

Neuartige Oxidphosphate
 $(M, M')\text{OPO}_4$
 $(M, M': \text{V, Nb, Ta, W, Sb})$
*Ab initio Modellierung, Synthese,
Charakterisierung und Redoxverhalten*

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Sylvia Kunz (M. Sc.)
aus
Oldenburg

Bonn 2022

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der Promotion: 02.12.2022

Erscheinungsjahr: 2023

Allen, die mit mir zusammen durchs Feuer gegangen sind -
vor allem meiner Familie

Battery in your legs

This is a ballad for the good times

So put a battery in your leg

Put a rock beat over anything

Get it stuck there in your head

You can be with me

I got nothing to rely on

I've broken every bone

Everybody's stopped believing

But you know you're not alone

You can be with me

This is a ballad for the good times

And all the dignity we had

Don't get het up on the evil things

You ain't coming back

You can be with me

If you want to be

You can be with me

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Katalytische Oxidation von <i>n</i> -Butan zu Maleinsäureanhydrid	2
1.2	Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	9
2	Diskussion der Kristallstrukturen relevanter Polymorphe von Oxidphosphaten $MOPO_4$ und Berechnung von deren Stabilitäten	11
2.1	Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$. . .	11
2.1.1	Der β - $VOSO_4$ -Strukturtyp	12
2.1.2	Der $SbOPO_4$ -Strukturtyp	13
2.1.3	Der α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp	16
2.1.4	Der MPTB-Strukturtyp	18
2.2	Weitere Kristallstrukturen	22
2.2.1	Die Kristallstruktur von α_I - $VOPO_4$	22
2.2.2	Die Kristallstrukturen von ω - $VOPO_4$ / $X1$ - $VOPO_4$	23
2.2.3	Die Kristallstruktur von $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$	23
2.2.4	Der α - $TiOSO_4$ -Strukturtyp	24
2.2.5	Die Kristallstruktur von $SbPO_4$	25
2.3	Über die relativen Stabilitäten der $MOPO_4$ -Polymorphe	27
2.3.1	Einleitung	27
2.3.2	Details zu den Rechnungen	27
2.3.3	Ergebnisse und Diskussion	29
2.4	Die relativen Stabilitäten der $MOPO_4$ -Polymorphe	31
2.5	Zusammenfassung	39

3	Das Oxidphosphat VOPO₄ und dessen Redoxverhalten	41
3.1	Synthese von α_{II} -VOPO ₄	44
3.2	³¹ P-MAS-NMR-Spektren von β - und α_{II} -VOPO ₄	51
3.3	Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO ₄	51
3.3.1	Experimentelles	56
3.3.2	Ergebnisse	57
3.3.3	Strukturmodelle für VPO ₄ - <i>m1</i> und - <i>m2</i>	61
3.3.4	UV/vis/NIR-Pulverremissionsspektrum und magnetisches Verhalten von VPO ₄ - <i>m1</i>	65
3.3.5	IR- und Raman-Spektren	67
3.3.6	DFT-Rechnungen zu metastabilem VPO ₄	68
3.3.7	Vergleich der experimentellen und berechneten Schwingungs- spektren	77
3.3.8	Diskussion	77
3.4	Zusammenfassung	78
4	Oxidphosphate MOPO₄ von Niob und Tantal	79
4.1	Niob(V)-oxidphosphat	79
4.2	Das Tantal(V)-oxidphosphat	83
5	Das quasibinäre System VOPO₄-NbOPO₄	87
5.1	Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion	88
5.2	DFT-Rechnungen	97
5.3	Katalytisches Verhalten	104
5.4	Zusammenfassung	106
6	Weitere quasibinäre Systeme MOPO₄ - MOPO₄': Phasenbildung, Mischbarkeit und Redoxverhalten	109
6.1	Die Antimonphosphate SbOPO ₄ und SbPO ₄	109
6.1.1	Ergebnisse und Diskussion	110
6.1.2	Vorhersage neuer Polymorphe von SbOPO ₄	114
6.2	Die quasibinären Systeme SbOPO ₄ -MOPO ₄ (<i>M</i> : Nb, Ta)	119
6.2.1	Synthese und Phasenbildung	119

6.2.2	Das quasibinäre System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$	121
6.2.3	Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$	131
6.2.4	Zusammenfassung	136
6.3	Das quasibinäre System $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$	137
6.3.1	Ergebnisse und Diskussion	138
6.3.2	Zusammenfassung	146
6.4	Das quasibinäre System $\text{TaOPO}_4\text{-WOPO}_4$	148
6.4.1	Ergebnisse und Diskussion	148
6.4.2	Zusammenfassung	151
6.5	Das quasibinäre System $\text{NbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$	152
6.5.1	Ergebnisse und Diskussion	152
6.5.2	Zusammenfassung	156
7	Topotaktisch kontrollierte Reduktion der Oxidphosphate	
	$(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{OPO}_4$ (M : W, Nb)	157
7.1	Die Systeme V/W/P/O und V/Nb/P/O	157
7.2	Das Redoxverhalten von $(\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2})\text{OPO}_4$ und $(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{OPO}_4$	157
7.3	Die topotaktisch kontrollierte Reduktion der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$	166
7.4	Zusammenfassung	169
8	Zusammenfassung	171
9	Synthese der eingesetzten Verbindungen	175
9.1	Ausgangsverbindungen	175
9.2	Synthesen über SCS	176
9.2.1	Synthese von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ und $\beta\text{-NbOPO}_4$	176
9.2.2	Synthese eines wasserlöslichen Precursors für Ta_2O_5 und die Darstellung von $\beta\text{-TaOPO}_4$	178
9.2.3	Synthese von SbPO_4 und SbOPO_4	179
10	Apparaturen und präparative Methoden	181
10.1	Herstellung von Kieselglashalbampullen und geschlossenen Ampullen	181
10.2	Öfen	182
10.2.1	Zwei-Zonen-Ofen	182

10.2.2	Kammeröfen	183
10.3	Solution Combustion Synthesis (SCS)	183
11	Analytische Methoden	187
11.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	187
11.1.1	Auswertung der Guinier-Aufnahmen	189
11.1.2	Erstellen von Simulationen	189
11.2	UV/vis-Spektroskopie	190
12	Grundlagen der Density Functional Theory (DFT)	193
12.1	Vielteilchensysteme	193
12.1.1	Born-Oppenheimer-Näherung	194
12.2	Density Functional Theory (DFT)	195
12.2.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	195
12.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen [1, 2]	196
12.3	Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT)	200
12.4	Festkörperquantenchemie	201
12.4.1	Das Kristallgitter	201
12.4.2	Der reziproke Raum	202
12.4.3	Das Bloch-Theorem	203
12.4.4	Born-von-Kármán-Randbedingung	203
12.4.5	Das Monkhorst-Pack-Gitter	204
12.5	Spektroskopie	204
12.5.1	Raman-Spektroskopie	205
12.5.2	Das Franck-Condon-Prinzip	206
12.5.3	Auswahlregel und Symmetrie	208
12.5.4	Schwingungsberechnung	209
13	Anhang	213
13.1	Strukturmodelle der MOPO ₄ -Vertreter	213
13.1.1	Strukturmodelle nach der DFT-Optimierung	216
13.2	Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO ₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate	228
13.3	Strukturvorhersagen zum Verlauf der Oxidation von SbPO ₄	242
13.4	Der quasibinäre Schnitt SbOPO ₄ -NbOPO ₄	246

13.5	Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$	258
13.6	Der quasibinäre Schnitt $\text{NbOPO}_4\text{-WOPO}_4$	271
13.7	Der quasibinäre Schnitt $\text{TaOPO}_4\text{-WOPO}_4$	280
13.8	Der quasibinäre Schnitt $\text{VOPO}_4\text{-NbOPO}_4$	291

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren haben Oxidphosphate der Zusammensetzung $MOPO_4$ große Aufmerksamkeit sowohl als Katalysatoren [3] wie auch als Trägermaterial zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit des eigentlichen Katalysators erfahren [4]. Insbesondere Polymorphe von $VOPO_4$ und $MoOPO_4$ wurden für die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen getestet [5, 6]. Abgesehen von der Anwendung als Katalysator wird $VOPO_4$ auch als Kathodenmaterial in Lithium- [7, 8, 9] und Natrium-ionen-Batterien eingesetzt [10]. Neben redoxaktiven Elementen wie Vanadium und Molybdän sind aber auch solche ohne ausgeprägtes Redoxverhalten in den Fokus der Forschung gerückt.

Die katalytische Leistungsfähigkeit eines Katalysators hängt unter anderem vom eingesetzten Polymorph ab. Die Polymorphe unterscheiden sich untereinander hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur, der Mobilität der Ionen sowie der Stabilität von Bulk und Oberflächen [11, 12, 13]. $Pd/NbOPO_4$ wird als multifunktionaler Katalysator bei der Hydro-Deoxygenierung von Furan abgeleiteten Addukten hin zu flüssigen Alkanen [14] eingesetzt. $Ru/NbOPO_4$ findet Einsatz für die Synthese aromatischer Ether und Phenole [15], amorphes $K_2O/NbOPO_4$ für die Produktion von Biodiesel aus Palmöl [16] und $NbOPO_4$ für die direkte Synthese von Dimethylether in Kombination mit einem Katalysator für die Methanolsynthese (10,1 % Al_2O_3 , 65,5 % CuO , 24,7 % ZnO , 1,3 % MgO) [17].

$TaOPO_4$ wird unter anderem als Trägermaterial für Platin in der Elektrokatalyse [18, 4, 4] und als Katalysator für die Dehydratisierung von Xylose zur Produktion von Furfural [19] verwendet.

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Reinphasen $MOPO_4$ könnte, unabhängig

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

von ihrem Einsatzgebiet, durch Substitution oder die Verwendung von Promotoren weiter optimiert werden. So könnte der Einbau von Fremdkationen M' in $MOPO_4$ zur Stabilisierung neuer Polymorphe führen, die aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften eine gesteigerte Wirksamkeit in der Katalyse oder als Elektrodenmaterial zeigen. Im Folgenden soll die Katalyse von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid beschrieben werden. Dabei soll auch auf die Bedeutung von $VOPO_4$ in diesem katalytischen Prozess, sowie auf den Einsatz von Promotoren zur Steigerung der Performance des Katalysators eingegangen werden.

1.1 Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Ein bedeutendes großtechnisches Verfahren ist die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) mittels heterogener Katalyse. Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie mit einer Produktion von 3 mio t/a [20]. Es ist vielseitig einsetzbar, da sowohl Polykondensationen als auch Polyadditionen mit diesem Ausgangsstoff möglich sind. Auch für die Herstellung von Polyestern, Lacken, Weichmachern, Alkydharzen sowie Schmiermitteln wird MSA eingesetzt. Die industriell wichtigsten Copolymere, die mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden, sind Styrol und Acrylsäure. Beide werden für die Synthese von Kunststoffen verwendet [20]. Historisch erfolgte die Darstellung von MSA durch die Oxidation von Benzol mittels Luftsauerstoff. Als Katalysator wurde dabei V_2O_5 , dotiert mit Molybdän, genutzt [21]. Dabei wird jedoch für MSA nur eine Ausbeute von 60-65% erreicht [21]. Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren immer mehr durch die selektive Gasphasenoxidation von *n*-Butan verdrängt. Dies liegt zum einen am Verlust zweier C-Atome pro eingesetztem Benzol-Molekül und dem daraus entstehenden CO_2 , sowie am vergleichsweise hohen Benzolpreis.

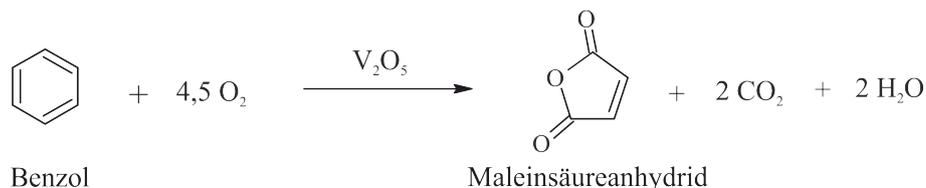


Abbildung 1.1: Oxidation von Benzol zu MA über V_2O_5 als Katalysator.

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Heute wird *n*-Butan als Ausgangsmaterial eingesetzt und über einen Katalysator, der hauptsächlich aus $(VO)_2P_2O_7$ (VPP) besteht, zu MSA umgesetzt. Der Einsatz von *n*-Butan als Edukt hat viele Vorteile. Zum einen ist Butan ein natürlicher Bestandteil von Erdgas, zum anderen wird es beim Cracken aus Erdöl erhalten und ist damit ein günstigeres Ausgangsmaterial als Benzol. Der VPP-Katalysator wurde während der 60er Jahre in den USA entwickelt. Im industriellen Maßstab fand er erst im Jahre 1971 bei Monsanto Verwendung [22]. Die Oxidation von *n*-Butan zu MSA lässt sich als Redoxreaktion beschreiben, bei welcher insgesamt 14 Elektronen übertragen, acht Wasserstoffatome abstrahiert und drei Sauerstoffatome insertiert werden.

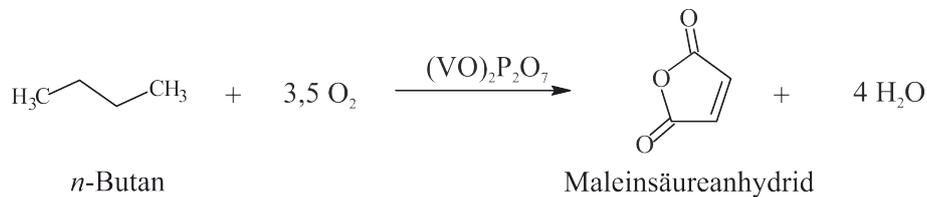


Abbildung 1.2: Oxidation von *n*-Butan zu MA über $(VO)_2P_2O_7$ als Katalysator.

Dabei wurden mittels TAP-Reaktoren (Temporal Analysis of Products) die Intermediate der Reaktion identifiziert [23, 24], und eine hypothetische Reaktionsreihenfolge abgeleitet (Abbildung 1.3). Insgesamt sind zwei Routen bekannt, nach denen die Umsetzung von *n*-Butan zu MSA ablaufen soll. Die erste Route ist die sogenannte Olefinroute [25], bei der davon ausgegangen wird, dass die Intermediate während der Reaktion von der Katalysatoroberfläche desorbieren. Die zweite Route ist unter dem Namen Alkoxidroute [26] bekannt. Für diese Route wird angenommen, dass die Intermediate bis zum Ende der Reaktion an die Katalysatoroberfläche gebunden sind.

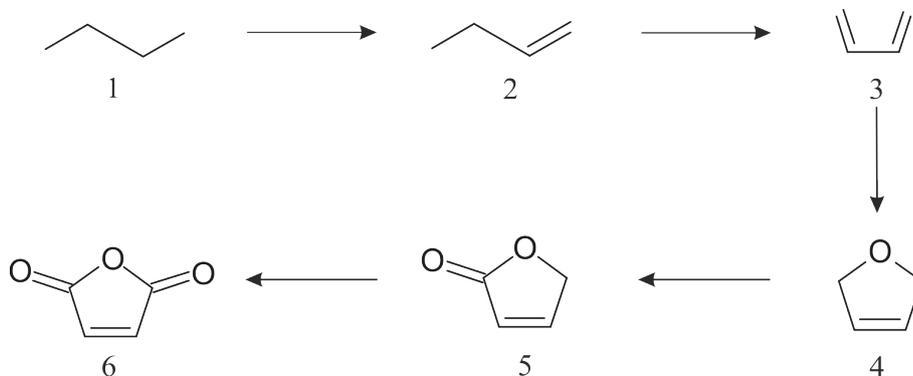


Abbildung 1.3: Intermediate bei der Umsetzung von *n*-Butan zu MSA.

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Die Elementarschritte der katalytischen Reaktion waren lange Zeit unbekannt und sind bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Als gesichert gilt, dass das Volumen des Katalysators („bulk „) aus $(VO)_2P_2O_7$ besteht [27]. An der Oberfläche des Katalysators, an welcher die katalysierten Reaktionsschritte stattfinden, liegen hingegen V^{4+} und V^{5+} nebeneinander vor [28, 27]. Die durchschnittliche Oxidationsstufe von Vanadium beträgt im Bulk 4,0 und auf der katalytisch aktiven Schicht 4,3 [29]. Dies beweist, dass nicht nur $(VO)_2P_2O_7$, sondern auch Vanadium(V)-phosphate bei der katalytischen Reaktion vorliegen. Es gibt zudem Hinweise darauf, dass größere Mengen an V^{5+} einen positiven Einfluss auf die Ausbeute an MSA haben [30]. COULSTON ET AL. vermuteten, dass der erste Schritt der Aktivierung von *n*-Butan die Abstraktion eines H-Atoms, von V^{5+} abhängt. Daraus wiederum ergibt sich die Frage, welches katalytisch aktive Vanadiumphosphat während der Reaktion vorliegt. Zur Diskussion standen α_I -VOPO₄ [31], α_{II} -VOPO₄ [27] und X1-VOPO₄ [32], sowie $(VO)_2P_2O_7$ [33, 12]. In der folgenden Abbildung haben GODDARD et al. mögliche aktive Spezies der katalytischen Reaktion aufgeführt. Sie postuliert als Schlussfolgerung 2017 erstmals den ROA-Mechanismus (Reduction-Coupled Oxo Activation).

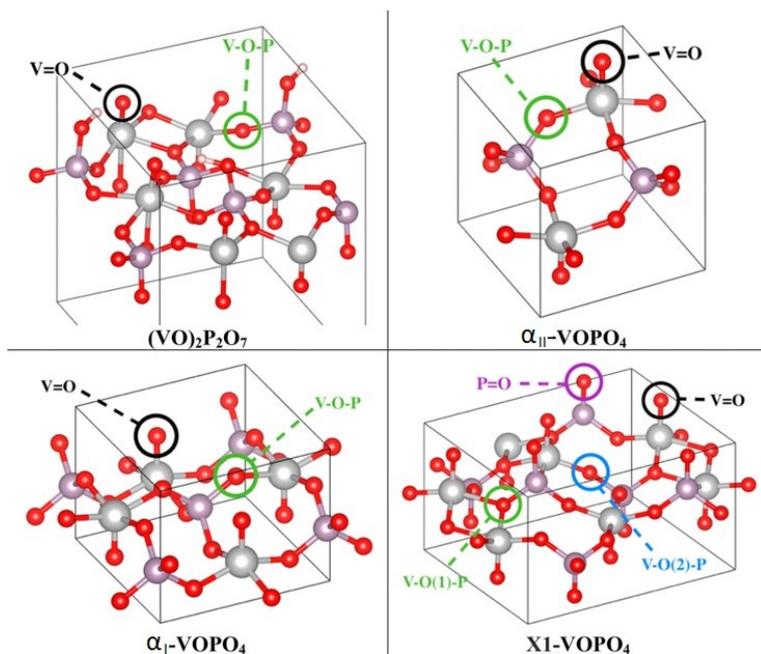


Abbildung 1.4: Mögliche aktive Spezies unterschiedlicher VPO-Verbindungen bei der Katalyse von *n*-Butan in Maleinsäureanhydrid, rot Sauerstoff, violett Phosphor, grau Vanadium. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [34]. Copyright 2021 American Chemical Society.

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

GODDARD et al. kommen zu dem Ergebnis, dass nur die terminale P=O-Bindung des *X1*-Polymorphs für die Aktivierung von *n*-Butan infrage kommt. Wird ein H-Atom an das P=O-Motiv angelagert, wird das zusätzliche Elektron über die V-O-P-Bindung stabilisiert, sodass eine sehr starke PO-H-Bindung gebildet wird. Für die weitere selektive Oxidation des aktivierten *n*-Butans ist allerdings die α_1 -Phase zuständig, da das *X1*-Polymorph (ω -VOPO₄) zu reaktiv für eine selektive Oxidation ist. Der komplexe Ablauf der Reaktion wird über einen 15-stufigen Mechanismus beschrieben [34]. Dabei erfolgt der erste Schritt, die Abstraktion des H-Atoms, durch die terminale P-O-Bindung der *X1*-Phase. Es entsteht ein Butyl-Radikal. In den Schritten 2 und 3 wird eine sekundäre C-H-Bindung des Butyl-Radikals durch das Sauerstoffatom der α_1 -Phase aktiviert, sodass im nächsten Schritt Butadien entsteht. In Schritt 3 wird Butadien an die V \equiv O-Bindung angelagert. Es kommt zum Ringschluss und zur anschließenden Desorption des Produkts (Schritt 6 und 7). Dabei wird vermutet, dass das entstehende V³⁺ mit V^V \equiv O, welches in der zweiten Lage vorliegt, eine V^{IV}-O-V^{IV}-Brücke bildet. Der nächste Schritt ist eine C-H-Aktivierung des 2,5-Dihydrofurans über das verbrückendes V-O-P-Sauerstoffatom. Es erfolgt wieder die Adsorption des Radikals über eine terminale V \equiv O-Bindung. Die Elementarschritte 7 bis 16 wiederholen sich nun bis zur Desorption von MSA.

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

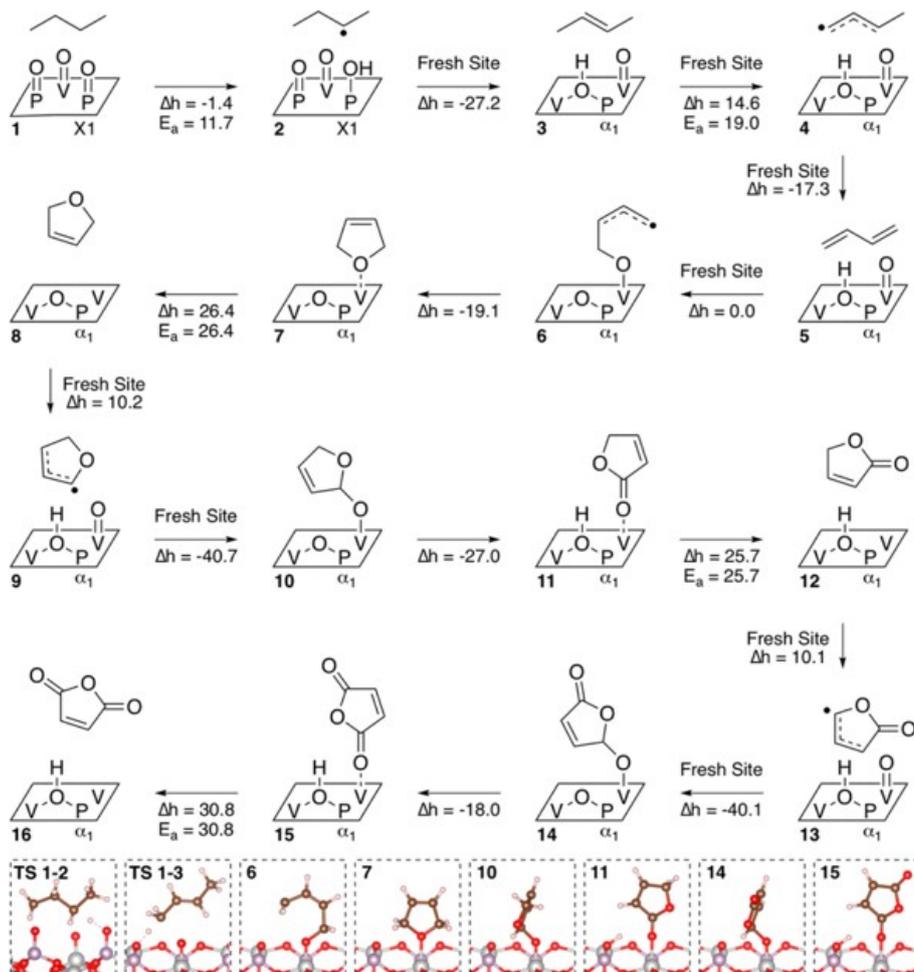


Abbildung 1.5: Zweiphasenmechanismus für die Gasphasenoxidation von *n*-Butane zu MSA mit VPO als Katalysator mit berechneten Energien (Δh) und Energiebarrieren (E_a), angegeben in kcal/mol. Die Abbildungen TS1 bis TS15 zeigen ausgesuchte Übergangszustände (TS) des 15-stufigen Mechanismus. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [34]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Eine experimentelle Bestätigung von GODDARDS Berechnungen ist die Beobachtung, dass ein erhöhter Phosphor-Anteil an der Katalysatoroberfläche zu einer Zunahme an MSA führt [35]. Dies lässt sich mittels des Modells von GODDARD so erklären, dass durch einen erhöhten Phosphoranteil mehr *n*-Butan aktiviert werden kann. Auf der Katalysatoroberfläche wurde ein erhöhter Anteil von Phosphat beobachtet [27]. Vermutlich wird durch die Adsorption von Wasser das Phosphat aus dem Katalysatormaterial gelöst, sodass sich auf der Oberfläche Phosphorsäure bildet. Diese wird mit der Zeit abgetragen, was der Grund für Selektivitätseinbrüche des Katalysators ist [36]. Um das zu vermeiden, wird über den Gasstrom P_4O_{10} zum Beispiel in Form von Trimethylphosphat (TMP) zugeführt [37, 38]. Die

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Zugabe von Wasser erhöht die Selektivität der Reaktion ebenfalls. Erklärt werden kann dies durch die Hydratisierung katalytisch aktiver Zentren, die so blockiert werden. Damit wird die vollständige Oxidation zu CO₂ oder die Kondensation der Zwischenprodukte vermieden [39].

Einen großen Einfluss auf die Größe der Oberfläche des Katalysators hat dessen Synthese. Eine größere Katalysatoroberfläche sorgt aufgrund der Zunahme der Kontaktfläche für mehr Umsatz des Edukts. Anfang der 1970er wurde der Katalysator über eine wässrige Syntheseroute dargestellt. Erst ab Mitte der 1970er wurden organische Lösemittel, vorwiegend Isobutylalkohol, für die Synthese verwendet, was zu einer drastischen Zunahme an Selektivität führte. Der Grund hierfür ist die Vergrößerung der aktiven Oberfläche, der (1 0 0)-Ebene von Vanadylpyrophosphat [40].

In der Literatur wurde vermutet, dass diese Ebene für die Sauerstoffübertragung an das Edukt zuständig ist. Mit den Ergebnissen von GODDARD lässt sich vermuten, dass nicht (VO)₂P₂O₇ die katalytisch aktive Phase ist, die Sauerstoff überträgt, sondern die Oxidation an der Oberfläche von X1-VOPO₄ erfolgt. Für den Sauerstofftransport innerhalb des Katalysators wird der Mars-van-Krevelen-Mechanismus diskutiert [41, 29]. Der industrielle Prozess zur Herstellung von MSA wird in der Regel so gesteuert, dass der Umsatz 80-85 % beträgt mit einer Ausbeute von 50-60 % [21]. Erreicht wird dies auch durch die Zugabe sogenannter Promotoren. Promotoren können entweder als Edukte bei der Synthese des Katalysators eingesetzt werden, sodass sie in das Material eingebaut werden können [42], oder sie werden auf die Oberfläche des Katalysators gesprüht [43]. Als mögliche Promotoren werden zum Beispiel Niob [44] oder Molybdän [45] zugesetzt. Der Verbleib der Promotoren im Katalysator bleibt dabei meistens ungeklärt [44]. Dabei haben diese nachweislich einen Einfluss sowohl auf die Struktur des Materials wie auch auf dessen Redoxverhalten. Am Beispiel der Mischkristallreihe (V_{1-x}W_x)OPO₄ konnte dies eindrucksvoll gezeigt werden [46, 47].

Aus der Einleitung wurden folgende Fragestellungen abgeleitet:

- Welches Sauerstoffatom von VOPO₄ wird unter katalytischen Bedingungen des Prozesses bei der Umwandlung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid abstrahiert?
- Können bestehende Polymorphe von VOPO₄ durch die teilweise Substitution

1.1. Katalytische Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid

von Vanadium stabilisiert werden?

- Welche neuen, unbekannten Polymorphe von $MOPO_4$ sind herstellbar und bieten sie eine Alternative zu $VOPO_4$?

1.2 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung neuer Katalysatormaterialien der allgemeinen Formel $MOPO_4$ für die Umsetzung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wie Propan und n -Butan zu Maleinsäureanhydrid.

Zunächst wird dafür die Stabilität von vier $MOPO_4$ -Strukturtypen (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb; β - $VOSO_4$, α - $MoOPO_4$, $SbOPO_4$, und $MPTB$ ($m = 2$)) anhand von DFT-Rechnungen untersucht, um bisher unbekannte, aber herstellbare Polymorphe zu identifizieren, die für die katalytische Anwendung interessant sein könnten. In den folgenden Kapiteln wird untersucht, ob die theoretisch vorhergesagten $MOPO_4$ -Polymorphe der Reinphasen im Experiment durch Substitution des Metallkations M synthetisiert werden können. Dafür wurden die quasibinären Schnitte $SbOPO_4$ - $NbOPO_4$, $SbOPO_4$ - $TaOPO_4$, $NbOPO_4$ - $WOPO_4$, $TaOPO_4$ - $WOPO_4$ und $NbOPO_4$ - $TaOPO_4$ untersucht.

Zusätzlich wurde das Redoxverhalten von $VOPO_4$ unter katalytischen Bedingungen untersucht. Zu den Stabilitäten der erhaltenen Produkte wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dies soll Hinweise auf die katalytisch aktive Phase von $(VO)_2P_2O_7$ (VPP) bei der Umsetzung von n -Butan zu Maleinsäureanhydrid liefern.

Es wurden zudem die chemischen sowie katalytischen Eigenschaften der Mischkristallreihe $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ bei der Umwandlung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe zu Maleinsäureanhydrid (MSA) untersucht, was einen Hinweis auf den Effekt von Promotoren auf die katalytische Aktivität liefern sollte.

Da auch Antimon teilweise als Promotor in der Katalyse Verwendung findet, wurde ebenfalls das Redoxverhalten von $SbOPO_4$ zu $SbPO_4$ untersucht. Alle Proben wurden mittels Solution Combustion Synthesis (SCS) dargestellt. Diese Synthesemethode erlaubt die gezielte Darstellung bisher schwer synthetisierbarer, metastabiler Polymorphe, die aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften für die Industrie von Interesse sind.

1.2. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Kapitel 2

Diskussion der Kristallstrukturen relevanter Polymorphe von Oxidphosphaten $MOPO_4$ und Berechnung von deren Stabilitäten

2.1 Übersicht zu den Strukturtypen der Oxid- phosphate $MOPO_4$

In diesem Abschnitt sollen alle für diese Arbeit relevanten Kristallstrukturen diskutiert werden. Da im Fokus $MOPO_4$ steht, werden zuerst Strukturtypen mit dieser Zusammensetzung besprochen, dann folgen weitere. Es wurden vier in der Literatur bekannte $MOPO_4$ -Strukturtypen ausgewählt (β - $VOSO_4$, $SbOPO_4$, α - $MoOPO_4$, und MPTB $((PO_2)_4(WO_3)_{2m}, m=2)$, die mit den in dieser Arbeit behandelten Elementen literaturbekannt sind. In Tabelle 2.1 ist zusammengestellt, welche der vier $MOPO_4$ -Strukturtypen von den jeweiligen Elementen bekannt sind, sowie deren Nomenklatur und thermodynamische Stabilität. Ergänzend dazu werden alle, in dieser Arbeit relevanten Kristallstrukturen, diskutiert.

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

Tabelle 2.1: In der Literatur bekannte Strukturtypen von Oxidphosphaten $MOPO_4$ (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit der bekannten Nomenklatur. Der Stern markiert die thermodynamisch stabilen Polymorphe im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck.

$MOPO_4$	β - $VOSO_4$	$SbOPO_4$	α - $MoOPO_4$	MPTB	ggf. weitere
$VOPO_4$	β^* [48]	ϵ [49]	α_{II} [50]	-	α_I [51], δ [52], γ [53], ω [54]
$MoOPO_4$	β_I [55]	β [56]	α^* [57]	-	-
$NbOPO_4$	-	-	α^* [58]	β [59, 60]	-
$TaOPO_4$	-	-	α [61]	β^* [62]	-
$WOPO_4$	-	-	α [63]	β^* [64]	-
$SbOPO_4$	-	$SbOPO_4^*$ [65]	-	-	-

2.1.1 Der β - $VOSO_4$ -Strukturtyp

β - $VOSO_4$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pnma$ ($a = 7,371 \text{ \AA}$, $b = 6,269 \text{ \AA}$, $c = 7,082 \text{ \AA}$ [66]). Die Kristallstruktur ist aus Ketten von eckenverknüpften $[VO_6]$ -Oktaedern entlang der a -Achse aufgebaut. Dabei sind aufeinanderfolgende Oktaeder gegeneinander verkippt, da sie zusätzlich über einen $[SO_4]$ -Tetraeder miteinander verknüpft sind (vgl. Abbildung 2.1b). Eine $[SO_4]$ -Einheit verbindet drei benachbarte Oktaederstränge. Die Koordinationspolyeder der Metallkationen sind aufgrund der kurzen Metallylbindung $V \equiv O$ stark verzerrt, da durch diese starke Bindung der dazu *trans*-ständige V-O-Abstand verlängert ist (vgl. Tabelle 2.2). Der Grad der Verzerrung ist abhängig vom Metallkation. Die Verzerrung ist am ausgeprägtesten mit V^{5+} . Die thermodynamisch stabile β -Form von $VOPO_4$ [48] kristallisiert im β - $VOSO_4$ -Typ. Bei $MoOPO_4$ wird die entsprechende Struktur in der Literatur als β_I - $MoOPO_4$ [55] bezeichnet. β_I - $MoOPO_4$ ist ein metastabiles Polymorph.

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

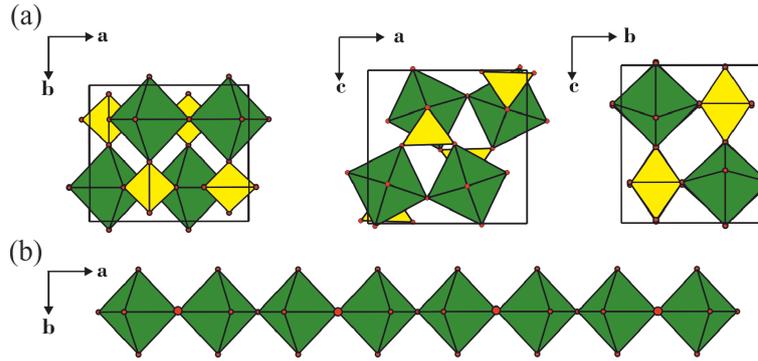


Abbildung 2.1: Projektion der Kristallstruktur von β -VOSO₄ entlang der a -, b - und c -Achsen (a). Die Verkippung der [VO₆]-Oktaeder eines Stranges ist als Projektion entlang der kristallographischen c -Achse dargestellt (b); [VO₆]-Oktaeder grün, [SO₄]-Einheiten gelb. Sauerstoff ist rot dargestellt. Die vergrößerten Atome in (b) markieren die Sauerstoffatome, die aufgrund der Verkippung der Oktaeder aus der Ebene nach vorne zeigen.

Tabelle 2.2: Experimentelle Strukturparameter von β -VOSO₄, β -VOPO₄ und β -MoOPO₄. Vergleich der Abstände $d(M-O)$ in den verzerrten [MO₆]-Oktaedern und der Gitterparameter (alle β -VOSO₄-Typ, Raumgruppe $Pnma$).

	VOSO ₄ [67]	VOPO ₄ [48]	MoOPO ₄ [55]
$d(M \equiv O)$ [Å]	1,598	1,565	1,683
$d(M-O_{\bar{a}q})$ [Å]	1,994 (2x), 1,995, 1,998	1,853, 1,886 (2x), 1,902	1,976 (2x), 2,002, 2,018
$d(M-O_{ax})$ [Å]	2,271	2,592	2,380
a [Å]	7,376(3)	7,770(3)	7,704(2)
b [Å]	6,269(3)	6,143(3)	6,301(2)
c [Å]	7,082(3)	6,965(3)	7,080(2)

2.1.2 Der SbOPO₄-Strukturtyp

SbOPO₄ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ ($a = 6,791(1)$ Å, $b = 8,033$ Å, $c = 7,533(5)$ Å, $\beta = 115,85(10)^\circ$ [65]). Die Kristallstruktur ist aus spitzenverknüpften Oktaedersträngen aufgebaut, die durch [PO₄]-Baueinheiten verbunden vorliegen. Ähnlich wie im β -VOSO₄-Strukturtyp sind die Oktaeder innerhalb der Kette alternierend verkipppt, gleichzeitig sind sie

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

entlang des Strangs gegeneinander verdreht (vgl. Abbildung 2.2a).

Vom $SbOPO_4$ -Typ sind bislang drei Vertreter bekannt (ϵ - $VOPO_4$, β - $MoOPO_4$ und $SbOPO_4$). Allerdings ist die entsprechende Form nur bei $SbOPO_4$ thermodynamisch stabil. In $SbOPO_4$ ist die Verzerrung des $[MO_6]$ -Oktaeders nahezu aufgehoben, da Sb^{5+} im Unterschied zu V^{5+} keine leeren d -Orbitale besitzt, in die Oxidionen ihre Elektronen donieren können. Folglich bleibt die Bildung der Metallyl-Bindung aus (vgl. Tabelle 2.3). In ϵ - $VOPO_4$ ist die Verzerrung des Oktaeders wiederum aufgrund der vorhandenen Metallylbindung stark ausgeprägt (vgl. Tabelle 2.3).

Der $SbOPO_4$ -Typ ist strukturell eng mit dem β - $VOSO_4$ -Typ verwandt. ϵ - $VOPO_4$ ($SbOPO_4$ -Typ) und β - $VOPO_4$ (β - $VOSO_4$ -Typ) stehen zwar in keiner Gruppe-Untergruppe-Beziehung zueinander, sind aber sehr ähnlich aufgebaut. Der Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen besteht lediglich im Verkippungsmuster der Oktaeder in benachbarten Ketten. In ϵ - $VOPO_4$ liegen die Oxidionen der Metallylbindungen in den benachbarten Oktaederstränge abwechselnd ober- und unterhalb der ac -Ebene (vgl. Abbildung 2.3a). In β - $VOPO_4$ zeigen die Oxidionen in benachbarten Ketten alle in einer Richtung aus der aa -Ebene heraus (vgl. Abbildung 2.3b).

Tabelle 2.3: Vergleich der experimentellen Strukturdaten von $SbOPO_4$, ϵ - $VOPO_4$ und β - $MoOPO_4$ (alle im $SbOPO_4$ -Typ). Interatomare Abstände $d(M-O)$ der $[MO_6]$ -Oktaeder im $SbOPO_4$ -Typ sowie Gitterparameter verschiedener Vertreter (Sb, V, Mo) in den Raumgruppen $C2/c$ (Sb) und Cc (V, Mo).

