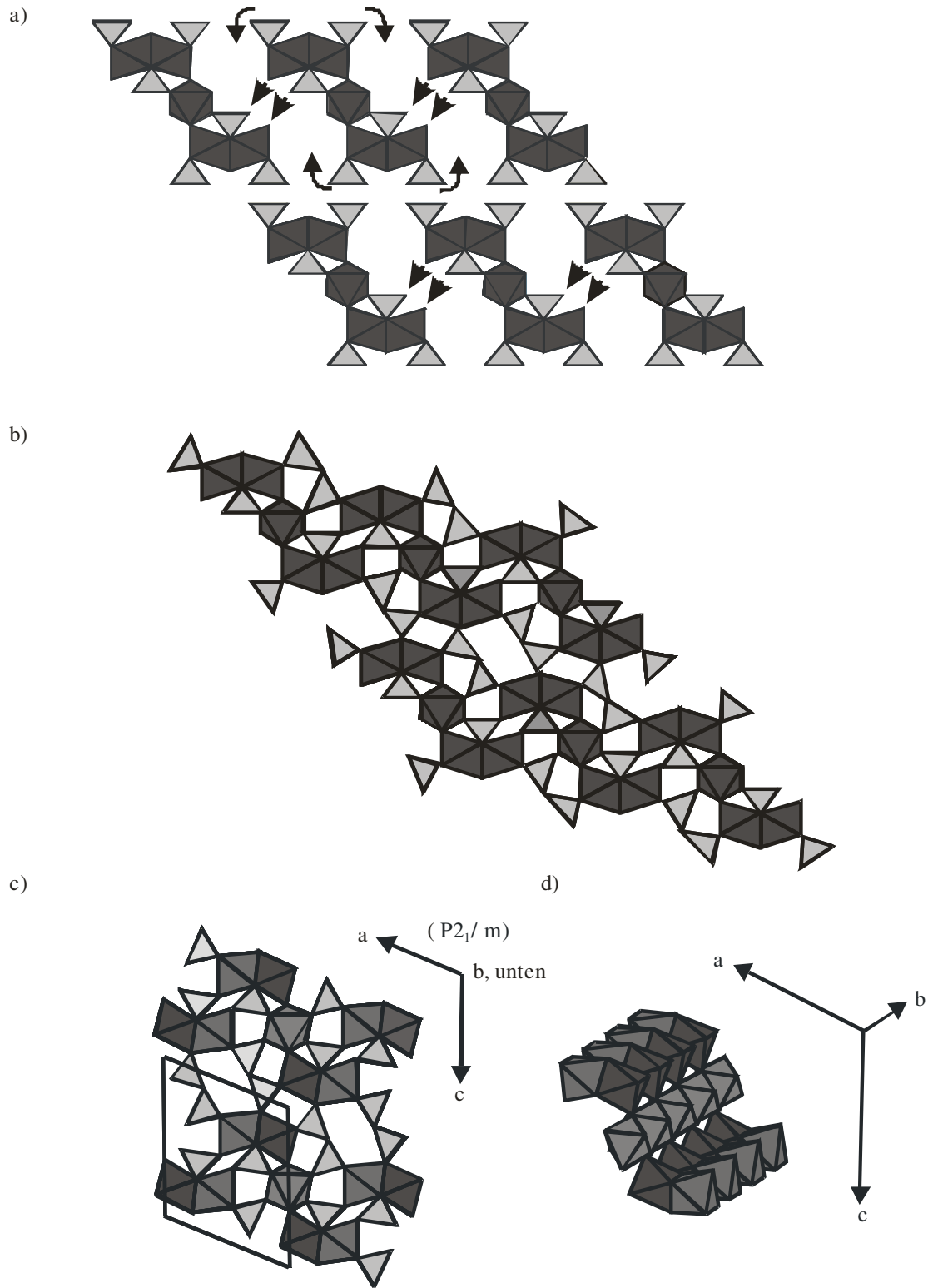


Abbildung 6-7 Strukturbeziehung zwischen $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$.
 a) Drehen der Eckphosphattetraeder und „Scherung“ führt zur
 b) Struktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$, Projektion auf (010)-Ebene.
 c) Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$.
 d) Fragmente aus verknüpften Oktaedern.

Tabelle 6-6 Fe₂(VO)(PO₄)(P₂O₇). [MO₆]-Polyeder. Abstände (Å) und Winkel (°).

Fe1	O3 ^{xi}	O3 ^{xii}	O5 ^x	O5 ^{ix}	O1 ^{ix}	O1 ^x
O3 ^{xi}	1,959(6)					
O3 ^{xii}	180,0(5)	1,959(6)				
O5 ^x	93,8(3)	86,2(3)	1,984(6)			
O5 ^{ix}	86,2(3)	93,8(3)	180,0	1,984(6)		
O1 ^{ix}	80,7(3)	99,3(3)	97,2(3)	82,8(3)	2,139(9)	
O1 ^x	99,3(3)	80,7(3)	82,8(3)	97,2(3)	180,0(6)	2,139(9)
Fe2	O8 ^{xiii}	O8 ^{vii}	O4	O7 ^{xv}	O6 ^{vii}	O6 ^{xiii}
O8 ^{xiii}	1,895(8)					
O8 ^{vii}	90,8(6)	1,895(8)				
O4	99,9(3)	99,9(3)	1,908(8)			
O7 ^{xv}	97,1(3)	97,1(3)	155,6(3)	2,094(8)		
O6 ^{vii}	168,8(3)	95,8(3)	87,9(3)	73,1(2)	2,134(8)	
O6 ^{xiii}	95,8(3)	168,8(3)	87,9(3)	73,1(2)	76,4(3)	2,134(8)
V1	O5	O9 ^{iix}	O9 ^{xvi}	O6 ^{xiii}	O6 ^{vii}	O7 ^{xv}
O5	1,759(8)					
O9 ^{iix}	96,8(3)	1,882(9)				
O9 ^{xvi}	96,8(3)	92(1)	1,882(9)			
O6 ^{xiii}	94,2(3)	167,5(4)	93,0(5)	2,049(5)		
O6 ^{vii}	94,2(3)	93,0(5)	167,5(4)	80,2(3)	2,049(5)	
O7 ^{xv}	163,8(4)	94,5(3)	94,5(3)	73,6(2)	73,6(2)	2,151(8)

Symmetrieoperatoren in Fussnote Tabelle 6-7.

Tabelle 6-7 Fe₂(VO)(PO₄)(P₂O₇). Abstände (Å) und Winkel (°) in [PO₄]-Polyedern.

P1	O4	O3	O6 ^{xiv}	O6
O4	1,491(8)			
O3	111,8(5)	1,530(8)		
O6 ^{xiv}	109,0(3)	108,3(3)	1,547(5)	
O6	109,0(3)	108,3(3)	110,3(4)	1,547(5)
P2	O9	O9 ^{xiv}	O7	O2
O9	1,48(1)			
O9 ^{xiv}	114(1)	1,48(1)		
O7	109,9(5)	109,9(5)	1,520(8)	
O2	108,3(4)	108,3(4)	106,1(5)	1,581(9)
P3	O8 ^{xiv}	O8	O1	O2
O8 ^{xiv}	1,490(8)			
O8	112,8(8)	1,490(8)		
O1	112,5(4)	112,5(4)	1,54(1)	
O2	105,1(4)	105,1(4)	108,2(5)	1,613(9)

Symmetrieoperatoren: (i): x, y+1, z; (ii): x+1, y+1, z; (iii): -x, y-1/2, -z+1; (iv): -x, y+1/2, -z+1; (v): -x+1, y+1/2, -z+1; (vi): x, y, z-1; (vii): -x+1, -y+2, -z+1; (viii): -x+2, -y+2, -z+1; (ix): x-1, y-1, z; (x): -x+1, -y+1, -z+1; (xi): x, y-1, z; (xii): -x, -y+1, -z+1; (xiii): -x+1, y-1/2, -z+1; (xiv): x, -y+3/2, z; (xv): x, y, z+1; (xvi): -x+2, y-1/2, -z+1.

7 Die katalytische Aktivität der neuen Vanadium(IV)-oxidphosphate

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen polynären Vanadium(IV)-phosphate wurden in einem Testreaktor auf ihre katalytische Aktivität bei der Oxidation von *n*-Butan bzw. 1-Buten zu Maleinsäureanhydrid untersucht. Im primären Interesse lag dabei zunächst, einen leistungsfähigeren Katalysator als das bereits sehr effektive $(VO)_2P_2O_7$ zu finden. Weiterhin interessierten Leistungsdaten wie Umsatz, Selektivität und Ausbeute an MSA, um eine allgemeine Vorstellung vom katalytischen Potential der neuen Mischphosphate bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen zu erlangen.

Ergebnisse. Die experimentellen Bedingungen für die katalytischen Testmessungen sind in Abschnitt 3.5 beschrieben. Die Durchführung der Tests erfolgte im Rahmen einer Kooperation durch die BASF AG.

Partialoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA). Es lässt sich zunächst allgemein feststellen (siehe Tabelle 7-1), dass die gemischten Vanadiumoxidphosphate vom Typ $MV_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) höhere Umsätze an Butan bewirken als die Verbindungen vom Typ $MV_3O_3(PO_4)_3$ ($M = V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$). Zwar ist hierbei die bei den Messungen variierende Volumengeschwindigkeit (GHSV) zu berücksichtigen, es zeigt sich aber, dass für die gemischten Cobalt-, Nickel und Kupfer-vanadium(IV)-oxidphosphate ähnliche Umsätze, trotz variierender Volumen-geschwindigkeit (800 - 1500 h^{-1}) erreicht werden. Die größte Ausbeute (12%) an MSA wird an $CuV_2O_2(PO_4)_2$ als Katalysator erreicht ($S_{MSA} = 14 \%$, $U_{BUTAN} = 85 \%$). Die Geringste Ausbeute an MSA (2 %) ergibt sich für die Verbindung $FeV_3O_3(PO_4)_3$, was etwas überrascht, da der Zusatz von Eisen(III) die katalytischen Eigenschaften von Vanadyldiphosphat nach Angaben in der Patentliteratur [166] angeblich verbessert.

Partialoxidation von 1-Buten zu Maleinsäureanhydrid (MSA). Führt man die partielle Oxidation ausgehend von 1-Buten durch, so zeigt sich ein nahezu vollständiger Umsatz des C4-Kohlenwasserstoffs. Selbst bei Verdünnung des Katalysators liegen die beobachteten Umsätze bei mindestens 99 % (Tabelle 7-2). Im allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Selektivitäten und Ausbeuten an MSA mindestens doppelt so groß sind wie jene Werte, welche bei der partiellen Oxidation von *n*-Butan an den neuen Katalysatormaterialien erreicht werden. Wie bei der Partialoxidation von *n*-Butan ist auch hier der aktivste Katalysator das $CuV_2O_2(PO_4)_2$. Es wurde eine Ausbeute an MSA von 27 % bei einer

Selektivität von 27 % erreicht. Die deutlich besseren Ausbeuten an MSA bei der Verwendung von *l*-Buten als Edukt im Unterschied zu *n*-Butan sind nicht verwunderlich, nimmt man doch an, dass *l*-Buten ein mögliches Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg der partiellen Oxidation von *n*-Butan ist [15]. Es wird hierdurch offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Spaltung der C-H-Bindung am sekundären Kohlenstoffatom) vom Alkan zum Alken übersprungen (vgl. Abschnitt 1.2).

Tabelle 7-1 Ergebnisse der katalytischen Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid über polynären Vanadium(IV)-oxid-phosphat-Katalysatoren ^{a)}.

Katalysator	T / K	GHSV / h ⁻¹	X _{<i>n</i>-Butan} / %	S _{MSA} / %	Y _{MSA} / %
V ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	693	800	15	40	6
Cr ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	703	800	40	15	6
Fe ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	703	800	15	15	2
CoV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ (α)	690	1500	85	6	5
NiV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ (α)	693	1200	73	12	9
CuV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂	708	800	85	14	12

^{a)} Reaktionsbedingungen: 1 vol.-% *n*-Butan in Luft, GHSV (Gas Hourly Space Velocity) Durchflussrate des Luft/Butan-Gemisches, X_{*n*-Butan} Umsatz von *n*-Butan, S_{MSA} Selektivität für MSA, Y_{MSA} Ausbeute an MSA

Tabelle 7-2 Ergebnisse der katalytischen Oxidation von *l*-Buten zu Maleinsäureanhydrid über polynären Vanadium(IV)-oxid-phosphat-Katalysatoren ^{a)}.

Katalysator	Verdünnung ^{b)}	T / K	GHSV / h ⁻¹	X _{<i>l</i>-Buten} / %	S _{MSA} / %	Y _{MSA} / %
V ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	1 : 8	693	1500	99,9	13	13
Cr ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	1 : 3	678	1200	99,9	17	17
Fe ³⁺ V ⁴⁺ ₃ O ₃ (PO ₄) ₃	1 : 1	693	1000	99,0	16	16
CoV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ - I	1 : 10	668	1200	99,0	12	12
NiV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ - I	1 : 10	693	1200	99,5	17	17
CuV ₂ O ₂ (PO ₄) ₂	1 : 4	678	1200	99,2	27	27

^{a)} Reaktionsbedingungen: 1 vol.-% *l*-Buten in Luft, GHSV (Gas Hourly Space Velocity) Durchflussrate des Luft/Buten-Gemisches, X_{*l*-Buten} Umsatz von *l*-Buten, S_{MSA} Selektivität für MSA, Y_{MSA} Ausbeute an MSA

^{b)} Katalysatorsplitt wurde mit inertem Granulat verdünnt (1.5 ≤ D ≤ 2.5 mm). Eine Verdünnung von z.B. 1 : 5 bedeutet: 1 Volumenteil an Katalysator Splitt (1.6 ≤ D ≤ 2.0 mm) wurde mit 5 Volumenteilen inertem Granulat versetzt.

Informationen über weitere Produkte bei der Oxidation von *n*-Butan und *l*-Buten an den getesteten Katalysatormaterialien liegen zurzeit noch nicht vor. Eine Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren nach der Messung wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Es zeigte sich bei den katalytischen Tests, dass leider keines der neuen Phosphate als Alternative zu $(VO)_2P_2O_7$ in Frage kommt. Die Ausbeute an MSA mit Hilfe des konventionellen Katalysators von ca. 70 % (bei ca. 70% Selektivität) wird nicht annähernd erreicht.

Die Ergebnisse bestätigen die Notwendigkeit der sehr speziellen, strukturellen Eigenschaften von $(VO)_2P_2O_7$, für dessen katalytische Aktivität bei der Erzeugung von MSA. Diese lassen sich nicht auf einfache Weise durch Vanadium mit gleicher Oxidationsstufe in anderen Phosphaten ersetzen. Die beobachtete katalytische Aktivität der neuen Mischphosphate gibt aber dennoch Anlass zur weiteren Überprüfung von deren Katalyseverhalten bei der Partialoxidation oder Ammonoxidation von anderen Kohlenwasserstoffen. Mit Hinblick auf eine mögliche Verwendung wurden die hier neu erhaltenen Verbindungen zu Patenten angemeldet [167, 168, 169].

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Kristallstruktur von $V_4O_3(PO_4)_3$ aus Einkristalluntersuchungen aufgeklärt werden (F2dd (Nr. 43), $Z = 24$, $a = 7,2596(8) \text{ \AA}$, $b = 21,786(2) \text{ \AA}$, $c = 38,904(4) \text{ \AA}$, 6836 unabhängige Reflexe, "volle Kugel" bis $2\theta = 70,29^\circ$, 299 Parameter, 28 Atome in der asymmetrischen Einheit, $R(F) = 0,044$, $R(F^2) = 0,066$).

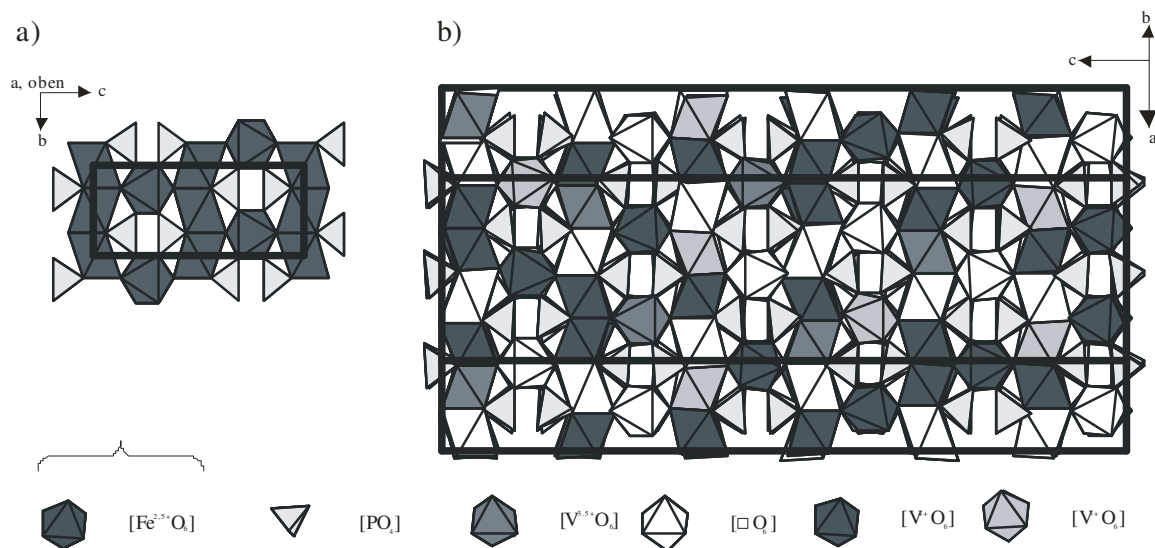


Abbildung 8-1 Strukturverwandtschaft zwischen $\beta\text{-Fe}_2\text{OPO}_4$ [142] (*Lipscombit/Lazulit*-Typ) a) und $V_4O_3(PO_4)_3$ b).

Die partielle Substitution von Vanadium in $MV_3O_3(PO_4)_3$ durch Übergangsmetalle M ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}$) ist möglich. Die Struktur von $\text{CrV}_3\text{O}_3(PO_4)_3$ (F2dd, $a = 7,246(1) \text{ \AA}$, $b = 21,740(3) \text{ \AA}$, $c = 38,785(6) \text{ \AA}$) ist isotyp zu jener der reinen Vanadiumverbindung. Der Einbau von Eisen(III) führt zu der bisher nur als mikrokristallines Pulver erhältlichen Verbindung $\text{FeV}_3\text{O}_3(PO_4)_3$ die ein ähnliches Röntgenpulverbeugungsbild aufweist wie $V_4O_3(PO_4)_3$. Dieser Befund gibt einen weiteren Hinweis auf die kristallchemisch sehr interessante Variabilität der *Lipscombit/Lazulit*-Struktur.

Als Produkte der Reaktion von Vanadyldiphosphat $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Metall(II)-oxiden ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) sind die Verbindungen $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(PO_4)_2$ ($P2_1/c$, $a = 6,310(1) \text{ \AA}$, $b = 7,275(1) \text{ \AA}$, $c = 7,441(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,39(2)^\circ$), $\beta\text{-NiV}_2\text{O}_2(PO_4)_2$ ($P2_1/n$, $a = 7,4013 \text{ \AA}$,

$b = 7,2595 \text{ \AA}$, $c = 7,4230 \text{ \AA}$, $\beta = 121,6^\circ$) und $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Pbca, $a = 7,352(1) \text{ \AA}$, $b = 12,652(1) \text{ \AA}$, $c = 14,504(2) \text{ \AA}$) als Einkristalle gezüchtet worden. Die Cobalt- und Nickelverbindung existieren jeweils in zwei Modifikationen (α , β).

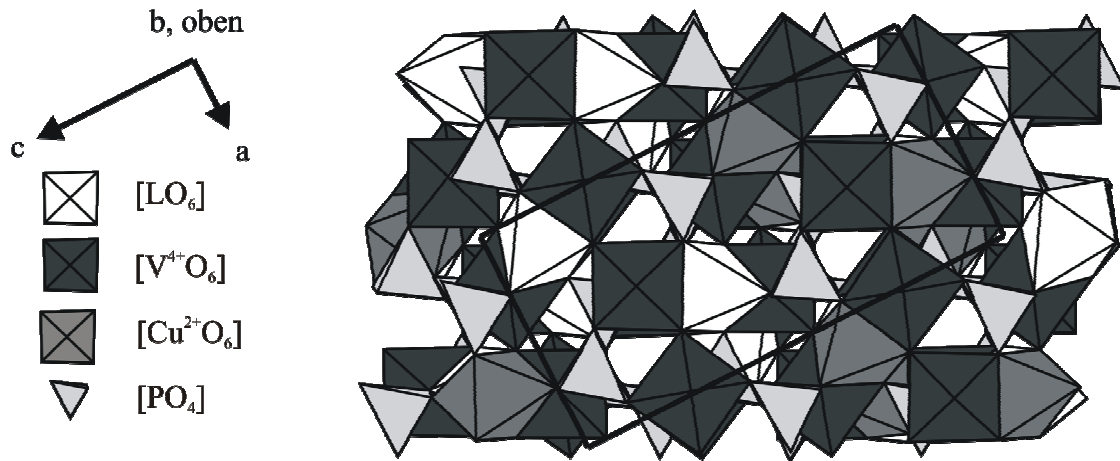


Abbildung 8-2 Polyederdarstellung von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

Die Modifikationen β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (isotyp zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [143], *Lipscombit/Lazulit* Familie, $P2_1/c$, $a = 7,268(1) \text{ \AA}$, $b = 7,2749(6) \text{ \AA}$, $c = 7,455(1) \text{ \AA}$, $\beta = 120,17(1)^\circ$) und α - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (isotyp zu α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, $P2_1/c$, $a = 6,2988(9) \text{ \AA}$, $b = 7,231(1) \text{ \AA}$, $c = 7,429(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,38(1)^\circ$) wurden nur als Pulver erhalten. Eine reversible Umwandlung zwischen $\alpha \leftrightarrow \beta$ wurde nicht beobachtet.

Bei Versuchen zur Darstellung gemischter Vanadium(IV)-oxidphosphate wurde die neue Verbindung $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 8,810(5) \text{ \AA}$, $b = 5,179(3) \text{ \AA}$, $c = 10,418(6) \text{ \AA}$, $\beta = 112,69(4)^\circ$, 1414 unabhängige Reflexe, "volle Kugel" bis $2\theta = 60,08^\circ$, 100 Parameter, 9 Atome in der asymmetrischen Einheit, $R(F) = 0,105$, $R(F^2) = 0,237$) erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich um eine Verbindung mit Strukturfragmenten aus dem *Lipscombit/Lazulit*-Strukturtyp handelt.

Die Auswertung der Tests zur katalytischen Aktivität bei der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid zeigt, dass die neu erhaltenen Verbindungen $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{CrV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{FeV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ alle katalytisch aktiv sind. Eine vergleichbare Ausbeute und Selektivität an MSA wie die des Standardkatalysators $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ wird jedoch nicht erreicht. Die neu erhaltenen Verbindungen sind Produkte aus Vanadyldiphosphat mit Oxiden von Metallen welche als Promotoren von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Katalysator Verwendung finden. Die Existenz der neuen

Verbindungen stellt somit ein Beitrag zur Klärung der komplizierten Phasenverhältnisse von promoviertem Vanadyldiphosphat dar.

9 Anhang

Tabelle 9-1 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ in [\AA^2].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0,052(2)	0,124(4)	0,061(2)	0,021(2)	0,036(2)	0,036(2)
Fe2	0,0100(7)	0,0134(8)	0,0087(7)	0	0,0050(6)	0
V1	0,0038(8)	0,125(9)	0,0105(8)	0	-0,0003(6)	0
P1	0,005(1)	0,003(1)	0,007(1)	0	0,0035(9)	0
P2	0,006(1)	0,030(2)	0,004(1)	0	0,002(1)	0,0129(6)
P3	0,011(1)	0,017(1)	0,011(1)	0	0,010(1)	0
O1	0,022(5)	0,09(1)	0,017(5)	0	0,013(4)	0
O2	0,011(4)	0,022(4)	0,015(4)	0	0,00714	0
O3	0,013(4)	0,008(4)	0,017(4)	0	0,008(3)	0
O4	0,010(4)	0,015(4)	0,011(3)	0	0,002(3)	0
O5	0,013(4)	0,016(4)	0,011(4)	0	0,006(3)	0
O6	0,008(2)	0,004(2)	0,013(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,001(2)
O7	0,012(4)	0,013(4)	0,004(3)	0	0,002(3)	0
O8	0,052(5)	0,042(5)	0,042(4)	0,001(4)	0,033(4)	0,028(4)
O9	0,067(6)	0,14(1)	0,046(5)	-0,072(7)	0,047(5)	-0,089(7)

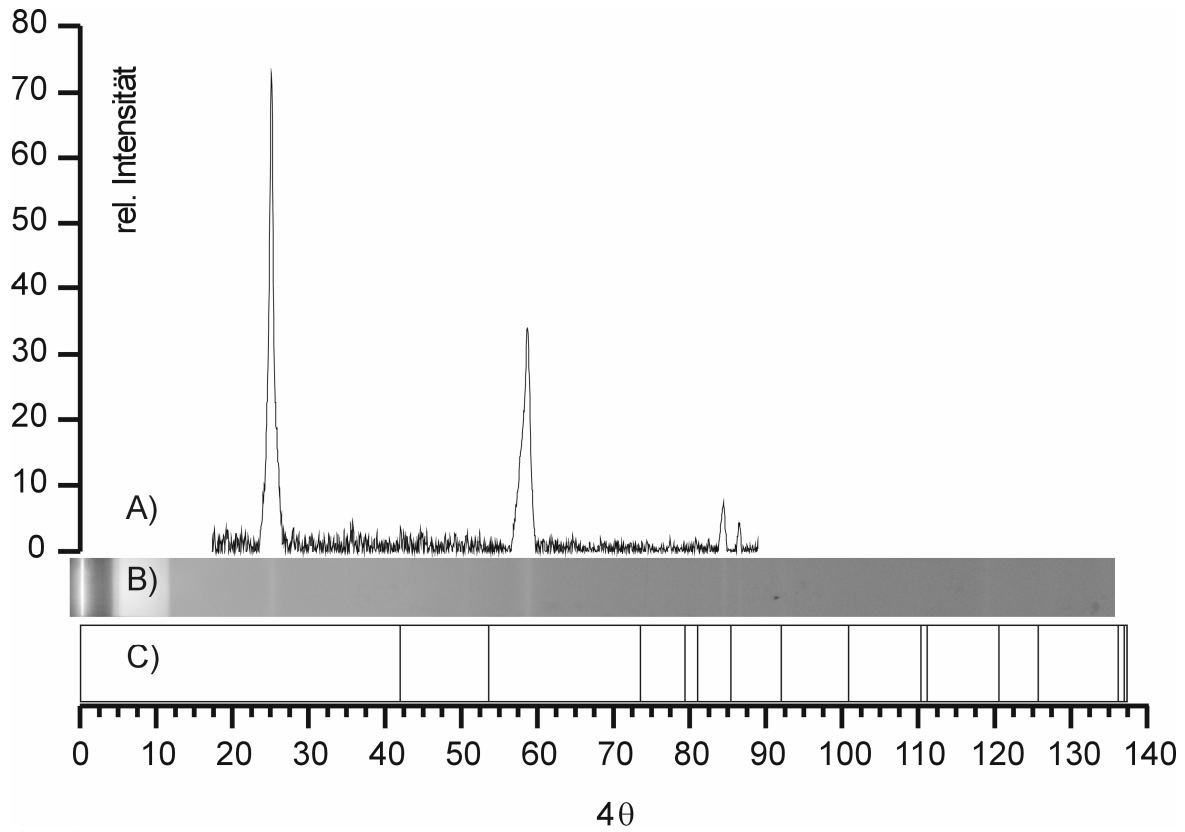


Abbildung 9-1 Guinieraufnahme von einem unbekanntem Hydrat des VOPO_4 .

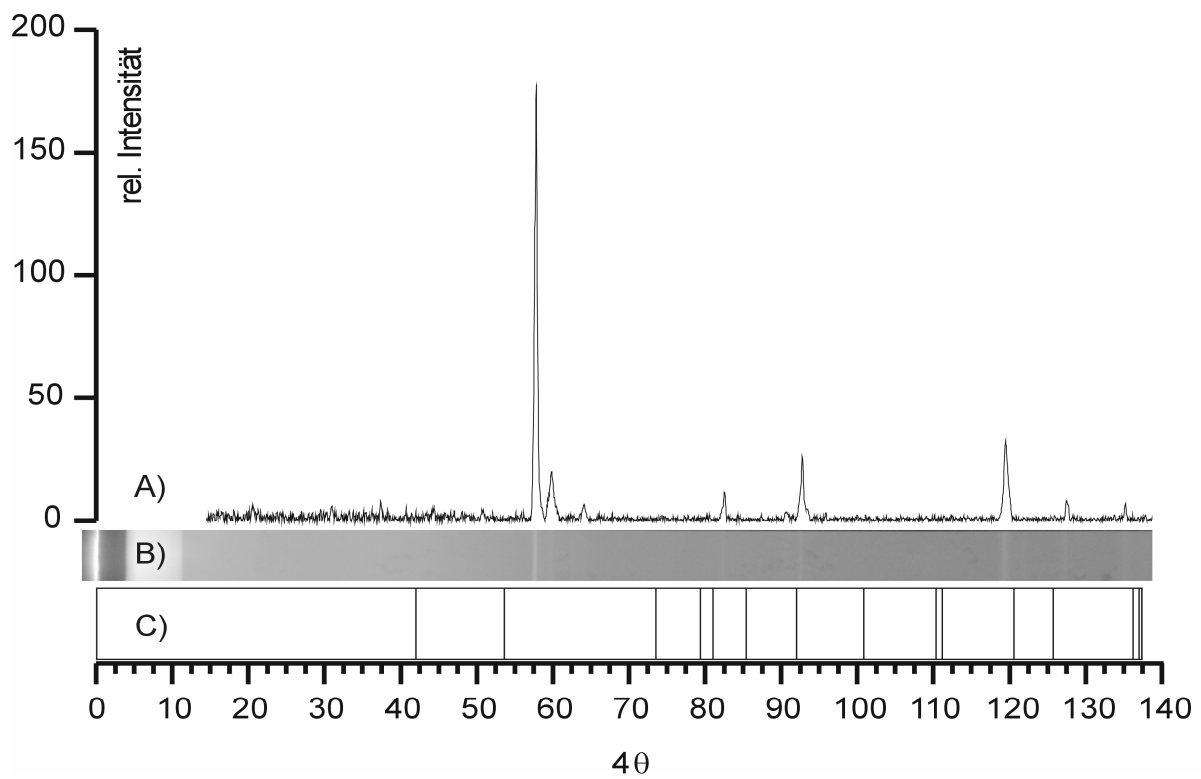


Abbildung 9-2 Beugungsdiagramm von $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Intensitätsdiagramm (A), IP-Aufnahme (B), Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$ (C).

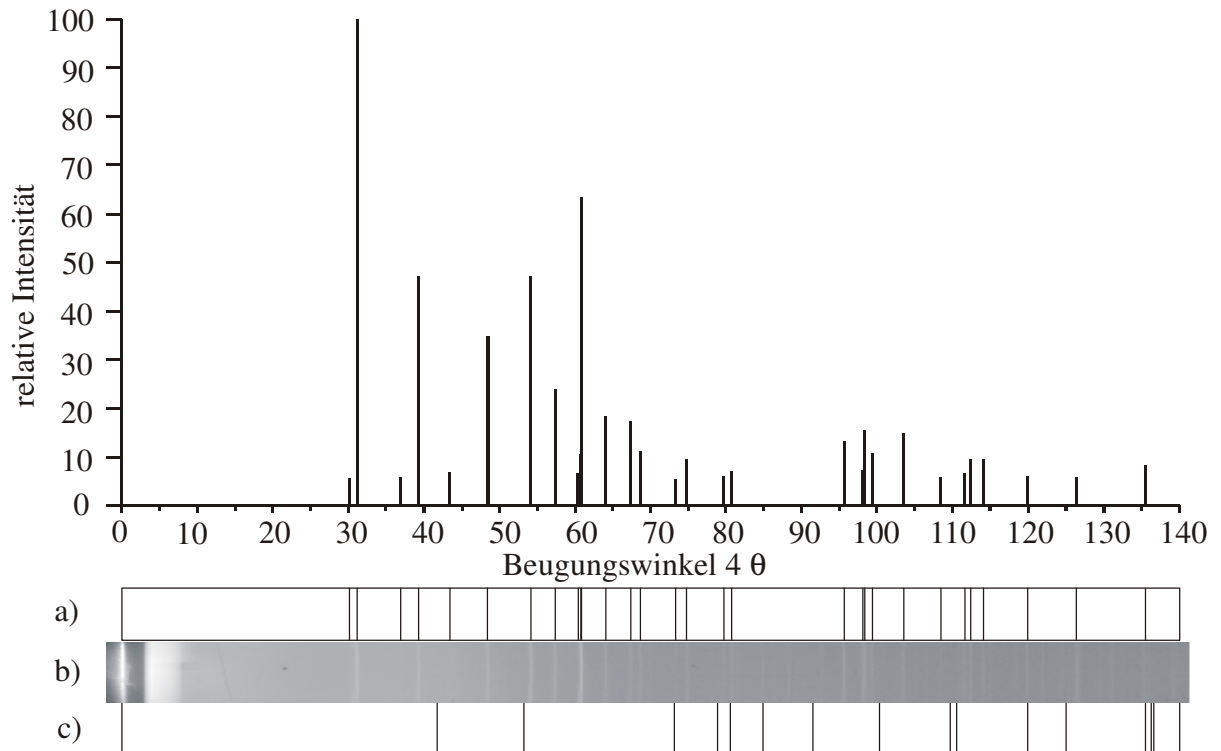


Abbildung 9-3 Guinierdiagramm von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. a) Strichdiagramm der Simulation [123], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$.