	$SbOPO_4$ ^{a)} [65]	ϵ - $VOPO_4$ ^{b)} [49]	β - $MoOPO_4$ ^{b)} [56]
$d(M\equiv O)$ [Å]	1,903	1,572	1,812
$d(M-O_{\ddot{a}q})$ [Å]	1,986 (2x), 1,992 (2x)	1,838, 1,862, 1,882, 1,921	2,011, 2,0321, 2,062, 1,878
$d(M-O_{ax})$ [Å]	1,903	2,556	2,125
a [Å]	6,791(1)	7,2659(3)	7,4043(3)
b [Å]	8,033(1)	6,8934(2)	7,2128(3)
c [Å]	7,046(1)	7,2651(3)	7,2876(3)
β [°]	115,90(1)	115,340(1)	118,346(2)

a) Raumgruppe $C2/c$

b) Raumgruppe Cc

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

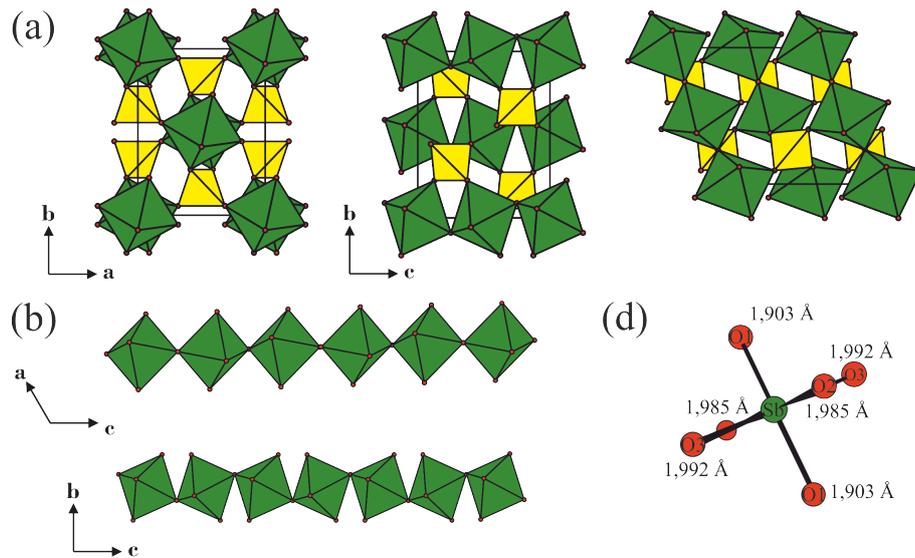


Abbildung 2.2: Projektionen der Kristallstruktur von $SbOPO_4$ entlang der kristallographischen Achsen c , a und b . Die Verkippung und Verdrehung eines Oktaederstrangs von $SbOPO_4$ ist in Projektion entlang der a - und b -Achsen dargestellt (c). Bindungslängen im $[SbO_6]$ -Oktaeder (d). Die $[SbO_6]$ -Oktaeder sind grün, $[PO_4]$ -Tetraeder gelb, rot die Oxidionen.

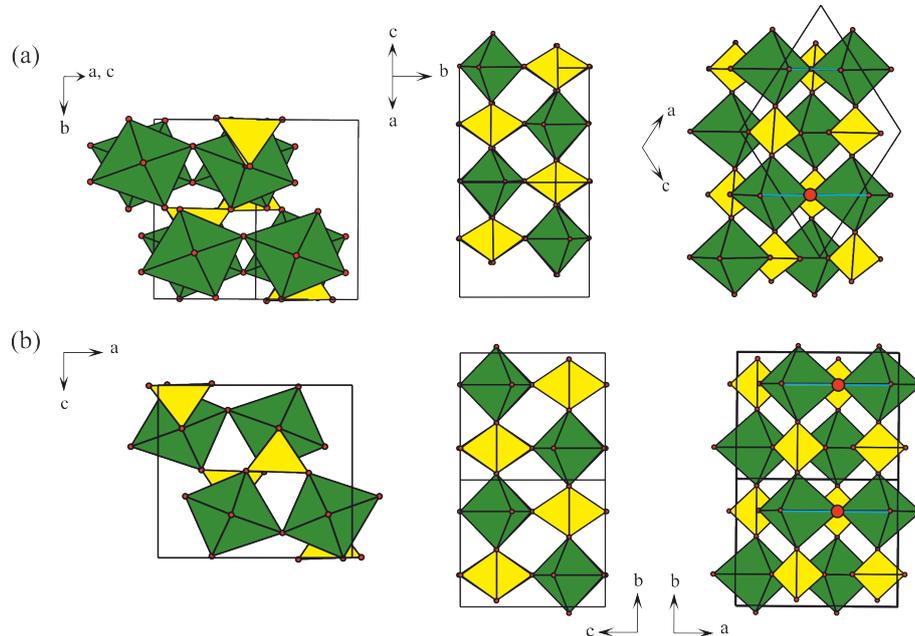


Abbildung 2.3: Vergleich der Kristallstrukturen von ϵ - $VOPO_4$ (a) und β - $VOPO_4$ (b). Die blaue Linie soll den Unterschied der Strukturen verdeutlichen. Unterstützend wurden die Oxid-Ionen vergrößert, welche aus der ac -Ebene in ϵ - und der ba -Ebene in β - $VOPO_4$ heraus zeigen. Grün sind die $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb $[PO_4]$ -Tetraeder.

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

2.1.3 Der α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp

α - $MoOPO_4$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P4/n$ ($a = 6,1768(3) \text{ \AA}$, $c = 4,2932(3) \text{ \AA}$ [68]). Die Struktur ist aus eckenverknüpften $[MoO_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die mit alternierenden $Mo \equiv O$ -Mo-Bindungen entlang der c -Achse angeordnet sind. Die $[MoO_6]$ -Oktaederstränge sind untereinander über $[PO_4]$ -Einheiten verknüpft. Eine $[PO_4]$ -Einheit verknüpft insgesamt vier Oktaederstränge miteinander (vgl. Abbildung 2.4a).

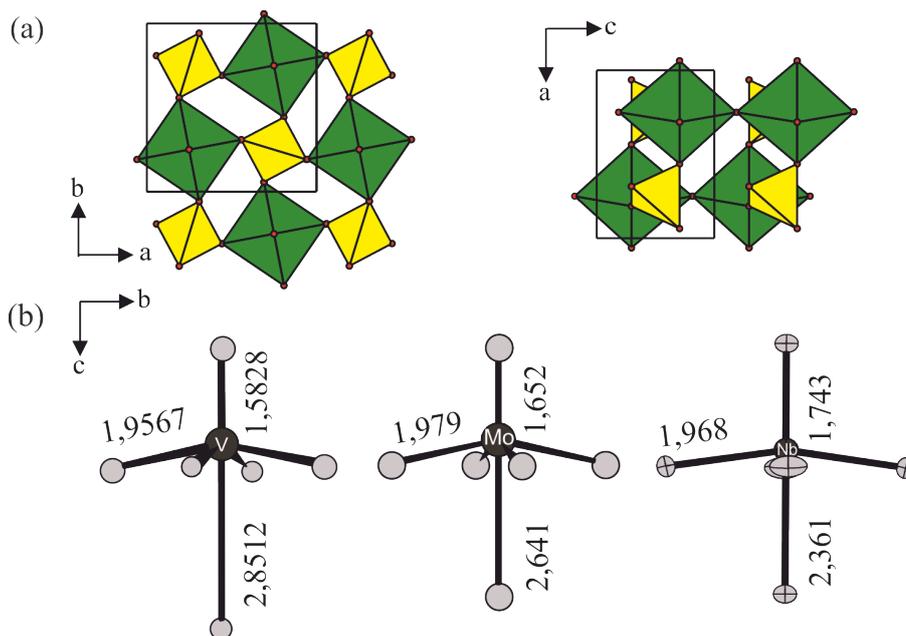


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von α - $MoOPO_4$ entlang der c - und b -Achse (a), Bindungslängen der Vertreter des α - $MoOPO_4$ -Strukturtyps mit V, Mo und Nb (b). Grün sind die $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb die $[PO_4]$ -Tetraeder.

Der Verzerrungsgrad des $[MO_6]$ -Oktaeders ist stark abhängig vom jeweiligen Kation (vgl. Abbildung 2.4b). Der Gitterparameter c ist im α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp die Summe aus der Metallylbindung und der dazu *trans*-ständigen M -O-Bindung (Gleichung 2.1).

$$c = d(M \equiv O) + d(M - O_{ax}) \quad (2.1)$$

Je kürzer die Metallyl-Bindung des $[MO_6]$ -Polyeders ist, desto länger wird der c -Gitterparameter (Tabelle 2.4). Dies scheint auf den ersten Blick paradox und

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

soll deshalb anhand des Beispiels von α_{II} - $VOPO_4$ erläutert werden.

In α_{II} - $VOPO_4$ sind sehr stark ausgeprägte und folglich kurze Vanadylbindungen zu finden. Da aber die axiale Bindung $V-O_{ax}$ durch die starke Bindung $V\equiv O$ geschwächt ist, ist diese im Verhältnis deutlich länger und führt zu einem viel größeren Gitterparameter c . Mit zunehmender Ordnungszahl wird zwar die $M\equiv O$ -Bindung länger, die dazu *trans*-ständige Bindung $M-O_{ax}$ wird jedoch deutlich kürzer, sodass in Summe der c -Gitterparameter abnimmt. Die Variation innerhalb der $M-O_{ax}$ -Bindungslängen ist deutlich größer (Gleichung 2.2), als die der $M\equiv O$ -Bindungen (Gleichung 2.3). Hierin spiegelt sich wieder, dass die Valenz einer Bindung nicht linear von deren Länge abhängt.

$$\Delta d(M\equiv O) = |d(Nb\equiv O) - d(V\equiv O)| = 0,160 \quad (2.2)$$

$$\Delta d(M - O_{ax}) = |d(Nb - O) - d(V - O)| = 0,490 \quad (2.3)$$

Der α - $MoOPO_4$ -Typ ist von den meisten Oxidphosphaten $MOPO_4$, die in dieser Arbeit behandelt werden, bekannt ($VOPO_4$ [50], $NbOPO_4$ [58], $MoOPO_4$ [57], $TaOPO_4$ [61], $WOPO_4$ [63]). Thermodynamisch stabil ist der α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp mit Niob (α - $NbOPO_4$ [69]) und Molybdän (α - $MoOPO_4$ [57]). Er kann zusätzlich als Hochdruckmodifikation von $TaOPO_4$ [61] und $WOPO_4$ [63] erhalten werden. Von reinem $VOPO_4$ ist dieser Strukturtyp nur als metastabiles Polymorph mit der Bezeichnung α_{II} - $VOPO_4$ bekannt. Aufgrund der stark verkürzten $V\equiv O$ -Bindung in α_{II} - $VOPO_4$ ist der $[VO_6]$ -Polyeder verzerrt und kann anstelle eines Oktaeders auch als quadratische Pyramide beschrieben werden. In dieser Arbeit wird die Struktur aufgrund seiner chemischen Eigenschaften von α_{II} - $VOPO_4$ nicht mit quadratischen Pyramiden, sondern mit verzerrten Oktaedern beschrieben. Begründet werden kann das damit, dass α_{II} - $VOPO_4$ im Unterschied zu α_I - $VOPO_4$ nicht hygroskopisch ist, da an der sechsten Koordinationsstelle des Oktaeders ein Oxidion koordiniert ist. Durch Co-Substitution von V^{5+} mit W^{6+} und V^{4+} kann der $VOPO_4$ mit α - $MoOPO_4$ -Struktur soweit stabilisiert werden, dass es als thermodynamisch stabile Phase erhalten wird [64].

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

Tabelle 2.4: Vergleich der Abstände $d(M-O)$ und Gitterparameter in verschiedenen Vertretern (V, Mo, Nb, Ta) des α - $MoOPO_4$ -Typs.

	α_{II} - $VOPO_4$ [51]	α - $MoOPO_4$ [57]	α - $NbOPO_4$ [69]	α - $TaOPO_4$ [61]
$d(M\equiv O)$ [Å]	1,583	1,652	1,744	1,791
$d(M-O_{\ddot{a}q})$ [Å]	1,858 (x4)	1,9787 (4x)	1,968 (4x)	1,969 (x4)
$d(M-O_{ax})$ [Å]	2,851	2,641	2,361	2,210
$d(M-O_{ax})$ + $d(M\equiv O)$ [Å]	4,434	4,293	4,104	4,001
a [Å]	6,014(7)	6,1768(3)	6,3907(4)	6,425(3)
c [Å]	4,434(2)	4,2932(3)	4,1042(6)	4,001(3)

2.1.4 Der MPTB-Strukturtyp

Der Strukturtyp der Monophosphatwolframbronzen (MPTB) der Oxidphosphate $MOPO_4$ ist ein Mitglied der Serie der gemischtvalenten Wolframphosphate $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($2 \leq m \leq 14$), bekannt als Monophosphat-Wolframbronzen (MPTB) [70]. Mit $m = 2$ kann die allgemeine Formel zu $WOPO_4$ umformuliert werden.

Wird W^{5+} durch W^{6+} und ein dreiwertiges Kation M^{3+} co-substituiert, werden Phosphate der Formel $M^{III}(W^{VI}O_2)_2(P_2O_7)(PO_4)$ [71] erhalten, welche sich ebenfalls mit der Summenformel $MOPO_4$ beschreiben lassen.

Die Strukturfamilie der MPTB wird von der ReO_3 -Struktur abgeleitet. Dabei sind die $[MO_6]$ -Oktaeder über Ecken miteinander verknüpft, wobei m die Zahl der über ac -Ebene verknüpften $[MO_6]$ -Oktaeder angibt, durch die $[PO_4]$ -Tetraeder separiert sind (Abbildung 2.5a). In Abbildung 2.5b ist ein Beispiel mit $m = 6$ zu sehen. Bei $m = 2$ ist der MPTB-Typ aus Oktaederketten aufgebaut, deren Oktaedereinheiten *cis*-verknüpft sind. Die benachbarten Oktaederstränge werden durch $[PO_4]$ -Einheit miteinander verknüpft. Ein $[PO_4]$ -Tetraeder verknüpft dabei drei Oktaederketten miteinander. Im Vergleich zum α - $MoOPO_4$ -Typ sind die $[MO_6]$ -Oktaeder weniger verzerrt. Der Grund dafür liegt in der *cis*-Verknüpfung der Oktaeder mit zwei kurzen und vier längeren $M-O$ -Bindungen. Die verkürzten $M-O$ -Bindungen sind die zu den verknüpfenden $M-O-M$ -Sauerstoffatomen (vgl. Tabelle 2.5).

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

Tabelle 2.5: Vergleich der Abstände $d(M-O-M)$ und $d(M-O)$ der Oxidphosphate $WOPO_4$ (R.G.: $P2_1/m$) und $NbOPO_4$ (R.G.: $P2_1/c$) der MPTB-Strukturfamilie.

	$WOPO_4$ [72]	$NbOPO_4$ [73]
$d(M-O_b-M)$	W1-O8: 1,842; 1,842 W2-O7: 1,847; 1,847	Nb1-O3: 1,872; 1,913 Nb2-O8: 1,853; 1,914
$d(M-O_t)$	W1: 1,950 (O4), 1,964 (O2), 1,973 (O6, 2x) W2: 1,955 (O1), 1,956 (O3), 1,971 (O5, 2x)	Nb1: 1,965 (O1), 1,971 (O2), 1,993 (O5), 2,051 (O4) Nb2: 1,921 (O6), 1,995 (O7), 2,009 (O9), 2,032 (O10)

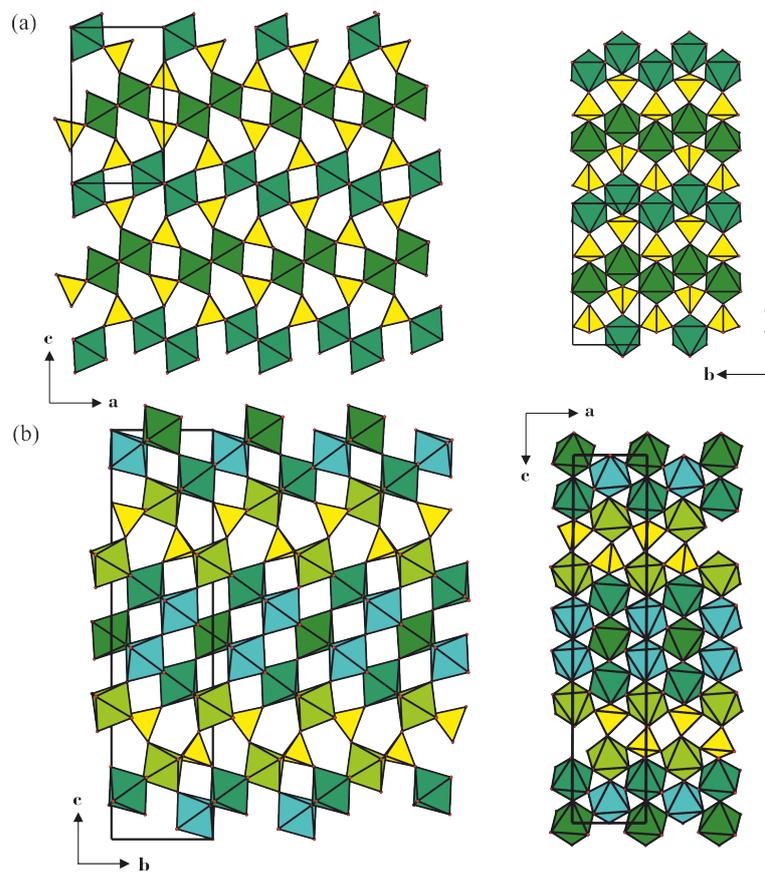


Abbildung 2.5: Die Kristallstrukturen von $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ mit $m = 2$ (a) und $m = 6$ (b). Dunkelgrün eingezeichnet ist $[W1O_6]$, grün $[W2O_6]$, hellgrün $[W3O_6]$, hellblau $[W4O_6]$ und gelb $[PO_4]$.

Der MPTB-Strukturtyp ($m = 2$) wird mit Nb (β - $NbOPO_4$), W (β - $WOPO_4$) und Ta (β - $TaOPO_4$) gebildet und ist die thermodynamisch stabile Phase von

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

$WOPO_4$ [74] und $TaOPO_4$ [62]. β - $NbOPO_4$ kann als Hochtemperaturphase erhalten werden [59, 60]. Für jeden der hier genannten Vertreter sind mehrere Modifikationen in der Literatur beschrieben worden (Tabelle 2.6).

Die orthorhombische Modifikation des MPTB-Strukturtyps wird als Hochtemperaturphase erhalten, die durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei tieferer Temperatur in eine monokline Struktur übergeht. Der Phasenübergang wird bei Temperaturen von 292 °C (β - $NbOPO_4$ [73]) und 280 °C (β - $TaOPO_4$ [75]) beobachtet.

In der Literatur sind auch zwei verschieden verfeinerte monokline Kristallstrukturen mit $P2_1/m$ und $P2_1/c$ (vgl. Tabelle 2.6) beschrieben worden. Die unterschiedlichen $MOPO_4$ -Vertreter werden in der Literatur entweder nur in $P2_1/m$ oder $P2_1/c$ beschrieben, was einen direkten Vergleich der Gitterparameter untereinander unmöglich macht (vgl. Tabelle 2.6). Obwohl eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppentypen $P2_1/m$ und $P2_1/c$ besteht und das Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder in allen Strukturmodellen gleich ist, ist eine Transformation der einen Struktur in die andere mit den publizierten Elementarzellen nicht möglich. In dieser Arbeit wird für die Indizierung ein Strukturmodell verwendet, welches auf $WOPO_4$ [72] mit der Raumgruppe $P2_1/m$ basiert.

2.1. Übersicht zu den Strukturtypen der Oxidphosphate $MOPO_4$

Tabelle 2.6: Übersicht aller in der Literatur publizierten Raumgruppen und Gitterparameter für Oxidphosphate $MOPO_4$ (M : W, Ta, Nb; MPTB-Strukturfamilie mit $m = 2$). R.G. für Raumgruppe.

	R.G.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Lit.
$WOPO_4$	$Pna2_1$	11,174(3)	6,550(2)	5,228(1)	90	[74]
	$P2_1/m$	6,5538(4)	5,2237(8)	11,1866(8)	90,332(7)	[72]
$TaOPO_4$	$P2_1/c$	13,07(1)	5,281(4)	13,24(1)	120,4	[62]
	monoklin	11,272(1)	5,281(1)	6,621(1)	90,22(1)	[60]
	$P2_1/m$	6,6295(9)	5,2813(7)	11,277(1)	89,89(1)	^{a)}
$NbOPO_4$	$Pnma$	11,304(2)	5,316(2)	6,640(2)	90	[76]
	$Pnma^b)$	11,255(1)	5,315(1)	6,657(1)	90	[73]
	$Pnma^c)$	11,253(1)	5,316(1)	6,661(1)	90	[73]
	$Pna2_1^d)$	11,2875	6,6296	5,2871	90	[69]
	$P2_1/m^a)$	6,6108(5)	5,2778(5)	11,2629(8)	90,316(7)	[75]
	$P2_1/c$	13,08(4)	5,27(7)	13,22(6)	120,68(1)	[77]
	$P2_1/c$	13,0969(16)	5,2799(6)	13,2281(16)	120,334(8)	[78]
	$P2_1/c$	13,098(1)	5,2763(6)	13,222(2)	120,67(5)	[73]

a) Aus Pulverdaten über das Programm SOS bestimmt.

b) Gemessen bei 598 K.

c) Gemessen bei 673 K.

d) $NbOPO_4$ mit Sauerstoffdefizit.

2.2 Weitere Kristallstrukturen

In diesem Abschnitt werden alle weiteren, für diese Arbeit relevanten, Kristallstrukturen beschrieben und diskutiert.

2.2.1 Die Kristallstruktur von α_I -VOPO₄

Das Polymorph α_I -VOPO₄ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ ($a = 8,7319(1) \text{ \AA}$, $b = 6,2055(1) \text{ \AA}$, $c = 6,2090(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104,448^\circ$ [51]). Die Struktur ist aus kantenverknüpften $[V_2O_{10}]$ -Doppeloktaedern aufgebaut, welche wiederum von $[PO_4]$ -Einheiten voneinander separiert vorliegen. Das α_I -Polymorph ist α_{II} -VOPO₄ sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Strukturen ist die unterschiedliche Ausrichtung der kurzen Vanadyl-Bindung. Bei α_I -VOPO₄ zeigt diese in die Schicht hinein (vgl. Abbildung 2.6), bei α_{II} -VOPO₄ zeigt sie heraus. Durch diese Ausrichtung der Vanadyl-Bindung in α_I -VOPO₄ entstehen Schichten, zwischen denen nur schwache Wechselwirkungen im Vergleich zu α_{II} -VOPO₄ wirken. Dadurch können zum einen die Schichten leicht gegeneinander verschoben werden, zum anderen können zwischen den Schichten leicht Wasser oder andere Lewis-Basen eingelagert werden. α_I -VOPO₄ ist aus diesem Grund sehr hygroskopisch.

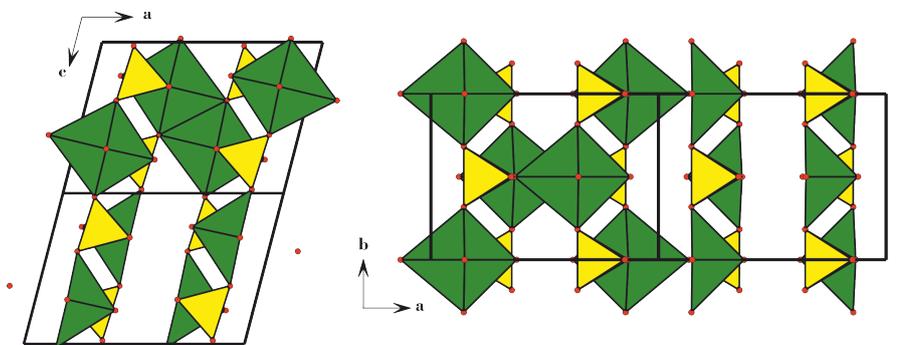


Abbildung 2.6: Projektion der Kristallstruktur von α_I -VOPO₄ entlang der kristallographischen b - und c -Achse. Die Koordination von Vanadium ist sowohl oktaedrisch als auch quadratisch-pyramidal eingezeichnet. $[VO_x]$ grün, $[PO_4]$ gelb.

2.2.2 Die Kristallstrukturen von ω -VOPO₄/X1-VOPO₄

ω -VOPO₄ kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ ($a = 4,8552(3)$ Å, $c = 8,4301(6)$ Å) [54]. In der Literatur ist ω -VOPO₄ auch als X1-VOPO₄ bekannt [79]. In ω -VOPO₄ liegen die [VO₆]-Oktaederketten parallel und senkrecht zueinander vor und verlaufen parallel zur a - und b -Achse. Die beiden Sauerstofflagen sind, anders als in Abbildung 2.7 dargestellt, teilbesetzt. Sie sind zur besseren Übersichtlichkeit auf gemittelten Positionen dargestellt (O1: Wyckoff-Lage $2b$ anstelle $4m$; O2: Wyckoff-Lage $8o$ statt $16r$). Der Besetzungsfaktor beider Lagen beträgt 0,5.

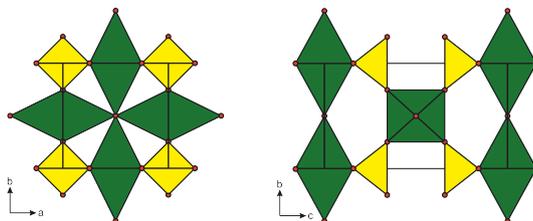


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von ω -VOPO₄/X1-VOPO₄ entlang der c -Achse und der kristallographischen a -Achse. In der Darstellung ist die gemittelte Position der Sauerstofflagen dargestellt (O1: Wyckoff-Lage $2b$ anstelle $4m$; O2: Wyckoff-Lage $8o$ statt $16r$).

2.2.3 Die Kristallstruktur von VOPO₄ · 2 H₂O

VOPO₄·2 H₂O kristallisiert in der Raumgruppe $P4/n$ ($a = 6,212$ Å, $c = 7,4273$ Å [80]). Die Struktur ist aus abwechselnden Schichten von eingelagerten Wassermolekülen und [(V≡O)O₄(H₂O)]-Einheiten aufgebaut. Die Koordinationspolyeder von Vanadium sind über vier Ecken mit jeweils einer [PO₄]-Einheit verknüpft. Entsprechend liegen auf zwei unterschiedliche Arten gebundene Wassermoleküle in dieser Struktur vor (vgl. Abbildung 2.8). Eines wird über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten eingelagert, das andere ist koordinativ an Vanadium gebunden.

2.2. Weitere Kristallstrukturen

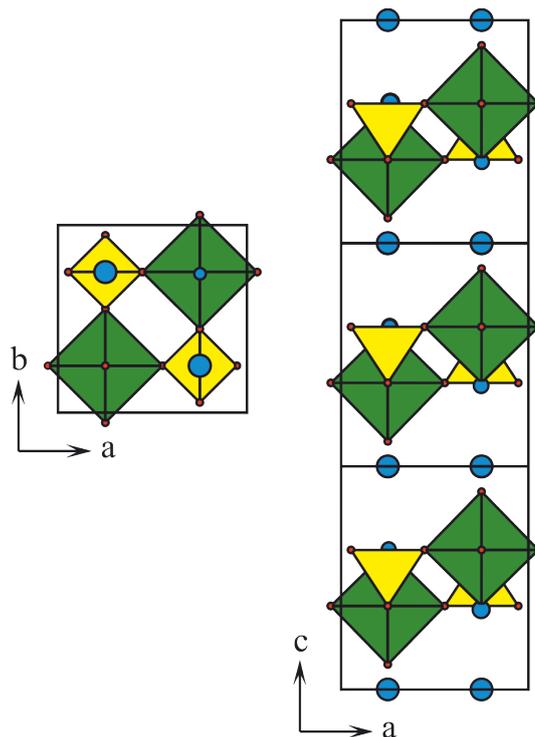


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen c - und b -Achse. Die blauen, vergrößerten Sauerstoffatome geben die Position des Wassers an, welches zwischen den Schichten eingelagert ist. Die in der Abbildung kleiner dargestellten blauen Wassermoleküle sind koordinativ an Vanadium gebunden ($[(\text{V}=\text{O})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$).

2.2.4 Der α - TiOSO_4 -Strukturtyp

α - TiOSO_4 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ ($a = 5,1175(2) \text{ \AA}$, $b = 13,7675(6) \text{ \AA}$, $c = 9,5035(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91,097(3)^\circ$ [81]) und ist aus $[\text{SO}_4]$ -Tetraedern sowie Ketten aus eckenverknüpften $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut (vgl. Abbildung 2.9).

Es gibt zwei unabhängige Metalllagen, die innerhalb einer Kette abwechselnd vorliegen und ein unterschiedliches Verknüpfungsmuster aufweisen. Die Oktaeder $[\text{Ti1O}_6]$ sind mit jeweils zwei $[\text{Ti2O}_6]$ *cis*-verknüpft. Die $[\text{Ti2O}_6]$ wiederum sind *trans*-verknüpft mit je zwei $[\text{Ti1O}_6]$ -Oktaedern. Diese sind nur wenig verzerrt und zeigen keine ausgeprägte Titanyl-Bindung. Im benachbarten $[\text{Ti2O}_6]$ -Oktaeder tritt diese aufgrund der *trans*-Verknüpfung hervor. Zur Betonung der Bindungsverhältnisse kann dieser Polyeder als $[(\text{Ti2}=\text{O})\text{O}_5]$ ($d(\text{Ti2}=\text{O}) = 1,841 \text{ \AA}$) beschrieben werden, im Unterschied zu $[\text{Ti1O}_6]$.

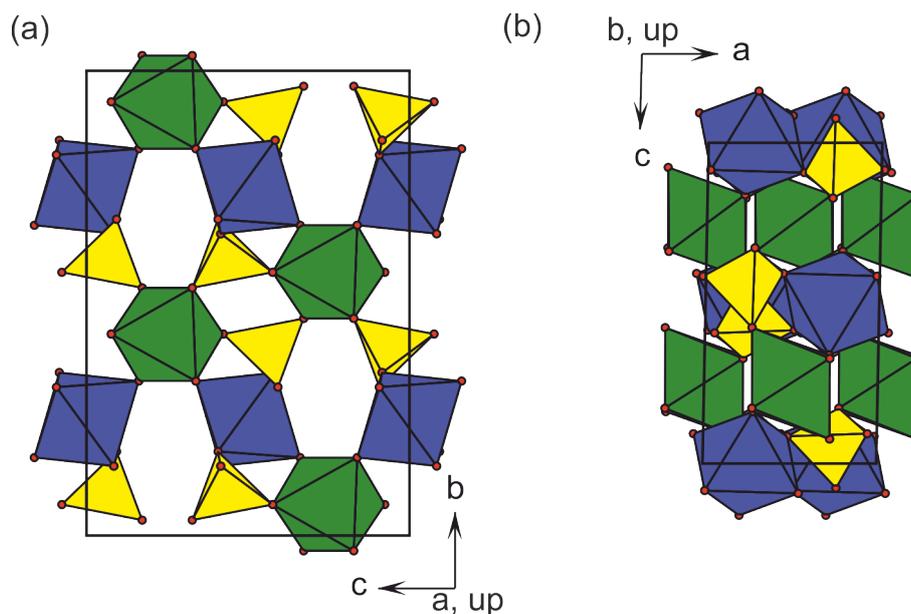


Abbildung 2.9: Kristallstruktur von α -TiOSO₄. Projektion entlang der a - und b -Achse. [Ti1O₆]: grün; [Ti2O₆]: blau; [PO₄]: gelb.

2.2.5 Die Kristallstruktur von SbPO₄

SbPO₄ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ ($a = 5,088(2) \text{ \AA}$, $b = 6,762(2) \text{ \AA}$, $c = 4,724(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94,644^\circ$ [65]). Insgesamt ist Sb³⁺ von vier Oxidionen koordiniert, welche mit jeweils einer Phosphatgruppe verknüpft sind. Das Koordinationspolyeder [Sb^{III}O₄] ist schmetterlingsförmig, wobei Antimon in einer off-center Position über den vier Sauerstoffatomen lokalisiert ist (vgl. Abbildung 2.10 b, c). Die [SbO₄]-Baueinheiten sind in der ab -Ebene entlang einer Kette angeordnet, wobei zwischen den Antimon-Kationen das freie Elektronenpaar sitzt, welches indirekt an dem langen Sb-Sb-Abstand von $5,09 \text{ \AA}$ entlang der a -Achse zu erkennen ist (siehe Abbildung 2.10 e). Alle weiteren Sb-Sb-Abstände sind in Abbildung 2.10c dargestellt. Die Kristallstruktur von SbPO₄ besitzt einige Ähnlichkeiten zum α -MoOPO₄-Strukturtyp. Das betrifft zum einen die in einer Kette angeordneten [SbO₄]-Einheiten, zum anderen den schichtartigen Aufbau der Struktur.

2.2. Weitere Kristallstrukturen

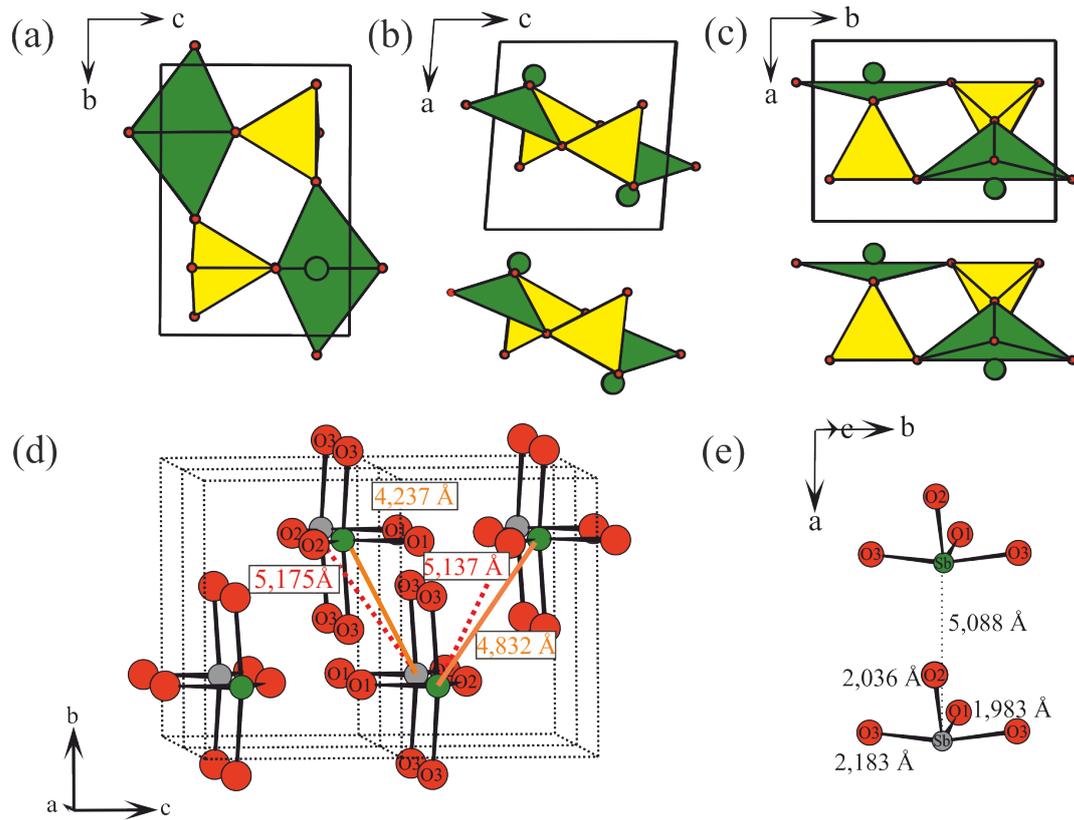


Abbildung 2.10: Kristallstruktur von SbPO_4 entlang der Achsen a (a), b (b) und c (c). Die Sb-Sb-Abstände sind in (d) und (e) eingezeichnet. Grau markiert in (d) sind die Sb-Atome in der hinteren Elementarzelle, grün in der vorderen. In (e) sind zusätzlich die Sb-O-Abstände der Koordinationssphäner dargestellt.

2.3 Über die relativen Stabilitäten der $MOPO_4$ -Polymorphe

2.3.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, haben in den letzten Jahren Oxidphosphate der Zusammensetzung $MOPO_4$ große Aufmerksamkeit als Katalysatormaterial [3] wie auch als Trägermaterial zur Verbesserung des katalytisch aktiven Materials erhalten [4]. Details dazu können in Kapitel 1 nachgelesen werden.

In diesem Kapitel wird die Stabilität von vier $MOPO_4$ -Strukturtypen (β - $VOSO_4$, α - $MoOPO_4$, $SbOPO_4$, und $MPTB$ ($m = 2$)) mit sechs unterschiedlichen Metallen (V, Mo, Nb, W, Ta, Sb) anhand von DFT-Rechnungen untersucht, um mögliche neue Polymorphe zu identifizieren, sie herstellen und katalytisch testen zu können. Dafür wurde die relative freie Gibbs-Enthalpie $G(T)$ sowie die Beiträge von $E_{vib}(T)$ und $S_{vib}(T)$ der Gitterschwingungen nach den Gleichungen 2.5 (siehe Abschnitt 2.4) berechnet. Mithilfe dieser Rechnungen kann vorhergesagt werden, welche der Polymorphe metastabil sind oder ob diese nur als Übergangszustände auftreten. Es wurden vier Strukturtypen von $MOPO_4$ ausgewählt, die von mehr als einem der betrachteten Elemente bekannt sind. Die sechs Metalle wurden gewählt, da alle in der Oxidationsstufe +5 vorliegen können und bereits in katalytisch aktiven Materialien Anwendung gefunden haben.

2.3.2 Details zu den Rechnungen

Die DFT-Strukturoptimierungen und die Berechnung der Schwingungsmoden wurden mit dem Programm CRYSTAL17 [82] durchgeführt. Dabei wurde das Hybrid-Funktional PW1PW eingesetzt, welches schon bei anderen Übergangsmetallverbindungen gute Ergebnisse geliefert hat [83]. Langreichweitige Wechselwirkungen wurden mithilfe der D3-Korrektur von GRIMME unter Verwendung der Becke-Johnson-Dämpfung berücksichtigt [84, 85, 86]. Der empirisch bestimmte s_8 -Parameter wurde anhand von vorhergegangenen Rechnungen (vgl. Kapitel 5.2) an die experimentellen Gitterparameter von α_{II} - $VOPO_4$ und α - $NbOPO_4$ angepasst.

2.3. Über die relativen Stabilitäten der $MOPO_4$ -Polymorphe

Als bester Wert wurde $s_8 = 1,5363$ erhalten.

$$E_{disp}^{D3} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_n} f_{damp}^{(n)}(R) \quad (2.4)$$

Für alle Elemente wurden POB_TVZP oder POB_TVZP_rev2 gewählt (V [87], Nb_POB_TVZP [88], Ta_POB_TVZP_rev2 [89], W_POB_TVZP_rev2 [89], Mo_POB_TVZP [88], Sb_POB_TVZP_rev2 [90], O_pob_TZVP_rev2 [87], P_pob_TZVP_rev2 [87]).

Zur Anpassung der numerischen Präzision wurden einige Konvergenz-Parameter verändert. Die integrale Genauigkeit wurde für alle Rechnungen das TOLINTEG auf 7 7 7 14 42 gesetzt. Das Monkhorst-Pack-Gitter wurde an die jeweiligen Gitterparameter angepasst (Tabelle 13.1).

Eine Verdopplung der k -Punkte hatte keinen Effekt auf die Gesamtenergie. Sowohl die Atompositionen als auch die Gitterparameter wurden unter Erhalt der Symmetrie optimiert.

Sofern vorhanden, wurden experimentelle Daten als Ausgangspunkt für die Optimierung gewählt. War dies nicht der Fall, wurde entweder eine bekannte oder schon voroptimierte Struktur verwendet. Anhand von α -MoOPO₄ wurde der Einfluss des Startmodells auf das relaxierte Strukturmodell untersucht. Unabhängig von der gewählten Startstruktur wurden sehr ähnliche Strukturen nach der Optimierung erhalten. Die Startmodelle, sowie das Monkhorst-Pack-Gitter sind in Tabelle 13.1 aufgelistet. Die experimentell ermittelten und optimierten Gitterparameter wurden miteinander verglichen. Schwingungsrechnungen wurden mit der masse-gewichteten Hesse-Matrix berechnet [91], um eine Aussage über die relative Stabilität der Polymorphe zu erhalten. Es wurden IOCHP-Rechnungen (Integrated Crystal Orbital Hamilton Population) mit dem Programm LOBSTER [92] durchgeführt, um eine Aussage über die M -O-Bindungsstärke treffen zu können.

2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Für die vier genannten Strukturtypen mit sechs unterschiedlichen Metallkationen wurden die Strukturen optimiert. Alle Optimierungen sind erfolgreich relaxiert. Die berechneten Gitterparameter stimmen gut mit jenen aus den experimentellen Untersuchungen, soweit vorhanden, überein (vgl. Tabelle 13.2). Die maximale Abweichung einer Achsenlänge beträgt 2,6%. Diese wurde bei einer metastabilen Phase gefunden. Alle erhaltenen Kristallstrukturdaten sind im Anhang mit Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten hinterlegt (Tabelle 13.3 bis 13.28). Im Folgenden werden nur Strukturmerkmale der hypothetischen Verbindungen diskutiert, da die Rechnungen die experimentell bekannten Verbindungen sehr gut beschreiben.

Der β -VOSO₄-Strukturtyp. Der β -VOSO₄-Strukturtyp ist unbekannt für NbOPO₄, TaOPO₄, WOPO₄ und SbOPO₄. Es wird erwartet, dass die Ausprägung der $M\equiv O$ -Bindung ausgehend von VOPO₄ abnimmt. Damit einhergehen sollte eine geringere Verzerrung des $[MO_6]$ -Oktaeders. Diese Annahme basiert auf den Beobachtungen, die beim α -MoOPO₄-Typ gemacht wurden (vgl. Abschnitt 2.1). Dieser zeigt folgende Trends in den M -O-Bindungslängen: Zunahme von $d(M\equiv O)$ in der Reihe Nb < W < Ta und eine Abnahme in der Reihe $d(M-O_{ax})$ Ta > W > Nb. Die Rechnungen bestätigen diese Erwartungen für den β -VOSO₄-Strukturtyp. Da SbOPO₄ keine leeren d -Orbitale besitzt, in welche Oxidionen Elektronen donieren könnten, bildet Sb⁺⁵ keine Metallylbindungen aus. Deswegen ist der Längenunterschied zwischen den axialen und äquatorialen Bindungen Sb-O vernachlässigbar (0,078 Å).

Der SbOPO₄-Strukturtyp. Mit den Metallen Nb, Ta, W sind bislang drei Oxidphosphate mit SbOPO₄-Struktur bekannt. Beim Vergleich der relaxierten, hypothetischen Strukturmodelle mit SbOPO₄ (SbOPO₄-Typ) fällt auf, dass die Verdrehung der Oktaederketten, wie sie SbOPO₄ in Abbildung 2.11 zeigt, bei diesen aufgehoben ist (vgl. Abbildung 2.11b). Die Verdrehung der Oktaederkette erlaubt einen relativ kurzen Sb-Sb-Abstand in SbOPO₄ (3,52 Å). Im Vergleich dazu liegt der Abstand M - M in den Oxidphosphaten von Nb, Ta und W bei 3,7 - 4,1 Å [69, 62, 72]. Da ein Abstand von 3,52 Å zwischen diesen Metallkationen zu einer starken elektrostatischen Abstoßung führt, wird vermutlich die Verdrehung der Oktaderketten während des Optimierungsprozesses aufgehoben. Ein weiterer Grund für die strukturellen Unterschiede könnte die Metallylbindung sein, welche

2.3. Über die relativen Stabilitäten der $MOPO_4$ -Polymorphe

von Antimon in $SbOPO_4$ nicht gebildet wird. Die strukturellen Unterschiede sind auch an den stark abweichenden Gitterparametern von $SbOPO_4$ ($\Delta a = +11\%$, $\Delta b = +5\%$, $\Delta c = -11\%$) erkennbar, die sich nicht nur durch eine Änderung der Ionenradien erklären lassen. Der Shannon-Radius von Nb^{+5} ist gleich groß wie der von Sb^{+5} [93].

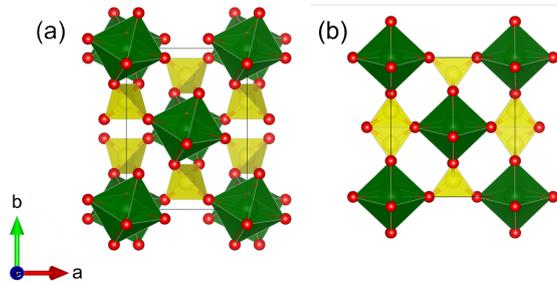


Abbildung 2.11: Kristallstrukturen von $SbOPO_4$ ($SbOPO_4$ -Typ) (a) und $NbOPO_4$ ($SbOPO_4$ -Typ) (b) nach der Optimierung. $[MoO_6]$ -Oktaeder grün, $[PO_4]$ Tetraeder gelb.

Der α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp. $SbOPO_4$ ist das einzige Oxidphosphat, für das bislang der α - $MoOPO_4$ -Typ nicht experimentell nachgewiesen wurde. Da die besetzten d -Orbitale von Sb^{5+} (d^{10} -Ion) keine Ausbildung von Metallylbindungen mit Oxidionen erlauben, sind die $[SbO_6]$ -Oktaeder regulär. Dies geht einher mit einer Verkürzung des c -Gitterparameters (Kapitel 2), der dementsprechend bei $SbOPO_4$ im Vergleich zu den anderen Vertretern der kürzeste ist (Abbildung 2.12).

$d(M=O)$ [Å]	V	Mo	Nb	W	Ta	Sb
	1.572	1.673	1.757	1.752	1.818	1.919
$d(M-O_{ax})$ [Å]						
	2.788	2.648	2.294	2.203	2.131	1.934
c [Å]						
	4.360	4.321	4.051	3.955	3.949	3.853

Abbildung 2.12: Zusammenstellung berechneter interatomarer Abstände von $d(M=O)$ und $d(M-O_{ax})$ vom α - $MoOPO_4$ -Typ, sowie des c -Gitterparameters für $M = V, Mo, Nb, W, Ta$ und Sb .

Der MPTB-Strukturtyp. Hypothetische Verbindungen im MPTB-Strukturtyp sind $VOPO_4$, $MoOPO_4$ und $SbOPO_4$. Die charakteristische Verzerrung der $[VO_6]$

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO₄-Polymorphe

bzw. [MoO₆-Oktaeder (vgl. α_{II} -VOPO₄ und α -MoOPO₄) ist in den relaxierten Strukturen mit MPTB-Struktur nicht mehr zu finden. Die *cis*-Verknüpfung der [VO₆]- und [MoO₆]-Oktaeder verhindert dies (vgl. Abbildung 2.13). Da SbOPO₄ keine Metallyl-Bindungen ausbildet, sind die [SbO₆]-Oktaeder auch im MPTB-Typ regulär.

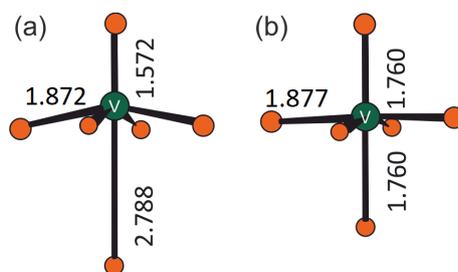


Abbildung 2.13: [VO₆]-Oktaeder von VOPO₄ mit β -VOSO₄-Struktur (a) und mit hypothetischer MPTB-Struktur (b). Die angegebenen V-O_{eq}-Bindungslängen sind gemittelt.

2.4 Die relativen Stabilitäten der MOPO₄-Polymorphe

COHP (Crystal Orbital Hamilton Populations) zeigt bindende und antibindende Beiträge zur Energie der Bandstruktur. Das Integral der COHP, die sogenannte ICOHP (Integrated Crystal Orbital Populations) erlaubt demnach eine Aussage über die Bindungsstärke, welche entweder in eV oder kJ/mol angegeben wird [94]. ICOHP-Rechnungen wurden durchgeführt, um zu überprüfen, von welchem Metall ein bestimmtes MOPO₄-Polymorph aufgrund der M-O-Bindungsstärke bevorzugt wird. Die Rechnung ergab aber keine Informationen über bevorzugte Bindungssituationen der Metallkationen in den unterschiedlichen Polymorphen, da die Unterschiede im Bereich des Fehlers der Methode liegen (vgl. Abbildung 2.14). Um die bevorzugte Phasenbildung dennoch erklären zu können, wurde die relative freie Gibbs-Enthalpie $G(T)$ sowie die Beiträge von $E_{\text{vib}}(T)$ und $S_{\text{vib}}(T)$ der Gitterschwingungen nach den Gleichungen 2.5 berechnet. Hierbei sind E_{elec} die elektronische Energie, T die Temperatur in Kelvin, k_B die Boltzmann-Konstante und ν_i die Schwingungsmoden.

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO₄-Polymorphe

$$\begin{aligned}
 G(T) &= E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}}(T) - TS_{\text{vib}}(T) \\
 E_{\text{vib}}(T) &= \sum_{i=1}^N \nu_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\left(\frac{\nu_i}{k_{\text{B}}T}\right)} - 1} \right) \\
 S_{\text{vib}}(T) &= k_{\text{B}} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\nu_i}{k_{\text{B}}T e^{\left(\frac{\nu_i}{k_{\text{B}}T}\right)} - 1} - \ln(1 - e^{\left(\frac{\nu_i}{k_{\text{B}}T}\right)}) \right)
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

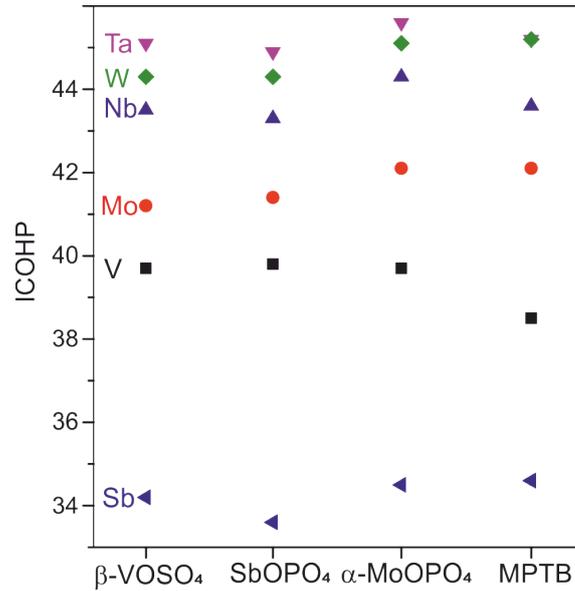


Abbildung 2.14: Integrierte M -O-Bindungsstärken (kJ/mol) aller MOPO₄-Vertreter. Resultate der Berechnungen mit LOBSTER 4.0.0 [92]

VOPO₄. Die relativen Stabilitäten wurden von VOPO₄ (β -VOSO₄), α_{II} -VOPO₄ (α -MoOPO₄), ϵ -VOPO₄ (SbOPO₄) und dem hypothetischen Polymorph von VOPO₄ mit der MPTB-Struktur berechnet. Die Berechnung der elektronischen Energien zeigt, dass das Polymorph mit β -VOSO₄-Struktur am stabilsten ist (vgl. Abbildung 2.15). Weniger stabil sind die Formen mit den Strukturen von α -MoOPO₄ ($\Delta E_{0K} = +25$ kJ/mol) und SbOPO₄ ($\Delta E_{0K} = +26$ kJ/mol). Das im MPTB-Typ vorliegende Polymorph ist mit Abstand am instabilsten ($\Delta E_{0K} = +92$ kJ/mol).

Eine Temperaturerhöhung von 0 nach 1400 K hat nur einen geringen Effekt auf die relative Stabilitätsdifferenz von β -VOSO₄ zum nächst stabileren Polymorph,

2.4. Die relativen Stabilitäten der VOPO₄-Polymorphe

führt aber insgesamt zu einer Destabilisierung der restlichen Polymorphe. Dieses Ergebnis bestätigt, dass VOPO₄ mit β -VOSO₄-Struktur das thermodynamisch stabile Polymorph ist. Es soll betont werden, dass die Energiedifferenz von 6 kJ/mol zwischen den bekannten, metastabilen Polymorphen von VOPO₄ mit den Strukturen von α -MoOPO₄ ($\Delta G_{923K} = +38$ kJ/mol) und SbOPO₄ ($\Delta G_{923K} = +32$ kJ/mol) relativ gering ist. Dieser kleine energetische Unterschied könnte erklären, warum es schwierig ist, gezielt ein metastabiles Polymorph phasenrein darzustellen.

VOPO₄ mit MPTB-Struktur befindet sich nicht in einem lokalen Energieminimum. Deshalb ist die Synthese dieser Phase wahrscheinlich nicht möglich. Die Struktur des MPTB-Typs ist aus *cis*-verknüpften Oktaederketten aufgebaut, die nahezu keine Verzerrung des [VO₆]-Oktaeders erlauben. Dies führt zu einer Destabilisierung.

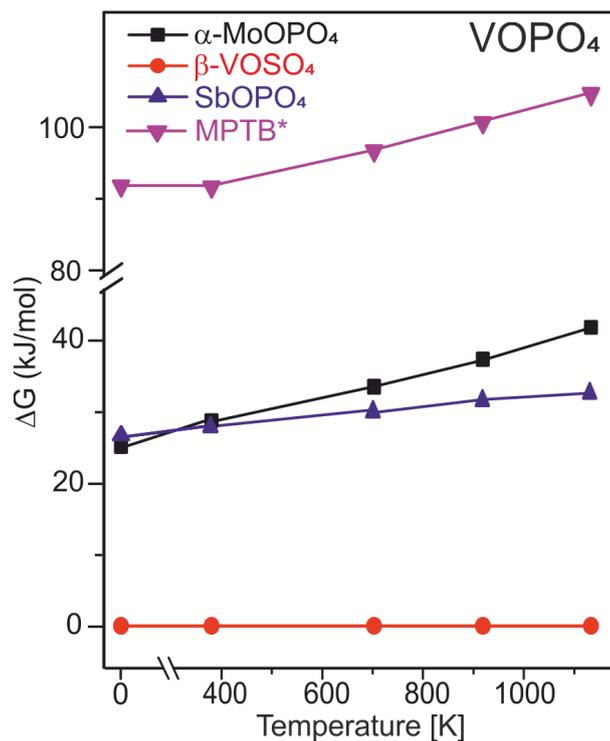


Abbildung 2.15: Berechnete relative freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener VOPO₄-Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph. Für VOPO₄ in der MPTB-Struktur wurden negative Eigenwerte der massegewichteten Hessematrix erhalten. Dies ist mit einem Stern gekennzeichnet.

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO_4 -Polymorphe

MoOPO₄. Insgesamt sind drei Polymorphe von MoOPO₄ bekannt (α -MoOPO₄ (α -MoOPO₄ [57]), β -MoOPO₄ (SbOPO₄), β -MoOPO₄ (β -VOSO₄) [55]). Der MPTB-Typ wurde nie beobachtet. Gemäß den elektronischen Energien sind die stabilsten Polymorphe jene mit den Strukturtypen von α -MoOPO₄ und β -VOSO₄, gefolgt von jenen mit SbOPO₄-Typ ($\Delta E_{0K} = +19$ kJ/mol) und der MPTB-Struktur ($\Delta E_{0K} = +43$ kJ/mol, Abbildung 2.16).

Bei Temperaturerhöhung von 0 auf 1400 K bleibt MoOPO₄ im β -VOSO₄-Typ das stabilste Polymorph. Gleichzeitig bewirkt diese eine Destabilisierung von MoOPO₄ im α -MoOPO₄-Typ ($\Delta G_{923K} = +21$ kJ/mol). Diese Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit dem Experiment, wonach α -MoOPO₄ das thermodynamisch stabile Polymorph ist. Die Form von MoOPO₄ mit SbOPO₄-Struktur ($\Delta G_{923K} = +10$ kJ/mol) wie auch mit MPTB-Struktur werden mit zunehmender Temperatur stabiler, allerdings kann der MPTB-Typ nicht von MoOPO₄ gebildet werden. Der Grund hierfür wurde schon im vorherigen Abschnitt bei VOPO₄ erläutert.

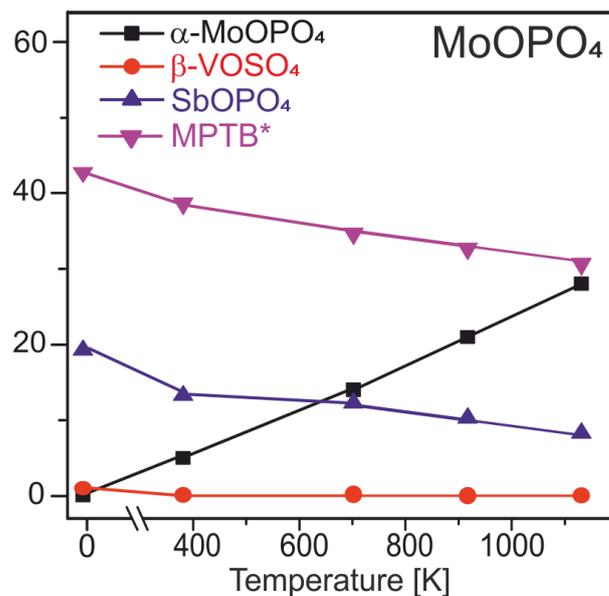


Abbildung 2.16: Berechnete relative freie Enthalpien ΔG (kJ/mol) verschiedener MoOPO₄-Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph.

NbOPO₄. Zwei Polymorphe von NbOPO₄ sind bekannt (α -NbOPO₄ (α -MoOPO₄-Typ) und β -NbOPO₄ (MPTB-Typ)). NbOPO₄ mit den Kristallstrukturen des β -VOSO₄- und SbOPO₄-Typs sind hypothetische Polymorphe.

Basierend auf den elektronischen Energien ist NbOPO₄ mit der α -MoOPO₄-

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO₄-Polymorphe

Struktur am stabilsten (vgl. Abbildung 2.17), was experimentell bestätigt wurde. Danach kommt das Polymorph mit der β -VOSO₄-Struktur ($\Delta E_{0K} = +10$ kJ/mol), gefolgt von dem Polymorph mit MPTB-Struktur ($\Delta E_{0K} = +30$ kJ/mol) und SbOPO₄-Struktur ($\Delta E_{0K} = +32$ kJ/mol).

Eine Temperaturerhöhung destabilisiert den β -VOSO₄-Typ ($\Delta G_{923K} = +37$ kJ/mol) und den SbOPO₄-Typ ($\Delta G_{923K} = +54$ kJ/mol) noch weiter, wohingegen der MPTB-Typ stabilisiert wird ($\Delta G_{923K} = +20$ kJ/mol). Diese Stabilisierung mit zunehmender Temperatur bestätigt experimentelle Beobachtungen, die zeigen, dass das MPTB-Polymorph die Hochtemperaturphase von NbOPO₄ ist.

Obwohl NbOPO₄ mit β -VOSO₄-Struktur bis zu einer Temperatur von ca. 600 K stabiler als der MPTB-Typ ist und sich in einem energetischen Minimum befindet, ist er bis heute unbekannt. Ein Grund hierfür könnte eine kinetische Hemmung bei der Bildung dieser Phase sein. NbOPO₄ mit der SbOPO₄-Struktur kann gemäß der Frequenzrechnungen nicht gebildet werden. Basierend auf den Ergebnissen wird die Existenz des β -VOSO₄-Typs für NbOPO₄ vorhergesagt.

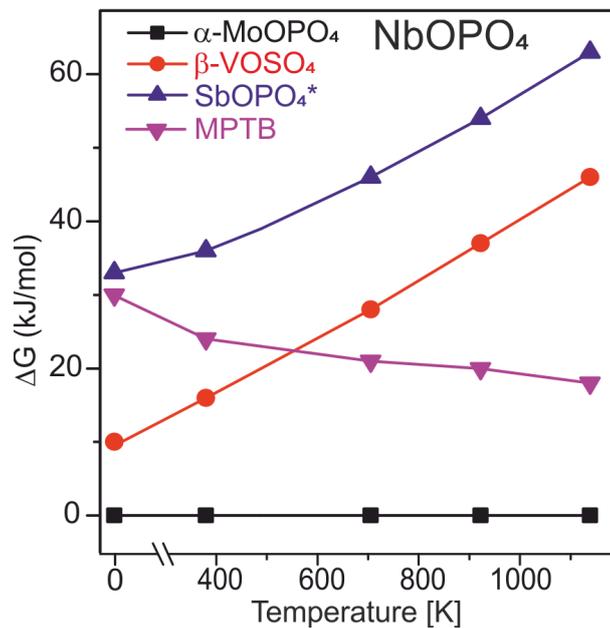


Abbildung 2.17: Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener NbOPO₄-Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph.

TaOPO₄ und WOPO₄. Sowohl von TaOPO₄ als von WOPO₄ sind zwei Polymorphe bekannt (α -TaOPO₄/WOPO₄ (α -MoOPO₄), β -TaOPO₄/WOPO₄

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO₄-Polymorphe

(MPTB)). Der α -MoOPO₄-Typ tritt als Hochdruckmodifikation auf, die MPTB-Phase ist thermodynamisch stabil. Die Bildung von TaOPO₄ und WOPO₄ in der SbOPO₄- und β -VOPO₄-Struktur wurde nie beobachtet.

Bei 0 K sind der MPTB-Typ und α -MoOPO₄ die stabilsten Polymorphe von TaOPO₄ (vgl. Abbildung 2.18). Die elektronische Energie der zwei hypothetischen Strukturen von TaOPO₄ mit β -VOPO₄- und SbOPO₄-Strukturtyp sind mit ca. +20 kJ/mol deutlich instabiler. Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Stabilität von TaOPO₄ mit α -MoOPO₄-Struktur ab ($\Delta G_{923K} = +10$ kJ/mol), die Stabilitätsdifferenz des MPTB-Typs von TaOPO₄ bleibt dabei unverändert. Diese Ergebnisse werden von experimentellen Beobachtungen bestätigt. Die Erhöhung der Temperatur hat ebenfalls wenig Einfluss auf die Stabilität von TaOPO₄ in β -VOPO₄-Struktur ($\Delta G_{923K} = +23$ kJ/mol) im Gegensatz zu TaOPO₄ mit SbOPO₄-Struktur ($\Delta G_{923K} = +42$ kJ/mol), welche deutlich destabilisiert wird. Basierend auf den Ergebnissen wird die Existenz zweier Polymorphe von TaOPO₄ (β -VOPO₄-Typ, SbOPO₄-Typ) vorhergesagt.

Die stabilste Struktur von WOPO₄ ist über den gesamten betrachteten Temperaturbereich (0-1400 K) die in der MPTB-Form. Auch dies steht im Einklang mit den Experimenten. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stabilität der zwei hypothetischen Strukturen mit β -VOPO₄-Struktur ($\Delta G_{923K} = +42$ kJ/mol) und SbOPO₄ ($\Delta G_{923K} = +38$ kJ/mol) von WOPO₄ ab. WOPO₄ in der α -MoOPO₄-Struktur wird dagegen mit zunehmender Temperatur stabilisiert ($\Delta G_{923K} = +29$ kJ/mol). Basierend auf den Ergebnissen können für WOPO₄ zwei Polymorphe vorhergesagt werden (SbOPO₄-Typ, β -VOPO₄-Typ).

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO_4 -Polymorphe

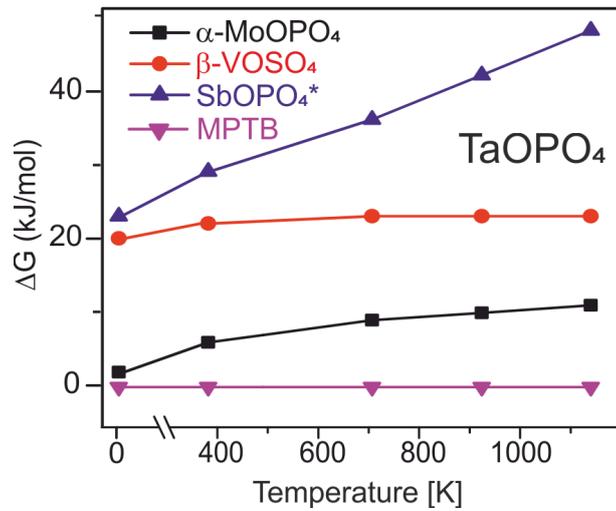


Abbildung 2.18: Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener TaOPO_4 -Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph.

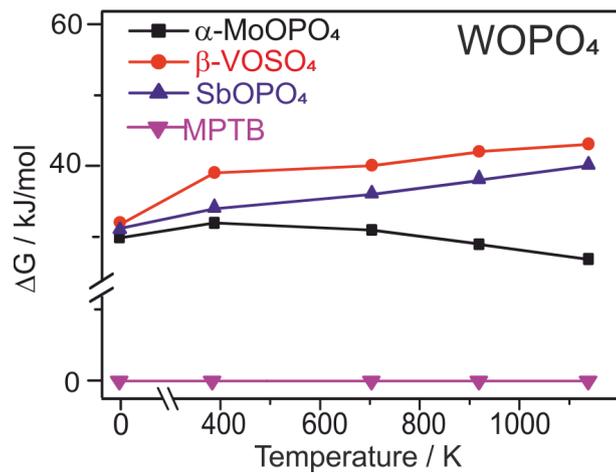


Abbildung 2.19: Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener WOPO_4 -Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph.

SbOPO₄. Für SbOPO_4 ist nur ein Polymorph bekannt (SbOPO_4 -Typ). Basierend auf den elektronischen Energien zeigt sich, dass SbOPO_4 in der SbOPO_4 -Struktur am stabilsten ist (vgl. Abbildung 2.20). Danach kommt SbOPO_4 in der $\beta\text{-VOSO}_4$ -Struktur ($\Delta E_{0K} = +6$ kJ/mol), gefolgt von der $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur ($\Delta E_{0K} = +41$ kJ/mol), sowie SbOPO_4 in der MPTB-Struktur ($\Delta E_{0K} = +89$ kJ/mol).

2.4. Die relativen Stabilitäten der MOPO_4 -Polymorphe

Ab einer Temperatur von ungefähr 381 K wird SbOPO_4 in der β - VOSO_4 -Struktur so stabil wie in der SbOPO_4 -Struktur. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu keiner signifikanten Veränderung der relativen Energien. Die berechneten Abweichungen der relativen Energien beider Strukturen von SbOPO_4 liegt im Fehlerbereich der Methode. Da beide Polymorphe energetisch gleich sind, ist schwer nachvollziehbar, warum SbOPO_4 in der β - VOSO_4 -Struktur bisher unbekannt ist. Eine Temperaturerhöhung hat nahezu keine Auswirkung auf die relative Stabilität von SbOPO_4 in der α - MoOPO_4 -Struktur ($\Delta G_{923\text{K}} = +33 \text{ kJ/mol}$), welches laut Frequenzrechnungen ebenfalls hergestellt werden kann.

Beim Vergleich der Zellvolumina von SbOPO_4 in den Strukturen α - MoOPO_4 ($77,4 \text{ \AA}^3$), SbOPO_4 ($87,1 \text{ \AA}^3$) und β - VOSO_4 ($84,8 \text{ \AA}^3$) fällt auf, dass SbOPO_4 in der α - MoOPO_4 -Struktur das kleinste Zellvolumen besitzt. Aus diesem Grund könnte es möglich sein, dieses Polymorph über Hochdrucksynthese darzustellen. SbOPO_4 in der MPTB-Struktur befindet sich in keinem lokalen Energieminimum und kann daher nicht hergestellt werden. Es können demnach insgesamt zwei neue Polymorphe für SbOPO_4 vorhergesagt werden: β - VOSO_4 und α - MoOPO_4 .

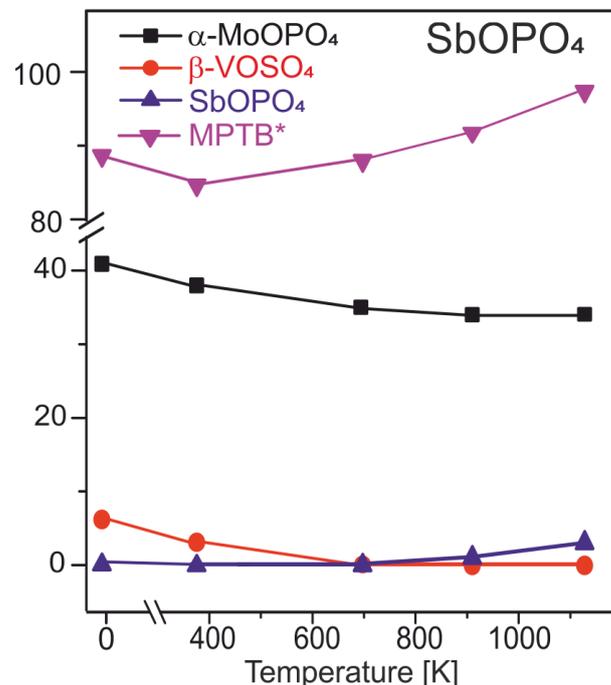


Abbildung 2.20: Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener SbOPO_4 -Polymorphe. Der Bezugspunkt ist das stabilste Polymorph.

2.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Berechnung der elektronischen Energie und der relativen freien Gibbs-Enthalpie $G(T)$ konnte eine Aussage zur bevorzugten Polymorphbildung von $MOPO_4$ (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) getroffen werden (vgl. Tabelle 8.1). Dabei wurden bei den Rechnungen die Beiträge von $E_{\text{vib}}(T)$ und $S_{\text{vib}}(T)$ der Gitterschwingungen in Abhängigkeit der Temperatur berücksichtigt. Anhand der elektronischen Energien war es für jeden $MOPO_4$ -Vertreter möglich, das thermodynamisch stabile Polymorph zu bestimmen. Die Vorhersagen der Polymorphbildung stimmen bei $VOPO_4$, $NbOPO_4$ und $TaOPO_4$ sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Bei $MoOPO_4$ und $SbOPO_4$ kam es zu abweichenden Aussagen im Vergleich zum Experiment. Zwar ergeben die elektronischen Energien das thermodynamisch stabile Polymorph, bei Berücksichtigung der Schwingungsbeiträge wird dieses allerdings instabiler als andere Polymorphe. Dies wurde im Experiment nie so beobachtet. Für $NbOPO_4$ wird ein neues Polymorph mit β - $VOSO_4$ -Struktur vorhergesagt. $TaOPO_4$ kann hypothetisch mit β - $VOSO_4$ - und $SbOPO_4$ -Struktur kristallisieren. $SbOPO_4$ kann theoretisch den β - $VOSO_4$ - und den α - $MoOPO_4$ -Typ annehmen. Das Zellvolumen von $SbOPO_4$ mit α - $MoOPO_4$ -Struktur deutet darauf hin, dass dieser Strukturtyp über Hochdruck erhalten werden könnte. Die stabilen, vorhergesagten Polymorphe können vielleicht über den Einbau von Fremdmetallkationen im Rahmen einer Mischkristallreihe und/oder über Synthesemethoden erhalten werden, die den Zugang zu metastabilen Polymorphen erlauben, wie zum Beispiel Solution Combustion Synthesis oder Hydrothermalsynthesen.

Tabelle 2.7: In der Literatur publizierte Strukturtypen der $MOPO_4$ -Vertreter (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit bekannter Nomenklatur. Stern: thermodynamisch stabil im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck; Häkchen: metastabil; Kreuze: Übergangszustand.

$MOPO_4$	β - $VOSO_4$	$SbOPO_4$	α - $MoOPO_4$	MPTB	ggf. weitere
$VOPO_4$	β^*	ϵ	α_{II}	X	$\alpha_I, \delta, \gamma, \omega$
$MoOPO_4$	β_I	β	α^*	X	
$NbOPO_4$	✓	X	α^*	β	
$TaOPO_4$	✓	✓	α	β^*	
$WOPO_4$	✓	✓	α	β^*	
$SbOPO_4$	✓	$SbOPO_4^*$	✓	X	

2.5. Zusammenfassung

Kapitel 3

Das Oxidphosphat VOPO_4 und dessen Redoxverhalten

Das System V/P/O findet aufgrund der ausgeprägten Redoxchemie des Vanadiums besondere Beachtung im Bereich der heterogenen Katalyse. Ein bekanntes Beispiel ist die Umsetzung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid mittels $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (VPP) [95]. Trotz intensiver Forschung ist der genaue Reaktionsmechanismus bis heute unbekannt und wird kontrovers diskutiert (s. Einleitung) [46]. Dafür gibt es verschiedene Gründe, wobei wahrscheinlich der wichtigste die hohe Flexibilität des V/P/O-Systems sowohl in struktureller wie auch in redoxchemischer Hinsicht ist. Mögliche Oxidationsstufen des Vanadiums in bekannten Vanadiumphosphaten sind +V, +IV, +III und +II, wobei diese auch nebeneinander vorliegen können. Es sind die gemischtvalenten Phosphate $\text{VO}^{\text{III/IV}}(\text{PO}_3)_2$ [96, 97], $\text{V}^{\text{III}}_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [98] wie auch $\text{V}_2^{\text{II/III}}\text{OPO}_4$ [99, 100] bekannt. Im volloxydierten System $\text{VO}_{2,5}/\text{PO}_{2,5}$ sind bis heute sieben Polymorphe von VOPO_4 bekannt (α_{I} [51], α_{II} [50], β [48], γ [53], δ [52], ϵ [49], ω [54]). In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der literaturbekannten Vanadiumphosphate gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht aller in der Literatur bekannten Phosphate des Vanadiums. a) Hochdruckmodifikation.

Verbindung	Ox.	Lit.	R.G.	Gitterparameter [\AA , $^\circ$]
$V_{1,08}P_{0,92}O_5$	V	[101]	$P4/n$	6,011(4), 4,452(4)
$\alpha_I\text{-VOPO}_4$	V	[51]	$C2/m$	8,73186(14), 6,20902(4), 6,20548(5), 104,448(2)
$\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$	V	[50]	$P4/n$	6,014(7), 4,434(2)
$\beta\text{-VOPO}_4$	V	[48]	$Pnma$	7,770(3), 6,143(3), 6,965(3)
$\gamma\text{-VOPO}_4$	V	[53]	$Pbam$	17,3970(5), 8,81986(23), 4,90794(12)
$\delta\text{-VOPO}_4$	V	[52]	$P4_2/mbc$	9,0547(7), 8,6080(8)
$\epsilon\text{-VOPO}_4$	V	[49]	Cc	7,2659(3), 6,8934(2), 7,2651(3), 115,3396(13)
$\omega\text{-VOPO}_4$	V	[54]	$P4_2/mmc$	4,8552(3), 8,4301(6)
$V_2(\text{PO}_4)_3$	IV/V	[102]	$P2_1/n$	8,4067(8), 8,5152(8), 11,5903(11), 89,129(6)
$\text{VO}(\text{PO}_3)_2$	IV	[96]	$C2/c$	15,140(3), 4,195(1), 9,573(2), 126,54(2)
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	IV	[103]	$P2_1$	7,7276(3), 16,58849(40), 9,5796(5), 89,975(3)
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	IV	[104]	$Pca2_1$	7,73808(7), 9,58698(8), 16,58949(10), 89,975(3)
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7^{(a)}$	IV	[105]	$Pnab$	7,571(1), 9,536(1), 8,362(1)
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	IV	[106]	$Pca2_1$	7,725(3), 9,573(3), 16,576(4)
$\text{V}(\text{P}_2\text{O}_7)$	IV	[107]	$P2_1$	4,7725(1), 7,8710(2), 6,8618(2), 106,1417(10)
$\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	III/IV	[98]	$Pnma$	17,459(3), 12,185(2), 5,2431(7)
$\text{V}(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_3$	III/IV	[108]	$F2dd$	7,2596(8), 21,786(2), 38,904(4)
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$	III	[109]	Cc	13,223(2), 6,380(3), 10,643(3), 134,95(3)
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$	III	[110]	Cc	13,1902, 19,09,5 9,4320, 127,151
VPO_4	III	[111]	$Cmcm$	5,2316(5), 7,7738(7), 6,2847(5)

Tabelle 3.1 - Fortsetzung

Verbindung	Ox.	Lit.	R.G.	Gitterparameter [\AA , $^\circ$]
VPO ₄	III	[112]	<i>Imma</i>	10,55908(10), 13,10514(12), 6,33928(7)
V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	III	[113]	<i>Pmcn</i>	7,443(1), 9,560(2), 21,347(4)
V ₂ O(PO ₄)	II/III	[99]	<i>C2/c</i>	7,5552(8), 7,5979(8), 7,2110(7), 121,198(5)
V ₂ O(PO ₄)	II/III	[100]	<i>I4₁/amd</i>	5,362(5), 12,378(9)

In der Literatur wurde bereits viel über die gezielte Synthese metastabiler VOPO₄-Polymorphe berichtet [51, 114, 115]. Dennoch ist die Reproduzierbarkeit bei einigen Syntheserouten problematisch, da die Phasenbildung kinetisch kontrolliert abläuft. Sobald sich einmal Keime von β -VOPO₄ gebildet haben, werden alle metastabilen Polymorphe in die thermodynamisch stabile Phase umgewandelt. Deswegen ist das Hauptziel, die Bildung von β -VOPO₄ zu unterdrücken. Dies gelingt durch den Einsatz der richtigen Precursoren, wie folgende Graphik zeigt. Auch die Gasatmosphäre sowie die Strömungsgeschwindigkeit über der Probe bei der anschließenden thermischen Behandlung haben einen Einfluss auf die Phasenbildung. In dieser Arbeit wurden zwei der bekannten VOPO₄-Polymorphe synthetisiert (α_{II} -, β -VOPO₄). Von diesen wurden ³¹P-NMR-, (Abbildung 3.7) IR-, Raman- und UV/vis-Spektren (vgl. Kapitel 3.2 und 3.3) aufgenommen und miteinander verglichen. Ziel war, bestehende Arbeiten zu ergänzen und einen Syntheseweg für metastabiles α_{II} -VOPO₄ zu entwickeln.

3.1. Synthese von α_{II} -VOPO₄

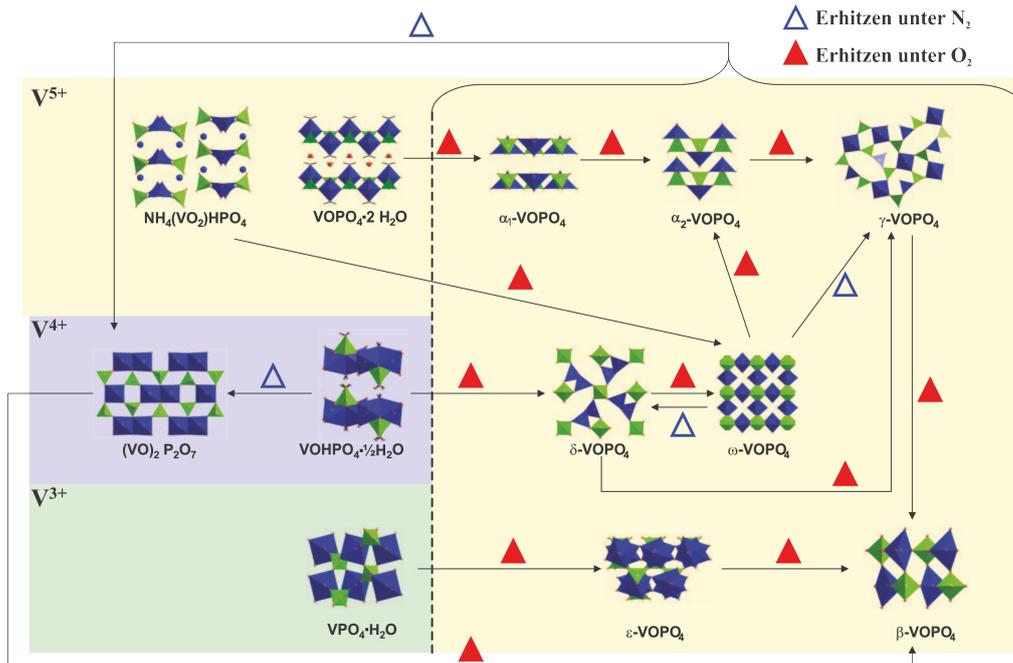


Abbildung 3.1: Übersicht unterschiedlicher Synthesewege und Precursoren zur gezielten Darstellung der VOPO₄-Polymorphe [114].