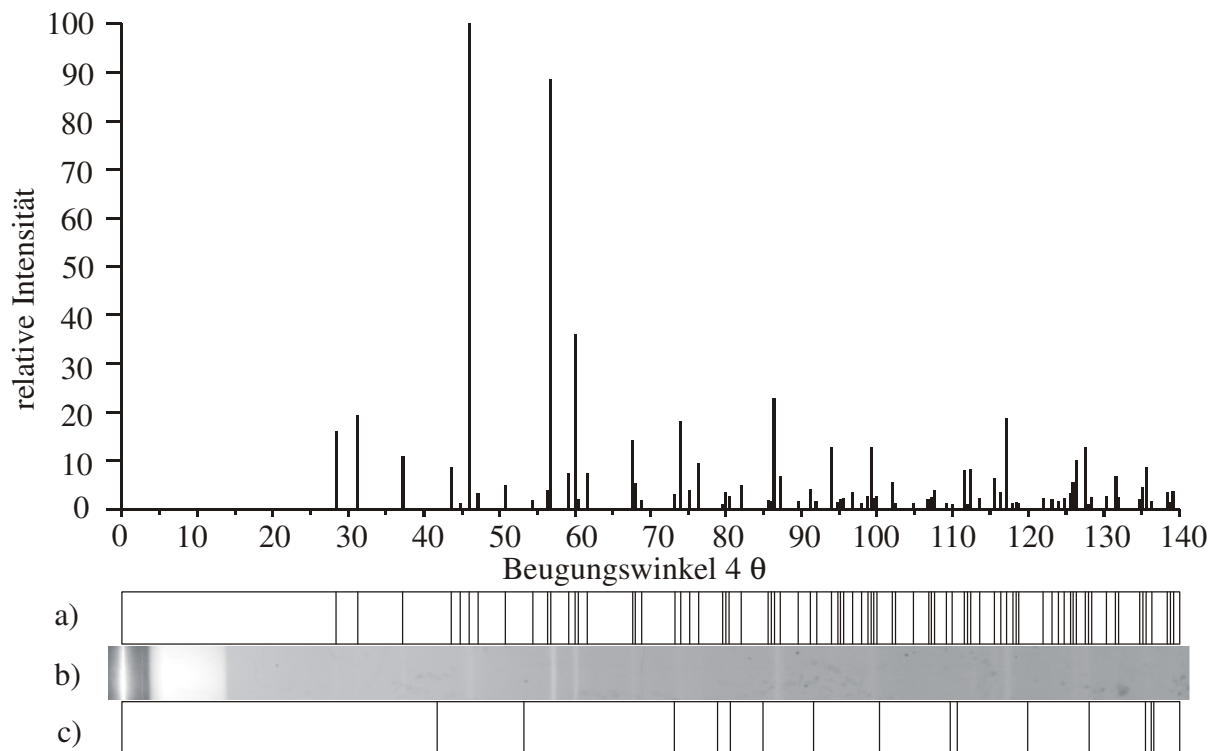


Abbildung 9-4 Guinierdiagramm von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. a) Strichdiagramm der Simulation [60], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$.

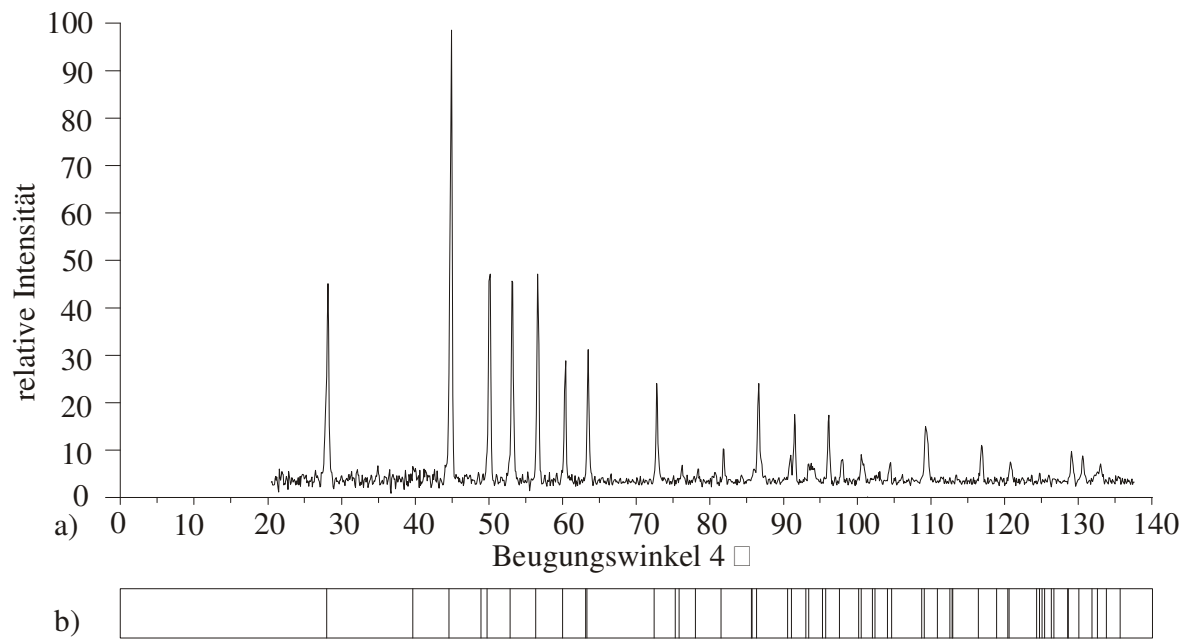


Abbildung 9-5 Guinierdiagramm von $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. a) Guinierdiagramm einer Probe, b) Simulation der Reflexlagen von $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (ICSD: 20182).

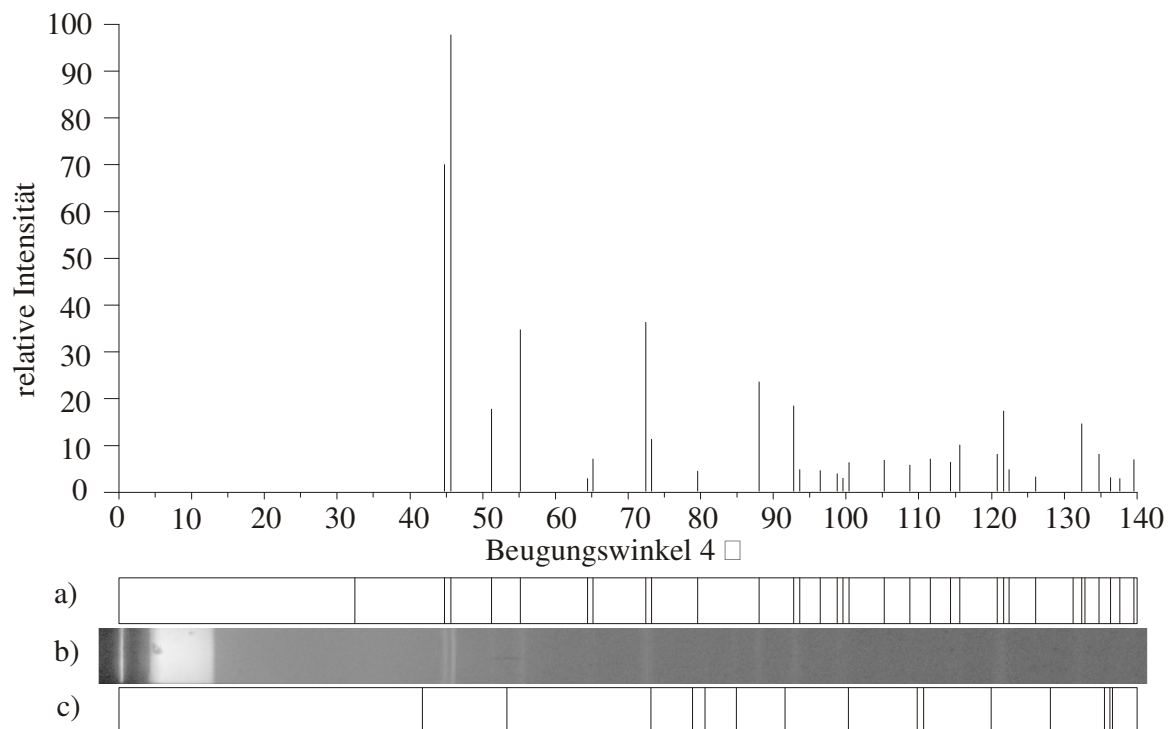


Abbildung 9-6 Guinierdiagramm von $\beta\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (tetr.). a) Strichdiagramm der Simulation [58], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$.

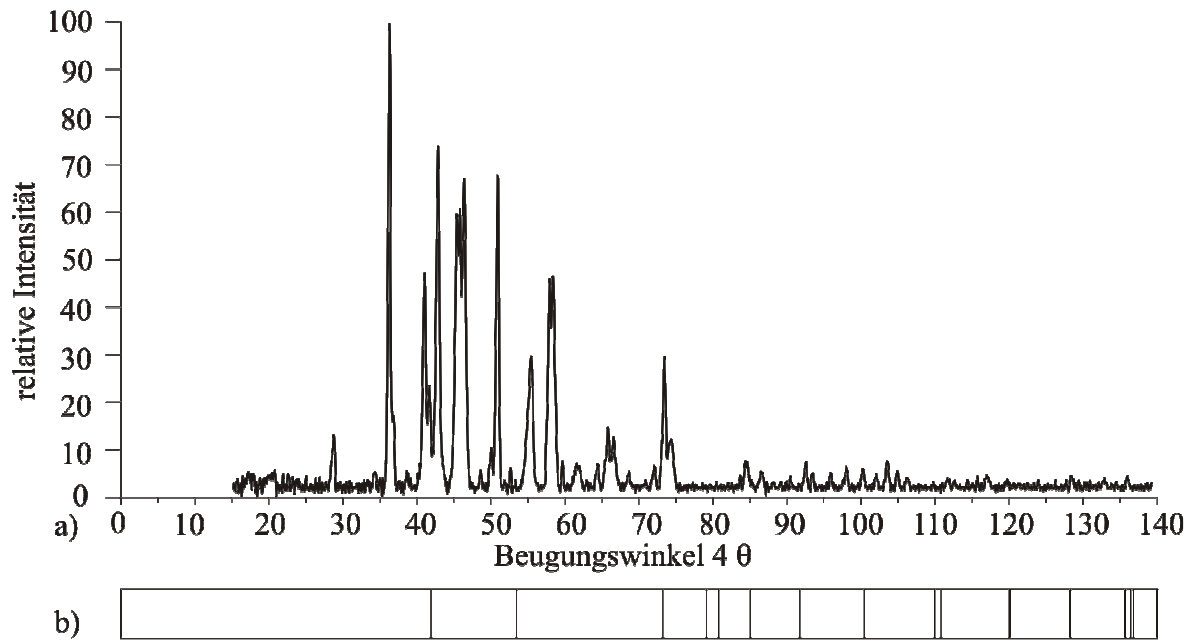


Abbildung 9-7 Guinierdiagramm von γ -VOPO₄ (a). (vgl. mit [56]). Simulation der Reflexlagen von α -SiO₂ (b).

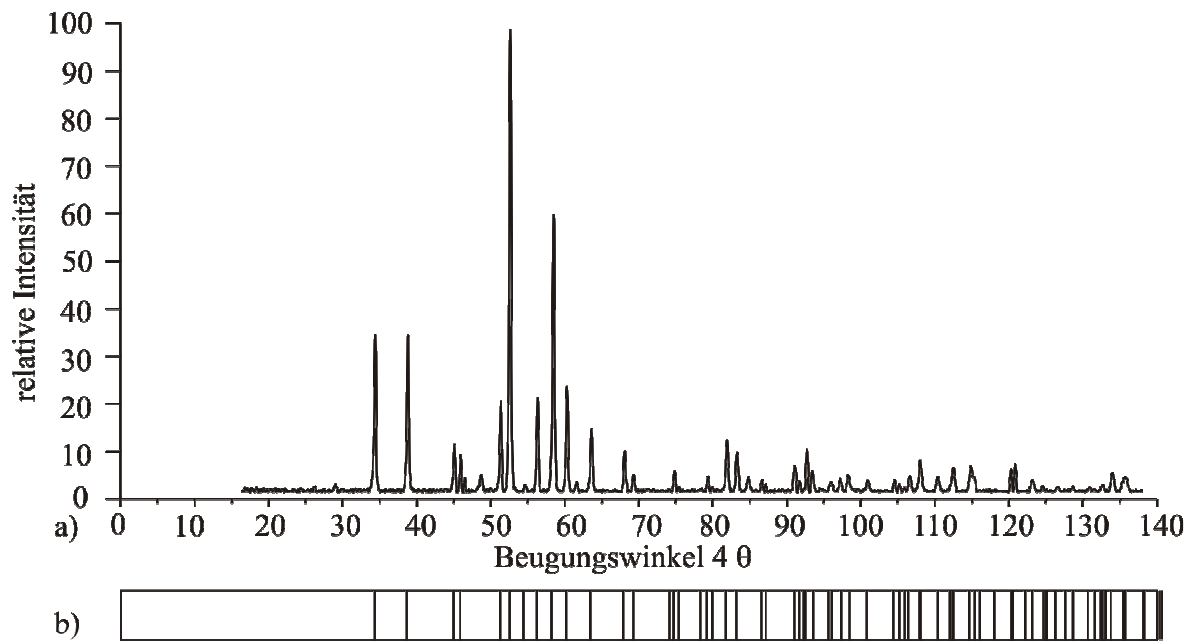


Abbildung 9-8 Guinierdiagramm von β -VOPO₄ (a) und Simulation (b) der Reflexlagen [55].

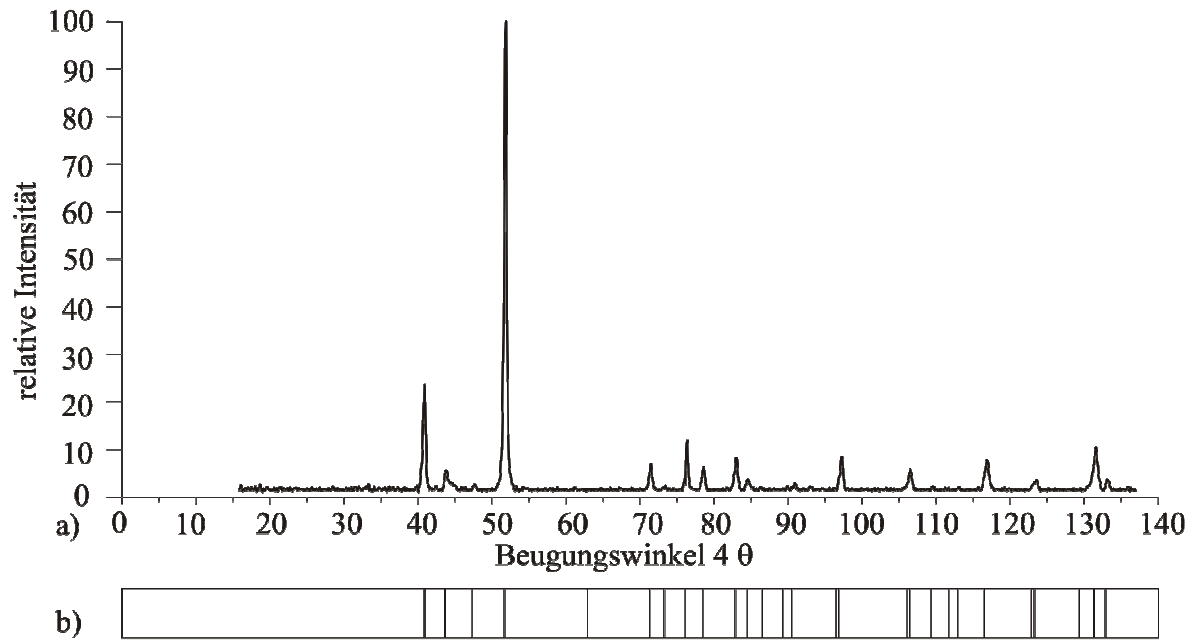


Abbildung 9-9 Guinierdiagramm von FePO₄ (a) und Simulation (b) der Reflexlagen [163].