3.1 Synthese von α_{II} -VOPO₄

Im Folgenden wird die Synthese des α_{II} -Polymorphs behandelt. Der Einsatz von VOPO₄ · 2 H₂O als Precursor bietet sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum Endprodukt an. Der einfachste Weg, α_{II} -VOPO₄ aus dem Dihydrat herzustellen, ist dessen Dehydratisierung (Gleichung 3.1). Wird das koordinativ gebundene Wasser entfernt, können die vorher voneinander separierten [(V≡O)O₄(H₂O)]-Oktaeder entlang der *c*-Achse über Eckenverknüpfung zu Ketten kondensieren. Über die Synthese des α_{II} -Polymorphs wurde häufig berichtet [115, 116]. Ein Problem der in der Literatur beschriebenen Synthesewege ist, dass die Vorgehensweise meist nicht genau genug wiedergegeben wurde, da wahrscheinlich unklar war, welche Faktoren für eine optimale Reaktionsführung entscheidend waren. Wird den Anweisungen in der Literatur gefolgt, ist das erhaltene Produkt oftmals nicht phasenrein.



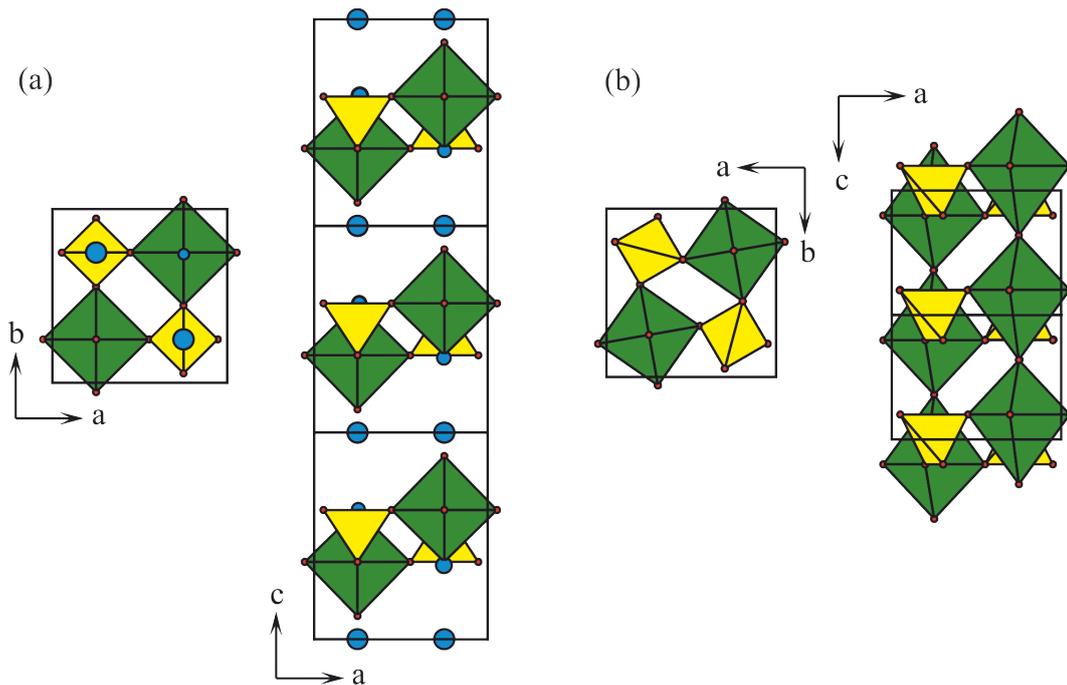


Abbildung 3.2: Die Kristallstrukturen von $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (a) und $\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$ (b) mit Projektionen entlang der kristallographischen c - und b -Achse. Die blauen, vergrößerten Sauerstoffatome geben die Position des Wassers koordiniert an $[\text{VO}_5]$ sowie zwischen den Schichten an.

Zwei veröffentlichte Syntheserouten schlagen die Behandlungen des Dihydrats entweder im Sauerstoffstrom bei Temperaturen um 750°C oder im trockenen Luftstrom bei 750°C mit einer Heizrampe von 240°C h^{-1} vor [116].

Eine Gemeinsamkeit beider Synthesen ist die Reaktionsführung in einem strömendem System, weswegen zu Beginn dieser Arbeit untersucht wurde, ob die Synthese im Gasstrom eine notwendige Voraussetzung zur Bildung von $\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$ ist. Zu diesem Zweck wurde die Dehydratisierung versuchsweise in einer Kieselglashalbhampulle oder in einem Tiegel durchgeführt. Dabei erfolgte keine Umsetzung des Dihydrats zu $\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$ nicht möglich. Selbst nach einer Temperzeit von sechs Tagen bei 700°C an Luft war die Hauptphase $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. Abbildung 3.3).

Eine Erklärung für dieses Ergebnis wäre, dass das Dihydrat bei 700°C an Luft kein Wasser abgibt. Dies kann aber anhand der typischen Stabilität von Hydraten ausgeschlossen werden. Stattdessen entsteht vermutlich hygroskopisches $\alpha_I\text{-VOPO}_4$, welches dann durch die Luftfeuchtigkeit und Zugabe von Ethanol für die Röntgenpulvermessung wieder zum Dihydrat reagiert. Die Umwandlung in

3.1. Synthese von α_{II} -VOPO₄

α_{II} -VOPO₄ ist auf diese Weise offensichtlich nicht möglich.

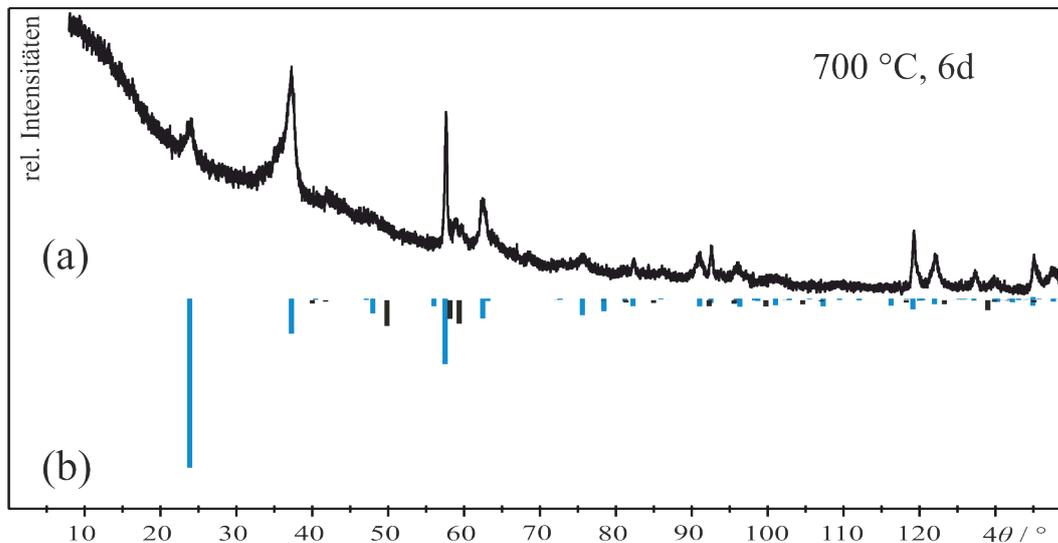


Abbildung 3.3: Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) nach Tempern von VOPO₄ · 2 H₂O in einer Kieselglashalbkugel im Kammerofen bei 700 °C für sechs Tage an Luft (a). Die unterlegten Simulationen sind VOPO₄ · 2 H₂O (blau) und α_{II} -VOPO₄ (schwarz) (b).

Dieses Experiment zeigte, dass das Wasser aus der Probe abtransportiert werden muss, weswegen in der Literatur strömende Systeme eingesetzt wurden. Aus diesem Grund wurde im Folgendem ebenfalls im Sauerstoffstrom bei 750 °C gearbeitet. Als Reaktionsgefäß wurde ein Kieselglasschiffchen eingesetzt. Um den Effekt von Heizrampen auf die Phasenbildung im System zu untersuchen, wurden diese variiert. Langsames Aufheizen führte zur schnelleren Bildung von β -VOPO₄ (vgl. Abbildung 3.4a, b). Wurde das Wasser hingegen ohne eine Heizrampe bei hohen Temperaturen aus VOPO₄ ausgetrieben, bildete sich die α_{II} -Phase, da sich durch die schnelle Reaktionsführung die thermodynamisch stabile Phase noch nicht bilden konnte. Das α_{II} -Polymorph stellt energetisch ein lokales Minimum dar, sodass für die Bildung von β -VOPO₄ Aktivierungsenergie aufgebracht werden musste. Die kinetische Hemmung wird durch längeres Tempern überwunden, sodass dann die Bildung von β -VOPO₄ beobachtet wurde (vgl. Abbildung 3.4 b). Gemäß der Literatur sollte bei der Dehydratisierung von VOPO₄ · 2 H₂O im Sauerstoffstrom im Reaktionsverlauf zuerst α_I -, dann α_{II} - und zuletzt γ -VOPO₄ entstehen (vgl. Abbildung 3.1). Die Bildung aller drei Phasen konnte anhand der durchgeführten Experimente bestätigt werden, wobei die α_I -Phase als VOPO₄ · 2 H₂O in den Pulverdiffraktogrammen nachweisbar war (vgl. Abbildung 3.4 a und b).

Die Phasenumwandlung von $\alpha_{\text{I}}\text{-VOPO}_4$ in α_{II} - oder $\gamma\text{-VOPO}_4$ lief gleichzeitig ab, sodass es unmöglich war, reines $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ über diesen Syntheseweg zu erhalten. Je länger die Temperzeit war, desto mehr $\gamma\text{-VOPO}_4$ wurde neben $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ erhalten. Gleichzeitig nahm die Wahrscheinlichkeit zu, dass sich bereits $\beta\text{-VOPO}_4$ bildete. Ob für die Bildung der γ -Phase die oxidierenden Bedingungen durch die Sauerstoffatmosphäre oder der Gasstrom wichtig war, wird an dieser Stelle nicht diskutiert, da die Ergebnisse nicht eindeutig sind. Auffallend war, dass der Einsatz eines O_2 -Gasstromes zur Bildung der γ -Phase führte, sodass im Folgenden darauf verzichtet wurde.

3.1. Synthese von α_{II} -VOPO₄

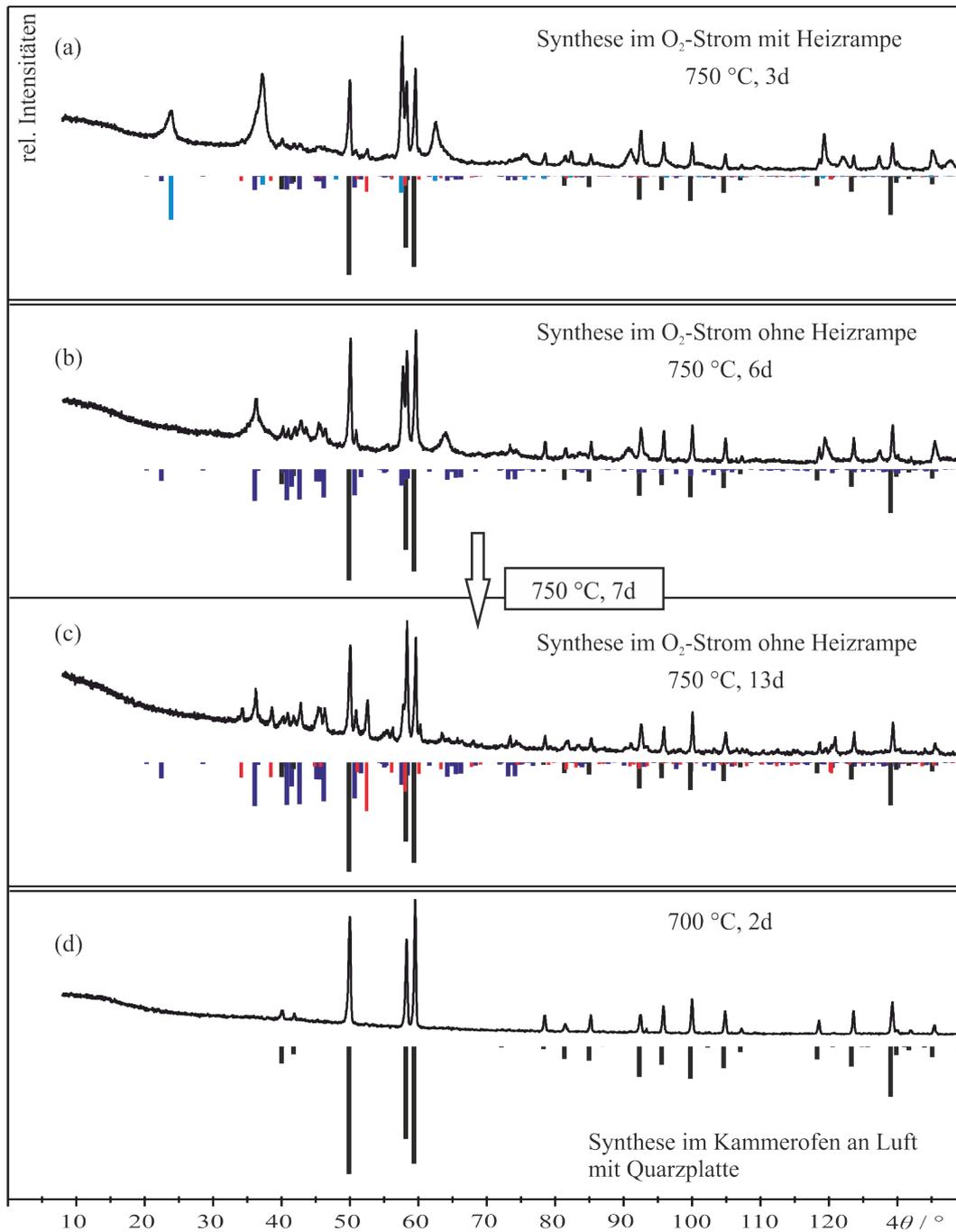


Abbildung 3.4: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von den Experimenten zur Darstellung von α_{II} -VOPO₄ im Sauerstoffstrom nach drei Tagen bei 750 °C mit Heizrampe (a), ein Ansatz nach sechs und 13 Tagen im Sauerstoffstrom ohne Heizrampe (b), sowie die Synthese im Kammerofen auf einer Quarzglasplatte bei 700 °C an Luft für zwei Tage (c) mit den Simulationen von VOPO₄ · 2 H₂O (blau), α_{II} -VOPO₄ (schwarz), β -VOPO₄ (rot) und γ -VOPO₄ (violett).

Stattdessen wurde die Probe für einen Tag bei 700 °C in einem Kammerofen an

Luft getempert. Um das Kristallwasser möglichst schnell aus dem System entfernen zu können, wurden die Reaktion auf Quarzglasplatten durchgeführt. Dabei musste die Schütthöhe niedrig gehalten werden. Auf diesem Weg war es möglich, beim ersten Reaktionsdurchlauf mit einer sauberen Quarzglasplatte phasenreines $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ zu erhalten (Abbildung 3.4c). Allerdings ließen sich die Quarzglasplatten nach der Reaktion nur schwer vollständig säubern, sodass Kristallkeime auf der Oberfläche zurückblieben, die bei erneuter Verwendung der Platte zum Auftreten der β -Phase neben $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ führte. Dieser Effekt war besonders am Rand der Quarzplatte zu beobachten, da dort die größten Verunreinigungen waren (vgl. Abbildung 3.5). An Stellen mit einem hohen Anteil an $\beta\text{-VOPO}_4$ hatte das Pulver anstatt einer leuchtend gelben eine orange Farbe (Abbildung 3.5). Dies lässt sich auf einen geringen Anteil von V_2O_5 in VOPO_4 rückführen.

Die Verwendung einer Goldfolie erlaubt nach der Reaktion eine vollständige Entfernung von Kristallkeimen von VOPO_4 , weswegen diese anstelle der Quarzplatte für die Dehydratisierung eingesetzt werden sollte.

Zusammengefasst sind die wichtigsten Voraussetzungen für die Synthese von phasenreinem $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$

1. Ausreichend hohe Temperatur; vorgeheizter Ofen (Umwandlung von $\alpha_{\text{I}}\text{-VOPO}_4$ in $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$; Vermeidung der Einstellung des heterogenen Gleichgewichte),
2. Eine möglichst schnelle Dehydratisierung durch das Vermeiden von Heizrampen und halboffenen Reaktionsgefäßen,
3. Eine dünne Schüttung der Probe (schneller Abtransport des Wassers),
4. Kurze Temperzeit (Vermeidung der Gleichgewichtseinstellung),
5. Verwendung einer kristallkeim-freien Reaktionsunterlage (Vermeidung der Gleichgewichtseinstellung).

3.1. Synthese von α_{II} -VOPO₄

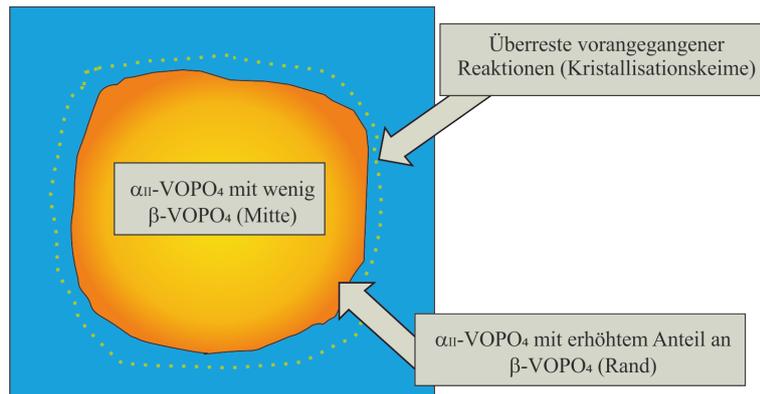


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Quarzglasplatte mit der Phasenverteilung der erhaltenen Produkte nach mehreren Reaktionsdurchgängen nach dem Abkühlen.

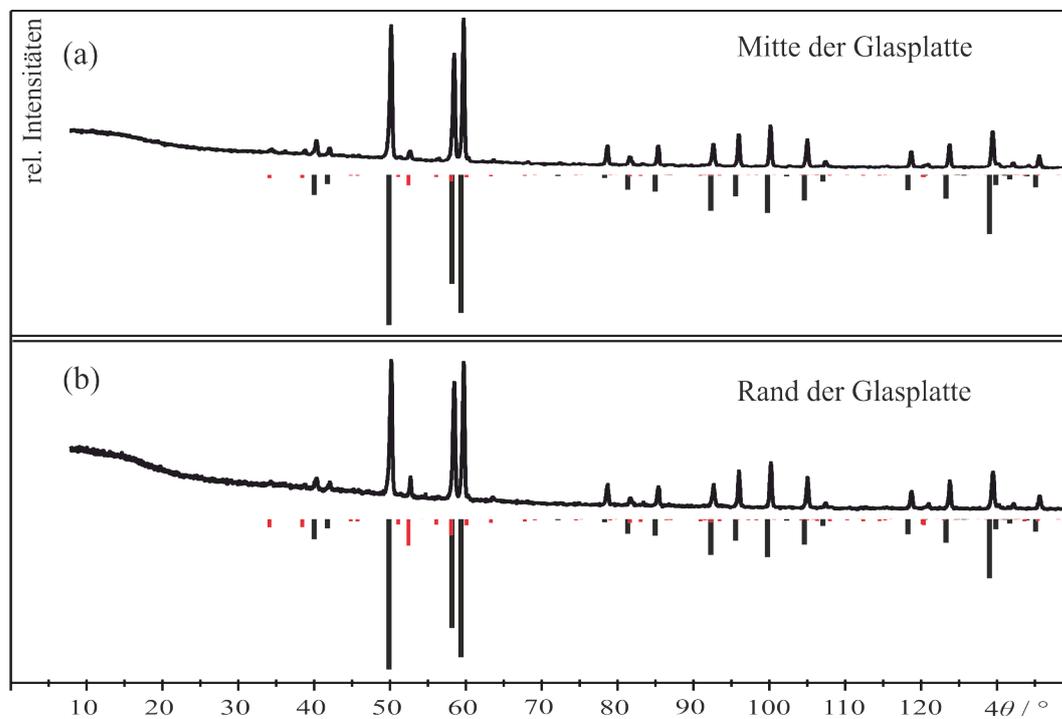


Abbildung 3.6: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von Proben aus einem Experiment zur Darstellung von α_{II} -VOPO₄ auf einer Quarzglasplatte. Proben entnommen von der Mitte (a) und vom Rand (b).

3.2 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von β - und α_{II} -VOPO₄

Die chemische Zusammensetzung der VOPO₄-Polymorphe β und α_{II} ist gleich. Da sich allerdings die Verknüpfungen der [VO₆]-Oktaeder mit den [PO₄]-Tetraedern in den Polymerphen unterscheidet (Abschnitte 1.3.1 und 1.3.3), zeigen beide eine unterschiedliche chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 3.7). Die Phosphor-Lage in β -VOPO₄ ($\delta_{\text{iso}} = -10,6$ ppm) ist stärker entschirmt als die in α_{II} -VOPO₄ ($\delta_{\text{iso}} = -18,3$ ppm).

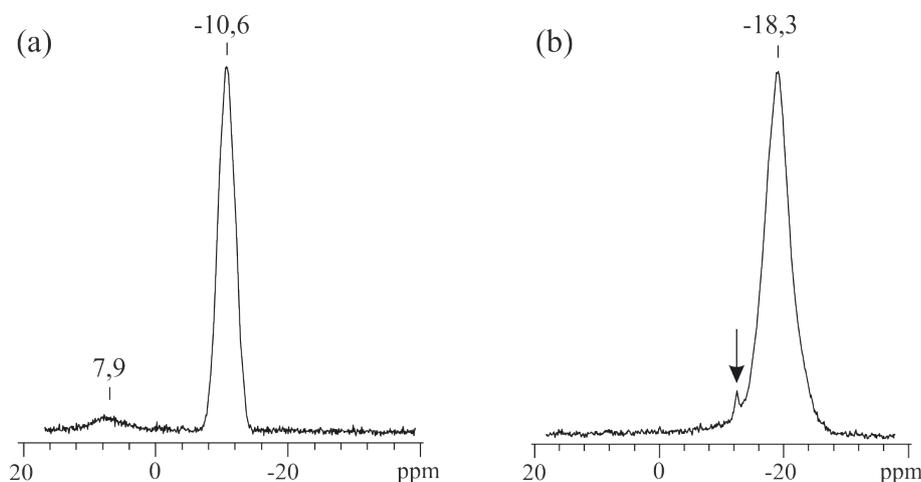


Abbildung 3.7: ^{31}P -NMR-Spektren von β -VOPO₄ (a) und α_{II} -VOPO₄ (b). Die Spektren sind relativ zu $\delta_{\text{iso}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal ist einer dauerhaften Verunreinigung des Rotors zuzuschreiben, das Signal bei 7,9 ppm kann VOPO₄ · 2 H₂O zugeordnet werden [117].

3.3 Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

In den letzten drei Jahrzehnten haben sowohl die Vorhersage und die Synthese neuer metastabiler Verbindungen großes Interesse hervorgerufen. In mehreren Papern erarbeitete JANSEN Strategien zur Vorhersage thermodynamisch metastabiler Feststoffe und Kriterien für deren Stabilität [118, 119, 120].

Zur gleichen Zeit wurden die präparativen Möglichkeiten erweitert, was zu einer ganzen Reihe neuer, zuvor „nicht-denkbarer“ Verbindungen führte. Die Zusammenstellung in Tabelle 3.2 zeigt, dass kinetische Effekte, deren Einfluss auf die

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Synthese in der Festkörperchemie (vielleicht mit Ausnahme der Herstellung von Zeolithen) lange Zeit ignoriert wurden, ausgenutzt werden können.

Der Einsatz reaktiver Ausgangsstoffe erlaubt die Kontrolle über den Diffusionsprozess (NaN_3 , RuSb_3), die Kontrolle der Keimbildung (zum Beispiel unter Berücksichtigung der Ostwaldschen Stufenregel) mittels Übersättigung der Gasphase oder einer Schmelze (polymorphe Formen von TeI_4 , $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ und $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) sowie das Ausnutzen kinetischer Stabilitäten vorhandener Oxidstrukturen. Stabile Systeme aus geeigneten Precursoren können über viele chemische Reaktionen, z.B. die topotaktisch kontrollierte Reduktion multinärer Metalloxide erhalten werden (z.B. in der Perowskit-verwandten Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ir}^{\text{II}}\text{O}_4$).

Außerdem kann die elektrochemische Deinterkalation eingesetzt werden ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, $\text{LiCoPO}_4/\text{CoPO}_4$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). Gerade Oxo-Verbindungen des Vanadiums scheinen viele Möglichkeiten zur Synthese metastabiler Feststoffe zu bieten, wie eine ganze Reihe von Beispielen zeigen: V_2O_3 im Bixbyit-Strukturtyp, V_4O_9 im $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Strukturtyp, sechs metastabile VOPO₄-Polymorphe, sowie α -VPO₄ im α -CrPO₄-Typ.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Tabelle 3.2: Beispiele metastabiler, kristalliner Feststoffe sowie deren präparativer Zugang.

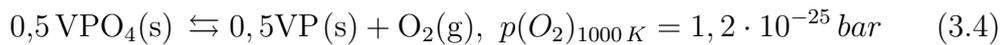
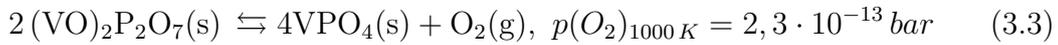
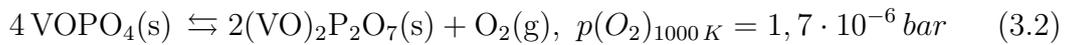
Verbindung	Synthese	Synthesesteuerung	Ref.
NaN ₃ ^{a)}	Erhitzen eines Na/N Gemenges (ALD ^{b)}) mit homogener Verteilung auf atomarer Ebene	Überwinden der Reaktionsbarriere von N ₂	[121]
RuSb ₃	Vorsichtiges Erhitzen alternierender Atomlagen Ru/3Sb	Kontrolle von Diffusion und Keimbildung	[122]
TeI ₄	Kristallisation aus einer Methanol/HI-Lösung	Kontrollierte Keimbildung	[123]
Cu ^I ₃ PO ₄	Abschr. einer Schmelze aus 2Cu und Cu ₃ (PO ₄) ₂	Kontrollierte Keimbildung	[124]
Li ₄ P ₂ O ₇	Abschr. einer Li ₄ P ₂ O ₇ -Schmelze	Kontrollierte Keimbildung	[125]
FePO ₄ , CoPO ₄ , V ₂ (PO ₄) ₃	Elektrochemische Deinterkalation von LiFePO ₄ , LiCoPO ₄ sowie oxidative Deinterkalation von Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃		[126]
FePO ₄	Dehydratisierung von FePO ₄ · 2 H ₂ O	Topotaktisch kontrolliert	[127]
α -VPO ₄	Reduktive thermische Zersetzung von (NH ₄)VOPO ₄	Topotaktisch kontrolliert	[112]
V ₂ O ₃	Hydrolyse von VF ₃ in feuchtem Wasserstoffstrom	nicht bekannt	[128, 129]
Sr ₂ Fe ^{III} Ir ^{II} O ₄	Reduktion von Sr ₂ FeIrO ₆ durch N ₂ /H ₂	Topotaktisch kontrolliert	[130]
(V ^{IV} O) ₂ V ^V ₂ O ₇	Reduktion von V ₂ O ₅ mit Schwefel	unbekannt	[131]
α _I - und α _{II} -VOPO ₄	Dehydratisierung vom Dihydrat	topotakt. kontr.	[132, 51, 116]

a) Na₃N ist im eigentlichen Sinne keine metastabile Phase, wird aber trotzdem an dieser Stelle aufgeführt, da es als Beispiel dient wie wichtig Diffusion im Festkörper ist und wie die Reaktionsträgheit von N₂ überwunden werden kann.

b) ALD: atomic layer deposition im Ultrahochvakuum.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die Möglichkeit eingegangen, durch topotaktisch kontrollierte Reduktion neue, metastabile Vanadiumphosphate zu synthetisieren. Als Ausgangsverbindungen wurden β - sowie α_{II} -VOPO₄ eingesetzt. Es sind mehrere Verbindungen im ternären System V/P/O mit dem Verhältnis Metall:Phosphor = 1:1 bekannt (VOPO₄, (VO)₂P₂O₇, VPO₄, VP). Die Entstehung dieser Gleichgewichtsphasen ist sowohl vom Sauerstoffpartialdruck als auch von der Temperatur abhängig. Dies wird durch die folgenden Gleichungen (3.2 bis 3.4) beschrieben.



Die thermodynamischen Daten, die zur Berechnung des Barogramms (Abbildung 3.8) verwendet wurden, sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Thermodynamische Daten von VPO_n (n = 5; 4,5; 4; 0).

Phase	$\Delta_R H_{298}^0$ (kcal · mol ⁻¹)	S_{298}^0 (cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{a)}	Ref.
VOPO ₄	-412,5	29,32	32,2	17,5	-8,5	
(VO) ₂ P ₂ O ₇	-792,2	54,1	53,6	42,2	-11,62	[133]
VPO ₄	-365,8	28,6	23,625	21,78	-4,75	[134]
VP	-61	12	10,75	2,5	-	

a) Koeffizienten der spezifischen Wärmekapazität nach $C_{p,T} = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2} + D \cdot T^2$ [135].

Das Barogramm (vgl. Abbildung 3.8) legt nahe, dass unter Gleichgewichtsbedingungen in einer Atmosphäre von kommerziellem 4N Argon ($p(\text{O}_2) \approx 20 \cdot 10^{-6}$ bar nach eigenen Messungen) V^VOPO₄ bei Temperaturen $\vartheta > 780$ °C in (V^{IV}O)₂P₂O₇ und O₂(g) zerfällt. Dies entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) \approx 10^{-8}$ bar bei 873 K, was erheblich unter dem in der Literatur berichteten Wert $p(\text{O}_2) \approx 2,9 \cdot 10^{-4}$ bar bei 873 K liegt [136]. Dem Barogramm folgend zerfällt

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

(V^{IV}O)₂P₂O₇ zu V^{III}PO₄ und O₂(g) bei Temperaturen von $\vartheta > 1150$ °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) \approx 20 \cdot 10^{-6}$ bar unter der Voraussetzung, dass keine Konkurrenzreaktion, wie zum Beispiel die Reduktion des Phosphats, stattfindet. Anders ausgedrückt, unter Gleichgewichtsbedingungen kann (VO)₂P₂O₇ aus VOPO₄ im Temperaturbereich zwischen 780 und 1150 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) \approx 20 \cdot 10^{-6}$ bar erhalten werden.

Aus dem Barogramm kann ebenfalls entnommen werden, dass VPO₄ schon bei niedrigeren Temperaturen erhalten wird, wenn der Sauerstoffpartialdruck im Gassstrom deutlich unterhalb von 10^{-6} bar liegt. Es ist zum Beispiel möglich, (VO)₂P₂O₇ zu VPO₄ bei 600 °C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) \approx 10^{-16}$ bar zu reduzieren, während bei $\vartheta > 600$ °C die Reduktion zu VP stattfinden sollte. Die Reduktion von β -VOPO₄ zu (V^{IV}O)₂P₂O₇ unter den im Barogramm gegebenen Bedingungen wurde schon oft bestätigt [133, 137].

(VO)₂P₂O₇ wird seit mehr als 40 Jahren als Katalysator in der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid eingesetzt [31]. Das Redoxverhalten der verschiedenen Vanadiumphosphate unter Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen ist offensichtlich relevant im Hinblick auf die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Insbesondere das kinetisch unterschiedliche Reduktionsverhalten von (V≡O)³⁺ und [PO₄]-Einheiten ist von Interesse. Die topotaktisch kontrollierte Reduktion multinärer Metalloxide (insbesondere Perowskit-verwandte Strukturen [130]) hat in den letzten Jahren zur Synthese von Festkörpern mit Elementen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen- und Koordinationspolyedern geführt (zum Beispiel quadratisch-planares [Fe²⁺O₄], [Ir²⁺O₄] [130]). In dieser Arbeit wurden, ausgehend von β -VOPO₄, unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen durch topotaktisch kontrollierte Reduktion zwei neue, ungewöhnliche Polymorphe von VPO₄ erhalten.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

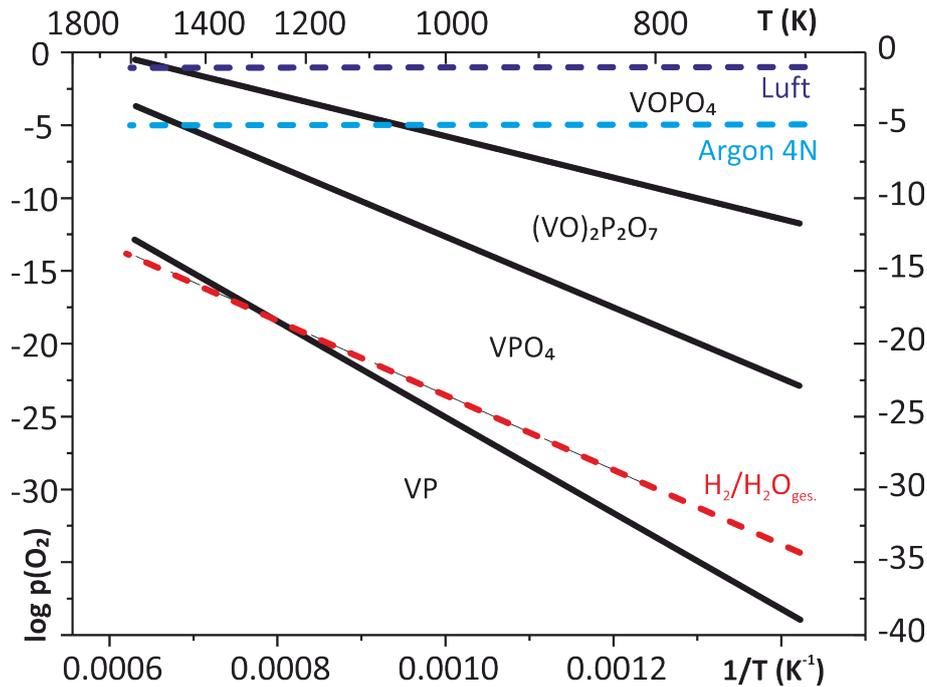
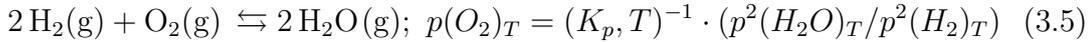


Abbildung 3.8: Barogramm des Systems VPO_n ($n = 0; 4; 4,5; 5$) mit den Sauerstoffpartialdrücken gängiger Reaktionsatmosphären.

3.3.1 Experimentelles

β -VOPO₄ wurde als leuchtend gelbes einphasiges Pulver (XRPD) aus äquimolaren Mengen NH₄VO₄ (Merck, Darmstadt, p.A.) und (NH₄)₂HPO₄ (Merck, Darmstadt, p.A.) bei 675 °C an Luft in einer Menge von 10 g nach der Literatur beschriebenen Synthese erhalten [47]. Das Oxidphosphat wurde ebenfalls via SCS erhalten (vgl. Abschnitt 7.2).

Für die Reduktion wurden ca. 300 mg β -VOPO₄ in dünner Schüttung in einem Quarzglasschiffchen verteilt (Länge 10 cm, Breite: 2 cm) und horizontal in einem Röhrenofen positioniert. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K). Es wurde kommerziell erhältliches Wasserstoffgas (Air Products, Hattingen, 99,9%) eingesetzt, welches bei Raumtemperatur durch eine H₂O-Waschflasche geleitet wurde, um es mit Wasser zu sättigen. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 293 K (Labortemperatur) ist gegeben als $p_{\text{sat}} = 0,023$ bar [138]. Für das Gasphasengemisch H₂/H₂O kann nach Gleichung 3.5 der Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff $p(\text{O}_2)$ berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abbildung 3.8 wiedergegeben.



3.3.2 Ergebnisse

Obwohl es aus thermodynamischer Sicht möglich ist (vgl. Abbildung 3.8), im Temperaturbereich $350 \leq \vartheta \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ β -VOPO₄ in einem feuchten Wasserstoffstrom (1 ml/sec) zu reduzieren, war dieser Vorgang stark von kinetischen Effekten beeinflusst. Bei Temperaturen von $\vartheta \leq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ führte auch langes Tempern nur zu einem Farbwechsel des Oxidphosphats (leuchtend gelb \rightarrow olivgrün) ohne eine erkennbare Änderung des Röntgenpulverdiffraktogramms. Der Farbwechsel des so behandelten β -VOPO₄ weist auf ein kleines Sauerstoffdefizit hin. Die Röntgenpulveraufnahmen in Abbildung 3.11 d, e und f zeigen die Diffraktogramme von zwei bisher unbekanntem Polymorphen von VPO₄ (VPO₄-*m*1 und -*m*2). Diese metastabilen Phasen konnten nie phasenrein erhalten werden. Die Reduktion von β -VOPO₄ (300 mg) unter feuchtem Wasserstoff bei 500 °C für einen Tag führte, neben VPO₄-*m*1 als Hauptphase, zu einem kleinen Anteil an (VO)₂P₂O₇, VPO₄-*m*2 oder anderen, unbekanntem Nebenphasen (vgl. Abbildung 3.11). Vergleiche unterschiedlicher Röntgenpulveraufnahmen ermöglichten es, zwischen den Reflexen der unbekanntem Phase und VPO₄-*m*1 zu unterscheiden.

Wurden 2 g β -VOPO₄ bei 400 °C reduziert, wurde (VO)₂P₂O₇ als Hauptprodukt neben geringen Mengen an VPO₄-*m*1 erhalten. Bei Versuchen die Kristallinität von VPO₄-*m*1 zu erhöhen ($\vartheta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, mehrere Tage erhitzt unter feuchtem Wasserstoff) wurde wiederholt eine unbekanntem Nebenphase erhalten (Abbildung 3.14, Tabelle 13.30 für *d*-Werte). Tempern bei höheren Temperaturen führte zum Verschwinden dieser Reflexe. Wurde β -VOPO₄ bei $600 \leq \vartheta \leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert, wurde als Hauptphase VPO₄-*m*2 erhalten (isotyp zu Fe₂(VO)(P₂O₇)(PO₄) [139]). Wurde (VO)₂P₂O₇ bei 600 °C für vier Tage reduziert, wurde ebenfalls VPO₄-*m*2 erhalten. Die Bildung des thermodynamisch stabilen Polymorphs von VPO₄ (R.G. *Cmcm*, CrVO₄-Typ) wurde nie beobachtet.

Bei Temperaturen $T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde PO_{*x*}(g) unter Bildung von β -V₂OPO₄ [100] und V₂O₃(s) abgegeben (vgl. Abbildung 3.9). Beim Tempern der metastabilen Polymorphe (*m*1 und *m*2) in einer evakuierten Kieselglasampulle bei 700 °C für einen Tag wurde das thermodynamisch stabile VPO₄-Polymorph (Raumgruppe *Cmcm*,

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

CrVO₄-Typ) phasenrein erhalten (vgl. Abbildung 3.10). Diese Experimente bestätigen die Zusammensetzung der metastabilen Polymorphe VPO₄-*m*1 und -*m*2. Diese zeigen beim Lagern an Luft im Labor auch nach mehreren Wochen keine Veränderung in den Pulverröntgendiffraktogrammen. Um die Möglichkeit einer kinetisch kontrollierten Oxidation von VPO₄-*m*1 zu testen, wurde die Substanz für zwei Tage bei 450 °C in einer geschlossenen Ampulle mit O₂ (in situ Zersetzung von Ag₂O) erhitzt. Jedes dieser Experimente führte zur Bildung der stabilen Phosphate (VO)₂P₂O₇ und VOPO₄, je nach Menge an eingesetztem Sauerstoff (Abbildung 3.12).

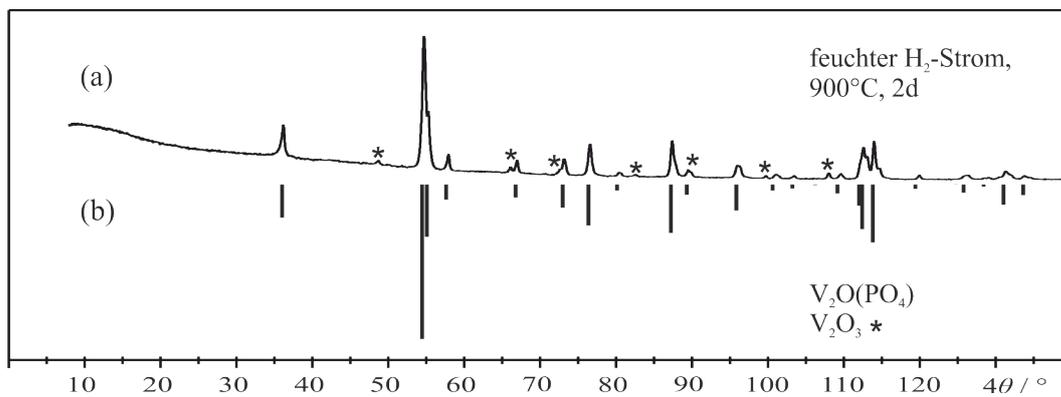


Abbildung 3.9: Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) nach der Reduktion von VPO₄-*m*1 bei 900 °C für zwei Tage. Simulation für β -V₂OPO₄, die Sterne markieren Reflexe von V₂O₃.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

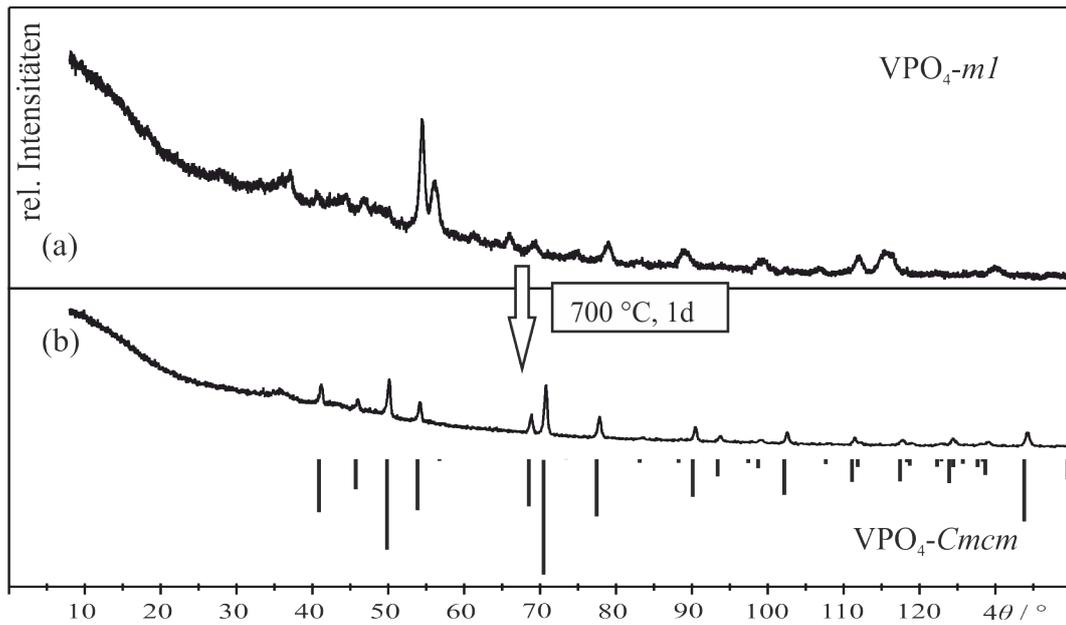


Abbildung 3.10: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von VPO₄-m1 vor der Gleichgewichtseinstellung (a) und nach isothermer Behandlung in einer evakuierten Ampulle bei 700 °C für einen Tage mit Simulation von VPO₄-Cmcm (b).

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

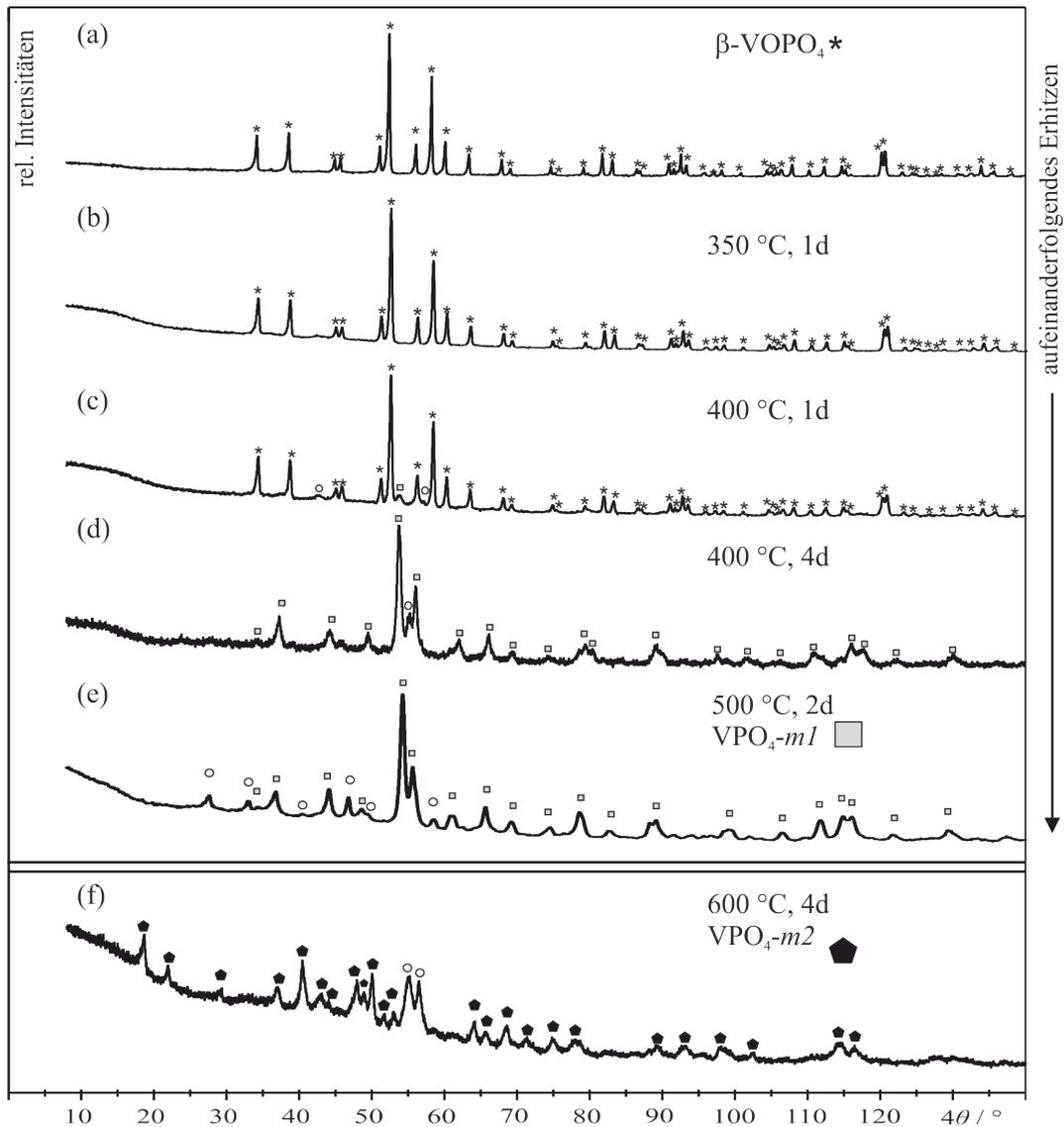


Abbildung 3.11: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) zur Synthese von VPO₄-m1 (a-e) und m2 (f) ausgehend von 350 mg β -VOPO₄. Kreise markieren Reflexe, die einer monoklinen Zelle mit bisher unbekannter Kristallstruktur zugeordnet werden können ($a = 13,0989 \text{ \AA}$, $b = 5,3643 \text{ \AA}$, $c = 7,6210 \text{ \AA}$, $\beta = 93,508^\circ$).

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von $\beta\text{-VOPO}_4$

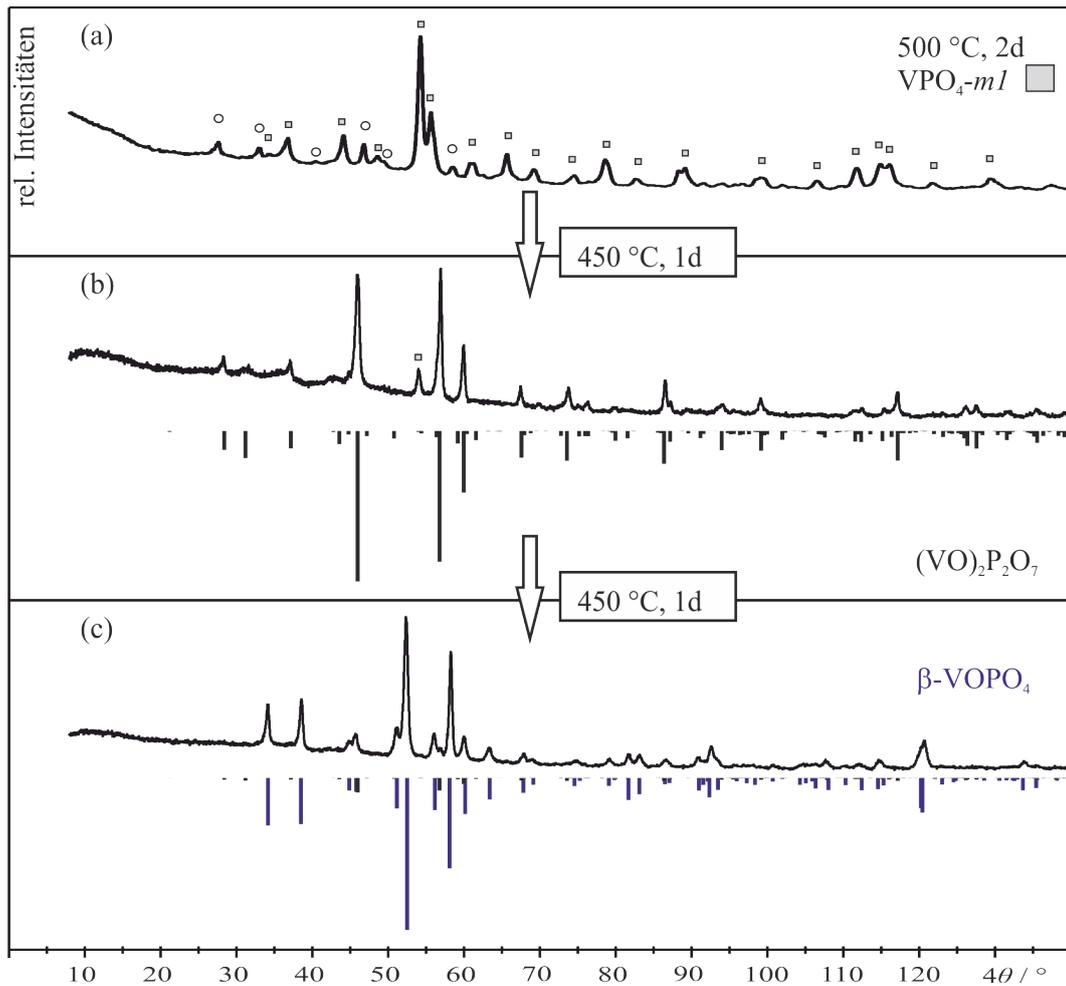


Abbildung 3.12: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Produkte aus der Re-Oxidation von VPO $_4$ -*m1* (a) nach einem Tage bei 450 °C (b) und zwei Tagen bei 450 °C (c). Schwarz ist die Simulation von (VO) $_2$ P $_2$ O $_7$, violett von β -VOPO $_4$.

3.3.3 Strukturmodelle für VPO $_4$ -*m1* und -*m2*

Trotz der schlechten Qualität der Röntgenpulverdiffraktogramme von VPO $_4$ -*m1* und -*m2* war es möglich, die Indizierung der Reflexe aufgrund der Ähnlichkeit zu den Beugungsdiagrammen von β -V^VOPO $_4$ [48] und Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV})(PO $_4$)(P $_2$ O $_7$) [139] vorzunehmen (vgl. Abbildung 3.14; die Indizierung der Reflexe ist im Anhang, Tabelle 13.30 und 13.31, zu finden).

Im Vergleich zu β -V^VOPO $_4$ [48] (R.G. *Pnma*; $a = 7,7863(5)$ Å, $b = 6,1329(3)$ Å, $c = 6,9673(5)$ Å) hat die daraus abgeleitete Elementarzelle für VPO $_4$ -*m1* eine deutlich kürzere *a*-Achse, aber verlängerte *b*- und *c*-Achsen ($a = 7,3453(12)$ Å, $b = 6,4001(12)$ Å, $c = 7,3196(13)$ Å vgl. Tabelle 3.4). Die Verkürzung der *a*-Achse

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

lässt sich durch das Entfernen des Sauerstoffs der $(V^V \equiv O)^{3+}$ -Gruppen erklären. Diese liegen nur leicht gegen die a -Achse verkippt vor. Die Verlängerung der b - und c -Achse lässt sich auf den größeren Ionenradius von V^{3+} im Vergleich zu V^{5+} zurückführen. Die Übereinstimmung der Intensitäten des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit der Simulation konnte verbessert werden, indem eine Fehlordnung in das Modell eingeführt wurde. Basierend auf dem zu β -VOPO₄ isostrukturellen β -LiVOPO₄ [140] können die zwei Metalllagen (Li, V) teilweise besetzt werden. Aus diesem Modell resultierten für beide V^{3+} -Lagen verzerrte, quadratisch-planare [VO₄]-Koordinationspolyeder. In den DFT-Rechnungen (vgl. Abschnitt 3.3.6) wird die Fehlordnung der zwei Vanadiumlagen in zwei unterschiedlichen Strukturmodellen VPO₄- $m1'$ und VPO₄- $m1''$ mit derselben Einheitszelle (R.G. $Pnma$), aber unterschiedlicher Besetzung von V^{3+} entweder auf der Lage $4c$ oder $4b$ behandelt.

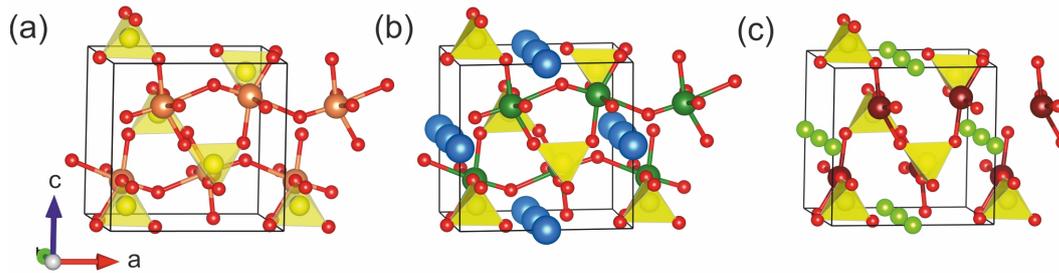


Abbildung 3.13: Vergleich der Kristallstrukturen von β -VOPO₄ (a), LiVOPO₄ [140] (b) und VPO₄- $m1'$ basierend auf β -VOPO₄ mit quadratisch-planaren [V^{III}O₄] (c). Phosphatgruppen sind gelb, V⁵⁺ orange, V⁴⁺ blau, Li⁺ grün, V³⁺ dunkelbraun (70% Besetzung) und hellbraun (30% Besetzung) dargestellt. S.O.F Site occupation factor.

Tabelle 3.4: Atomkoordinaten für metastabiles VPO₄- $m1$ (R.G. $Pnma$) basierend auf β -VOPO₄ [48]/ β -LiVOPO₄ [140] mit angepassten Gitterparametern ($a = 7,3453(12)$ Å, $b = 6,4001(12)$ Å, $c = 7,3196(13)$ Å).

Atom	Wyckoff	x	y	z	S.O.F
V1	4c	0,1383	1/4	0,7622	0,7
V2	4b	0,5	0	0	0,3
P1	4c	0,3756	1/4	0,3778	1
O1	4c	0,2208	1/4	0,5272	1
O2	8d	0,3608	0,0590	0,2785	1
O3	4c	0,0465	1/4	0,0080	1

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

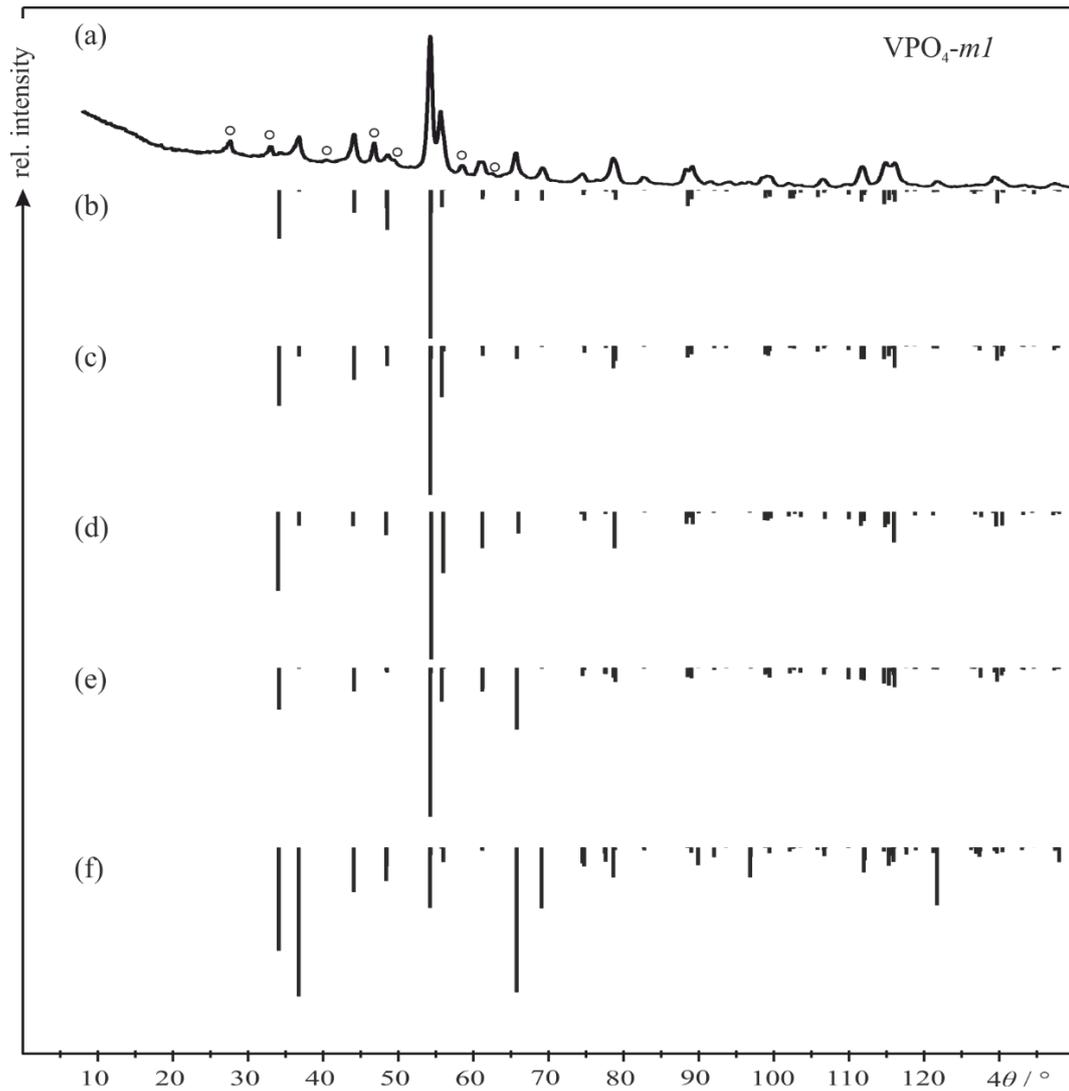


Abbildung 3.14: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von VPO₄-m1 (Aufnahmezeit 300 min) im Vergleich zu Simulationen nach verschiedenen Strukturmodellen. V1 ist voll besetzt (b), die Vanadiumlage in (c) ist gesplittet in V1 und V2. Strukturmodell nach DFT-Optimierung (d) mit gesplitteten Vanadiumlagen V1 und V2 (e) und nur mit Besetzung von V2 (VPO₄-m1') (f). Nicht zugeordnete Reflexe sind mit einem Kreis gekennzeichnet.

Die Gitterparameter der Elementarzelle von VPO₄-m2 sind ähnlich zu denen der Referenzstruktur Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV})(PO₄)(P₂O₇) [139]. Bei der Entstehung dieses Phosphats aus FePO₄ und VPO₄ findet sowohl eine Redox- als auch eine Lux-Flood-Säure-Base-Reaktion statt (Transfer von O²⁻, Gleichung 3.6). Die Kristallstruktur der thermodynamisch stabilen Verbindung ist kristallchemisch optimal für die Kationen Fe²⁺, Fe³⁺ und V⁴⁺ (als VO²⁺), sowie die Anionen P₂O₇⁴⁻ und PO₄³⁻

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

angepasst.

Damit ergibt sich im Fall von VPO_{4-m2} die Frage nach der Oxidationsstufe der verschiedenen Vanadiumionen auf den kristallographischen Lagen. Diese Frage soll im Rahmen von DFT-Rechnungen beantwortet werden. Das Strukturmodell von VPO_{4-m2} ist aus [VO₆]-Oktaedern aufgebaut, in denen Vanadium mit Sauerstoff, Orthophosphat, sowie Pyrophosphat zu einem dreidimensionalen Gitter verknüpft ist (Abbildung 3.15). Interessanterweise zeigt die Kristallstruktur von VPO_{4-m2} auch einige Ähnlichkeiten zu der von LiVOPO₄.

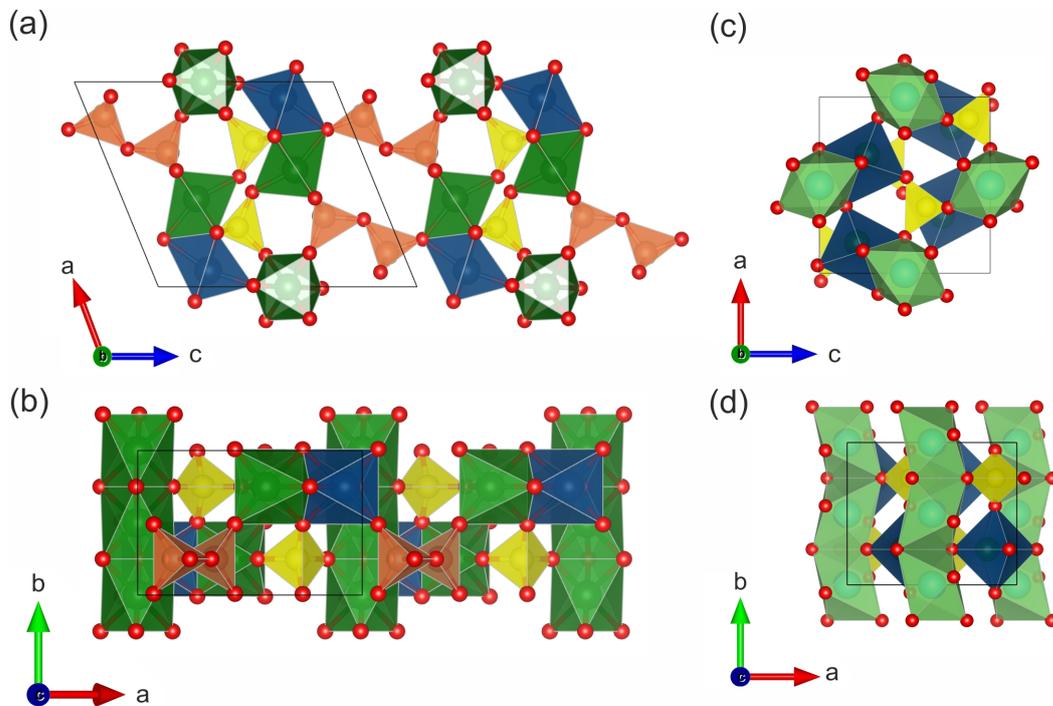


Abbildung 3.15: Kristallstruktur von VPO_{4-m2}, mit der strukturierten Formel V₂(VO)(P₂O₇)(PO₄) (a, b), im Vergleich zu β -LiVOPO₄ [140] (c, d). VPO_{4-m2}: [V^{III}O₆]-Oktaeder in dunkelblau und grün, [P₂O₇]: orange, [PO₄]: gelb; β -LiVOPO₄: [V^{IV}O₆]: dunkelblau, [LiO₆]: grün, [PO₄]: gelb.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

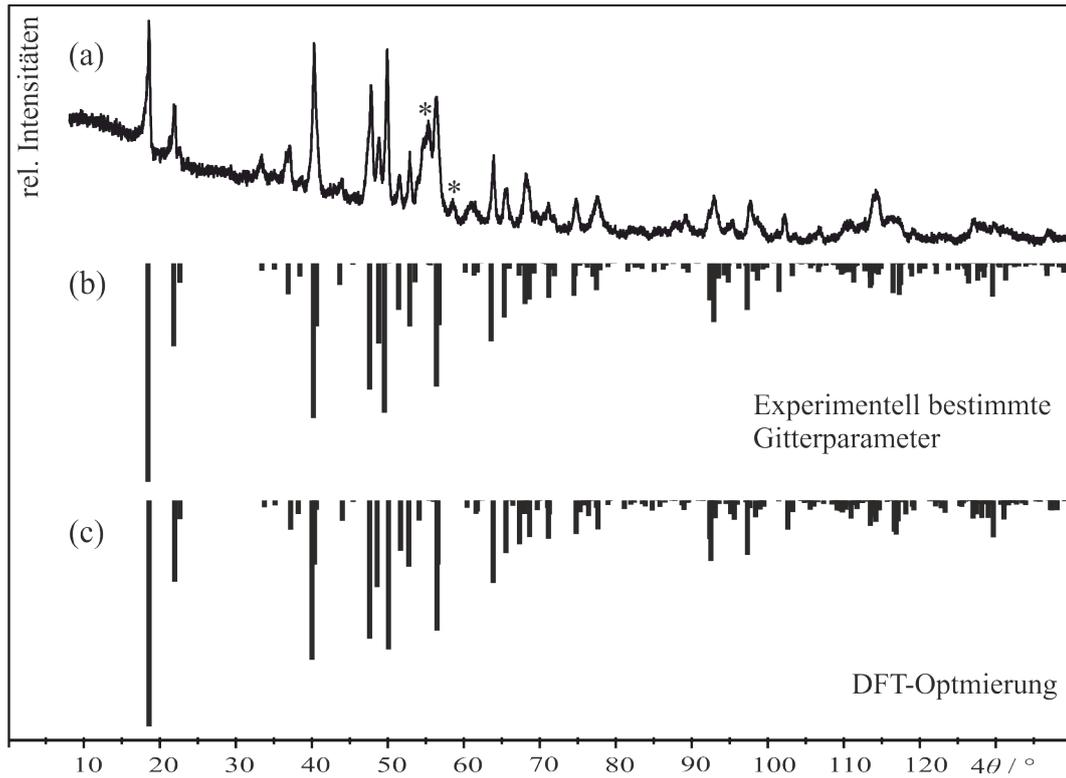


Abbildung 3.16: Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) von VPO₄-m2 im Vergleich mit Simulationen verschiedener Strukturmodelle, (b) ist an das Experiment angepasst, (c) das Modell nach der DFT-Strukturoptimierung.

3.3.4 UV/vis/NIR-Pulverremissionsspektrum und magnetisches Verhalten von VPO₄-m1

VPO₄-m1 (V³⁺, d²-System) zeigt paramagnetisches Verhalten (vgl. Abbildung 3.17) mit einem temperaturabhängigen magnetischen Moment. Der Curie-Weiss-Plot χ^{-1} vs. T zwischen 200 und 300 K ergibt $\theta_p = -155$ K und ein magnetisches Moment von $\mu/\mu_B = 2,79$. Der berechnete Wert ist nahe am erwarteten Spin-only Wert für d² ($\mu_{s.o.}/\mu_B = 2,83$).

Trotzdem sollten noch andere Erklärungen für das magnetische Verhalten in Betracht gezogen werden. Es ist bekannt, dass für V³⁺-Ionen in einem nicht-tetraedischen Ligandenfeld aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung das magnetische Moment starke Temperaturabhängigkeit zeigt [141]. Genau diese Abhängigkeit zeigt Abbildung 3.17. Zusätzlich zur Ligandenfeldanalyse wurde auch ein Pulverremissionsspektrum im NIR/vis/UV-Bereich gemessen (vgl. Abbildung 3.18). Das braune Pulver zeigte drei Absorptionsbanden ($\tilde{\nu}_1 = 10000$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_2 = 15000$ cm⁻¹,

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

$\tilde{\nu}_3 = 22000 \text{ cm}^{-1}$). Trotz erfolgreicher Ligandenfeldanalysen von VPO₄ (CrPO₄-Strukturtyp) und V(PO₃)₃ [134] im Rahmen des AOM (Angular Overlap Model), konnte dies für VPO₄-*m1* nicht erreicht werden.

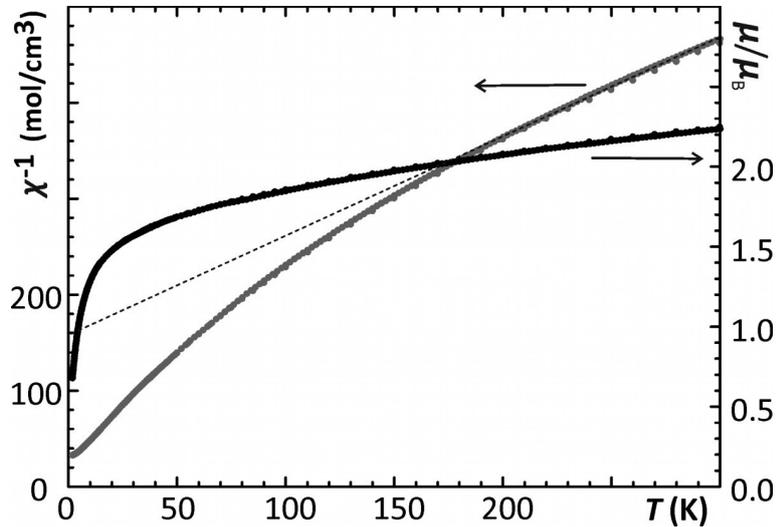


Abbildung 3.17: VPO₄-*m1*. Reziproke Suszeptibilität (grau) und effektives magnetisches Moment (schwarz) gegen die Temperatur. Der Curie-Weiss-Plot für den Temperaturbereich 200-300 K ist als gestrichelte Linie dargestellt.

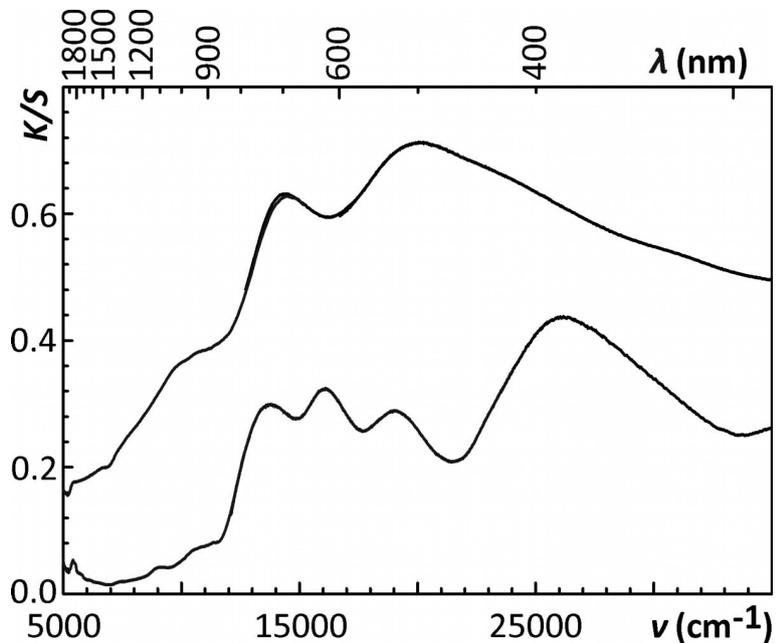


Abbildung 3.18: Pulverremissionsspektrum im NIR/vis/UV-Bereich von VPO₄-*m1* (oben) und VPO₄ (CrVO₄-Typ, unten [142]).

3.3.5 IR- und Raman-Spektren

IR- und Raman-Spektren von β -VOPO₄, VPO₄ (CrVO₄-Typ), VPO_{4-m1} (ungefähr 10 Gew.-% von VPO_{4-m2} enthalten) und VPO_{4-m2} (ungefähr 30 Gew.-% von VPO_{4-m1} enthalten) wurden miteinander verglichen (Abbildung 3.19).

Wie erwartet ist die Auflösung der Spektren für die thermodynamisch stabilen, gut kristallisierten Phasen besser als die der metastabilen Phasen.

Im Zusammenhang mit Orthophosphaten gibt es vier Typen von Schwingungen, die im Spektrum beobachtet werden können. Dies sind die antisymmetrischen P-O-Schwingungen (1200-1000 cm⁻¹), die symmetrischen P-O-Schwingungen (900-800 cm⁻¹), die antisymmetrischen (650-550 cm⁻¹) und die symmetrische O-P-O-Schwingungen (450 cm⁻¹) [143, 144, 112]. Die O-P-O-Schwingungen sind gekoppelt mit V-O-Schwingungen [112, 143]. Die Vanadylstreckschwingung kann nur im Spektrum von VOPO₄ gefunden werden (1020-1150 cm⁻¹), was beweist, dass alle anderen hier gemessenen Verbindungen keine Vanadylgruppe enthalten. In der Literatur wird die Schwingung im Bereich 1080-1140 cm⁻¹ eingeordnet [143].

Da die Gesamtzahl der Schwingungsmoden mit dem dreifachen der Zahl N der Atome in einer Zelle berechnet wird unter Abzug der Translation ($3N-3$), werden für β -VOPO₄ (RG: $Pnma$, D_{2h}) insgesamt 84 Moden erwartet. Gemäß der Symmetrieanalyse sind davon 34 IR-aktiv ($13 B_{1u} + 13 B_{2u} + 8 B_{3u}$) und 42 Raman-aktiv ($13 A_g + 8 B_{1g} + 8 B_{2g} + 13 B_{3g}$). Für VPO₄ (RG: $Cmcm$, C_{2h}) werden 36 Moden erwartet. Davon sind 21 IR- ($8 A_u + 13 B_u$) und 15 Raman-aktiv ($9 A_g + 6 B_g$). Im Fall von VPO_{4-m1} werden 72 Moden erwartet. Eine Unterteilung in IR- und Raman-aktiv kann nicht getroffen werden, da keine Symmetrieanalyse durchgeführt wurde. Für VPO_{4-m2} (C_{2h}) werden 104 Moden erwartet. Davon sind 56 IR- ($22 A_u + 34 B_u$) und 48 Raman-aktiv ($31 A_g + 17 B_g$). Starke Aufspaltungen sowie Überlagerungen der Banden in den IR- und Ramanspektren zeigen sich, aufgrund der geringen Lage-Symmetrie bei VPO_{4-m1} und $-m2$. Die Raman-Spektren von β -VOPO₄ und VPO₄ (CrVO₄-Typ) geben keine weiteren Informationen. Die experimentellen Spektren von VPO_{4-m1} und VPO_{4-m2} sind nur von schlechter Qualität, sodass keine detaillierte Zuordnung der Banden möglich ist. Das IR-Spektrum von TiPO₄ (CrVO₄-Typ) wurde bereits veröffentlicht [144]. In diesem Paper wird berichtet, dass das IR-Spektrum von VPO₄ (CrVO₄-Typ) mit diesem gut übereinstimmt, was sich gut mit der aktuellen Messung von VPO₄ deckt. Das bereits veröffentlichte IR-Spektrum von β -VOPO₄ [143] unterscheidet sich stark

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

von dem hier publizierten, obwohl das Raman-Spektrum gute Übereinstimmung mit einer bereits publizierten Messung zeigt [145].

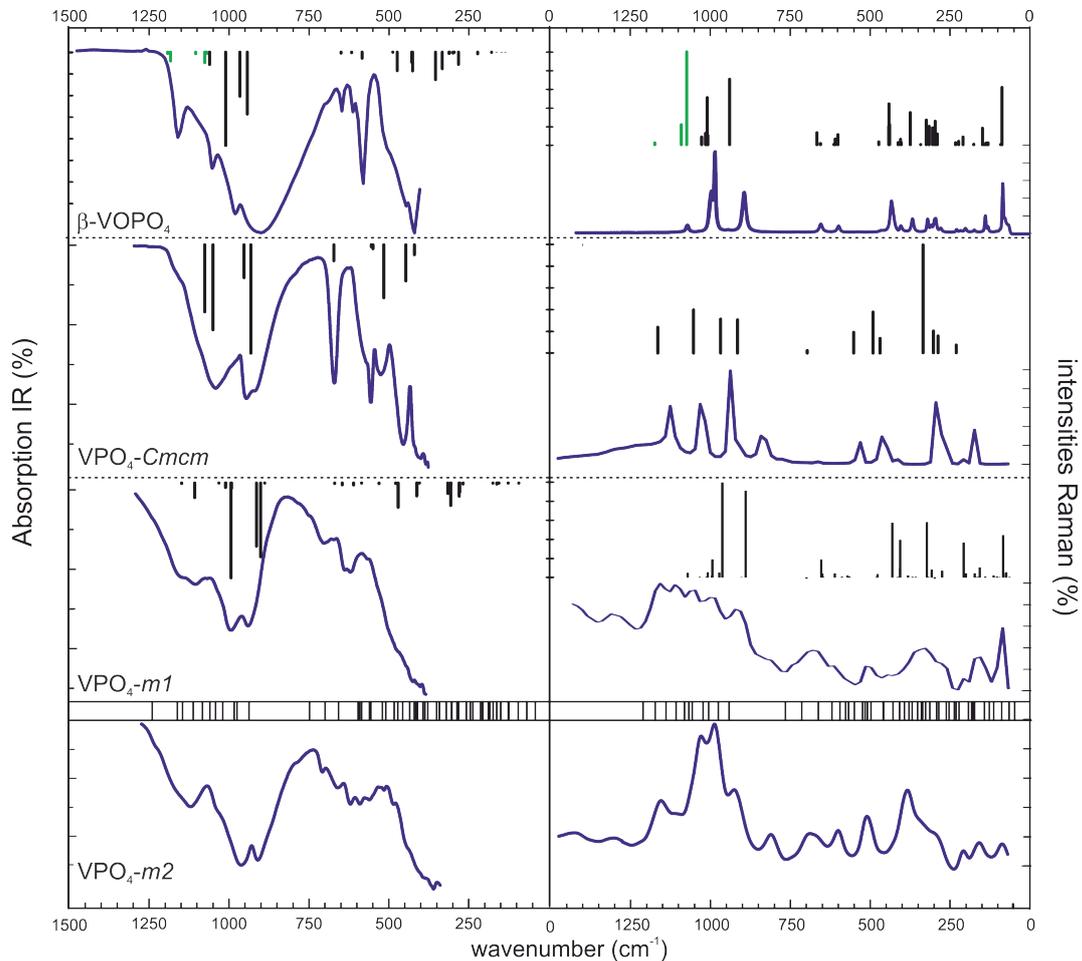


Abbildung 3.19: IR (links) und Raman (rechts) von β -VOPO₄. In der Simulation von β -VOPO₄ ist die VPO₄ (CrVO₄-Typ), VPO₄-*m1* und VPO₄-*m2* im Vergleich zu den DFT-Rechnungen. Die Vanadylschwingung grün gefärbt. Die Spektren von VPO₄-*m2* wurden ohne Intensitäten berechnet.