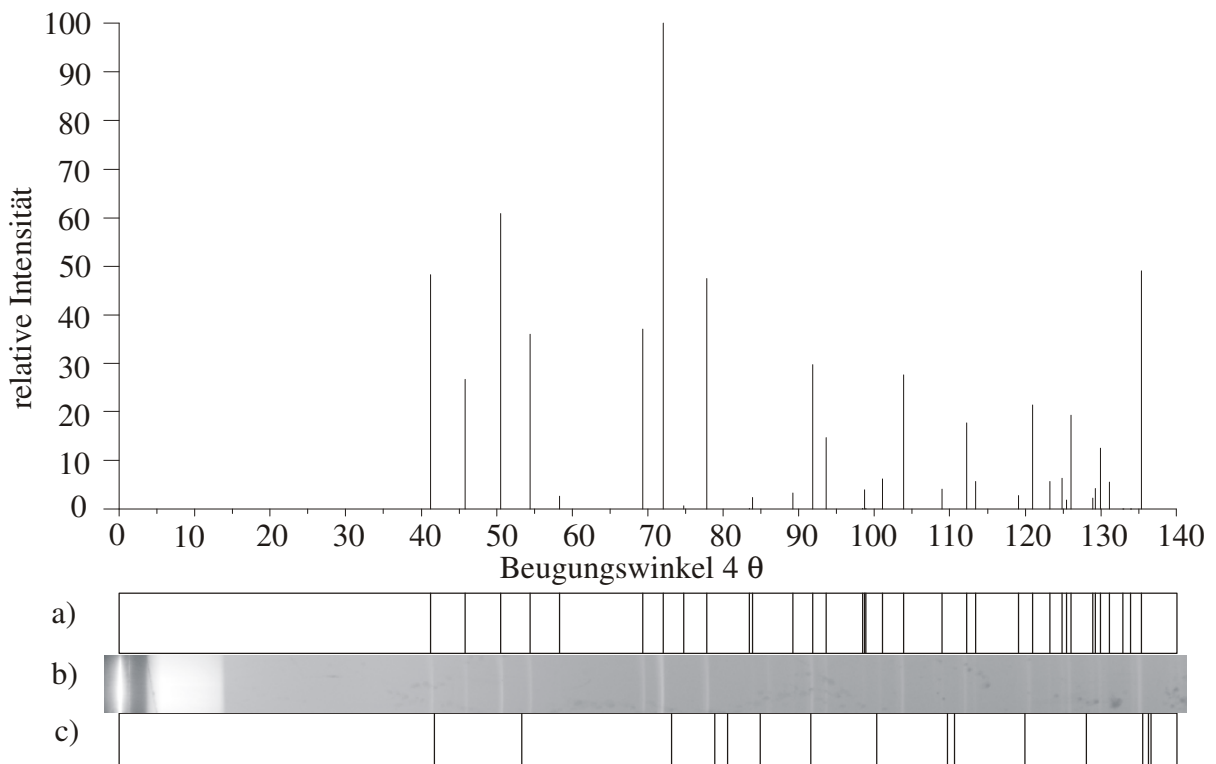


Abbildung 9-10 Guinierdiagramm von β-CrPO₄. a) Strichdiagramm der Simulation [128], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von α-SiO₂.

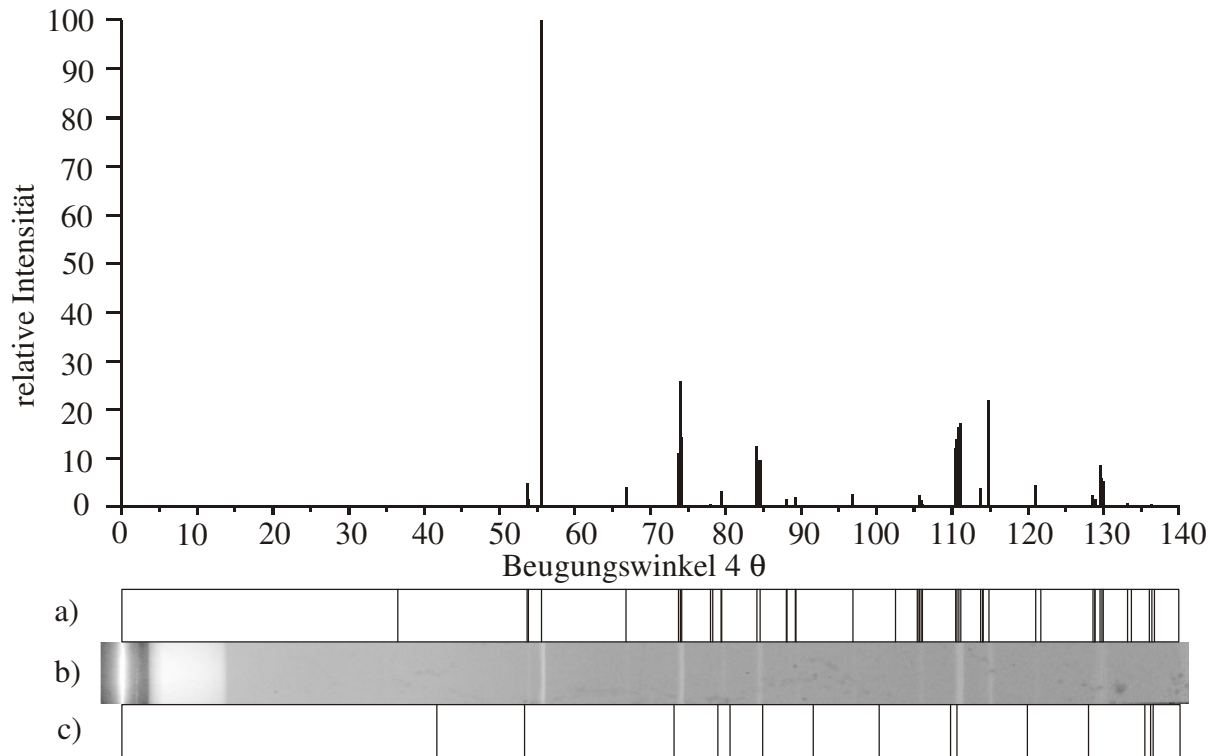


Abbildung 9-11 Guinierdiagramm von VO_2 . a) Strichdiagramm der Simulation [170], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$.

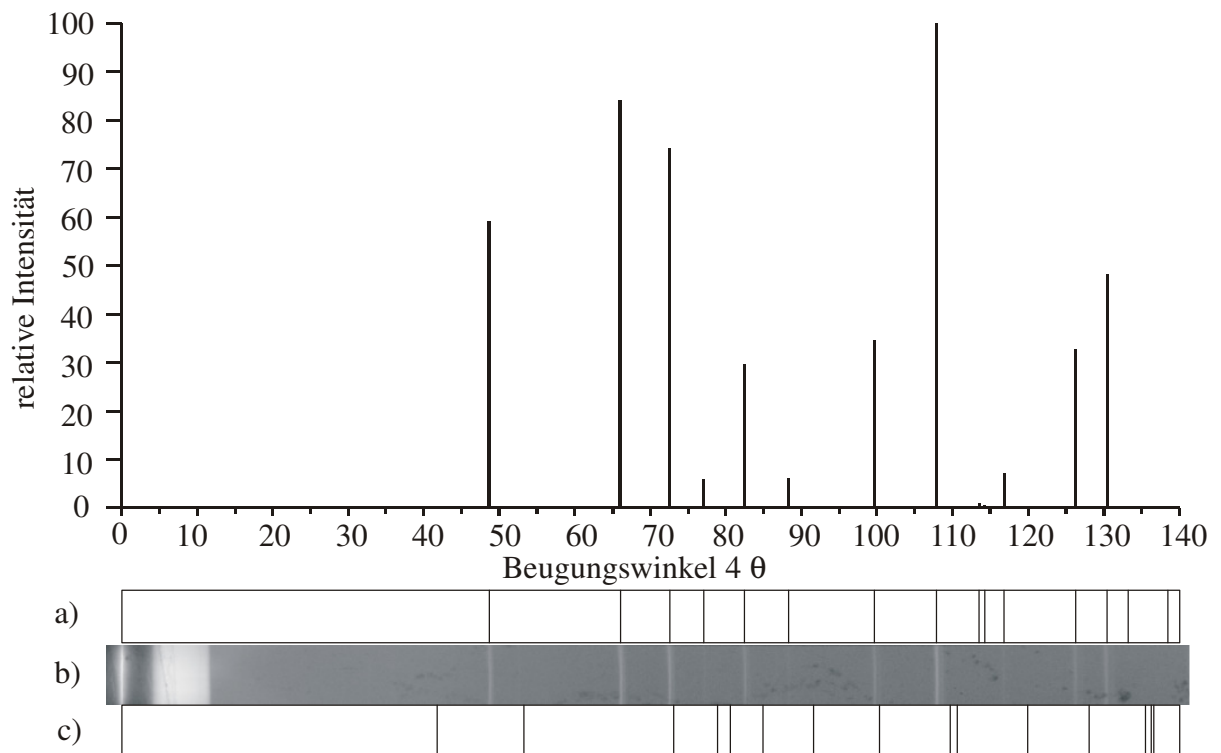


Abbildung 9-12 Guinierdiagramm von V_2O_3 . a) Strichdiagramm der Simulation [171], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von $\alpha\text{-SiO}_2$.

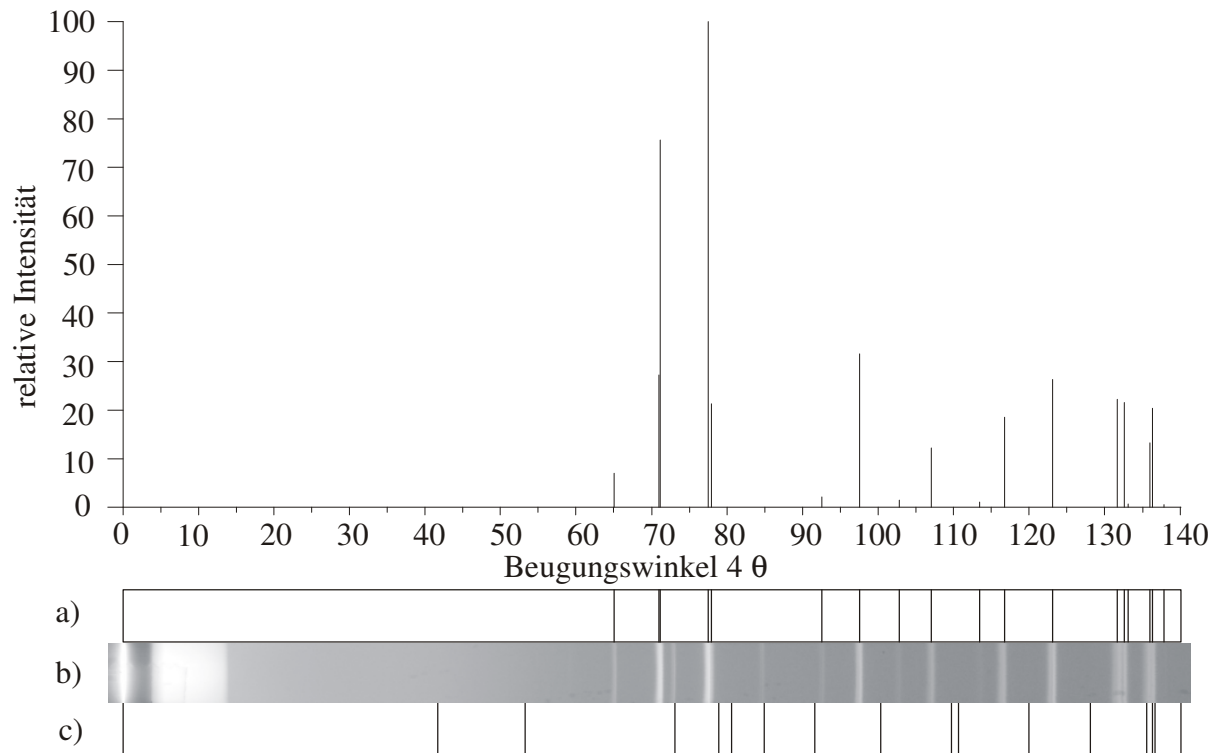


Abbildung 9-13 Guinierdiagramm von CuO a) Strichdiagramm der Simulation [172], b) Guinieraufnahme und c) Simulation der Reflexlagen von α -SiO₂.

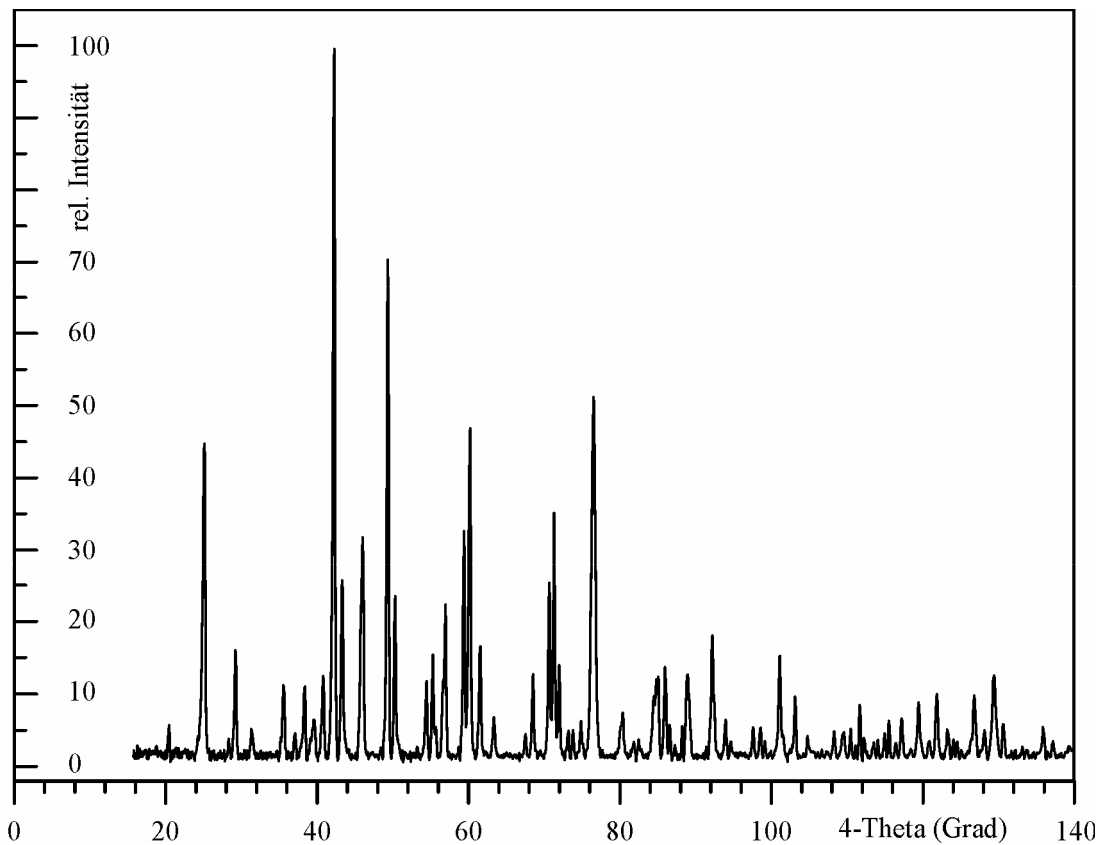


Abbildung 9-14 Guinierdiagramm von V_{2-x}Fe_x(VO)(P₂O₇)₂, (mit $x \approx 0,3$) a) Strichdiagramm der Simulation von V₂(VO)(P₂O₇)₂ b) Guinieraufnahme von V_{2-x}Fe_x(VO)(P₂O₇)₂ und c) Simulation der Reflexlagen von α -SiO₂.