3.3.6 DFT-Rechnungen zu metastabilem VPO₄

Um die Stabilität der Strukturmodelle von VPO₄-*m1* und -*m2* zu überprüfen, und weitere Informationen über die Kristallchemie dieser Strukturen zu erhalten, wurden diese Startmodelle unter unterschiedlichen Bedingungen unter Verwendung des DFT Programms CRYSTAL17 optimiert [82]. Es wurde das Hybrid-Funktional PW1PW eingesetzt, welches schon in anderen Rechnungen zu guten Ergebnissen geführt hat [83]. Die integrale Genauigkeit wurde auf TOLINTEG: 7 7 7 14 42

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

gesetzt, das Monkhorst-Pack-Gitter an die Gitterparameter angepasst.

Die Strukturmodelle VPO₄-*m1*' , VPO₄-*m1*'' und VPO₄-*m2* wurden optimiert. VPO₄-*m1*' und VPO₄-*m1*'' zusammen umfassen die Fehlordnung der Vanadiumatome, die eingeführt wurde um das experimentelle Pulverdiffraktogramm besser beschreiben zu können. In den Rechnungen wurden noch drei weitere metastabile Polymorphe für VPO₄ vorhergesagt: VPO₄-*m3*, -*m4* und -*m5*.

VPO₄-*m1*': Die Atompositionen der Startstruktur sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Wyckoff-Lage 4c wurde vollständig mit Vanadium besetzt. In Tabelle 3.5 sind die Atomkoordinaten der optimierten Struktur angegeben. Es wurden nur die Atompositionen relaxiert. VPO₄-*m1*' ist aus [PO₄]-Einheiten und nahezu quadratisch-planaren [VO₄]-Polyedern aufgebaut (vgl. Abbildung 3.13). Auch nach der Optimierung entsprechen die P-O-Abstände denen typischer Orthophosphate (Tabelle 13.32).

Berechnungen der Schwingungsmoden bestätigen, dass dieses Strukturmodell stabil ist. Die Fehlordnung, die in der realen Struktur sicher vorhanden ist, kann im Modell nicht simuliert werden. Aus diesem Grund wurden die Gitterparameter festgehalten. Beim Versuch das Strukturmodell VPO₄-*m1*' ohne Symmetrieregulierungen zu optimieren, wurde ein neues Polymorph (VPO₄-*m3*) erhalten.

Tabelle 3.5: Berechnete Atomkoordinaten für metastabiles VPO₄-*m1*' (R.G. *Pnma*) basierend auf β -VOPO₄ [48]/ β -LiVOPO₄ [140] mit angepassten Gitterparametern ($a = 7,3453(12)$ Å, $b = 6,4001(12)$ Å, $c = 7,3196(13)$ Å).

Atom	Wyckoff	x	y	z
V1	4c	0,152	1/4	0,764
P1	4c	0,410	1/4	0,381
O1	4c	0,259	1/4	0,532
O2	8d	0,397	0,052	0,261
O3	4c	0,095	1/4	0,015

VPO₄-*m1*'': Da die Simulation des Pulverdiffraktogramms von VPO₄-*m1* (Abschnitt 3.3.3) auf eine Fehlordnung der Vanadium-Atome auf zwei Metallagen (Wyckoff-Lagen 4c und 4b) hindeutet, wurde ein zweites Strukturmodell für VPO₄-*m1* entwickelt. In diesem Modell wurde nur die Vanadiumlage 4b vollständig besetzt, die Gitterparameter wie auch die restlichen Atompositionen sind dieselben wie für VPO₄-*m1* (vgl. Tabelle 3.4). Es wurden, wie bei VPO₄-*m1*' auch, nur die Atompositionen optimiert. VPO₄-*m1*'' ist aus [PO₄]-Einheiten und

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

quadratisch-planaren [VO₄]-Einheiten aufgebaut (vgl. Abbildung 3.20). Neben den unterschiedlichen Koordinationspolyedern für Vanadium ist auch die Verknüpfung der Polyeder in $m1'$ und $m2''$ anders.

In VPO₄- $m1'$ ist jede Phosphat-Gruppe über Ecken mit vier [VO₄]-Einheiten verknüpft, wodurch die Koordinationszahl aller Oxidionen bei $K(O^{2-}) = 2$ liegt. Im Unterschied dazu variiert die Koordinationszahl für die Oxidionen in VPO₄- $m1''$ zwischen 1 und 3 (Abbildung 3.20).

Berechnungen der Schwingungsmoden bestätigen, dass das Strukturmodell von VPO₄- $m1''$ stabil ist. Dies ist überraschend, da die Struktur terminale P=O-Bindungen enthält. Die Ergebnisse der Strukturoptimierung (Tabelle 3.6) zeigen, dass die kurze P=O-Bindung mit $d(P-O_t) = 1,47 \text{ \AA}$ deutlich kürzer ist als für eine normale P-O-Einfachbindung zu erwarten wäre und daher den Charakter einer Mehrfachbindung hat (Tabelle 13.33).

In W^{VI}O(P₂O₇) hat die bisher einzige experimentell charakterisierte terminale P-O-Bindung eine Länge von $1,499 \text{ \AA}$ [146]. Im Vergleich dazu hat das Oxidion O1 mit der Koordinationszahl $K = 3$ (P + 2V) einen langen Bindungsabstand $d(P-O) = 1,635 \text{ \AA}$, welcher den Abständen $d(P-O_b)$ ähnelt.

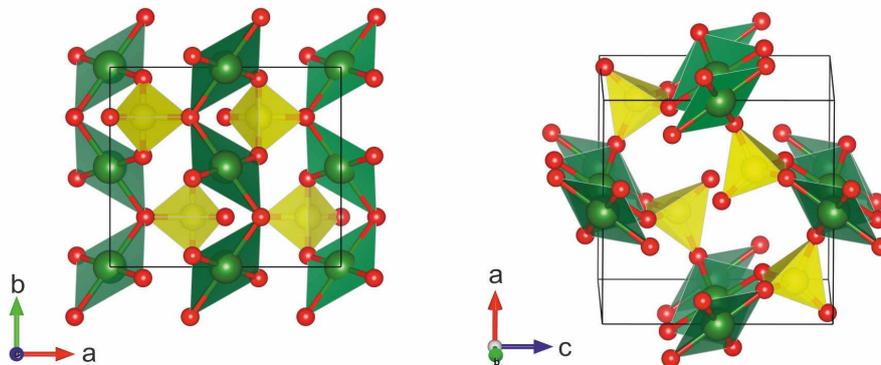


Abbildung 3.20: Kristallstruktur von VPO₄- $m1''$ nach der DFT-Strukturoptimierung.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Tabelle 3.6: Atomkoordinaten berechnet mit dem Funktional PW1PW für metastabiles VPO₄-m1” (R.G.: *Pnma*) basierend auf β -VOPO₄ [48]/ β -LiVOPO₄ [140] mit angepassten Gitterparametern ($a = 7,3453 \text{ \AA}$, $b = 6,4001 \text{ \AA}$, $c = 7,3196 \text{ \AA}$). Nur die Vanadiumlage 4b ist besetzt.

Atom	Wyckoff	x	y	z
V1	4b	0,5	0	0
P1	4c	0,357	1/4	0,340
O1	4c	0,153	1/4	0,429
O2	8d	0,357	0,056	0,204
O3	4c	0,999	1/4	0,019

VPO₄-m2. DFT-Strukturoptimierungen wurden durchgeführt, da die Qualität der experimentellen Pulverdiffraktogramme keine Verfeinerung des Strukturmodells erlaubte. Das Strukturmodell von VPO₄-m2 basiert auf der gemischtvalenten Verbindung Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV}O)(PO₄)(P₂O₇) [139].

Für VPO₄-m2 ergibt sich daraus die Frage, ob die Vanadiumionen der drei kristallographischen Lagen (Tabelle 3.7) gleichwertig oder verschieden sind. Diese Frage sollte ebenfalls mittels Ergebnissen der DFT-Rechnungen beantwortet werden.

Die Atompositionen der Startstruktur wurden von Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV}O)(PO₄)(P₂O₇) [139] übernommen. Eisen und Vanadium liegen in den Oxidationsstufen +II, +III und +IV vor. In Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV}O)(PO₄)(P₂O₇) ist der Vanadylsauerstoff durch die Mehrfachbindung an V⁴⁺ stabilisiert, sodass kein Oxidionen-Transfer (Lux-Flood-Säure-Base-Reaktion) von der Vanadylgruppe zum Pyrophosphat unter der Bildung zweier Orthophosphatgruppen und V⁴⁺ stattfindet.

Für VPO₄-m2 ergibt sich daraus die Frage, ob die Vanadium-Ionen der drei kristallographischen Lagen (vgl. Tabelle 3.7) gleichwertig oder verschieden sind. Um diese Frage zu beantworten, wurden ebenfalls DFT-Rechnungen durchgeführt.

Die Atompositionen der Startstruktur wurden von Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV}O)(PO₄)(P₂O₇) [139] übernommen und unter Erhalt der Raumgruppe optimiert. Die Optimierung war erfolgreich ($P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 8,764 \text{ \AA}$, $b = 5,331 \text{ \AA}$, $c = 10,353 \text{ \AA}$, $\beta = 112,619^\circ$). Die optimierten Gitterparameter sind nahe an den experimentell bestimmten Werten (vgl. Tabelle 3.7). Die V-O-Abstände aus der Strukturoptimierung (vgl. Tabelle 13.33) stimmen mit denen von VPO₄ (CrVO₄-Typ) überein, weswegen angenommen wird, dass Vanadium auf allen Lagen in der Oxidationsstufe +III vorliegt.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Tabelle 3.7: Strukturmodell für VPO₄-*m2* (R.G. $P2_1/m$) basierend auf Fe^{II}Fe^{III}(V^{IV})(PO₄)(P₂O₇) [139] nach der DFT-Optimierung ($a = 8,764 \text{ \AA}$, $b = 5,331 \text{ \AA}$, $c = 10,353 \text{ \AA}$, $\beta = 112,619^\circ$). Gitterparameter basierend auf dem experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 3.16): $a = 8,792(4) \text{ \AA}$, $b = 5,269(2) \text{ \AA}$, $c = 10,398(6) \text{ \AA}$, $\beta = 112,60(4)^\circ$.

Atom	Wyckoff	x	y	z
V1	2c	0	0	1/2
V2	2e	0,431	3/4	0,291
V3	2e	0,074	3/4	0,217
P1	2e	0,714	3/4	0,599
P2	2e	0,170	3/4	0,939
P3	2e	0,346	3/4	0,751
O1	2e	0,165	3/4	0,639
O2	2e	0,331	3/4	0,902
O3	2e	0,844	3/4	0,532
O4	2e	0,538	3/4	0,488
O5	2e	0,002	3/4	0,369
O6	4f	0,739	0,993	0,687
O7	2e	0,237	3/4	0,101
O8	4f	0,433	0,990	0,745
O9	4f	0,075	0,989	0,884

VPO₄-*m3*. Ein Versuch das Strukturmodell von VPO₄-*m1* ohne Symmetriestriktionen zu optimieren (Startkoordinaten Tabelle 3.4; nur Lage 4c vollständig mit Vanadium besetzt), ergab ein weiteres Polymorph, VPO₄-*m3*. Nach vollständiger Strukturoptimierung wiesen die Gitterparameter auf eine höhere Symmetrie als $P1$ hin. Die finale Struktur ist orthorhombisch mit der Raumgruppe $Pnma$ ($Z = 4$, $a = 9,584 \text{ \AA}$, $b = 6,002 \text{ \AA}$, $c = 4,732 \text{ \AA}$, Tabelle 3.8 und Tabelle 13.32) und gehört zur Strukturfamilie von Heterosit/Purpurit [126].

In diesem Modell (vgl. Abbildung 3.23) sind die stark verzerrten [V^{III}O₆]-Oktaeder über Kanten mit [PO₄]-Tetraedern verknüpft. Jeder [PO₄]-Tetraeder ist mit drei unterschiedlichen Oktaederketten verbunden. Dabei ist ein [PO₄]-Tetraeder mit zwei Oktaedern über Ecken, mit dem dritten über eine Kante verknüpft. Dieses Verknüpfungsmuster ist aus elektrostatischer Sicht ungünstig, da im Vergleich zu VPO₄ (CrVO₄-Typ, 3,15 Å) der V-P-Abstand in VPO₄-*m3* viel kürzer ist (2,74 Å), was zu einer Zunahme abstoßender Kräfte führt. Dies könnte einer der Gründe sein, warum VPO₄-*m3* bisher nie im Experiment beobachtet wurde, obwohl es sich um ein lokales Minimum handelt. Bei VPO₄-*m3* könnte es sich um ein Intermediat

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von $\beta\text{-VOPO}_4$

bei der Umwandlung von $\text{VPO}_4\text{-}m1'$ zu VPO_4 (CrVO₄-Typ) handeln.

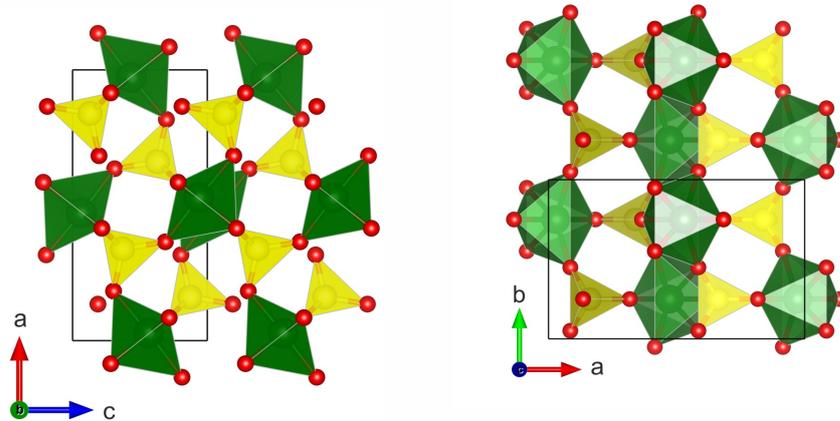


Abbildung 3.21: Kristallstruktur von $\text{VPO}_4\text{-}m3$ nach der DFT-Strukturoptimierung.

Tabelle 3.8: DFT-optimiertes Strukturmodell für $\text{VPO}_4\text{-}m3$ (R.G. $Pnma$) mit den Gitterparametern $a = 9,584 \text{ \AA}$, $b = 6,002 \text{ \AA}$, $c = 4,732 \text{ \AA}$.

Atom	Wyckoff	x	y	z
V1	4c	0,028	3/4	0,564
P1	4c	0,339	3/4	0,371
O1	4c	0,183	3/4	0,304
O2	8d	0,415	0,551	0,217
O3	4c	0,865	3/4	0,812

$\text{VPO}_4\text{-}m4$. Als Startmodell wurde wieder von $\text{VPO}_4\text{-}m1$ (Tabelle 3.4) mit Vanadium nur auf der Lage $4c$ ausgegangen. Diesmal wurde das Modell unter Freigabe der Gitterparameter optimiert, die Raumgruppe wurde festgehalten. Erhalten wurde ein neues Polymorph $\text{VPO}_4\text{-}m4$ ($Pnma$, $a = 6,801 \text{ \AA}$, $b = 6,321 \text{ \AA}$, $c = 5,676 \text{ \AA}$, Tabelle 3.9). $\text{VPO}_4\text{-}m4$ gehört zur Strukturfamilie des Zirkons (ZrSiO_4 , $I4_1/amd$, $a = 6,612(2) \text{ \AA}$, $b = 5,994(2) \text{ \AA}$ [147]). Dieser Strukturtyp wird auch bei kleinen, dreiwertigen Seltenenerd-Kationen beobachtet (z. B. ScPO_4 : $a = 6,574(1) \text{ \AA}$, $c = 5,791(1) \text{ \AA}$ [148] und LuPO_4 : $a = 6,792(2) \text{ \AA}$, $c = 5,955(2) \text{ \AA}$ [149]). Im Modell ist V^{3+} von acht Oxidionen koordiniert. Die V-O-Bindungsabstände variieren zwischen $1,96$ und $2,53 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 13.32). Die $[\text{VO}_8]$ -Dodekaeder sind über Kanten zu Ketten verknüpft. Die Ketten sind auch untereinander über Kanten verknüpft. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind über eine Kante mit einem $[\text{VO}_8]$ -Polyeder, sowie über zwei Ecken mit verschiedenen $[\text{VO}_8]$ -Ketten verknüpft (vgl.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Abbildung 3.22).

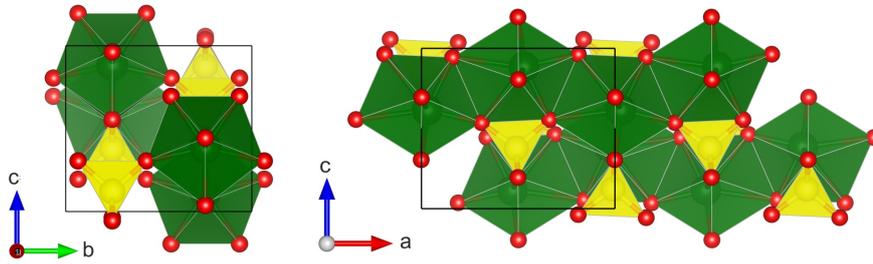


Abbildung 3.22: Kristallstruktur von VPO_{4-m4} nach der DFT-Strukturoptimierung (Zirkon-Strukturtyp).

Tabelle 3.9: Vorhergesagte Kristallstruktur VPO_{4-m4} (R.G. *Pnma*, $Z = 4$, $a = 6,801 \text{ \AA}$, $b = 6,321 \text{ \AA}$, $c = 5,676 \text{ \AA}$).

Atom	Wyckoff	x	y	z
V1	4c	0,03	1/4	0,615
P1	4c	1/4	0,378	0,371
O1	4c	0,310	0,25	0,537
O2	8d	0,499	0,066	0,195
O3	4c	0,162	1/4	0,944

VPO_{4-m5}. Die Startkoordinaten dieses Strukturmodells sind die Atomkoordinaten von β -VOPO₄ und die dazu veröffentlichten Gitterparameter [48] ohne O4, dem Vanadylsauerstoff (Tabelle 3.10). Das Modell wurde unter Erhalt der Raumgruppe *Pnma* optimiert.

Die so erhaltenen Gitterparameter sind alle kürzer als die der Startstruktur ($a = 6,462 \text{ \AA}$, $b = 5,327 \text{ \AA}$, $c = 6,892 \text{ \AA}$). Die besonders starke Verkürzung des a -Gitterparameters ist durch den fehlenden Vanadylsauerstoff zu erklären. VPO_{4-m5} ist strukturell sehr nahe mit dem thermodynamisch stabilen Polymorph VPO_{4-Cmcm} [111] verwandt (Abbildung 3.23, Tabelle 3.10). Die in der Startstruktur enthaltenen [V^{III}O₄]-Polyeder sind in VPO_{4-m5} zu kantenverknüpften Ketten kondensiert. Die Ketten sind untereinander über [PO₄]-Gruppen verknüpft. Der Hauptunterschied zwischen VPO_{4-m4} und VPO_{4-Cmcm} ist die Orientierung der [PO₄]-Einheiten. In VPO_{4-m5} sind diese entlang der a -Achse alternierend, in VPO_{4-Cmcm} dagegen gleich angeordnet.

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

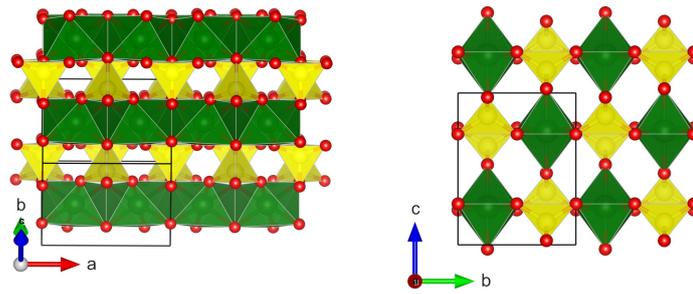


Abbildung 3.23: Kristallstruktur von VPO_{4-m5}.

Tabelle 3.10: Atomkoordinaten für das Startmodell basierend auf β -VOPO₄ (fettgedruckt, $Pnma$, $a = 7,770(3) \text{ \AA}$, $b = 6,143(3) \text{ \AA}$, $c = 6,965(3) \text{ \AA}$ [48]) ohne O4 und VPO_{4-m5} (R.G.: $Pnma$, $a = 6,462 \text{ \AA}$, $b = 5,327 \text{ \AA}$, $c = 6,892 \text{ \AA}$).

Atom	x	y	z
V1	1/4 0,1735	1/4 1/4	1/4 0,2307
P1	0 0,8831	1/4 1/4	-0,149 0,8783
O1	0 0,1228	0,499 0,5494	0,270 0,2511
O2	0,800 0,7235	1/4 1/4	-0,028 0,0091
O3	0,200 0,0469	1/4 1/4	-0,028 -0,0030

In Abbildung 3.24 wurden alle berechneten Simulationen der VPO₄-Polymorphe miteinander verglichen. Der thermodynamisch stabilen Phase am ähnlichsten ist VPO_{4-m5}, was auch beim Vergleich der Kristallstrukturen deutlich wird. Die Strukturmodelle von VPO_{4-m3} und VPO_{4-m4} unterscheiden sich hingegen deutlich von VPO_{4-Cmcm}. In Tabelle 3.11 werden die elektronische Energie und das molare Volumen der verschiedenen Polymorphe von VPO₄ miteinander verglichen. Für die thermodynamisch stabile Form VPO₄ (CrVO₄-Typ) wird die niedrigste Energie erhalten, gefolgt von VPO_{4-m2}. Das am wenigsten stabile Polymorph ist VPO_{4-m1''}, gefolgt von VPO_{4-m1'}. Im Fall von VPO_{4-m1''} lässt sich die geringe Stabilität auf die Bildung terminaler P-O-Bindungen und einer ungleichen Koordinationszahl der Oxidionen zurückführen. Trotzdem liegt diese Struktur in einem lokalen Minimum der Energiehyperfläche. Der energetische

3.3. Topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄

Unterschied von VPO₄-*m1'* zum nächst stabileren Polymorph, VPO₄-*m4*, ist groß. VPO₄-*m4* und VPO₄-*m3* sind beide aus kantenverknüpften [VO₆]- und [VO₈]-Polyedern, sowie [PO₄]-Tetraedern aufgebaut. Diese Verknüpfungsmuster erlauben eine Erhöhung der Koordinationszahl von Vanadium, was nach den DFT-Rechnungen offenbar bevorzugt ist. Interessanterweise folgt das molare Volumen der verschiedenen Polymorphe nicht den berechneten Energien.

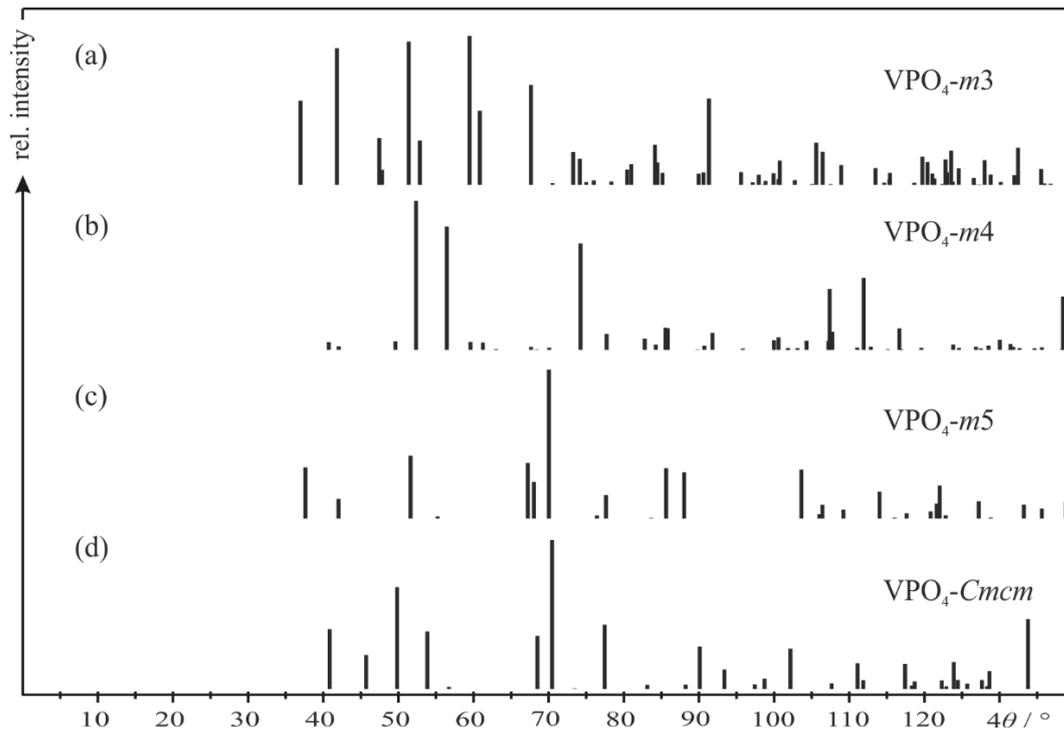


Abbildung 3.24: Simulierte Pulverdiffraktogramme (Cu-K α_1) für VPO₄-*m3* (a), VPO₄-*m5* (b) und die thermodynamisch stabile Form von VPO₄ (CrVO₄-Typ) (c).

Tabelle 3.11: Auf eine Formeleinheit normierte Energiedifferenz der VPO₄-Polymorphe. Das stabilste Polymorph ist der Bezugspunkt.

Polymorph	<i>Cmcm</i>	<i>m1'</i>	<i>m1''</i>	<i>m2</i>	<i>m3</i>	<i>m4</i>	<i>m5</i>
E_{el} [kJ/mol]	0	+206	+290	+5	+52	+64	+45
$V_{mol,0K}$ [Å ³]	63,32	85,94	85,94	74,33	61,05	61,00	59,31

3.3.7 Vergleich der experimentellen und berechneten Schwingungsspektren

Die Berechnungen der IR- und Raman-Spektren wurde durchgeführt, um die Zuordnung der Schwingungsmoden zu unterstützen (vgl. Tabellen 13.34-13.39). Die berechneten Spektren von VPO₄ (CrVO₄-Typ) und VPO₄-*m1* stimmen gut mit den experimentellen überein, im Fall von β -VOPO₄ trifft das nur auf den Bereich niedriger Wellenzahlen zu ($< 900 \text{ cm}^{-1}$). Im Bereich höherer Wellenzahlen sind die simulierten Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben (ca. 30 cm^{-1}). Wird diese Verschiebung berücksichtigt, passen die beobachteten Banden zu denen in der Simulation. Die Abweichung von Simulation und Messung könnte auf Oberflächeneffekte oder die Form der untersuchten Kristalle zurückzuführen sein, was eine Verschiebung der Banden im gemessenen Spektrum verursachen kann [150]. Die DFT-Rechnung von VPO₄ (CrVO₄-Typ) erlaubt es, zwischen V-O_{eq} und V-O_{ax}-Schwingungen zu unterscheiden (vgl. Tabellen 13.36 und 13.37). In VPO₄-*m1* sind alle P-O-Banden mit denen der V-O-Schwingungen gekoppelt. Die V-O-Moden können in symmetrische und antisymmetrische Schwingungen unterschieden werden. Die symmetrischen Schwingungen werden bei 1109 cm^{-1} und 1153 cm^{-1} beobachtet. Die gute Übereinstimmung der Spektren mit den Simulationen ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Modelle, basierend auf den Röntgenpulverdiffraktogrammen, das Polymorph VPO₄-*m1* gut beschreiben.

3.3.8 Diskussion

Die Fehlordnung der Vanadiumpositionen in VPO₄-*m1* ist aufgrund des Bildungsprozesses mit den zwei benachbarten, flächenverknüpften Oktaedern \square/V (in β -VOPO₄), Li/V in β -LiVOPO₄ (4*b* und 4*c* in *Pnma*) anzunehmen. Die Berücksichtigung dieser Fehlordnung durch zwei verschiedene Strukturmodelle (*m1*' und *m1*'') in den DFT-Rechnungen zeigt, dass beide Strukturen ein lokales Energieminimum darstellen. Die Fehlordnung der Lagen von Vanadium erklärt wahrscheinlich auch, warum weder das elektronische Spektrum, noch die magnetische Suszeptibilität oder das Schwingungsspektrum quantitativ beschrieben werden können. Für VPO₄-*m2* wurde das Strukturmodell, welches aus den Röntgenpulveraufnahmen abgeleitet wurde, bestätigt. Außerdem zeigte das optimierte Modell, dass Vanadium auf den drei unabhängigen Lagen jeweils dreiwertig vorliegt.

3.4. Zusammenfassung

Die drei Polymorphe VPO_4-m3 , $-m4$ und $-m5$ sind weitere kristallchemisch mögliche Strukturen, die energetisch in einem Minimum der Energiehyperfläche liegen.

3.4 Zusammenfassung

Die Reduktion von β - $VOPO_4$ mit feuchtem Wasserstoff läuft bei Temperaturen $T < 650^\circ\text{C}$ kinetisch kontrolliert ab. Dabei erfolgt der Verlust des Vanadylsauerstoffs der $V\equiv O$ -Gruppe als erster Schritt. Überraschenderweise ist die Reduktion der Vanadylgruppe unter diesen Bedingungen nicht auf die Oberfläche begrenzt, sondern erfolgt auch im Volumen. Die kinetisch kontrollierte Reduktion führt zu den neuen metastabilen Polymorphen von VPO_4-m1 und $-m2$.

Das experimentell für VPO_4-m1 beobachtete Beugungsdiagramm kann mit zwei Strukturmodellen ($m1'$ und $m1''$) mit demselben Zellvolumen, aber einer unterschiedlichen Besetzung der Lagen $4b$ und $4c$ ($Pnma$) erklärt werden. Diese Modelle bestehen aus $[VO_4]$ - und $[PO_4]$ -Einheiten.

Weitere metastabile Polymorphe konnten mittels DFT-Rechnungen durch Variation der Optimierungsbedingungen erhalten werden (VPO_4-m3 , $-m4$ und $-m5$). VPO_4-m3 ist strukturell nahe verwandt mit VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ) und gehört zur Heterosit/Purpurit-Strukturfamilie. VPO_4-m4 ($ZrSiO_4$ -Typ) zeigt die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem $CrVO_4$ -Typ und der $ZrSiO_4$ -Struktur. Der $ZrSiO_4$ -Typ zeigt eine höhere Koordinationszahl $K(M^{3+}) = 8$ für dreiwertige Kationen als die anderen MPO_4 -Polymorphe. Dies könnte ein Hinweis sein, dass VPO_4-m4 über Hochdrucksynthese zugänglich ist. VPO_4-m5 ist strukturell verwandt zu VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ). VPO_4-m3 könnte einen Übergangszustand bei der Umwandlung von VPO_4-m1 nach VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ) darstellen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass nicht nur Perowskit-artige Oxide, sondern auch die topotaktisch kontrollierte Reduktion von Oxidphosphat-Netzwerken mit feuchtem Wasserstoff den Zugang zu neuen, thermodynamisch metastabilen Phosphaten von Übergangsmetallen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen und Koordinationspolyedern eröffnet.

Kapitel 4

Oxidphosphate $MOPO_4$ von Niob und Tantal

4.1 Niob(V)-oxidphosphat

Das ternäre System Nb/P/O ist in der Literatur ausführlich behandelt worden. Das thermische Ausdehnungsverhalten, sowie die Phasenübergänge von α -NbOPO₄ (α -MoOPO₄-Typ) und β -NbOPO₄ (MPTB-Strukturfamilie) wurden bereits ausführlich untersucht. Eine Literaturübersicht befindet sich im Anhang, Tabelle 13.40.

AMOS ET AL. haben gezeigt, dass α -NbOPO₄ (α -MoOPO₄-Strukturtyp) einer Phasenumwandlung von $P4/n$ nach $P4/nmm$ bei Temperaturen um 200 °C unterliegt [151]. Für β -NbOPO₄ (MPTB-Typ) wurde ein Phasenübergang zweiter Ordnung bei 290 °C berichtet [73]. Bei NbOPO₄ mit der Raumgruppe $Pna2_1$ von KAISER ET AL. handelt es sich um eine Verbindung mit einem kleinen Sauerstoffdefizit, erkennbar an der dunkelblauen Farbe der Kristalle. Die von FUKUOKA ET AL. gefundene Reihe Nb(P_{2,02-x}O₇) ($x = 0,00; 0,10; 0,21; 0,22$) ist dem Strukturtyp ZrP₂O₇ zuzuordnen.

Im folgendem Abschnitt werden die literaturbekannten Eigenschaften der Polymorphe α -NbOPO₄ und β -NbOPO₄ miteinander verglichen und durch eigene Untersuchungen zu den UV/vis-, IR- und Raman-Spektren ergänzt. Dazu wurde die ab initio Berechnung der Schwingungsmoden durchgeführt.

Die Synthese wird in Abschnitt 9.2.1 behandelt. Das UV/vis-Spektrum von α -NbOPO₄ zeigt keinen Übergang im hier zugänglichen Messbereich (vgl. Abbil-

4.1. Niob(V)-oxidphosphat

dung 4.1). Dagegen sind im Spektrum von β -NbOPO₄ zwei Absorptionsbanden ($\tilde{\nu}_1 = 29000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 34000 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Ein Grund für das Absorptionsverhalten könnte die unterschiedliche Wechselwirkung von Orbitalen in α - und β -NbOPO₄ sein. Durch deren geometrische Anordnung in β -NbOPO₄ könnte ein LMCT von den p -Orbitalen des Sauerstoffs in die leeren $4d$ -Orbitale des Niobs bei niedrigeren Wellenzahlen als bei α -NbOPO₄ möglich sein.

Die PDOS-Rechnungen (vgl. Abbildung 4.2) für die beiden NbOPO₄-Polymorphe bestätigen die experimentelle Beobachtung. In α -NbOPO₄ ist die Wechselwirkung des Niobs mit der Umgebung stärker, weswegen die antibindenden d -Orbitale energetisch höher liegen, als in β -NbOPO₄.

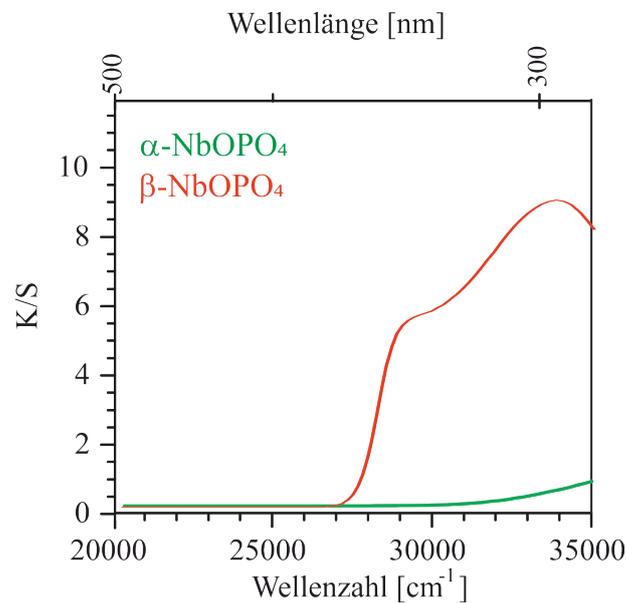


Abbildung 4.1: Pulverremissionsspektren von α - und β -NbOPO₄.

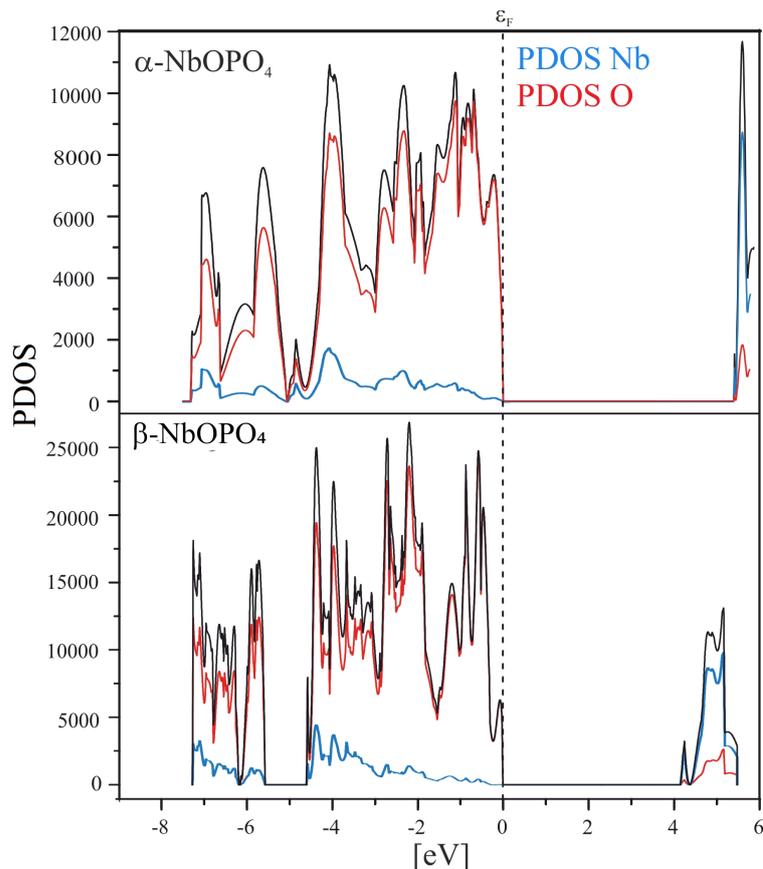


Abbildung 4.2: PDOS der Niob- und Sauerstoffatome von α - und β -NbOPO₄.

Es wurden IR- und Raman-Spektren von α - und β -NbOPO₄ gemessen. Die Tabellen mit den Schwingungszuordnungen der IR- und Raman-Spektren sind im Anhang, Tabelle 13.41 und 13.87 zu finden.

Da α -NbOPO₄ in der Raumgruppe $P4/n$ kristallisiert und damit höhersymmetrisch als β -NbOPO₄ ist, sind in dessen Spektrum im Vergleich wesentlich weniger Schwingungen zu erwarten (Abbildung 4.3). Zudem sind aufgrund der Zentrosymmetrie von α -NbOPO₄ alle IR-Banden Raman-inaktiv und alle Raman-Banden IR-inaktiv. Die IR- und Raman-Spektren von α - und β -NbOPO₄ unterscheiden sich daher stark voneinander. Dies ist auch zu erwarten, da sich das Verknüpfungsmuster der Oktaederketten in den beiden Kristallstrukturen voneinander unterscheidet. In α -NbOPO₄ sind diese Ketten *trans*-verknüpft und gleichzeitig die [NbO₆]-Oktaeder durch alternierende Nb≡O-Nb-Bindungen verzerrt. Die Nb≡O-Bindung ist eine Mehrfachbindung und sollte aus diesem Grund eine höhere Anregungsenergie benötigen als eine einfache Nb-O-Bindung.

Im MPTB-Strukturtyp sind die Oktaeder entlang der Kette *cis*-verknüpft. Die

4.1. Niob(V)-oxidphosphat

verknüpfende Nb-O-Bindung ist keine Mehrfachbindung und sollte demnach im Bereich niedrigerer Wellenzahlen zu finden sein.

Im Folgenden wird nur auf die Bindungsstärke der Nb-O-Bindungen in den beiden Strukturen näher eingegangen. Das experimentelle IR-Spektrum von β -NbOPO₄ zeigt im Bereich von 620-830 cm⁻¹ Absorptionsbanden, die im IR-Spektrum von α -NbOPO₄ fehlen (Abbildung 4.3). Frequenzrechnungen haben ergeben, dass in diesem Bereich die Nb-O-Nb-Schwingungen der *cis*-verknüpften Oktaederketten liegen, entsprechend treten diese Banden bei α -NbOPO₄ nicht auf. Im experimentellen Spektrum von β -NbOPO₄ wird bei 1182 cm⁻¹ zusätzlich ein Oberton der Nb-O-Nb-Schwingung gemessen. Die Nb≡O-Schwingungsmode kann im experimentellen IR-Spektrum von α -NbOPO₄ aufgrund der Auflösung nicht ohne Hilfe von berechneten Schwingungsspektren zugeordnet werden. Die berechneten Schwingungsfrequenzen der Nb≡O-Schwingungsmode liegen bei 830 cm⁻¹ und liegen damit energetisch gleich oder höher als die Nb-O-Nb-Schwingungsmoden in β -NbOPO₄. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Nb≡O-Mehrfachbindung in α -NbOPO₄ stärker, als die Nb-O-Nb-Bindung in β -NbOPO₄ ist, sich die Bindungsstärken aber nicht sehr stark voneinander unterscheiden.

Im experimentellen Raman-Spektrum von α -NbOPO₄ ist die Bande der Nb≡O-Mehrfachbindung bei 802 cm⁻¹ zu finden. Die Nb-O-Nb-Schwingungen von in β -NbOPO₄ haben im experimentellen Raman-Spektrum nur eine geringe Intensität und können den Schwingungsrechnungen zufolge im Bereich von 580-630 cm⁻¹ angesiedelt werden. Die gemessene Bande bei 834 cm⁻¹ könnte eine Oberschwingung dieser Banden bei 416 cm⁻¹ sein. Insgesamt stimmen die berechneten und beobachteten Spektren gut überein.

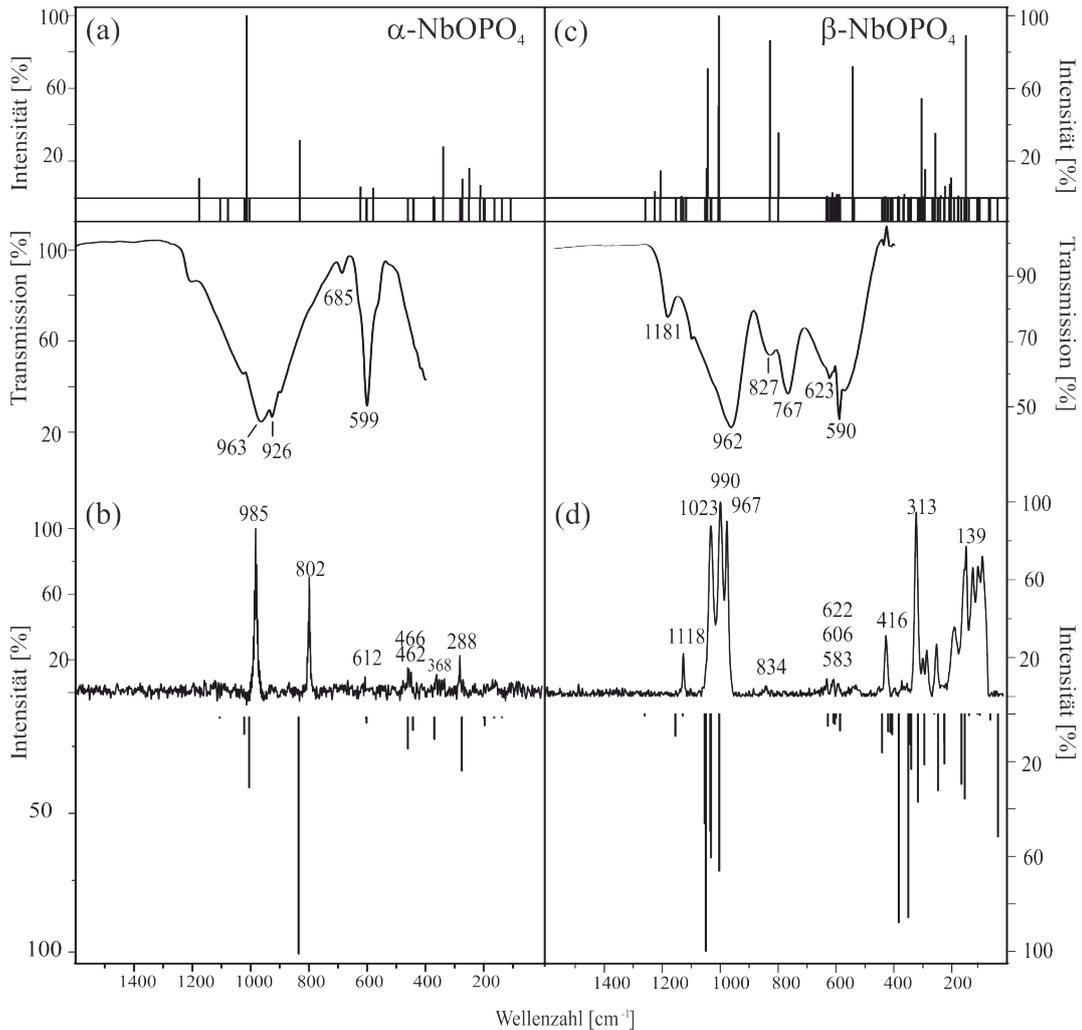


Abbildung 4.3: IR- und Ramanspektren von α -NbOPO₄ (a, b) und β -NbOPO₄ mit berechneten Schwingungsfrequenzrechnungen (c, d).

4.2 Das Tantal(V)-oxidphosphat

Das Dreistoffsystem Ta/P/O ist bisher wenig in der Literatur beachtet worden. Der Grund hierfür ist zum einen die Eigenschaft von Tantal in Verbindung mit Sauerstoff, fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +V aufzutreten [134], zum andern sind reaktive Precursoren nicht einfach herzustellen. Die von Tantal bekannten Verbindungen sind oftmals schlecht charakterisiert, was sich wahrscheinlich mit der Reaktionsträgheit der meisten Tantalverbindungen erklären lässt, die aufgrund dessen als Edukt für Synthesen ungeeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die Literatur eine Synthese für einen wasserlöslichen und lagersta-

4.2. Das Tantal(V)-oxidphosphat

bilen Precursoren entwickelt. Für Einzelheiten zu dessen Synthese sei auf Kapitel 9 verwiesen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht zu den bisher bekannten Tantalphosphaten.

Tabelle 4.1: Übersicht aller in der Literatur bekannten Phosphate des Tantals.

Zusammensetzung	Kristallsystem/ Raumgruppe	Gitterparameter [Å], [°]
β -TaOPO ₄ [62]	$P2_1/c$	13,07(1), 5,281(4), 13,24(1), 120,4
β -TaOPO ₄ [60]	monoklin	11,272(1), 5,281(1), 11,277(1), 89,89(1)
α -TaOPO ₄ [61]	$P4/n$	6,425(3), 4,001(3)
Ta _{0,899} P _{1,901} O ₇ [152]	$Pa\bar{3}$	8,109(1)
TaP ₂ O _{7,5} [153]	monoklin	15,178(7), 5,246(2), 6,472(3), 92,52(6)
Ta ₂ P ₃ O _{12,5} [153]	trigonal	8,637(2), 22,146(6)

Im folgenden Abschnitt werden die Eigenschaften von β -TaOPO₄ zusammenfassend beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ³¹P-NMR- und UV/vis-Spektren aufgenommen, sowie die Phasenumwandlung von β -TaOPO₄ mittels thermischer Analyse charakterisiert.

β -TaOPO₄ lässt sich über SCS guinierrein darstellen (Abschnitt 9.2.2). Das ³¹P-NMR-Spektrum von β -TaOPO₄ (Abschnitt 6.5, Abbildung 6.33) zeigt nur ein Phosphor-Signal bei -21,7 ppm, trotz der zwei kristallographischen P-Lagen in der Struktur. Der Grund hierfür könnte eine ähnliche chemische Umgebung der beiden Phosphoratome sein. β -TaOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) ist farblos und zeigt im UV-Bereich oberhalb von 29000 cm⁻¹ einen Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) von einem *p*-Orbital des Sauerstoffs in ein leeres *d*-Orbital von Tantal (Abschnitt 6.5, Abbildung 6.31).

TaOPO₄ zeigt schwache Fluoreszenz unter UV-Licht (390 nm, siehe Kapitel 6.5, Abbildung 6.32) [154]. Die Messung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an TaOPO₄ [75] zeigt beim Aufheizen einen endothermen Phasenübergang bei ca. 280 °C, der mit einer geringen Enthalpieänderung einhergeht. Dies ist ein Indiz, dass sich in der Struktur nur wenig geändert hat. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen Phasenübergang von monoklin nach orthorhombisch, der bereits für β -NbOPO₄ in der Literatur beschrieben wurde [73]. Da beim

4.2. Das Tantal(V)-oxidphosphat

Abkühlen der Probe keine signifikante Hysterese beobachtet wurde, handelt es sich vermutlich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung [155].

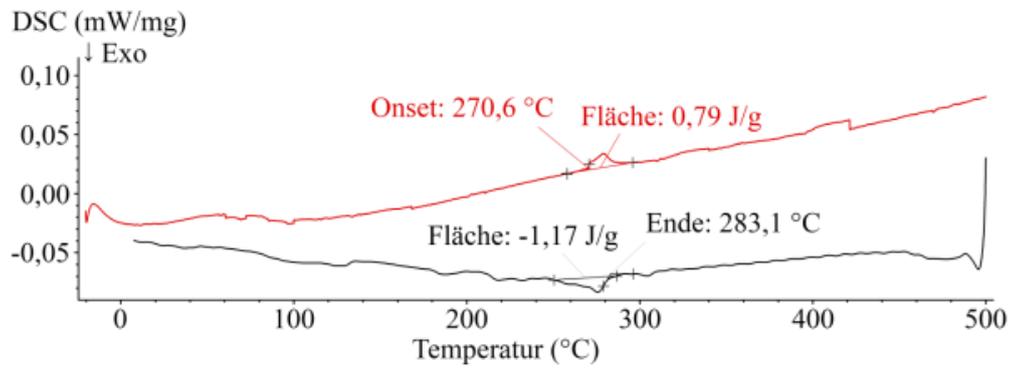


Abbildung 4.4: DSC-Messung von β -TaOPO₄. Aufgetragen ist die Leistung gegen die Temperatur, Aufheizen (rot) und Abkühlen (schwarz); Enthalpie (J/g).

4.2. Das Tantal(V)-oxidphosphat

Kapitel 5

Das quasibinäre System

VOPO₄-NbOPO₄

Das Dreistoffsystem V/P/O ist aufgrund der Redoxchemie des Vanadiums sehr vielfältig. Die in der Literatur bekannten Vanadiumphosphate wurden bereits in den Kapiteln 2 und 3 diskutiert, ebenso wie die katalytische Bedeutung von Vanadiumpyrophosphat als Katalysator bei der Umsetzung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid. Im technisch eingesetztem Katalysator werden zur Erhöhung von dessen Selektivität geringe Mengen an Niob zugesetzt [95, 44].

Während des katalytischen Prozesses entstehen, auch ohne den Einsatz von Niob, in geringe Mengen VOPO₄ [28, 156, 157], wobei die Entstehung von α_{II} -VOPO₄ die Selektivität erhöht [51]. Der Zusatz von Niob erhöht den Anteil an MOPO₄ im Phasengemenge, wobei in der Literatur zu finden ist, dass bevorzugt δ -VOPO₄ erhalten wurde [44]. Genaue Erkenntnisse über den Einbau von Niob in (VO)₂P₂O₇ und VOPO₄ liegen bisher allerdings nicht vor. Es wurde vermutet, dass Niob die Bildung von Oxidphosphatphasen MOPO₄ begünstigt und zusätzlich in (VO)₂P₂O₇ eingebaut wurde.

Auch das System Nb/P/O wurde bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert. Im System V/Nb/O sind einige ternäre Oxide bekannt (VNb₉O₂₅ [158], V₄Nb₁₈O₅₅ [159], NbOVO₄ [160], V₈Nb₅O₂₉ [161], (V, Nb)₆O₁₃ [162], V₃Nb₉O₂₉ [162], (V, Nb)₁₂O₂₉ [162]).

Im quaternären System V/Nb/P/O wurde die Mischkristallbildung im quasibinären System PNb₉O₂₅-PV₉O₂₅ [163] untersucht. „VNb(PO₄)₃“ mit NASICON-verwandter Struktur der Zusammensetzung „VNb(PO₄)₃“ wurde kristallo-

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

graphisch charakterisiert [164, 163].

Erste Arbeiten zur Darstellung quaternärer Phosphate entlang des quasibinären Schnittes $\text{VOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ wurden von TITLBACH durchgeführt. Diese lieferten Hinweise auf eine mögliche Mischkristallbildung [163]. Über eine nasschemische Syntheseroute war die guinierreine Darstellung der Mischkristallreihe allerdings nicht gelungen. Stattdessen wurden stets Gemenge bestehend aus einer Phase mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp und einer weiteren Verbindungen mit $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Strukturtyp [165] erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ via SCS untersucht, um Zugang zur phasenreinen Mischkristallreihe zu erhalten und deren katalytische Eigenschaften bestimmen zu können.

5.1 Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

Mittels Solution Combustion Synthesis wurde die Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ im Bereich $0,1 \leq x \leq 1$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) bei 700 °C an Luft als gelbes Pulver erhalten (zu Synthesedetails siehe Kapitel 9). Für $x < 0,1$ wurde ein zweiphasiges Gemenge, bestehend aus $\beta\text{-VOPO}_4$ und dem Mischkristall mit der unteren Grenzzusammensetzung, erhalten. Ein hoher Anteil an Niob ($0,8 \leq x \leq 0,95$) führt zur Bildung des $\beta\text{-NbOPO}_4$ -Typs als Nebenphase. Die Reaktionstemperatur muss auf 1000 °C erhöht werden, um den Anteil an der MPTB-Phase zu verringern (vgl. Abbildung 5.1). Die Halbwertsbreite der Reflexe in der Mischkristallreihe ($\alpha\text{-MoOPO}_4$) ist breiter als die der Reinphasen. Der Grund hierfür könnte die statistische Verteilung von Vanadium und Niob auf den Metalllagen im Mischkristall sein, die zu Störungen der lokalen Ordnung in der Kristallstruktur führt. Zudem ist die Kristallinität der Mischkristalle geringer, was in einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Pulverdiffraktogrammen resultiert.

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

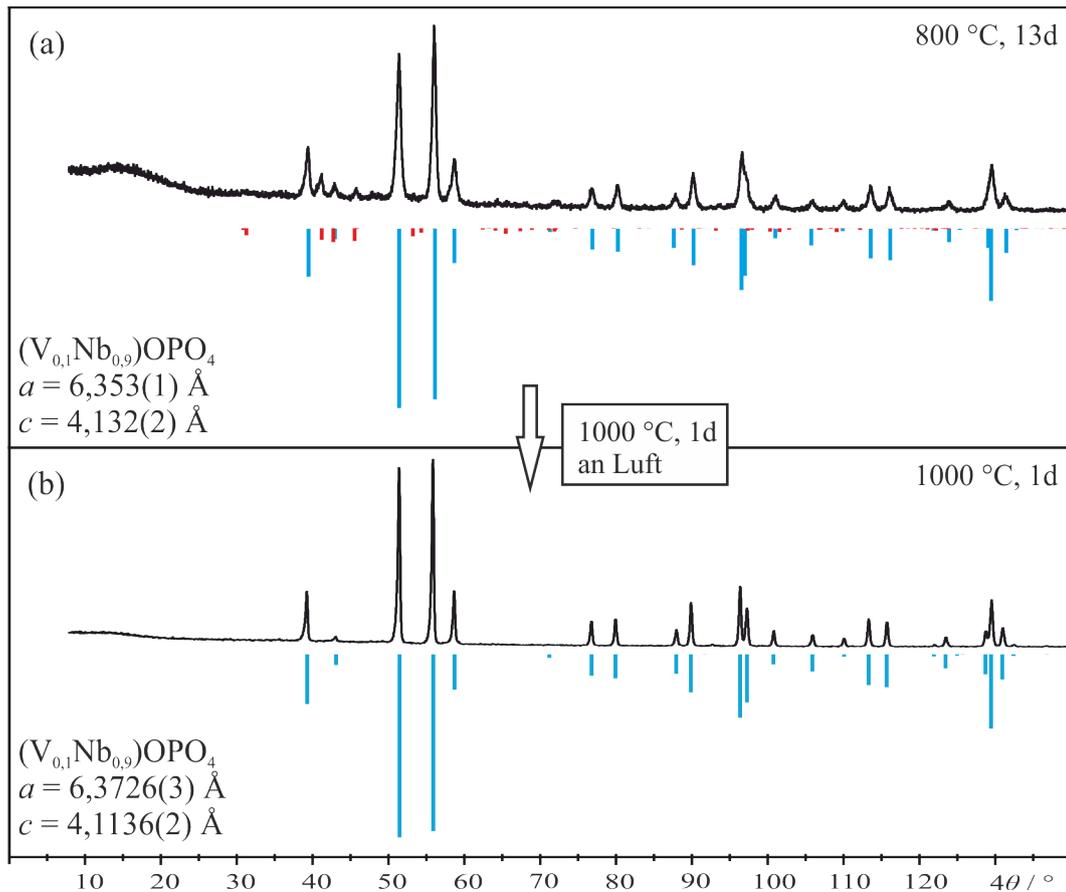


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von den Proben der Zusammensetzung $(V_{0.1}Nb_{0.9})OPO_4$ nach Tempern an Luft bei 800 °C (a) und bei 1000 °C (b) mit den Simulationen für $(V_{0.1}Nb_{0.9})OPO_4$ basierend auf α -NbOPO $_4$ (blau) und von β -NbOPO $_4$ (rot).

Die Auswertung der Röntgenpulveraufnahmen zeigen, dass eine Zunahme an Niob im Mischkristall zu einer Vergrößerung der a -Achse führt, während der Gitterparameter c kleiner wird (vgl. Abbildung 5.3).

Die Unterschiede der Gitterparameter von α_{II} -VOPO $_4$ und NbOPO wurde schon in Kapitel 2 diskutiert. Der Gang der Gitterparameter innerhalb der Mischkristallreihe kann auch anhand der Vertauschung der Reflexpositionen (1 1 1) und (2 0 0) mit zunehmenden Anteil an Niob verfolgt werden (vgl. Abbildung 5.2). Der Reflex (2 0 0) wird zu niedrigeren Winkeln verschoben, was eine Zunahme des Gitterparameters a widerspiegelt. Die Verschiebung des Reflexes (1 1 1) ist zum einen von der Zunahme des Gitterparameters a bestimmt, zum anderen durch die Abnahme von c . Da diese Abnahme deutlich stärker ausgeprägt ist als die von a , wird der Reflex (1 1 1) zu höheren Winkeln verschoben. Die experimentell

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

ermittelten Gitterparameter der Mischkristallreihe folgen keinem linearen Zusammenhang in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Um die thermodynamische Stabilität der Mischkristallreihe zu überprüfen, wurden drei Zusammensetzungen ($x = 0,2; 0,5; 0,8$) in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen bei 700 °C für zehn Tage getempert. Die so erhaltenen Gleichgewichtsphasen waren stark von der Zusammensetzung des eingesetzten Mischkristalls abhängig. Bei $x = 0,2$ findet eine Separierung in eine Vanadium-reiche Phase (β -VOPO₄) und eine mit hohem Niob-Gehalt mit der ungefähren Zusammensetzung (V_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄ statt. Bei Proben mit einem höheren Niob-Gehalt ($0,5 \leq x \leq 0,7$) wird (V_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄ neben einer unbekannt, vermutlich Vanadium-reichen Phase mit einem ungefähren Anteil von 3% erhalten (vgl. Abbildung 5.4). Die Bildung von β -VOPO₄ wurde nicht mehr beobachtet. Bei noch höheren Niob-Gehalt in der Mischkristallreihe ($0,8 \leq x \leq 0,9$) wurde unter Gleichgewichtsbedingungen keine Phasenseparierung beobachtet. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass ab der Zusammensetzung (V_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄ die Mischkristallreihe thermodynamisch stabil ist, wie auch schon in vorangegangenen Arbeiten gezeigt wurde [163]. Offenbar gelingt es jedoch mittels SCS auch die Synthese des metastabilen Bereichs der Mischkristallreihe zwischen $0,1 \leq x \leq 0,8$.

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

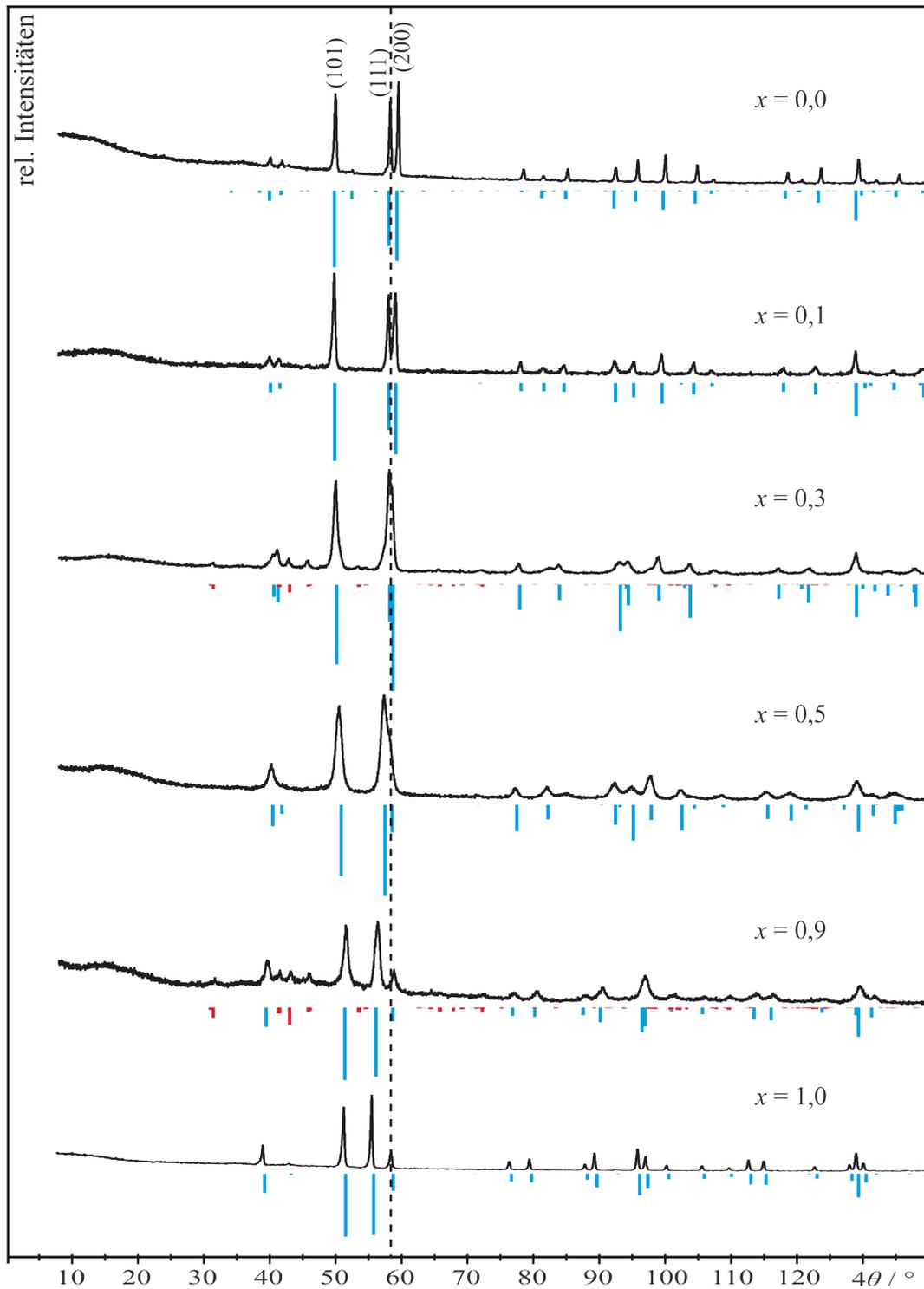


Abbildung 5.2: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Proben von $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ nach Tempern bei 700 °C an Luft von $x = 0,0$; 0,1; 0,3; 0,5; 0,9 und 1,0 mit den Simulationen im α -MoOPO₄-Typ (blau) und dem β -NbOPO₄-Strukturtyp (rot). Die Verschiebung der Reflexe mit der Zusammensetzung wird durch die gestrichelte Linie hervorgehoben.

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

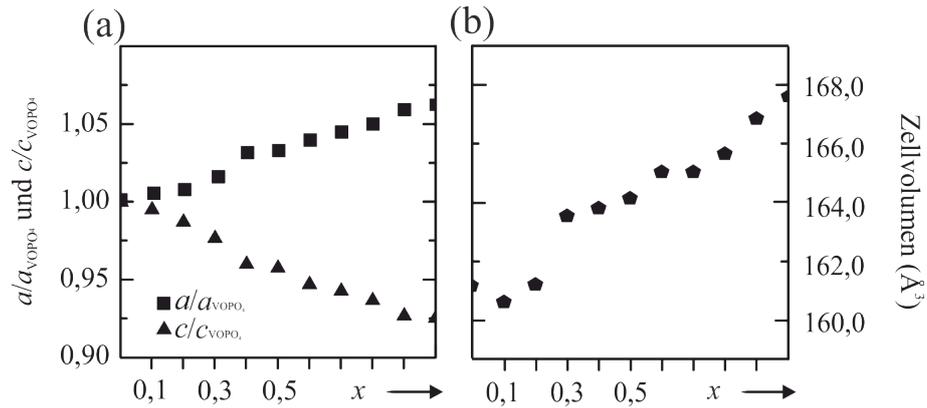


Abbildung 5.3: Relative Änderung der Gitterparameter a und c sowie des Zellvolumens der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bezogen auf $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$.

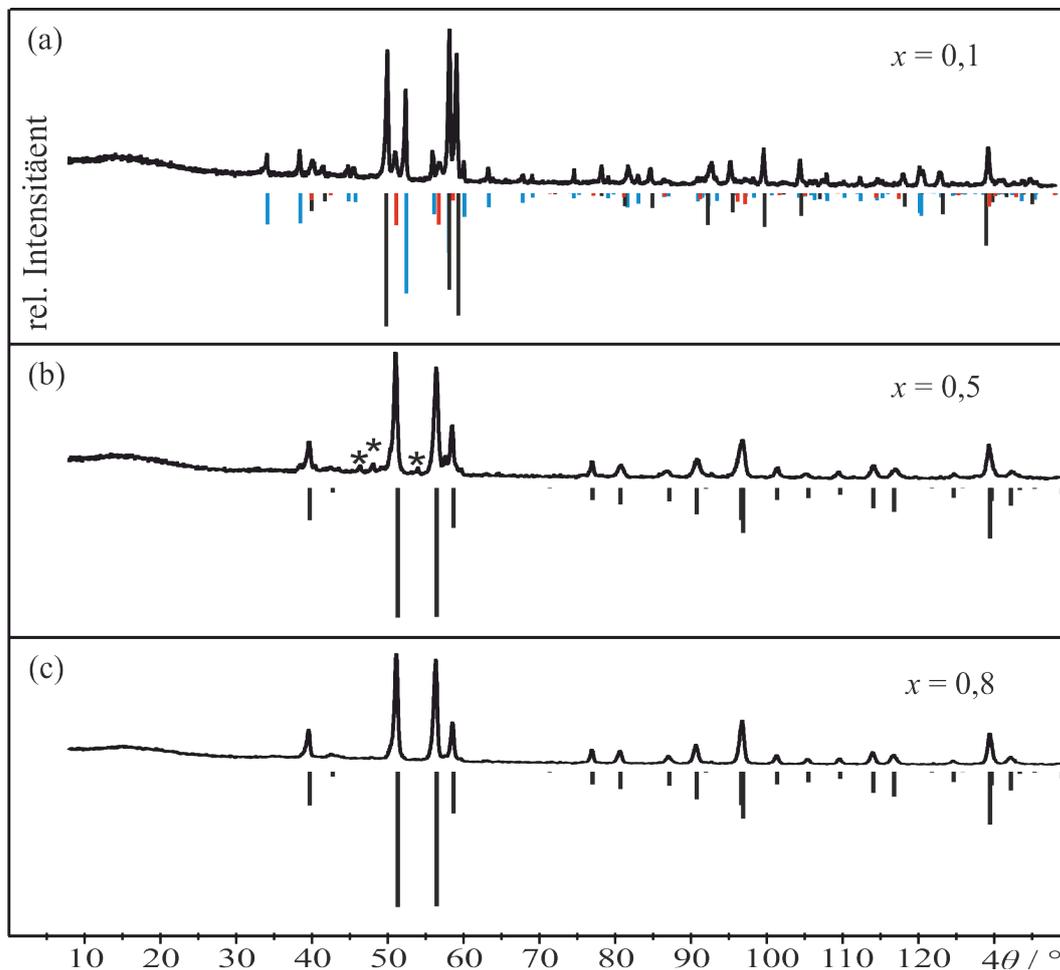


Abbildung 5.4: Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten mit den Zusammensetzungen $x = 0,2$; $0,5$; $0,8$ nach Tempern in evakuierten Kieselglasampullen bei 700 °C für zehn Tage.

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

IR- und Ramanspektren. Im folgenden werden die experimentellen IR- und Ramanspektren von $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$, $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ und $\alpha\text{-NbOPO}_4$ diskutiert. Die IR-Spektren zeigen zwei dominante Banden (vgl. Abbildung 5.5). Die Erste, im Bereich $580\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ wird der antisymmetrischen $[\text{PO}_4]$ -Deformationsschwingung zugeordnet, welche mit $M\text{-O}$ -Streckschwingungen gekoppelt ist. Die Bande bei $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ wird hauptsächlich von der P-O-Streckschwingungen verursacht und ist die intensivste in den Spektren. Sie überlagert auch die $M\equiv\text{O}$ -Schwingung. Diese kann deshalb in den experimentellen IR-Spektren nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Aus diesem Grund kann die Energie der $M\equiv\text{O}$ -Schwingungen nur aus den DFT-Rechnungen entnommen werden. Während die Energie der P-O-Streckschwingungen in allen drei Verbindungen gleich ist, gibt es deutliche Unterschiede in den Energien der $\text{Nb}\equiv\text{O}$ - und $\text{V}\equiv\text{O}$ -Schwingungen in $\alpha\text{-NbOPO}_4$ und $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$. Das IR-Spektrum von $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ kann in guter Näherung als eine Überlagerung der Schwingungsmoden der beiden Randphasen betrachtet werden. Letzteres steht im Einklang mit dem Vorliegen einer homogenen Phase und spricht gegen ein zweiphasiges Gemenge aus den Randphasen. Dabei sind im Mischkristall einige charakteristische Banden leicht verschoben.

Die Qualität der Spektren variiert. Diese Variation ist auf das Messverfahren zurückzuführen. $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ zeigt ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dies ist sowohl bei $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ als auch bei $\alpha\text{-NbOPO}_4$ deutlich schlechter, da aufgrund des schwachen Signals der Proben die Energie des Lasers erhöht werden musste. Dies führte zur teilweisen Zerstörung der Proben.

Das Ramanspektrum von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ zeigt zwei Banden hoher Intensität. Die Bande bei 985 cm^{-1} wird der antisymmetrischen P-O-Streckschwingung zugeordnet, die bei 802 cm^{-1} der $\text{Nb}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung. Die antisymmetrische Nb-O-Streckschwingung liegt bei 612 cm^{-1} . Die Banden bei 466 cm^{-1} , 462 cm^{-1} und 368 cm^{-1} gehören hauptsächlich zu den O-P-O-Schwingungen. O-Nb-O-Schwingungen sind bei 288 cm^{-1} zu finden.

Das Ramanspektrum von $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ zeigt ebenfalls zwei Banden hoher Intensität. Die Bande bei 943 cm^{-1} gehört zur antisymmetrischen P-O-Streckschwingung, die bei 996 cm^{-1} zur $\text{V}\equiv\text{O}$ -Schwingung, die mit der antisymmetrischen P-O-Streckschwingung gekoppelt ist. Die Schwingung der Metallbindung ist bei VOPO_4 im Vergleich zu NbOPO_4 zu höheren Wellenlängen verschoben. Die antisymmetrische V-O-Schwingung liegt bei 620 cm^{-1} , Banden bei 471 cm^{-1} , 434 cm^{-1}

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

und 401 cm^{-1} gehören zu den O-P-O-Schwingungen. Die übrigen Banden unter 400 cm^{-1} werden den O-V-O-Schwingungen zugeordnet.

Weder die Form noch die Position der Banden im Ramanspektrum von $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ lassen sich als Überlagerung der Randphasen erklären. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich hierbei in der Tat um einen Mischkristall handelt. Die Peakhalbwertsbreite der Banden von $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ ist deutlich höher als bei den Reinphasen. Diese Verbreiterung steht im Einklang mit Unterschieden in der lokalen Umgebung der beiden Kationen und geht einher mit leicht variierenden Anregungsenergien.

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

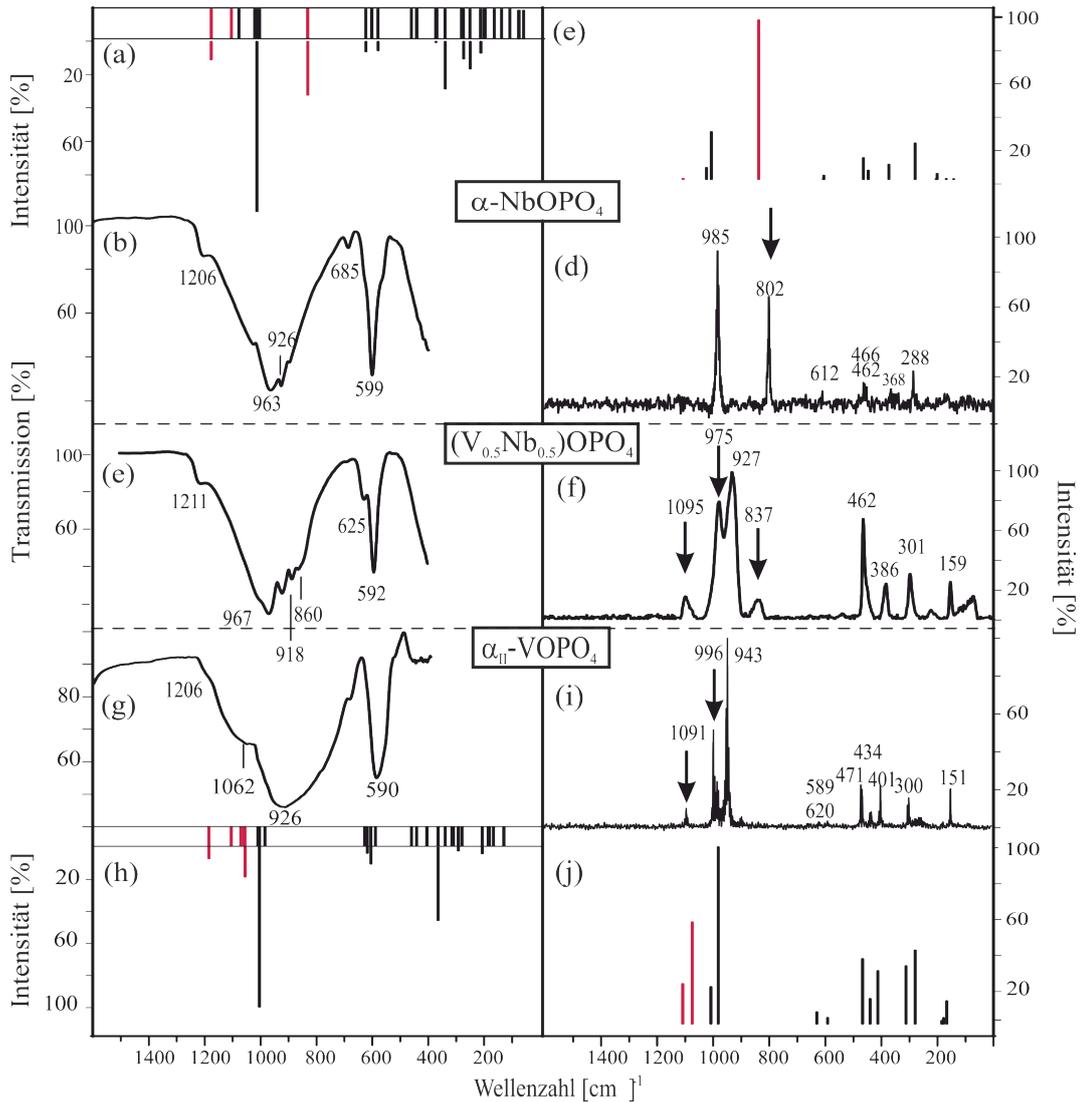


Abbildung 5.5: Vergleich der IR- und Ramanspektren von α -NbOPO₄ (a bis d), (V_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ (e, f) und α_{II} -VOPO₄ (g bis j) mit den berechneten Spektren. Rote Linien kennzeichnen die $M\equiv O$ -Streckschwingungen in den Simulationen, die Pfeile in den Messungen.

In den UV/vis-Spektren von reinem α_{II} - und β -VOPO₄ lassen sich mindestens zwei Absorptionsbanden erkennen (vgl. Abbildung 5.6). Diese liegen in den Bereichen 20000-23000 cm⁻¹ und 30000-35000 cm⁻¹. Die Spektren sind sehr ähnlich zu Messungen, die in der Literatur zu finden sind [47, 166]. In der Literatur werden diese Banden den Übergängen LMCT(O²⁻ → V⁵⁺) zugeordnet [167]. Dabei handelt es sich vermutlich um Übergänge aus den p - und s -Orbitalen des Sauerstoffs in die leeren d -Orbitale des Vanadiums. Aufgrund der starken Ligandenfeldaufspaltung treten mehrere LMCT(O²⁻ → V⁵⁺) auf ($E(d_{xy}) \ll E(d_{x^2-y^2}) \ll E(d_{z^2})$).