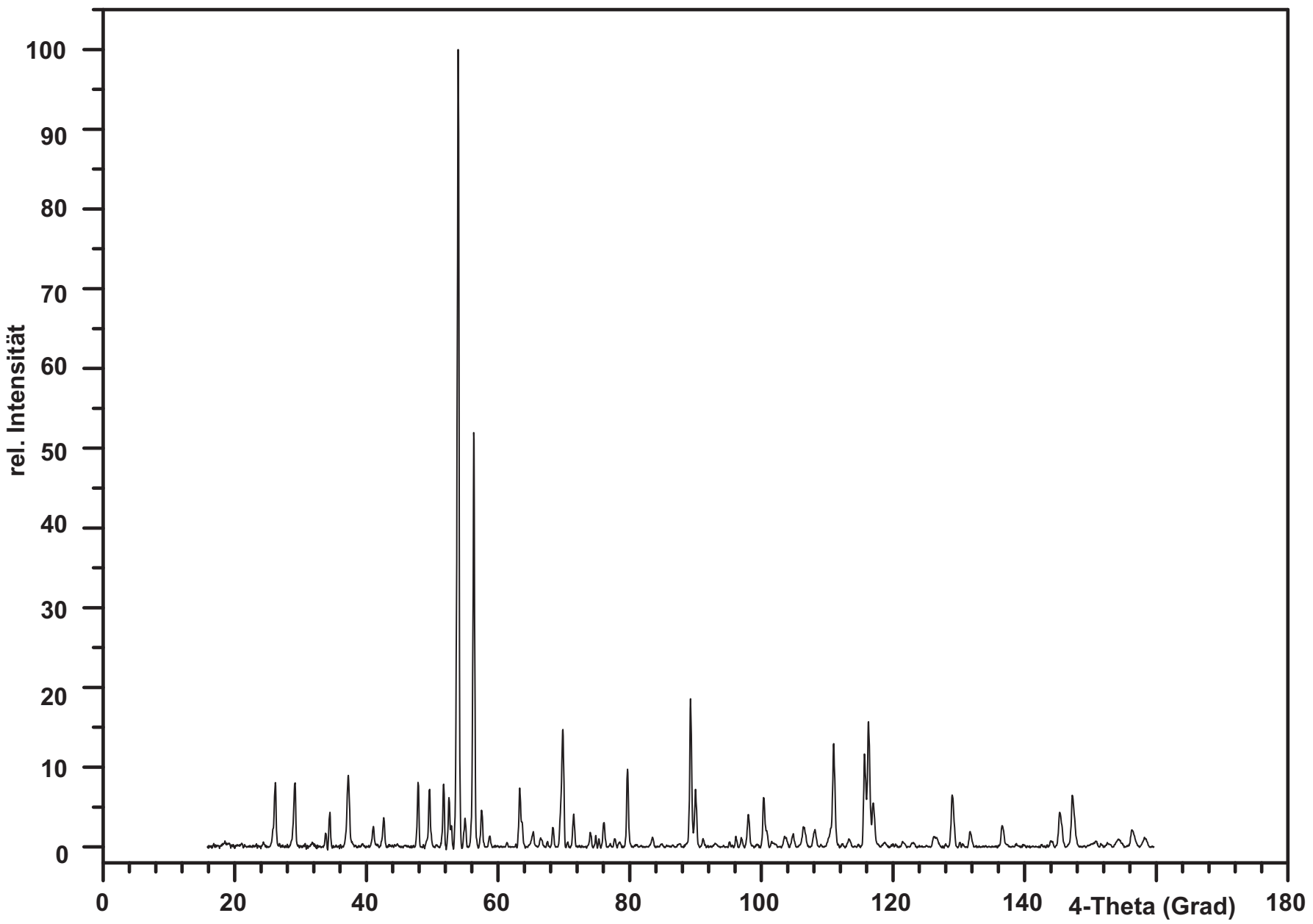
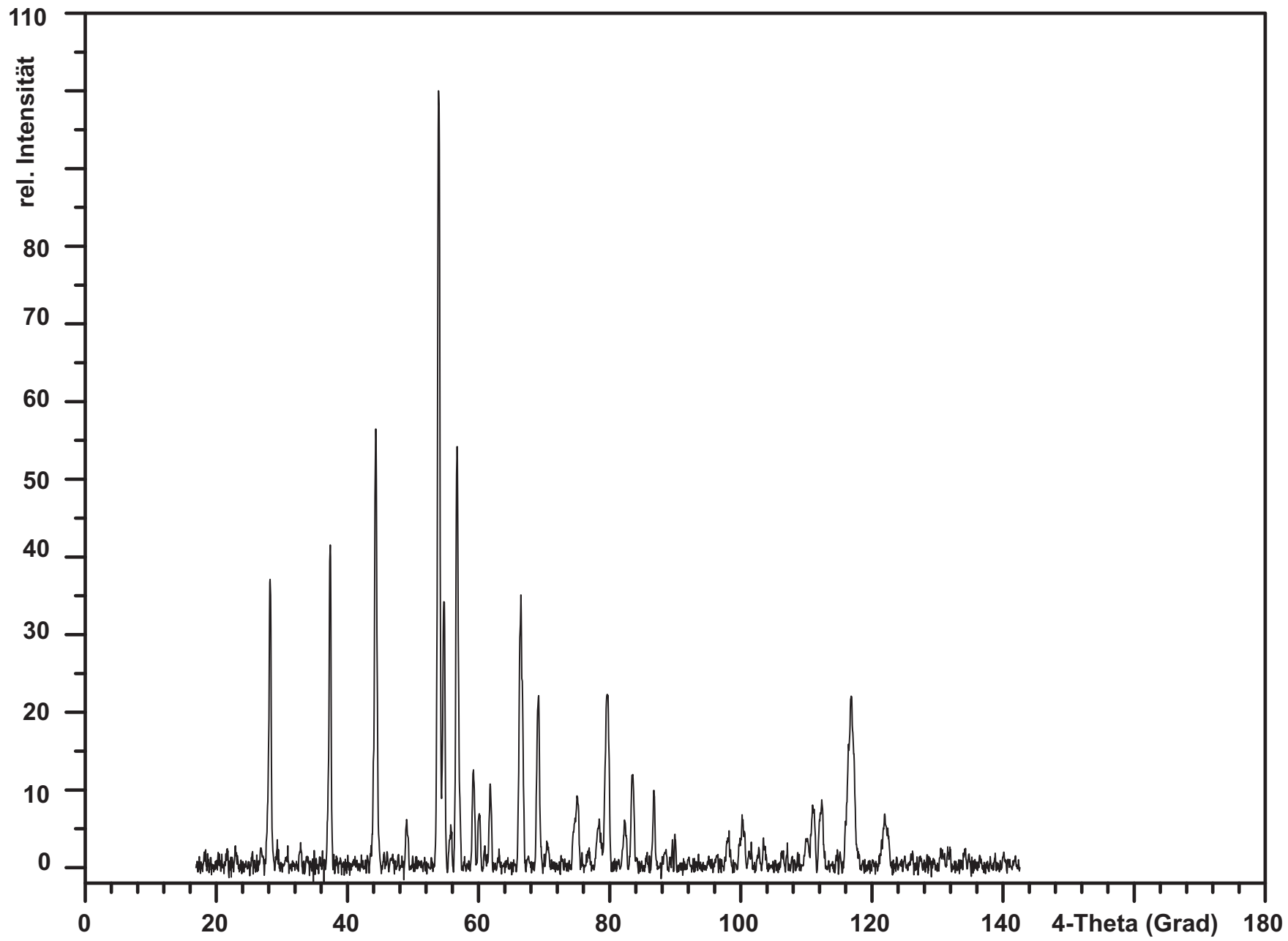


Abbildung 9-15 Guinieraufnahme von $V_4O_3(PO_4)_3$, Cu-K α_1 -Strahlung.

Abbildung 9-16 Guinieraufnahme von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Cu-K α_1 -Strahlung.

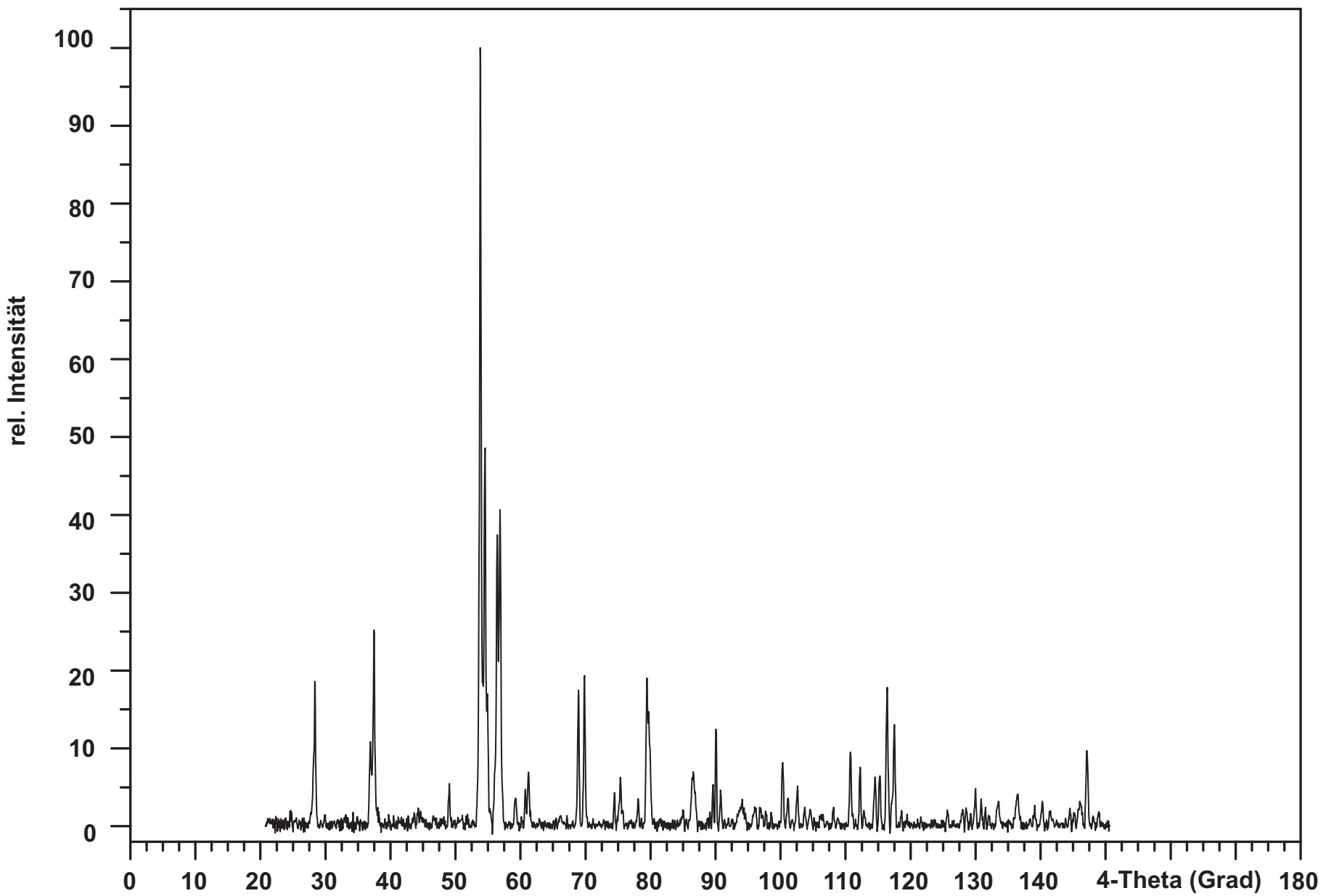
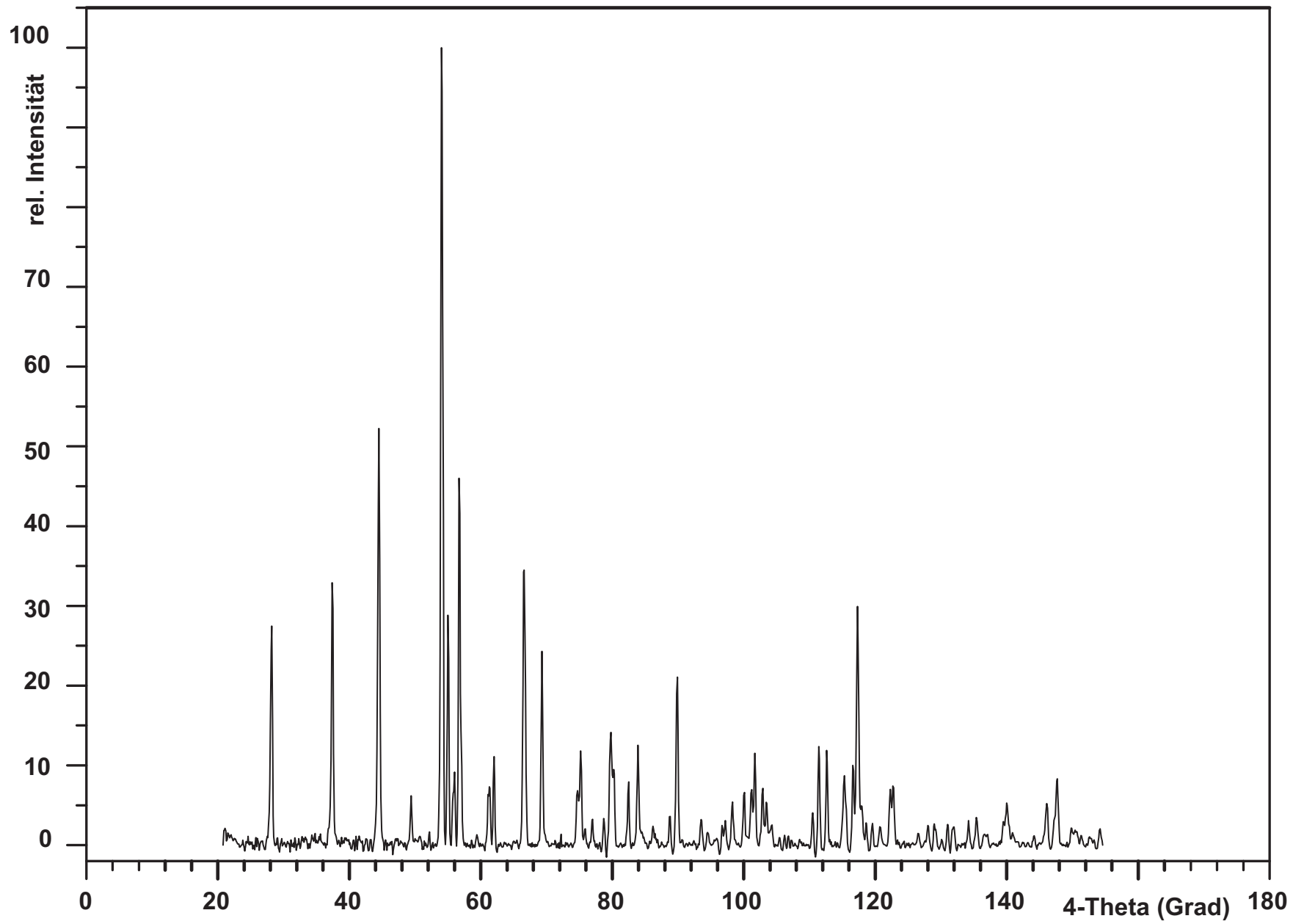


Abbildung 9-17 Guinieraufnahme von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, Cu-K α_1 -Strahlung.

Abbildung 9-18 Guinieraufnahme von α -NiV₂O₂(PO₄)₂. Cu-K α ₁-Strahlung.

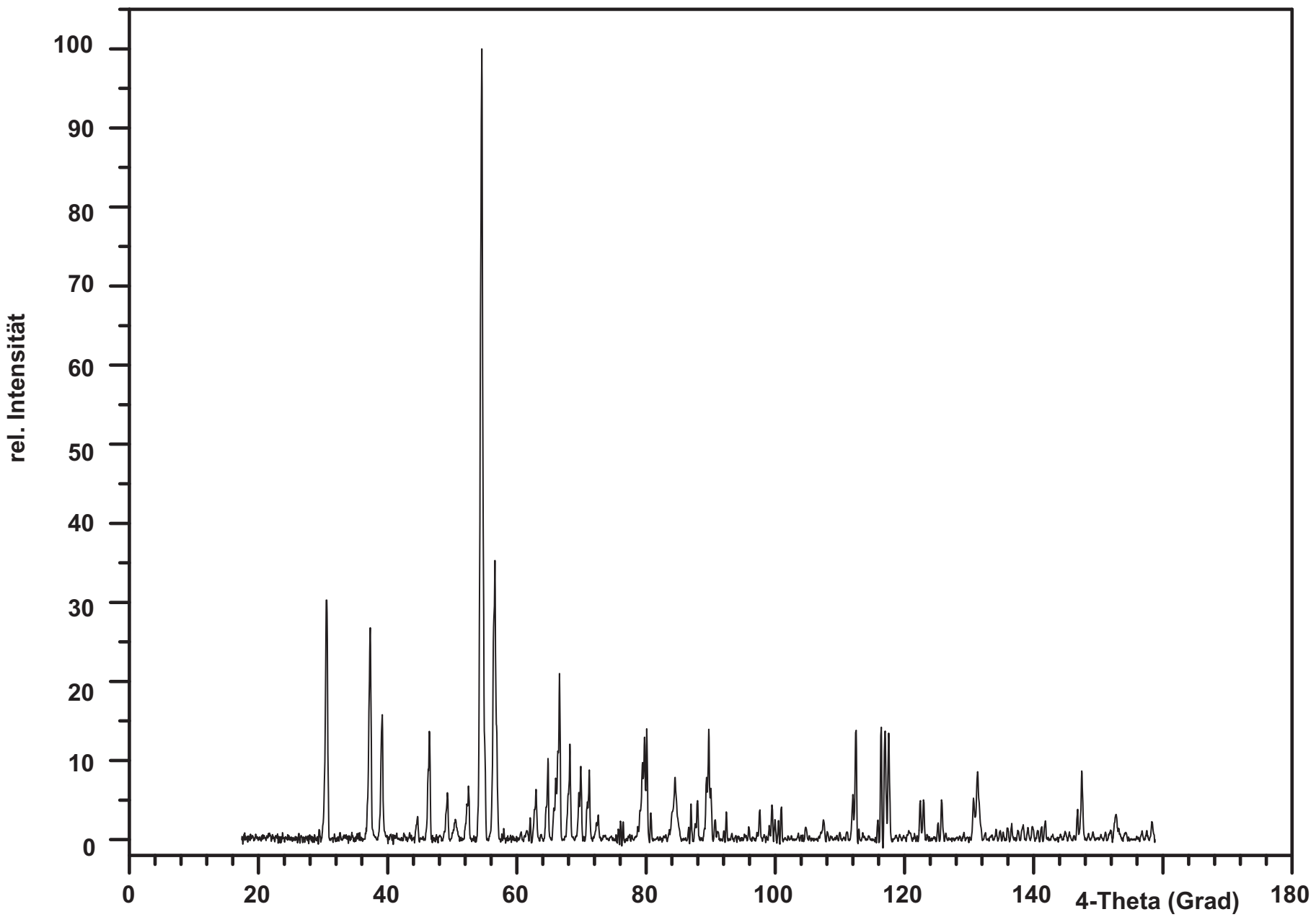
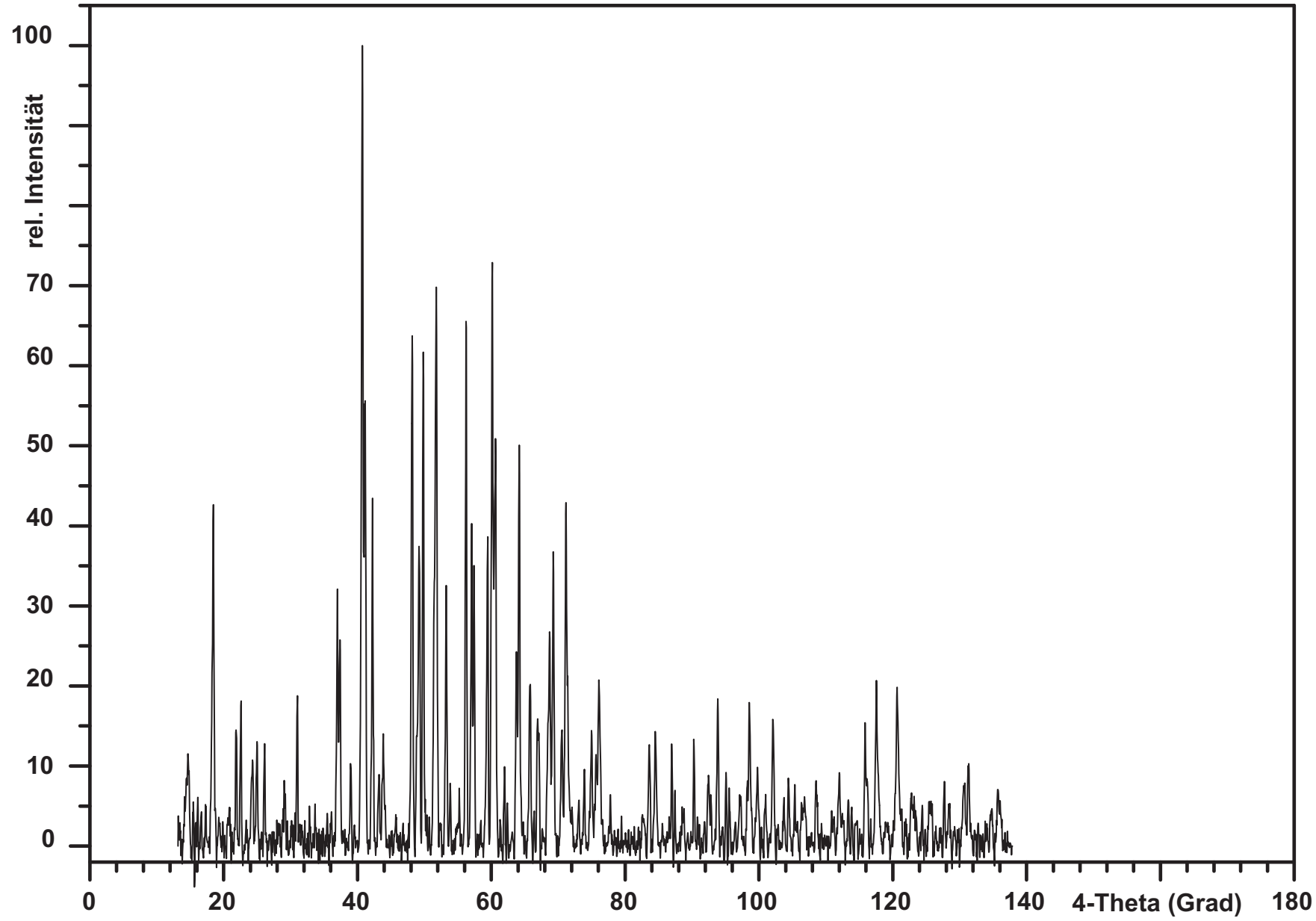


Abbildung 9-19 Guinieraufnahme von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, Cu-K α_1 -Strahlung.

Abbildung 9-20 Guinieraufnahme von $\text{Fe}_3(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Cu-K α_1 -Strahlung.

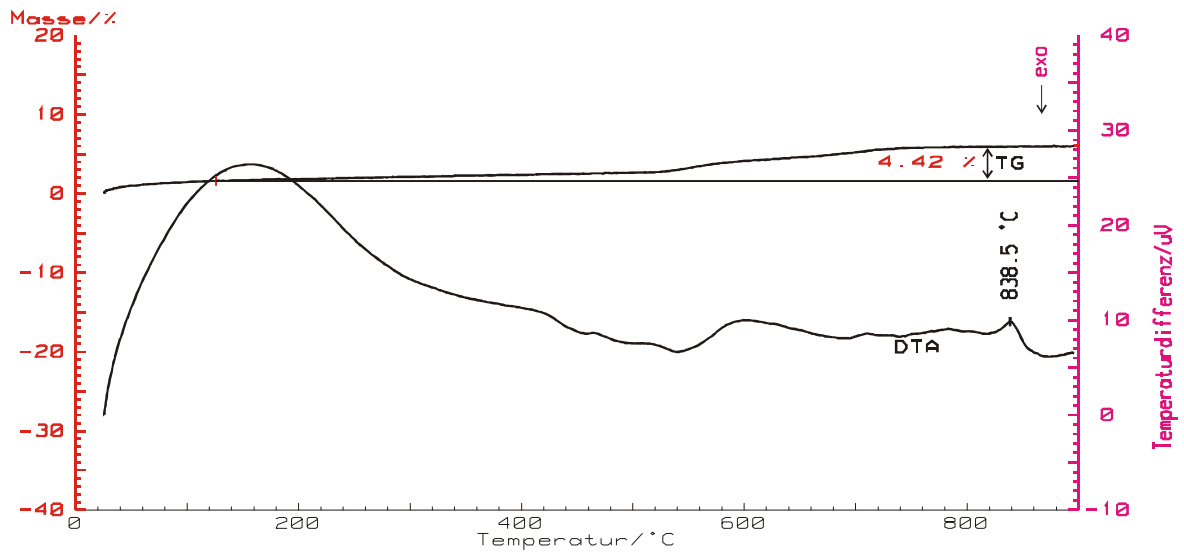


Abbildung 9-21 TG und DTA von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. (Probenmasse: 55,7 mg; Atmosphäre: Sauerstoff; Aufheizrate: 10 K/min).

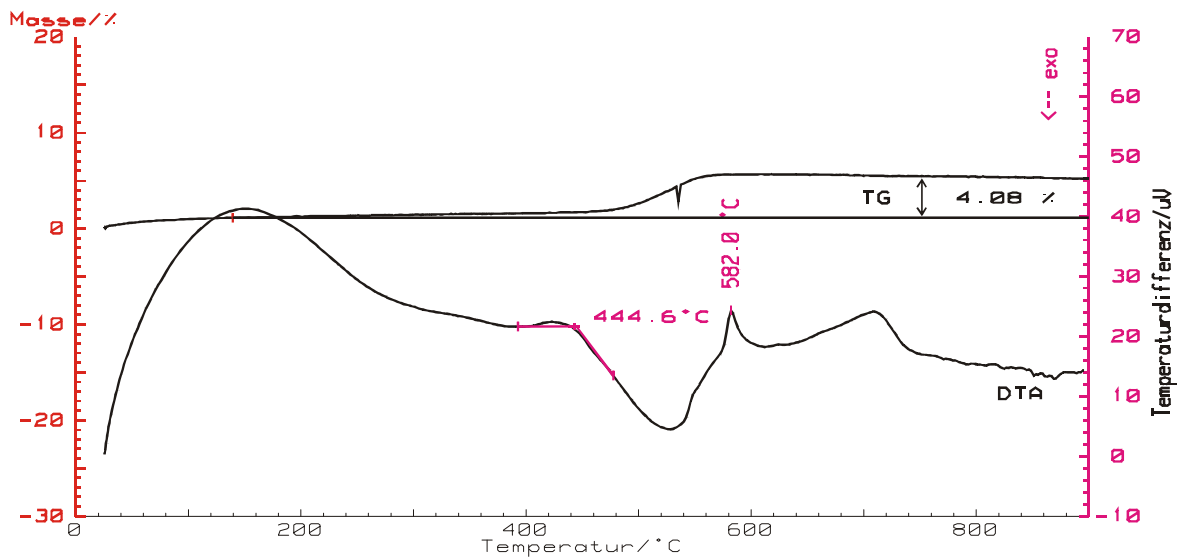


Abbildung 9-22 TG und DTA von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. (Probenmasse: 76,0 mg; Atmosphäre: Sauerstoff; Aufheizrate 10 K/min).

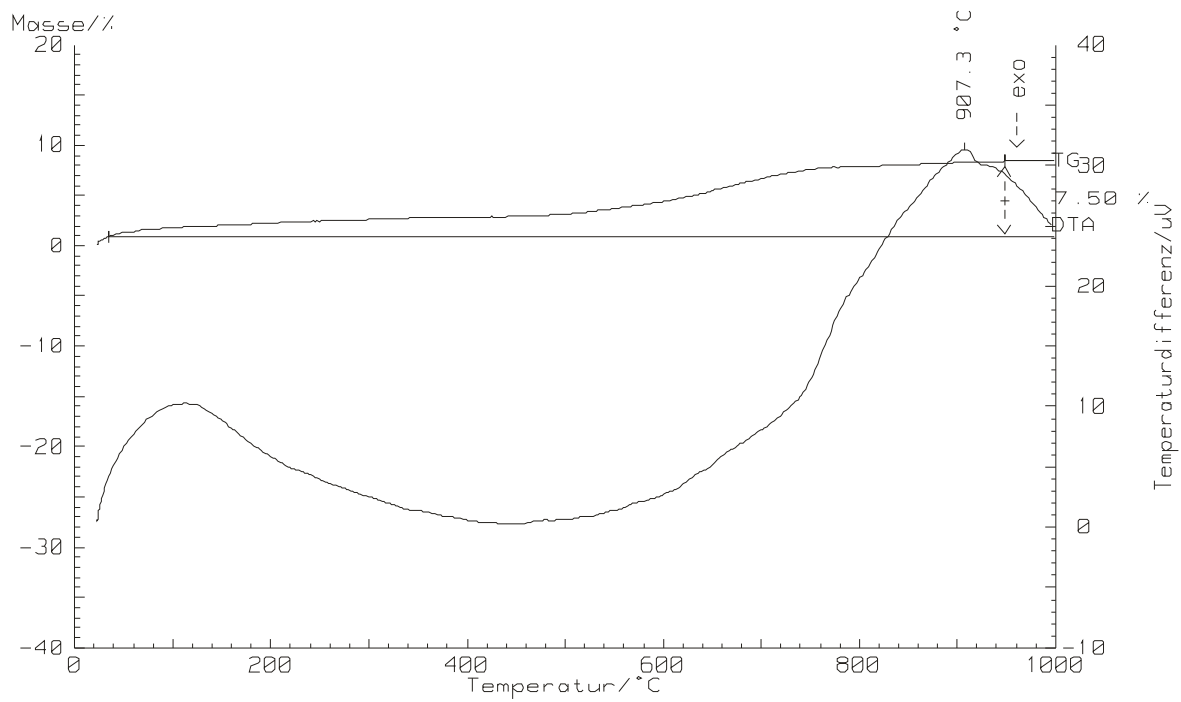


Abbildung 9-23 TG und DTA von $V_4O_3(PO_4)_3$. (Probenmasse: 62,0 mg; Atmosphäre: Argon; Aufheizrate 5 K/min).

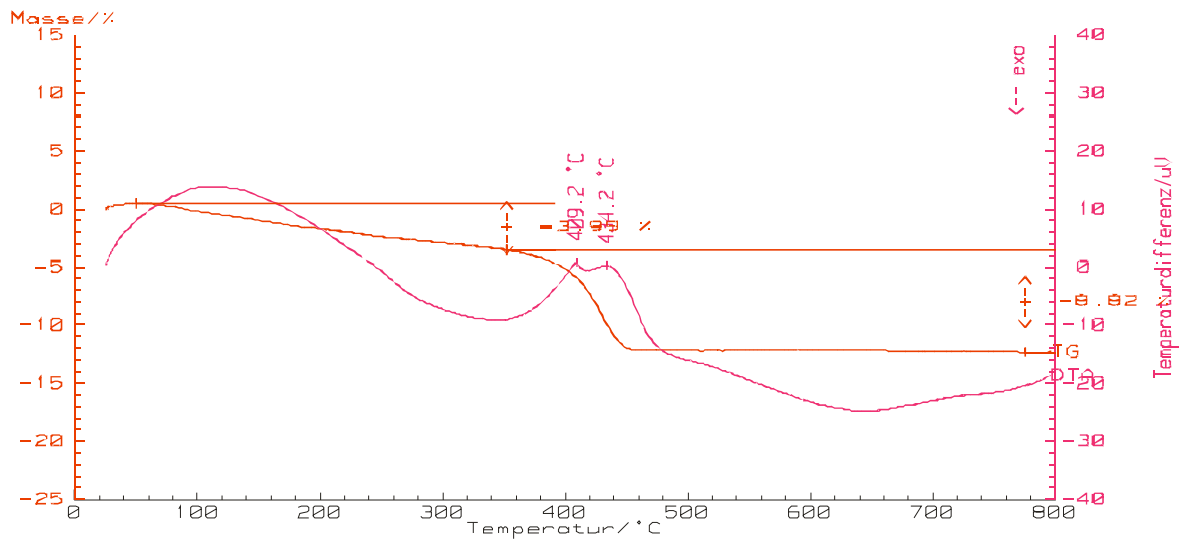


Abbildung 9-24 TG und DTA von $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$. (Probenmasse: 109,60 mg; Atmosphäre: Argon; Aufheizrate 10 K/min).

10 Verzeichnisse

10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1	Vergleich der Strukturen von a) $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und b) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. [12]).	4
Abbildung 1-2	Intermediate bei der selektiven Oxidation von n-Butan zu MSA an $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach Gleaves et al. [16].	5
Abbildung 1-3	Phasendreieck des Systems V/P/O bei 1073 K.	8
Abbildung 2-1	Vakuum- und Ausheizapparatur.	13
Abbildung 2-2	Schematische Darstellung eines chemischen Transportexperiments im Temperaturgefälle.	15
Abbildung 2-3	Tiegeltechnik.	17
Abbildung 2-4	Synthesewege ausgehend von Vanadyl-hydrogenphosphat-hemi-hydrat.	21
Abbildung 3-1	Guiniertechnik. a) und b) Beladung des Probenträgers. c) Schematischer Aufbau der Guinierkamera.	28
Abbildung 3-2	Achsenprinzip der Kappa-Geometrie [130].	31
Abbildung 4-1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Verschiedenartige Morphologien aufgrund unterschiedlicher Synthesebedingungen: a) Bildung von Säulen und b) isometrisch gewachsener Kristall.	41
Abbildung 4-2	Kristallisationsexperiment. Schematische Anordnung im Korund-tiegel.	42
Abbildung 4-3	Guinierdiagramm von $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Vergl. mit Simulation.	43
Abbildung 4-4	Strukturverwandtschaft von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ mit V_2OPO_4 .	50
Abbildung 4-5	Dimere $[\text{V}_2\text{O}_9]$ in $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	52
Abbildung 4-6	Radien dreiwertiger Kationen (nach Shannon [148]) im Vergleich und Koordinationspolyeder $[\text{MO}_n]$ im jeweiligen Orthophosphat MPO_4 .	53
Abbildung 4-7	Vergleich Guinierdiagramme von $\text{CrV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	57
Abbildung 4-8	Guinierdiagramm von $\text{V}^{\text{III}}(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{IV}}_2)\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Vergleich mit $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	60
Abbildung 4-9	Guinierdiagramm von $\text{FeV}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	62
Abbildung 5-1	Kristalle von $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$: a) α -Form, b) β -Form.	63
Abbildung 5-2	Vergleich des Guinierdiagramms mit der Simulation von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Guinierdiagramm und b) Simulation mit Lazy Pulverix [136].	66
Abbildung 5-3	Vergleich der Guinierdiagramme von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	68

Abbildung 5-4	Vergleich des Guinierdiagramms mit der Simulation von β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Guinieraufnahme und b) Simulation mit Lazy Pulverix [136] (Lageparameter von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [145], Zellparameter wie oben bestimmt).	72
Abbildung 5-5	Oktaedertripel $[\text{Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ in α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Abstand $d(\text{Co-V}) = 2,9176(6)$ Å.	73
Abbildung 5-6	Ausschnitt aus einem $[\text{VO}_{6/2}][\text{PO}_{4/2}]$ -Strang im α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Die Sauerstoffatome O2 und O5 sind in der vollständigen Struktur mit benachbarten Strängen verbunden.	75
Abbildung 5-7	Schicht aus Vanadyloctaedersträngen und Phosphattetraedern in α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Bei den hier „ungebundenen“ Atomen handelt es sich um Cobalt. Diese liegen zwischen zwei Scharen und sind oktaederisch von Sauerstoffionen benachbarter $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder koordiniert.	76
Abbildung 5-8	Dunkler Kristall von $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (isotyp zu β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$).	77
Abbildung 5-9	Guinier-Aufnahme von α - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (a). Vergleich mit Simulation (Lageparameter von α - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, Zellparameter wie oben bestimmt) (b). Cu-K α_1 -Strahlung.	78
Abbildung 5-10	Koordinationspolyeder in β - $\text{NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	83
Abbildung 5-11	Kristall von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	85
Abbildung 5-12	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Vergleich des Guinierdiagramms.	87
Abbildung 5-13	Oktaeder-Tripel $[\text{CuV}_2\text{O}_{12}]$ in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	91
Abbildung 5-14	ORTEP-Darstellung der kristallographisch unterschiedlichen Stränge aus $[\text{VO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Polyedern in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	92
Abbildung 5-15	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Polyederdarstellung der unabhängigen Vanadylphosphatstränge (a) und (b) (vgl. Abb 5-11). c) Verknüpfung beider Stränge in der Struktur.	93
Abbildung 5-16	Ansicht der Scharen aus $[\text{VO}_6]/[\text{PO}_4]$ -Strängen in $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. a) Schar mit [V1] und b) Schar mit [V2].	95
Abbildung 5-17	Strukturbeziehung zwischen α - und β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Gemeinsames Strukturmotiv; in beiden Strukturen nahezu identisch.	97
Abbildung 5-18	Schematischer Strukturzusammenhang zwischen α - und β -Form von $M\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) Kleine Boxen entsprechen dem gemeinsamen Strukturmotiv aus Abb. 5-15.	98
Abbildung 5-19	Zusammenhang zwischen den Strukturen von β - $\text{CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und β - Fe_2OPO_4 .	99
Abbildung 5-20	Primäres Strukturelement: Strang aus eckenverknüpften $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern. Die Sauerstoffatome die als weiße Kugeln dargestellt sind, verknüpfen benachbarte Stränge.	100
Abbildung 5-21	Zwei mögliche axial-Verknüpfungen der Polyederstränge. Der vordere Strang (weiß) ist in bezug zum hinteren Strang (grau) unterschiedlich (vgl. (a) und (b)) in horizontaler Ausrichtung „geschiftet“. (c und d):	

	Hinzufügen eines weiteren Stranges in der dritten Ebene. Große Buchstaben: Schichtfolge.	101
Abbildung 5-22	Vergleichende Polyederdarstellung. Weiße Kreise: Metall(II)-ionen in Oktaederlücken, benachbart von zwei $[V^{IV}O_6]$ -Oktaedern (dunkelgrau), hellgrau: $[PO_4]$ -Tetraeder. Gestrichelter Rahmen: Schar von Oktaedersträngen.	103
Abbildung 5-23	Vergleich von Strängen flächenverknüpfter Oktaeder (Ausschnitte) in den Strukturen von α - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ (a), β - $CoV_2O_2(PO_4)_2$ ($NiTi_2O_2(PO_4)_2$ -Typ [145]) (b), $CuV_2O_2(PO_4)_2$ (c) und $SrV_2O_2(PO_4)_2$ [75] (d). Dunkelgrau: $[V^{4+}O_6]$, hellgrau $[M^{2+}O_6]$ und weiß: $[O_6]$.	105
Abbildung 6-1	Kristalle von $V_{2-x}Fe_x(VO)(P_2O_7)_2$, (mit $x \approx 0,3$). Ansicht im Polarisationsmikroskop.	112
Abbildung 6-2	Vergleich einer Guinier-Aufnahme von $Fe_2VO(P_2O_7)(PO_4)_2$ mit der Simulation.	114
Abbildung 6-3	Projektionen der Struktur von $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$. Dunkelgrau: Stränge aus flächenverknüpften $[Fe^{II}O_{6/2}]$ -Oktaedern. Mittelgrau: $[V^{IV}O_6]$ -Oktaeder, hellgrau: $[Fe^{III}O_6]$ -Oktaeder und weiß: $[PO_4]$ und $[P_2O_7]$ -Einheiten. Elementarzelle eingezeichnet.	117
Abbildung 6-4	Oktaeder $[FeO_6]$ und $[V^{IV}O_6]$ in $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$. a) Stränge von $[FeO_{6/2}]$ -Oktaedern und b) Dimere aus $[V^{IV}FeO_9]$ -Oktaedern. Abstände in Å. Symmetrieindizes siehe unter Tabelle 6-5 und 6-6.	119
Abbildung 6-5	Phosphateinheiten in $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$. a) Orthophosphat- und b) Diphosphatgruppe. Abstände in Å. Symmetrieindizes siehe unter Tabelle 6-5 und 6-6.	119
Abbildung 6-6	Beziehung zwischen den Strukturen von β - $Fe_2O(PO_4)$ und $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$.	120
Abbildung 6-7	Strukturbeziehung zwischen β - $Fe_2O(PO_4)$ und $Fe_2(VO)(PO_4)(P_2O_7)$.	121
Abbildung 8-1	Strukturverwandtschaft zwischen β - Fe_2OPO_4 (<i>Lipscombit/Lazulit</i> -Typ) a) und $V_4O_3(PO_4)_3$ b).	126
Abbildung 8-2	Polyederdarstellung von $CuV_2O_2(PO_4)_2$.	127
Abbildung 9-1	Guinieraufnahme von einem unbekanntem Hydrat des $VOPO_4$.	130
Abbildung 9-2	Beugungsdiagramm von $VOPO_4 \cdot xH_2O$.	130
Abbildung 9-3	Guinierdiagramm von $VO(HPO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O$.	131
Abbildung 9-4	Guinierdiagramm von $(VO)_2P_2O_7$.	131
Abbildung 9-5	Guinierdiagramm von $VO(H_2PO_4)_2$.	132
Abbildung 9-6	Guinierdiagramm von β - $VO(PO_3)_3$ (tetr.).	132
Abbildung 9-7	Guinierdiagramm von γ - $VOPO_4$.	133
Abbildung 9-8	Guinierdiagramm von β - $VOPO_4$.	133
Abbildung 9-9	Guinierdiagramm von $FePO_4$.	134
Abbildung 9-10	Guinierdiagramm von β - $CrPO_4$.	134

Abbildung 9-11	Guinierdiagramm von VO_2 .	135
Abbildung 9-12	Guinierdiagramm von V_2O_3 .	135
Abbildung 9-13	Guinierdiagramm von CuO .	136
Abbildung 9-14	Guinierdiagramm von $\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, (mit $x \approx 0,3$).	136
Abbildung 9-15	Guinier-Aufnahme von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	137
Abbildung 9-16	Guinier-Aufnahme von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	138
Abbildung 9-17	Guinier-Aufnahme von $\beta\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	139
Abbildung 9-18	Guinier-Aufnahme von $\alpha\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	140
Abbildung 9-19	Guinier-Aufnahme von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	141
Abbildung 9-20	Guinier-Aufnahme von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$.	142
Abbildung 9-21	TG und DTA von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$.	143
Abbildung 9-22	TG und DTA von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	143
Abbildung 9-23	TG und DTA von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	144
Abbildung 9-24	TG und DTA von $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.	144

10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1	Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen.	19
Tabelle 4-1	Gleichgewichtsexperimente a) im System $\text{VO}_2/(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{VPO}_4$.	40
Tabelle 4-2	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	43
Tabelle 4-3	Kristallographische Daten von $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	45
Tabelle 4-4	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.	46
Tabelle 4-5	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ in [Å^2]. Standardabweichungen in Klammern.	47
Tabelle 4-6	$\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Interatomare Abstände (Å) $d(\text{V}-\text{O})$ und $d(\text{P}-\text{O})$ in den Koordinationspolyedern $[\text{VO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.	51
Tabelle 4-7	Experimente zur Substitution der V^{3+} -Ionen in $\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	54
Tabelle 4-8	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Cr}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	56
Tabelle 4-9	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{V}^{\text{III}}(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{IV}}_2)\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	59
Tabelle 4-10	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.	61
Tabelle 5-1	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	66
Tabelle 5-2	Kristallographische Daten von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	69
Tabelle 5-3	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	70
Tabelle 5-4	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in [Å^2].	70
Tabelle 5-5	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\beta\text{-Co}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	71
Tabelle 5-6	$\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Interatomare Abstände (Å) $d(\text{M}-\text{O})$, $d(\text{P}-\text{O})$ und Winkel $\angle(\text{O},\text{M},\text{O})$ bzw. $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ in den Koordinationspolyedern $[\text{MO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.	74
Tabelle 5-7	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	79
Tabelle 5-8	Kristallographische Daten von $\beta\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	81
Tabelle 5-9	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $\beta\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	82
Tabelle 5-10	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\beta\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in [Å^2].	82
Tabelle 5-11	$\beta\text{-NiV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Interatomare Abstände (Å) $d(\text{M}-\text{O})$ und $d(\text{P}-\text{O})$ in den Koordinationspolyedern $[\text{MO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.	84
Tabelle 5-12	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	88
Tabelle 5-13	Kristallographische Daten von $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	89

Tabelle 5-14	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	90
Tabelle 5-15	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ in [\AA^2].	90
Tabelle 5-16	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Interatomare Abstände (\AA) $d(\text{M-O})$ und Winkel $\angle(\text{O,M,O})$ in den Koordinationspolyedern $[\text{MO}_6]$. Standardabweichungen in Klammern.	94
Tabelle 5-17	$\text{CuV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Interatomare Abstände (\AA) $d(\text{P-O})$ und Winkel $\angle(\text{O,P,O})$ in den Koordinationspolyedern $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.	94
Tabelle 5-18	Klassifizierung der Strukturen verschiedener Vanadylphosphate anhand der Schichten aus Vanadylphosphat-Strängen.	102
Tabelle 5-19	Übersicht kristallographisch-metrischer Zusammenhänge zwischen strukturverwandten Oxidphosphate. Farbcodierung: Vertreter der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ - und <i>Lipscombit/Lazulit</i> -Strukturfamilien.	106
Tabelle 5-20	Übersicht kristallographisch-metrischer Zusammenhänge zwischen strukturverwandten Oxidphosphate. Farbcodierung: Vertreter der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ - und <i>Lipscombit/Lazulit</i> -Strukturfamilien.	107
Tabelle 5-21:	Versuche zur Darstellung von gemischten Oxidphosphaten $\text{M}'_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.	109
Tabelle 6-1	Gleichgewichtsuntersuchungen im System Fe / V / P / O. Die Temperdauer betrug bei den Experimenten 5 bis 6 Tage. Geschlossene Ampullen.	111
Tabelle 6-2	Gütefaktoren in Abhängigkeit von der Besetzung der Atompositionen.	113
Tabelle 6-3	Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{Fe}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$.	114
Tabelle 6-4	$\text{Fe}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.	115
Tabelle 6-5	Kristallographische Daten von $\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	116
Tabelle 6-6	$\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. $[\text{MO}_6]$ -Polyeder. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$).	122
Tabelle 6-7	$\text{Fe}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{PO}_4]$ -Polyedern.	122
Tabelle 7-1	Ergebnisse der katalytischen Oxidation von <i>n</i> -Butan zu Maleinsäureanhydrid über polynären Vanadium(IV)-oxid-phosphat-Katalysatoren.	124
Tabelle 7-2	Ergebnisse der katalytischen Oxidation von <i>l</i> -Buten zu Maleinsäureanhydrid über polynären Vanadium(IV)-oxid-phosphat-Katalysatoren.	124

11 Literatur

-
- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, **1997** (ISBN: 3-527-29288-8).
- [2] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie, Weinheim, **1951**.
- [3] K. H. Büchel, H.-H. Moretto und P. Woditsch. *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **1999**.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.
- [5] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708 - 1710.
- [6] B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, WILEY: **2000** (ISBN: 0471489948).
- [7] G. Emig, F. Martin, *Catal. Today* **1987**, *11*, 477-498.
- [8] J. C. Burnett, R. A. Keppal, W. D. Robinson, *Catal. Today* **1987**, *1*, 537-584.
- [9] R. M. Contractor, A. W. Slight, *Catal. Today* **1987**, *1*, 587-607.
- [10] C. Batiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A General* **1996**, *137*, 179-191.
- [11] G. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 3385-3395.
- [12] J. W. Johnson, D.C. Johnston, A.J. Jacobson, J.F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8123-8128.
- [13] H. S. Horowitz, C. M. Blackstone, A. W. Sleight and G. Teufer, *Appl. Catal.* **1988**, *38*, 211.
- [14] B. K. Hodnett, Ph. Permann and B. Delmon, *Appl. Catal.* **1983**, *6*, 231-244.
- [15] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner and V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, *88*: 55-80.
- [16] J. T. Gleaves, J. R. Ebner and T. C. Kuechler, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*:49-116.
- [17] M.A. Pepera, J. L. Callahan, M. J. Desmond, E. C. Milberger, P. R. Blum and N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4883-4892.
- [18] Y. Zhang, and J.C. Volta, *Catal. Today* **1993**, *16*: 39-49.
- [19] B. K. Hodnett and B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1984**, *23* 465-470.
- [20] J. Ziolkowski, *J. Catal.* **1983**, *84*, 317-332.
- [21] E. Bordes, *Catal. Today* **1993**, *16*, 27-38.
- [22] J. R. Ebner und M. R. Thompson, *Catal. Today* **1993**, *16*, 51-60.
- [23] R. Lemal and J. Vekemans, U.S. Patent 3,987,063 **1976**, assigned to U.C.B.
- [24] E. M. Boghosian, U.S. Patent 3,862,146 **1974**, assigned to Standard Oil Co., Indiana.

-
- [25] C. A. Udovich, and R. J. Bertolacini, U.S. Patent 4,328,126 **1982**, assigned to Standard Oil Co., Ohio.
- [26] E. C. Kilberger, S. R. Dolhyj and N. J. Bremer, U.S. Patent 4,219,484 **1980**, assigned to Standard Oil Co., Ohio.
- [27] A. T. Jurewicz and L. B. Young, U.S. Patent 3,932,305 **1976**, assigned to Mobil Oil Co.
- [28] Monsanto Co., U.K. Patent 1,481,446 **1977**.
- [29] Monsanto Co., U.K. Patent 1,462,724 **1977**.
- [30] R. Higgins, and G. J. Hutchings, U.S. Patent 4,222,945 **1980**, assigned to Imperial Chemical Industries.
- [31] R. Higgins, and G. J. Hutchings, U.S. Patent 4,147,661 **1979**, assigned to Imperial Chemical Industries.
- [32] M. C. Freeks, U.K. Patent 2,084,147A **1982**, assigned to Monsanto Co.
- [33] Mobil Oil Co., U.K. Patent 1,399,560 **1975**.
- [34] G. J. Hutchings and R. Higgins, *J. Catal.*, **1996**, 162, 153.
- [35] G. J. Hutchings, *Appl. Catal.*, **1991**, 72, 1.
- [36] M. Brutovsky, and S. Gerej, *Czechoslovak Chem. Commun.* **1982**, 47, 403.
- [37] M. Brutovsky, S. Gerej, F. Vasilco and J. Gerejova, *Czechoslovak Chem. Commun.* **1982**, 47, 1290.
- [38] M. Otake U.S. Patent 4,337,173 **1982**, assigned to Mitsubishi Chem. Industries.
- [39] E. Bordes, *Catal. Today* **1987**, 1:499-524.
- [40] M. Abon and J. C. Volta, *Appl. Catal.* **1997**, 157: 173-193.
- [41] Y. Zhang, R. P. A. Sneed and J. C. Volta, *Catal. Today* **1993**, 16, 39-49.
- [42] J. K. Sujata Sajip, A. Bartley, Burrows et al., *New J. Chem.*, **2001**, 25, 125-130.
- [43] A. Martin, A. Brückner und Y. Zhang, *Chem.-Ing.-Tech.* **1997**, 69, 97-99.
- [44] B. Lücke, A. Martin, H. Wolf, B. Kubias und G. Ladwig, *Chem.-Ing.-Tech.* **1992**, 64, 1128-1130.
- [45] J. Freiberg, N. Wüstneck, H. Wolf und G. Ladwig, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 62-72.
- [46] T. Quandt, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **1999**.
- [47] U.S. Patent 5849957 (<http://www.google.com/patents?vid=USPAT5849957>).
- [48] R. Tanner, P. Gill, R. Wells, J. E. Bailie, G. Kelly, S. D. Jackson and J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 688-695.
- [49] T. Droß, *Dissertation*, FWU Bonn, **2003**.
- [50] R. Glaum, *Teil der Dissertation*, JLU Gießen **1990**.
- [51] U. Kaiser, *Dissertation*, JLU Gießen **1996**.
- [52] K. Teske, H. Ullmann, N. Trofimenko, *J. Therm. Anal.* **1997**, 49, 1211-1220.

- [53] B. Jordan, C. Calvo, *Can. J. of Chem.*, **1973**, *51*, 2621-2625.
- [54] M. Tachez, F. R. Theobald, E. Bordes, *J. Solid State Chem.*, **1981**, *40*, 280-283.
- [55] R. Gopal, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 432-435.
- [56] E. Bordes, P. Courtine, G. Pannetier, *Ann. Chim. (Paris)* **1973**, *8*, 105.
- [57] D. Balutaud, E. Bordes, P. Courtine, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 519.
- [58] V.V. Krasnikov, Z. A. Konstant, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1979**, *15*, 2164-2167.
- [59] E.V. Murashova, N.N. Chudinova, *Kristallografiya*, **1994**, *39*, 145-146.
- [60] Yu.E. Gorbunova, S.A. Linde, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **1979**, *245*, 584-588.
- [61] J. Ebner, M. Thompson, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier **1992**.
- [62] B. G. Golovkin, V. L. Volkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, *32*, 739-741.
- [63] K.K. Palkina et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 89-96:
- [64] N. Middlemiss, F.C. Hawthorne, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1673-1679.
- [65] S.A. Linde, Yu.E. Gorbunova, A.V. Lavrov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1983**, *28*, 29-32.
- [66] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 91-93.
- [67] J.W. Johnson et al., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1646-1648.
- [68] E. Benser, R. Glaum, T. Dross, and H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4341-4348.
- [69] A.V. Lavrov, V.P. Nikolaev, G.G. Sadikov, M.A. Porai-Koshits, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1982**, *266*, 343-346.
- [70] K.-H. Lii, C.-H. Li, C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 352-359.
- [71] K.-H. Lii,; C.-H. Li,; T.-M. Chen,; S.-L. Wang, , *Z. Kristallogr* **1991**, *197*, 67-73.
- [72] M. L. F. Phillips, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, G. V. Kulkarni, J. K. Burdett, , *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2158-2163.
- [73] F. Berrah, A. Guesdon, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, B. Raveau, *Solid State Sciences* **2001**, *3*, 477-482.
- [74] K.-H. Lii, W.-C. Liu, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 38-44.
- [75] K.-H. Lii, B.R. Chueh, H.Y. Kang, S.-L. Wang, , *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 72-77.
- [76] F. Berrah, A. Leclaire, M.M. Borel, A. Guesdon, B. Raveau, *Acta Crystallogr. C*, **1999**, *55*, 288-291.
- [77] A. Grandin, J. Chardon, M.M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 297-302.
- [78] A. Grandin, J. Chardon, M.M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *Acta Cryst. C*, **1992**, *48*, 1913-1915.
- [79] S.-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, L.F. Nazar, *JACS*, **2003**, *125*, 10402-10411.

- [80] A. Daidouh, M. L. Veiga, C. Pico, *Solid State Ionics*, **1998**, *106*, 103-112.
- [81] Yu. E. Gorbunova, S. A. Linde, A.V. Lavrov, I.V. Tananaev, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1980**, *250*, 350-353.
- [82] L. Benhamada, A. Grandin, M.M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 154-160.
- [83] K.-H. Lii,; S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 239-246.
- [84] A. Haddad, T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 218-221.
- [85] R. V. Panin, R. V. Shpanchenko, A.V. Mironov, Y A. Velikodny, E. Antipov, J. Hadermann, V.A. Tarnopolsky, A. B. Yaroslavtsev, E.E. Kaul, C. Geibel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1048-1055.
- [86] A. Leclaire, H. Chahboun, D. Groult, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 170-179.
- [87] K.-H. Lii, H.-J. Tsai, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 396-401.
- [88] K.-H. Lii, Y. P. Wang,; C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, H.C. Ku, *Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei)* **1990**, *37*, 141-149.
- [89] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 131-140.
- [90] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1991**, *94*, 274-280.
- [91] K.-H. Lii, Y.P. Wang, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 127-132.
- [92] C. Wadewitz, H. Mueller-Buschbaum, *Zeitschr. Naturforsch. Teil B* **1996**, *51*, 929-933.
- [93] C. Wadewitz, H. Mueller-Buschbaum, *Zeitschr. Naturforsch., Teil B.* **1996**, *51*, 1290-1294.
- [94] M. M. Borel, M. Hervieu, A. Leclaire, C. Michel, J. Chardon, J. Provost, B. Raveau, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3655-3665.
- [95] M. M. Borel, A. Leclaire, J. Chardon, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 302-306.
- [96] M.M. Borel, A. Leclaire, J. Chardon, B. Raveau, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 693-697.
- [97] A. Leclaire, M.M. Borel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 354-357.
- [98] E. le Fur, J.Y. Pivan, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 94-99.
- [99] K.-H. Lii, H.-J. Tsai, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 291-295.
- [100] A. Daidouh, M.L Veiga, C. Pico, *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 28-34.
- [101] A. Grandin, J. Chardon, M.M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1993**, *104*, 226-231.
- [102] G. Bergeroff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1983**, *23*, 66.
- [103] R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J.E. Lyons, *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, Elsevier Science B.V., **1997**.

- [104] K. H. Lii and L. F. Mao, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 436-441.
- [105] C. Robert J. Haushalter, *Solid State Chem.* **1993**, *105*, 512-519.
- [106] Bi-Zhou Lin, Xiao-Ke Pei and Pei-De Liu, *Acta Crystallographica Section C*, **2003** *C59*, i97-i99.
- [107] Y. Zhang, A. Clearfield, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117(1)*, 157-64.
- [108] M. Schöneborn, R. Glaum, *J. Solid State Chem.* **2007**, in preparation.
- [109] E. Benser, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2003**.
- [110] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Crystal Growth* **1982**, *57*, 585.
- [111] Bunsen, R., "Notitzen: Vulkanische Exhalation", *J. prakt. Chemie* **1852**, *56*, 53.
- [112] H. Schäfer, "Die Situation der modernen Festkörperchemie", *Angew. Chemie* **1971**, *21*, 21-29.
- [113] R. Gruehn and R. Glaum, *Angew. Chemie* **2000**, *112*, 706 – 731.
- [114] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen* **1962**, Verlag Chemie, Weinheim.
- [115] H. Oppermann, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 197-238.
- [116] A. van Arkel, H. de Boer, *Inorg. Chem.* **1925**, *148*, 345-350.
- [117] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, WILEY-VCH **2000**.
- [118] R. Glaum, Habilitationsschrift, Universität Gießen, **1999** (<http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/1999/124/>).
- [119] A. V. Prokofiev, F. Büllersfeld, W. Assmus, *Cryst. Res. Technol.* **1998**, *33*, 157-163.
- [120] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd. 48b, Verlag Chemie, Weinheim **1976**.
- [121] Oppermann, H. Reichelt, W., Krabbes, G., Wolf, E., *Kristall und Technik* **1977**, *12(7)*, 717-728.
- [122] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim **1976**.
- [123] Leonowicz, M. E., Johnson, J. W., Brody, J. F., Shannon, H. F., Newsam, Jr., and J. M., *J. Solid State Chem.*, **1985**, *56*, 370-378.
- [124] G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 266-267.
- [125] S.A. Linde, Yu. E. Gorbunova, A. V. Lavrov, V. G. Kuznetsov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1979**, *244*, 1411-1414.
- [126] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografiya*, **1994**, *39*, 145-146.
- [127] R. Glaum und R. Gruehn, *Z. Kristallogr.*, **1992**, *198*, 41-47.
- [128] J.-P. Attfield, P. D. Battle, A.K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 357-361.
- [129] W. Massa, "Kristallstrukturbestimmung", Teubner Stuttgart **1994**.
- [130] A. Guinier; San Francisco, Freeman **1963**.
- [131] Y. Amemiya und J. Miyahara, *NATURE* **1988**, *336*, 89-90.

- [132] R. Kolb, Dissertation, Techn. Univ. Darmstadt **2003**.
- [133] Raytest Isotopenmeßgeräte, Version 2.2, **1999**.
- [134] OriginPro 6.1 V.6.1057 (B237), OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA, **2000**.
- [135] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parté, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73-74.
- [136] P.-E., Werner, L. Eriksson, and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, , 367-370.
- [137] A. Le Bail, *Powder Diffraction* **2004**, *19*, 249-254.
- [138] A. Boulouf, and D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987-993.
- [139] G. M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90, "Direct methods for larger structures", *Acta. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [140] E. Benser, R. Glaum, T. Dross and H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4341-4348.
- [141] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen **1980**.
- [142] M. Ijjaali, B. Malaman, C. Gleitzer, J.K. Warner, J.A. Hriljac, A.K. Cheetham, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *86*, 195-205.
- [143] P. Gravereau, J.P. Chaminade, B. Manoun, S. Krimi, A. El Jazouli, *Powder Diffr.* **1999**, *14*, 10-15.
- [144] R.D. Shannon, C.T. Prewitt; *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925.
- [145] H. Görzel, *Ph. D. Thesis*, Univ. of Gießen, **1998**.
- [146] R.C.L. Mooney, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 113-117.
- [147] F. Reinauer, R. Glaum, *Acta Crystallogr.* **1998**, *B54*, 722-731.
- [148] F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 779-791.
- [149] F. Reinauer, *Dissertation*, Universität Gießen **1998**.
- [150] L. J. Farrugia, *WinGX 1.64.05: An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, University of Glasgow, **1997-2003**.
- [151] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [152] A.L.Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [153] R. Norin, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, *17*, 1391-1404.
- [154] R. Norin, *Acta Chem. Scand.*, **1966**, *20*, 871-880.
- [155] A. Modaresi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 301-311.
- [156] K.-H. Lii, C.-H. Li, C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 352-359.
- [157] A. Robertson, J.G. Fletcher, J.M.S. Skakle, A.R. West, *J. Solid State Chem.* **1994**, *109*, 53-59.

- [158] H.-M. Schwunck, P. Moser, W. Jung, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 407-410.
- [159] N. El Khayati, R. Cherkaoui El Moursli, J. Rodriguez-Carvajal, G. Andre, N. Blanchard, F. Bouree, G. Collin, T. Roisnel, *The European Physical Journal B*, **2001**, 22, 429-442.
- [160] Ech Chahed, B.;Jeannot, F.;Malaman, B.;Gleitzer, C. . *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 47-59.
- [161] A.;Leclaire, J.;Chardon, A.;Grandin, M.M.;Borel, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1993**, 30, 461-469.
- [162] K.-H. Lii, H.-J. Tsai,. *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 291-295.
- [163] H.N. Ng, C.Calvo, *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 2064-2067.
- [164] K. Brandt, *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi* **1943**, 17, 1-13.
- [165] V. Hiebert, *geplante Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2007**.
- [166] Matura, Ikuya (Maruzen Oil Co Ltd, Japan) Patent JP 05262754.
- [167] R. Glaum, E. Benser und H. Hibst, Universität Bonn, BASF Aktiengesellschaft, DE-Patent Application, **2007**.
- [168] R. Glaum, E. Benser und H. Hibst, Universität Bonn, BASF Aktiengesellschaft, DE-Patent Application, **2007**.
- [169] R. Glaum, E. Benser und H. Hibst, Universität Bonn, BASF Aktiengesellschaft, DE-Patent Application, **2007**.
- [170] J. M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, 24, 420-426.
- [171] M. G. Vincent, K. Yvon, J. Ashkenasi, *Acta Cryst. A*, **1980**, 36, 808-813.
- [172] S. Asbrink, L. J. Norrby, *Acta Cryst. B*, **1970**, 26, 8-15.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Nov. 2003 bis Nov. 2007 am

Institut für Anorganische Chemie

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

unter Leitung von Professor Dr. R. Glaum durchgeführt.

Vor allem möchte ich meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. Robert Glaum, für das interessante und chancenreiche Thema meiner Arbeit danken. Seine Betreuung umfasste, einschließlich der Diplomarbeit, nun mehr als sieben Jahre, in denen mir durch Ihn nicht nur unerschöpfliche, fachliche, sondern auch persönliche Unterstützung zu Teil wurde.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Hibst von der BASF AG danke ich herzlich für die freundliche und erfolgreiche Kooperation.

Für die Übernahme des Co-Referats danke ich Prof. Dr. J. Beck.

Die stets bestmöglichen Kappa-CCD-Messungen meiner Einkristalle verdanke ich Dr. Jörg Daniels.

EDX- und DTA- Messungen wurden nahezu unmittelbar von Dr. Ralf Weissbart und Klaus Armbruster durchgeführt – danke!

Einige Experimente erfolgten im Rahmen der ACF-Betreuung durch fleißige Mithilfe von Praktikanten. Dafür bedanke ich mich bei Viktor Hiebert, Marie S. Raddaz, Nicole Plath und Florian Keller. Dank auch an unsere langjährige technische Angestellte Julia Oberbusch für die Herstellung wichtiger Ausgangssubstanzen.

Mein weiterer Dank gilt der Arbeitsgruppe - hervorheben möchte ich hier ganz besonders: Viktor Hiebert, Saiful Islam, Peter Brinkmann, Kosta Panagiotides und Eva Maria Hammer für eine harmonische und interessante Zeit an die ich mich gern erinnern werde!

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern Anneliese und Ernst Benser (Sen.) herzlichst dafür bedanken, dass sie mir, unter anderem, eine gute Ausbildung und ein materiell aufgestocktes Doktorandenleben ermöglicht haben!

Schließlich danke ich meiner lieben Jasmin für eine wunderschöne Zeit, in der sich für mich Freude, Kraft und Ausdauer für die Arbeit nahezu spielend-leicht entwickelten.

Publikationen / Patente

Novel Ternary and Polynary Vanadium(IV) Phosphates as Catalysts for Selective Oxidations of Light Hydrocarbons, R. Glaum, E. Benser und H. Hibst, *Chem. Ingen. Tech.* **2007**, 79, 843-850.

V₄O₃(PO₄)₃ – A Novel Vanadiumphosphate for Selective Oxidation of Light Hydrocarbons, E. Benser, R. Glaum, T. Droß und H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4341-4348.

R. Glaum, E. Benser und H. Hibst, Universität Bonn, BASF Aktiengesellschaft, DE-Patent Application, **2007**.

Novel Ternary And Polynary Vanadium(IV) Phosphates: Syntheses, Structures, And Catalytic Properties., E. Benser, V. Hiebert, R. Glaum, and H. Hibst, Posterbeitrag Festkörpertagung, Caen, France Sept. **2007**.

Kurse/ Seminare

CONCORDE (CO-ordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe), Abschlusskonferenz, Sevilla, Spanien, Mai **2006**.

CONCORDE „kick off-meeting“, Madrid, Spanien, März **2004**.

23rd Tutorial on Neutron Scattering, Hahn-Meitner-Institut Berlin, Feb. **2002**.

32. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung: „Neue Materialien für die Informationstechnik“, Forschungszentrum Jülich, März **2001**.