5.1. Experimentelle Untersuchungen: Ergebnisse und Diskussion

Mit zunehmendem Anteil an Niob in der Mischkristallreihe wird die zweite Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Abbildung 5.6). Sehr deutlich ist dieser Effekt bei $(V_{0,3}Nb_{0,7})OPO_4$ und $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$. Im Fall von $(V_{0,3}Nb_{0,7})OPO_4$ ist die zweite Bande aufgespalten (II' und II''), was vermutlich auf unterschiedliche Mengen an Niob in der Umgebung des $[VO_6]$ -Chromophors zurückzuführen ist. $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$ hat nur eine Absorptionsbande (II''), diese liegt bei der gleichen Energie wie die Bande II'' in $(V_{0,3}Nb_{0,7})OPO_4$. Wahrscheinlich verursacht dies die niobreiche Umgebung (second-sphere ligand field effect [168]). Die Änderung des Absorptionsverhaltens wird hier mit Bezug auf die lokale Umgebung des Metallkations diskutiert werden. Informationen über deren Einfluß liefern DFT-Rechnungen (siehe Abschnitt unten).

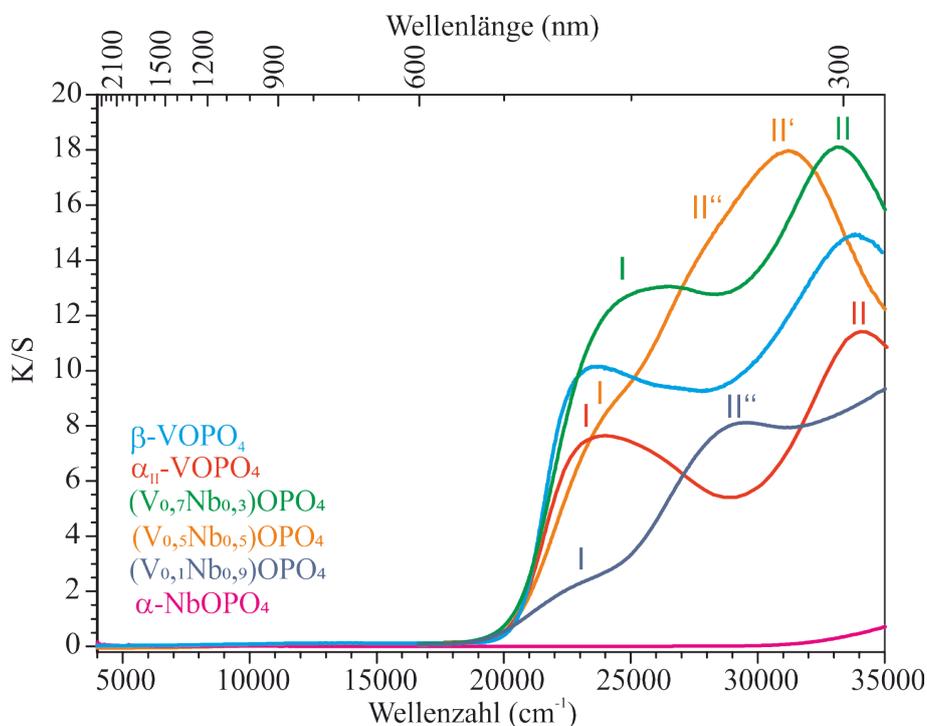


Abbildung 5.6: UV/vis Pulverremissionsspektren von β -VOPO₄ (blau), α_{II} -VOPO₄ (rot), $(V_{0,7}Nb_{0,3})OPO_4$ (grün), $(V_{0,5}Nb_{0,5})OPO_4$ (orange), $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$ (violett) und α -NbOPO₄ (magenta). Alle Pulver, mit Ausnahme von NbOPO₄, zeigen eine leuchtend zitronengelbe Farbe. Die Nummerierung der Banden dient zur einfachen Beschreibung in der Diskussion.

5.2 DFT-Rechnungen

Für die Strukturoptimierungen, die Berechnung der harmonischen Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten in den Spektren wurde das Programm CRYSTAL17 verwendet [82]. Details zu der Theorie sind in Kapitel 12 zu finden. Alle Berechnungen wurden mit demselben Funktional und Korrekturen wie in Kapitel 2.3 beschrieben, durchgeführt. Als Basissätze wurden für Vanadium V_86-411d31G_harrison_1993 [169], für Niob Nb_SC_HAYWSC-31(31d)G_baranek_2013_LiNbO3 [170], für Phosphor P_85-21d1G_zicovich_2002 [171] und für Sauerstoff O_8-411d_bredow_2006 [172] verwendet. Die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Die experimentellen Strukturen dienten als Startpunkt. Die erhaltenen optimierten Gitterparameter wurden mit denen aus dem Experiment verglichen. Einige Konvergenz-Parameter wurden angepasst, um die numerische Präzision zu erhöhen. TOLINTEG wurde auf 7 7 7 14 42 gesetzt. Um die SCF-Konvergenz zu verbessern, wurde FMIXING auf 75 % eingestellt. Die Shrinking-Faktoren des Monkhorst-Pack-Gitters wurden auf $4 \times 4 \times 6$ festgelegt.

Die optimierten Strukturen von α_{II} -VOPO₄ und α -NbOPO₄ dienten als Startstruktur für die $2 \times 2 \times 2$ -Superzellen ($Z = 16$) (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄, (V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄, (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄ und (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄. Die Superzellen wurden ohne Symmetriestriktionen optimiert. Für die Optimierung wurden die Konvergenz-Parameter nochmals angepasst, da die hohe Anzahl von 112 Atomen in einer Zelle zu hohem Rechenaufwand führen. TOLINTEG wurde auf 7 7 7 7 14 und SHRINK auf 2 2 gesetzt.

Die Zustandsdichte wurde nach der Fourier-Legrende-Technik für alle vier Superzellen berechnet [173]. Für ein belastbares Ergebnis wurden die k -Punkte auf $6 \times 6 \times 6$ gesetzt.

Zunächst wurden die experimentell bestimmten Kristallstrukturen der Ausgangsverbindungen optimiert ($Z = 2$). Mit den so erhaltenen Modellen wurde eine $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle ($Z = 16$) erzeugt und unter Freigabe der Symmetrie optimiert (Zusammensetzungen (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄, (V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄, (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄, (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄, Tabelle 5.1), um einen besseren Einblick auf den Einfluss der Verteilung der Metallkationen auf die lokale Umgebung zu gewinnen. Die Rechnungen der Reinphasen dienten als Referenz. Um die substituierte Superzelle

5.2. DFT-Rechnungen

(V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄ zu erzeugen, wurde ein Vanadium-Atom durch ein Niob-Atom ersetzt. Für die Bildung der Superzelle (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄ wurde umgekehrt vorgegangen.

Die lokale Umgebung der Kationen im α -MoOPO₄-Strukturtyp besteht aus vier äquatorial angeordneten Oxidionen (aus Phosphatgruppen) und den zwei axialen Oxidionen. Die letzteren sind entlang der *c*-Achse der Einheitszelle angeordnet, wobei eine Bindung kurz und die andere verlängert ist. Im folgenden werden die berechneten Bindungsabstände untereinander verglichen. Die DFT-Strukturoptimierung der Superzelle bestätigen für reines α _{II}-VOPO₄ und α -NbOPO₄, dass die Abstände $d(M\equiv O)$ und $d(M-O_{ax})$ gegenüber den Startwerten (exp. Daten) nahezu unverändert bleiben ($d(M\equiv O) = 1,572 \text{ \AA}$ in (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄ und $d(M\equiv O) = 1,756 \text{ \AA}$ in (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄; $d(M-O_{ax}) = 2,893$ bis $2,895 \text{ \AA}$ in (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄ und $d(M-O_{ax}) = 2,367 \text{ \AA}$ in (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄). Im Unterschied dazu führt die Substitution eines V⁵⁺-Kations durch Nb⁵⁺ bzw. von Nb⁵⁺ durch V⁵⁺ zu einer deutlichen Änderung der lokalen Umgebungen.

Der [NbO₆]-Oktaeder in (V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄ zeigt eine leicht verkürzte Niobyl-Bindung $d(Nb\equiv O) = 1,725 \text{ \AA}$ anstelle von $1,754 \text{ \AA}$ in NbOPO₄, und einen stark verlängerten Abstand $d(Nb-O_{ax}) = 3,027 \text{ \AA}$, welcher sogar länger ist als der Abstand von $d(V-O_{ax})$ in reinem VOPO₄ (vgl. Tabelle 5.1). Die zwei benachbarten [VO₆]-Oktaeder in der gleichen Kette wie der [NbO₆]-Oktaeder sind nur leicht verzerrt im Vergleich zur Reinphase mit leicht verkürzten Abständen $d(V-O_{ax})$ und verlängerten $d(V\equiv O)$. Die Änderungen der äquatorialen *M*-O-Abstände sind so klein, dass sie an dieser Stelle vernachlässigt werden können.

In der Superzelle mit der Zusammensetzung (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄ ist die Vanadylbindung von [VO₆] leicht verlängert ($0,019 \text{ \AA}$), aber immer noch sehr nahe am Wert der Reinphase (vgl. Tabelle 5.1). Diese verkürzte Bindung verursacht die Verlängerung der benachbarten Bindung Nb-O_{ax} um $0,290 \text{ \AA}$. Diese Verlängerung wiederum führt zu einer Verkürzung der Niobylbindung um $0,02 \text{ \AA}$. Zudem wird der Abstand $d(V-O_{ax}) = 2,291 \text{ \AA}$ sehr kurz. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass Vanadium in die bevorzugte Koordinationsumgebung des Niobs gedrängt wird, um Störungen in der Struktur zu minimieren.

Trotz der beschriebenen Abweichungen der Bindungslängen im Wirtsgitter zeigen die Strukturoptimierungen, dass die koordinative Umgebung der Fremdkationen an die des Wirtsgitters angepasst wird. Das hat vor allem Auswirkungen auf die

schwache $M-O_{ax}$ -Bindung, die Metallylbindung bleibt nahezu gleich.

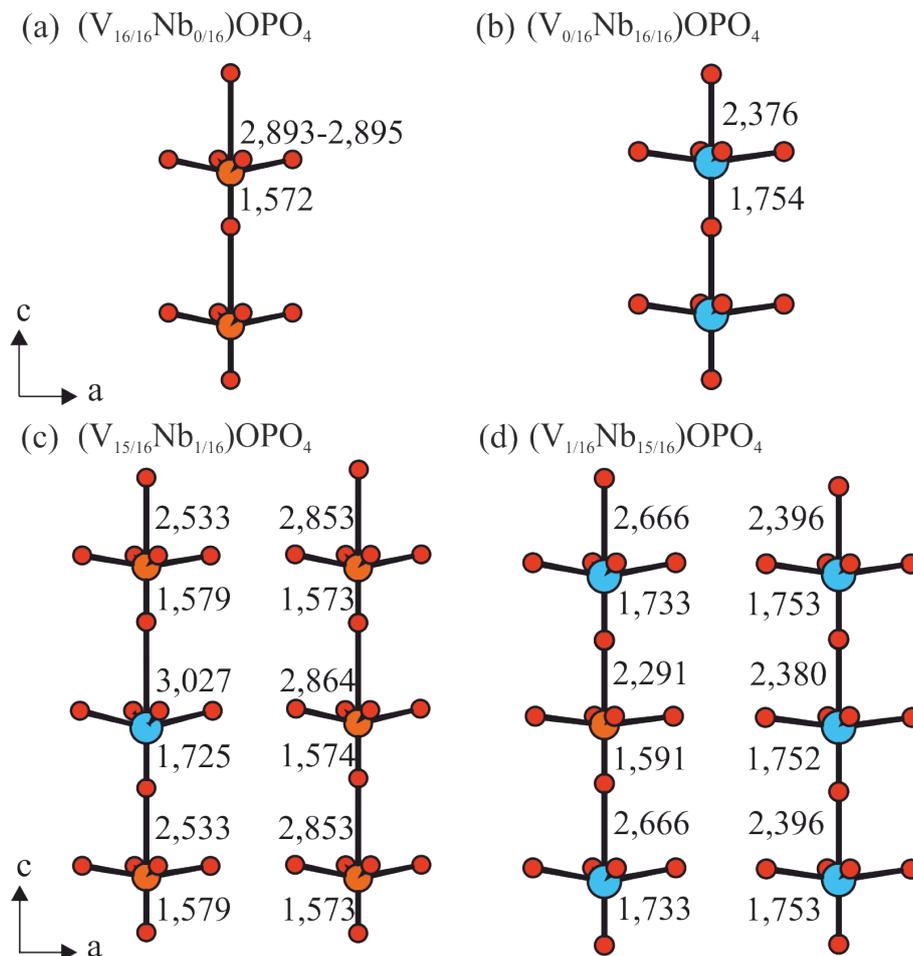


Abbildung 5.7: Ketten aus $[MO_6]$ -Oktaedern nach DFT-Strukturoptimierung (Supercelle, $2 \times 2 \times 2$) ohne Symmetrie für die Zusammensetzungen $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$ (a), $(V_{0/16}Nb_{16/16})OPO_4$ (b) sowie der Mischkristalle $(V_{15/16}Nb_{1/16})OPO_4$ (c) und $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$ (d); Abstände in Å. Blau ist Nb^{5+} , orange V^{5+} und rot sind die Oxidionen.

5.2. DFT-Rechnungen

Tabelle 5.1: Abstände $d(M\equiv O)$ und $d(M-O_{ax})$ sowie Gitterparameter der Supercellen ($2\times 2\times 2$ gerechnet ohne Symmetrieregierungen in $P1$) aus DFT-Rechnungen, von α_{II} -VOPO₄, α -NbOPO₄ und zwei Mischkristallen der Zusammensetzungen $(V_{15/16}Nb_{1/16})OPO_4$ und $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$. Die Gitterparameter der experimentellen Phasen α_{II} -VOPO₄ und α -NbOPO₄ (Raumgruppe $P4/n$) wurden mit zwei multipliziert.

$MOPO_4$	$d(M\equiv O)$ [Å]	$d(M-O_{ax})$ [Å]	a, b, c [Å] ^{a)}
$V_{16/16}Nb_{0/16}$ (exp.)	1,58	2,85	12,028, 12,028, 8,868
$V_{16/16}Nb_{0/16}$ (calc.)	1,572 (16x)	2,893 (4x), 2,894 (7x), 2,895 (5x)	11,970, 11,970, 8,932
$V_{15/16}Nb_{1/16}$ (calc.)	1,733 (1x) } Nb 1,572 (4x), } 1,573 (6x), } V 1,574 (4x), } 1,579 (1x) }	3,027 (1x) } Nb 2,533 (1x), } 2,852 (1x), } 2,854 (1x), } 2,856 (2x), } V 2,857 (3x), } 2,856 (3x), } 2,862 (1x), } 2,863 (2x), } 2,867 (1x) }	12,006, 12,006, 8,864
$V_{1/16}Nb_{15/16}$ (calc.)	1,591 (1x) } V 1,733 (1x) } 1,752 (7x), } Nb 1,753 (3x) } 1,754 (4x) }	2,291 (1x) } V 2,380 (2x) } 2,387 (6x), } 2,388 (4x), } Nb 2,396 (1x), } 2,399 (1x), } 2,666 (1x) }	12,643, 12,644, 8,280
$V_{0/16}Nb_{16/16}$ (calc.)	1,754 (16x)	2,376 (16x)	12,695, 12,695, 8,259
$V_{0/16}Nb_{16/16}$ (exp.)	1,74	2,36	12,781, 12,781, 8,208

^{a)} Die berechneten Winkel α, β, γ weichen maximal $\pm 0,002^\circ$ von 90° ab.

Basierend auf den Superzellen (Abbildung 5.8) wurden die Zustandsdichten (PDOS) von $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$, $(V_{15/16}Nb_{1/16})OPO_4$, $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$ und $(V_{0/16}Nb_{16/16})OPO_4$ (PDOS) berechnet. Um die Unterschiede in den optischen Spektren der Mischkristallreihe in Abhängigkeit des Vanadiumgehalts erklären zu können, wurden nur die Dichte der Zustände der Metall- und Sauerstoffatome berücksichtigt.

Die Zustandsdichten von Vanadium in $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$ liegen hauptsächlich oberhalb des Fermi-Niveaus und können im Bereich 4 bis 7 eV den $3d$ -Orbitalen zugeordnet werden. Die Zustände der $3d$ -Orbitale sind aufgrund der starken Verzerrung der $[VO_6]$ -Oktaeder in drei Zustandsgruppen aufgespalten. Dies entspricht der erwarteten Aufspaltung eines gestauchten Oktaeders. Die erste Gruppe von Zuständen (3,9-4,3 eV; 31400-35000 cm^{-1}) erklärt den ersten Übergang im experimentellen Absorptionsspektrum, die zweite Gruppe (5,1-5,6 eV; 41100-45200 cm^{-1}) den zweiten Übergang. Es wird angenommen, dass die erste Gruppe von Zuständen von den d_{xy} -Orbitalen gebildet wird, während die d_{xz} - und $d_{x^2y^2}$ -Orbitale die zweite Gruppe bilden. Die dritte Gruppe von Zuständen wird den d_{z^2} -Orbitalen zugeordnet. Zwischen den Maxima der Zustände beider Gruppen eins und zwei liegt eine Energiedifferenz von 1,4 eV (11300 cm^{-1}). Unterhalb des Fermi-Niveaus wird die Zustandsdichte durch die Orbitale der Oxidionen bestimmt.

Die PDOS von $(V_{0/16}Nb_{16/16})OPO_4$ zeigt oberhalb des Fermi-Niveaus (ab 5,2 eV; 41900 cm^{-1}) ebenfalls die charakteristische Aufspaltung der d -Orbitale des Niobs, allerdings ist deren Aufspaltung kleiner, da der $[NbO_6]$ -Oktaeder weniger verzerrt als der eben betrachtete $[VO_6]$ -Oktaeder ist. Die $4d$ -Orbitale des Niobs liegen bei höherer Energie als die $3d$ -Orbitale des Vanadiums. Aus diesem Grund ist die fundamentale Bandlücke von $(V_{0/16}Nb_{16/16})OPO_4$ höher als die von $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$. Dies ist der Grund, warum $NbOPO_4$ kein sichtbares Licht absorbiert.

Der Einbau von Niob in $VOPO_4$ führt zu einem Shift der zweiten Gruppe von Zuständen mit Beteiligung von V^{5+} zu niedrigeren Energien (5,0-5,6 eV, 40300-44400 cm^{-1}) und überlappt so mit den Zuständen des Niobs. Desweiteren nimmt die Energiedifferenz zwischen den Maxima der Zustandsgruppen des Vanadiums ab (1,2 eV, 9700 cm^{-1}). Unter Berücksichtigung der lokalen Umgebungen in der Superzelle könnte diese Beobachtung mit der Abnahme der Bindungslänge

5.2. DFT-Rechnungen

$d(V\equiv O)$ zusammenhängen, die zu dem substituierten Niob benachbart ist. Im experimentellen UV/vis-Spektrum kann sowohl eine Verschiebung von Bande II zu niedrigeren Wellenzahlen als auch eine Abnahme der Energiedifferenz zwischen den Übergängen beobachtet werden.

Die PDOS von $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$ zeigt drei schmale Gruppen von Zuständen (3,8 eV (30600 cm^{-1}), 4,7 eV (37900 cm^{-1}), 5,3 eV (42700 cm^{-1})). Die ersten beiden Zustände über dem Fermi-Niveau werden wieder Vanadium zugeordnet. Die in $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$ beobachtete dritte Gruppe von Zuständen, die von Orbitalen des d_{z^2} gebildet werden, treten hier nicht auf. Dies lässt vermuten, dass der $[VO_6]$ -Oktaeder in $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$ regulärer als in $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$ ist. Aufgrund der geringen Menge an Vanadium in der Struktur gibt es nur wenige Gruppen von Zuständen. Die Energiedifferenz zwischen den zwei Zuständen des Vanadiums ist weiter reduziert (0,9 eV; 7300 cm^{-1}). Die zweite Gruppe von Zuständen überlappt nicht mit denen des Niobs. Die Energiedifferenz beträgt hier 0,6 eV (4800 cm^{-1}).

Das experimentelle UV/vis-Spektrum von $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$ kann anhand der Ergebnisse aus den Rechnungen erklärt werden. Es wird angenommen, dass das Auftreten von Bande II' durch die energetischen Übergänge von V^{5+} verursacht wird, dessen Koordinationspolyeder weniger stark verzerrt ist als in $VOPO_4$. Dies führt zu einer Abnahme der Energiedifferenz zwischen Übergang eins und zwei, sowie der Separierung des Übergangs von Niob, welcher aus diesem Grund nicht im gemessenen Spektrum gesehen werden kann. Natürlich muss berücksichtigt werden, dass optische Spektren excitonische Effekte beinhalten, die nicht quantitativ mit berechneten Bandlücken verglichen werden können.

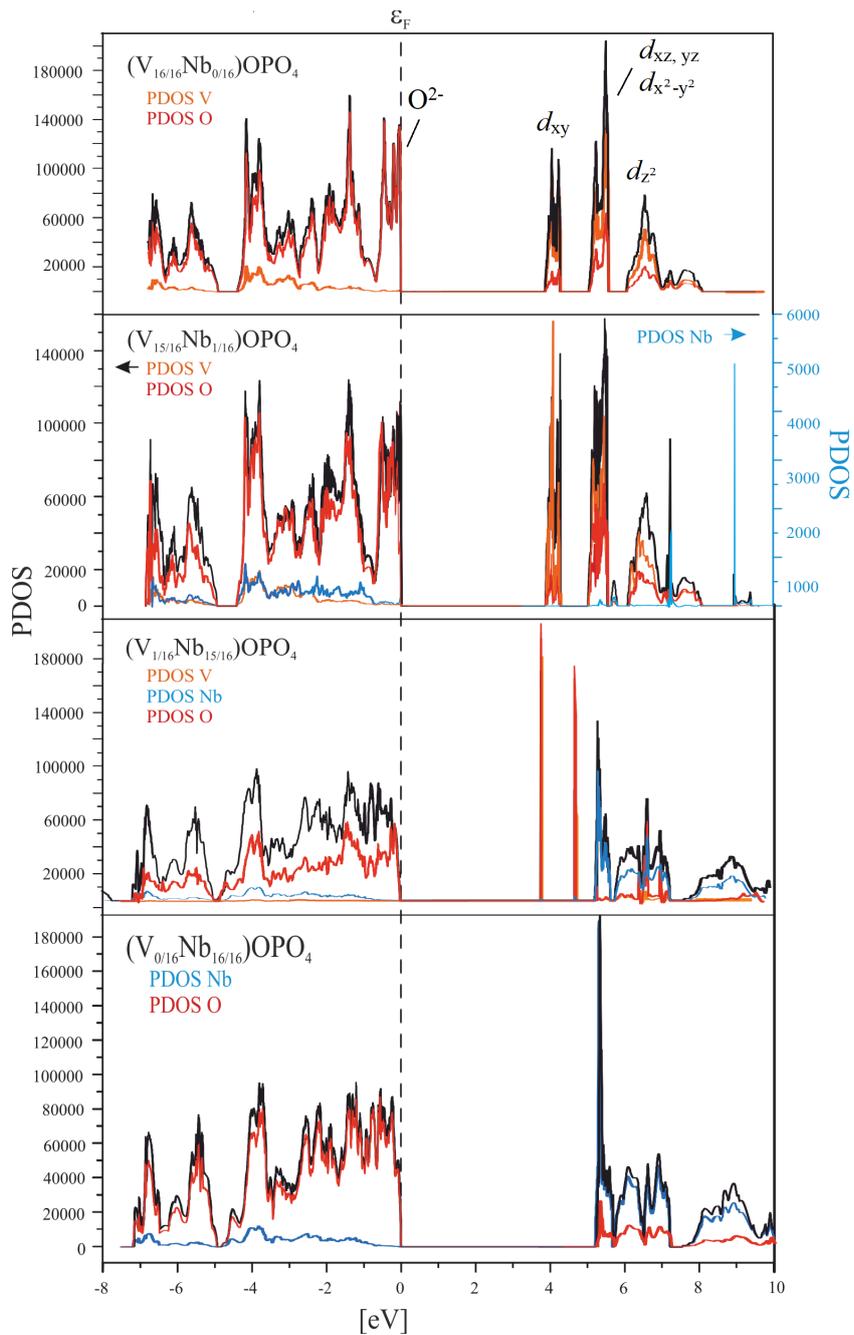


Abbildung 5.8: PDOS der $2 \times 2 \times 2$ -Superzellen von $(V_{16/16}Nb_{0/16})OPO_4$, $(V_{0/16}Nb_{16/16})OPO_4$ sowie der Mischkristalle $(V_{15/16}Nb_{1/16})OPO_4$ und $(V_{1/16}Nb_{15/16})OPO_4$.

5.3 Katalytisches Verhalten

Die erhaltene Mischkristallreihe $((V_{1-x}Nb_x)OPO_4, x = 0,95; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,4; 0,2)$ wurde katalytisch für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid an der TU Berlin getestet. Dabei wurde jeweils ein Probenvolumen von 1 ml verwendet. Die Untersuchungen liefen in den folgenden fünf Schritten ab:

1. Aufheizen auf 225 °C mit 2 K/min unter 5 % O₂ in N₂.
2. Wechsel der Gasatmosphäre zu 2 % *n*-Butan, 20 % O₂, 3 % H₂O und 3 % Ar in N₂.
3. Schrittweises Aufheizen auf 225 und dann 400 °C in 25 °C-Schritten. Gegebenenfalls wurde die Maximaltemperatur aufgrund der unterschiedlichen Aktivität der Katalysatormaterialien angepasst, sodass der Umsatz *X* von *n*-Butan nie mehr als 90 % betrug.
4. Schrittweises Abkühlen auf 300 °C in 25 °C-Schritten. (Diese Daten wurden für die Selektivitäts/Umsatz-Kurven verwendet).
5. Abkühlen auf Raumtemperatur in 5 % O₂ in N₂.

Während Schritt 4 wurde das Produktgemisch gaschromatographisch analysiert. Anhand dieser Daten wurde der Umsatz *X* an *n*-Butan bestimmt. Generell nahm der Umsatz mit steigender Temperatur zu. Den höchsten Umsatz bei 400 °C zeigen $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$, $(V_{0,2}Nb_{0,8})OPO_4$ und $(V_{0,3}Nb_{0,7})OPO_4$ mit ca. 80 %. Je höher der Anteil an Vanadium war, desto weniger aktiv waren die Katalysatoren. Eine Ausnahme von diesem Trend bildet $(V_{0,05}Nb_{0,95})OPO_4$. Die Probe mit der höchsten Selektivität für MSA ist $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$ bei 375 °C mit 38 %. Mit abnehmendem Anteil an Vanadium nahm die Selektivität *S*(MSA) der getesteten Proben zu. Die Pulverdifraktogramme der Ausbauproben zeigten weder eine signifikante Änderung der Phasenzusammensetzung (vgl. Abbildungen 5.10), noch eine Zunahme der Kristallinität der Proben. Insgesamt liegen alle Ergebnisse unter denen des kommerziell verwendeten VPP-Katalysators (Tabelle 13.103).

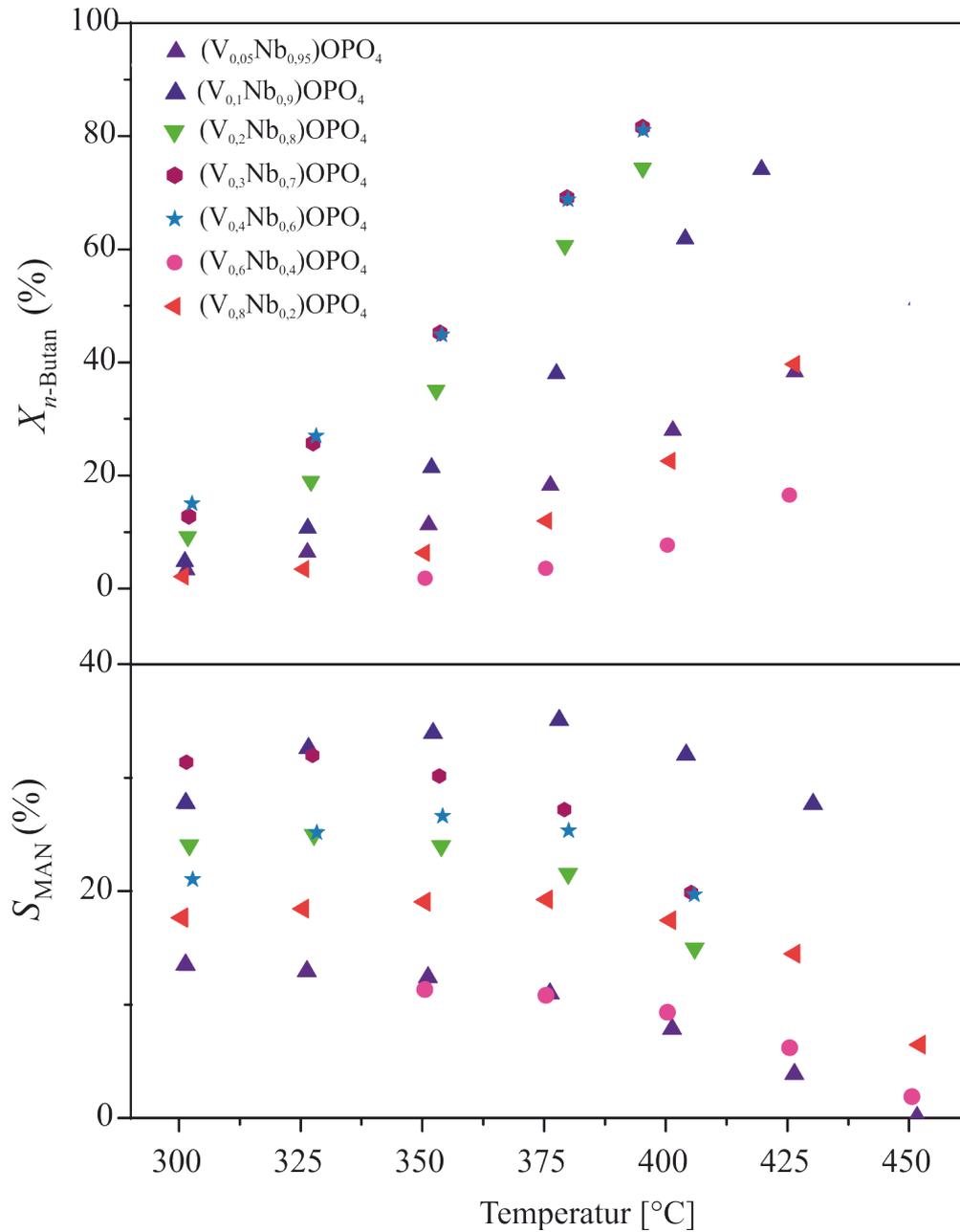


Abbildung 5.9: Umsatz von n -Butan (oben) und Selektivität für die Bildung von Maleinsäureanhydrid in Abhängigkeit der Temperatur und Zusammensetzung des Katalysators.

5.4. Zusammenfassung

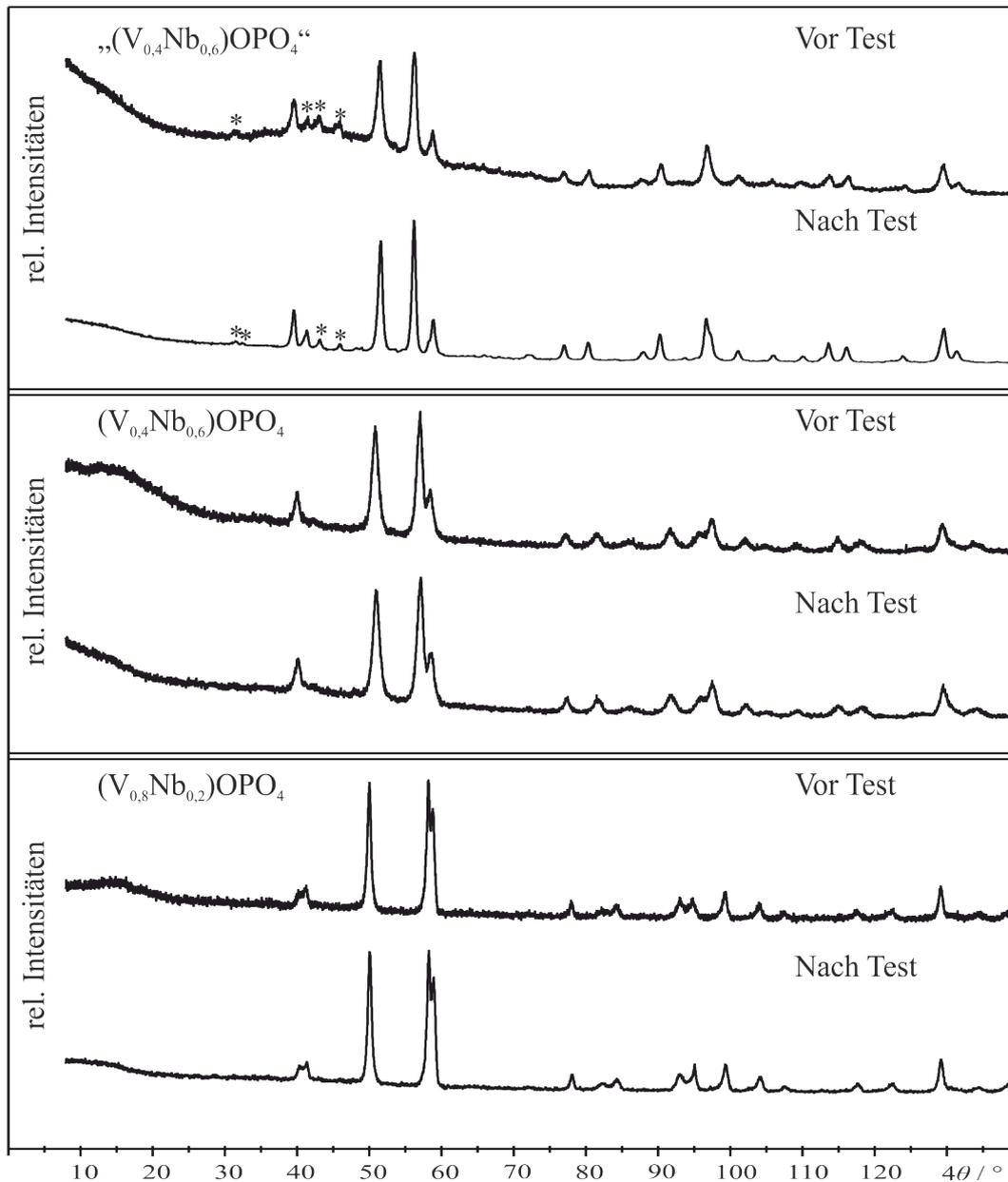


Abbildung 5.10: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) ausgewählter Proben, $(V_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$, $(V_{0,4}Nb_{0,6})OPO_4$, $(V_{0,8}Nb_{0,2})OPO_4$, vor und nach den katalytischen Tests. Die Sterne markieren die MPTB-Nebenphase.

5.4 Zusammenfassung

Entlang des quasibinären Schnittes $VOPO_4$ - $NbOPO_4$ wurde die Bildung einer Mischkristallreihe $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ ($0,1 < x < 1,0$) mit α - $MoOPO_4$ -Struktur beobachtet. Der Einbau von Nb^{5+} führt demnach zu einer Stabilisierung des

α -MoOPO₄-Strukturtyps. Die Mischkristallreihe ist im Bereich $0,2 \leq x < 1,0$ darstellbar, aber nur im Bereich $0,8 \leq x < 1,0$ thermodynamisch stabil. IR- und Ramanspektren des Mischkristalls zeigen Nb≡O- neben V≡O-Schwingungen, die im Vergleich zu denen der Reinphasen verschoben sind. Dies bestätigt, dass in (V_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ tatsächlich eine homogene Verbindung von V⁵⁺ und Nb⁵⁺ im Sinne eines Mischkristalls vorliegt und keine Domänen der beiden Randphasen. Das Absorptionsverhalten der Mischkristallreihe wird vom V/Nb-Verhältnis stark beeinflusst. Im UV/vis-Spektrum wird bei einem kleinen Gehalt an Vanadium für den LMCT (O²⁻ → V⁵⁺) eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu reinem VOPO₄ beobachtet. Dies kann mit der geringeren Verzerrung des [VO₆]-Oktaeders erklärt werden, da dies zu einer Abnahme der Aufspaltung der t_{2g}-Orbitale führt. Strukturoptimierungen basierend auf substituierten Superzellen bestätigen, dass der Substituent wie auch die benachbarten Metallkationen im Vergleich zu den Reinphasen eher ungewöhnliche M-O-Bindungslängen aufweisen. Im Vanadium-reichen System werden die Bindungen Nb-O_{ax} deutlich länger als in der Reinphase berechnet. Auf der anderen Seite wird der Abstand V-O_{ax} ungewöhnlich kurz in Niob-reicher Umgebung. PDOS-Rechnungen der Oxidionen und Metallkationen der Reinphasen und Mischkristalle bestätigen die experimentellen Beobachtungen aus den UV/vis-Spektren. Die beobachtete Verschiebung kann in der PDOS mit hohem Anteil an Niob gesehen werden, ist aber noch nicht vollständig verstanden. Da die Mischkristallreihe (V_{1-x}Nb_x)OPO₄ katalytisch aktiv bei der Umsetzung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid ist und keine nachweislichen Mengen an V⁴⁺ enthält, kann für den allgemeinen Katalyseprozess abgeleitet werden, dass V⁵⁺ tatsächlich einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators hat.

Kapitel 6

Weitere quasibinäre Systeme

$MOPO_4$ - $MOPO_4'$:

Phasenbildung, Mischbarkeit und Redoxverhalten

6.1 Die Antimonphosphate $SbOPO_4$ und $SbPO_4$

Antimon wird schon seit ein paar Jahren in Katalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $(V, Sb, M)O_2$ (Rutilstruktur) für die Ammoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe eingesetzt [174, 175]. Auch $SbOPO_4$ oder $SbPO_4$ könnten aufgrund ihrer Lewis-Säure-Base-Eigenschaften interessant für die katalytische Anwendung sein, wobei auch das Verhältnis von Sb^{3+}/Sb^{5+} Einfluss auf die katalytische Performance nehmen könnte. Aus diesem Grund wurde im folgenden die Oxidation von $SbPO_4$ zu $SbOPO_4$ genauer untersucht. Im ternären System Sb/P/O sind einige Phosphate bekannt. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick zum Stand der Literatur. Sb^{3+} nimmt chemisch und strukturell gesehen eine Sonderstellung durch den lone-pair Effekt ein.

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO₄ und SbPO₄

Tabelle 6.1: Übersicht der kristallographisch charakterisierten Antimonphosphate.

Phosphat	R.G.	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	Lit.
SbPO ₄	<i>P2₁/m</i>	5,0868(6)	6,7547(7)	4,7247(5)	94,66(1)	[176]
SbPO ₄	<i>P2₁/m</i>	5,088(2)	6,762(2)	4,724(2)	94,64	[177]
Sb ₂ (PO ₄) ₃	<i>P2₁/n</i>	11,936(1)	8,7354(8)	8,3185(8)	91,12(2)	[178]
Sb ₂ (PO ₄) ₃	<i>R$\bar{3}$</i>	16,880(2)		21,196(3)		[179]
Sb ₅ O ₆ (PO ₄)	<i>P2₁2₁2₁</i>	6,8373(5)	7,0932(5)	19,8730(15)		[180]
SbOPO ₄	<i>C2/c</i>	6,791(1)	8,033(1)	7,046(1)	115,90(1)	[65]
Sb ₂ (P ₂ O ₇) ₂	<i>P2₁/c</i>	8,088(1)	16,015(3)	8,135(5)	90,17(2)	[181]
Sb ₂ (P ₂ O ₇) ₂	<i>Pna2₁</i>	8,018(1)	16,134(3)	8,019(5)		[181]

In diesem Kapitel wird das Redox-Gleichgewicht zwischen SbPO₄ und SbOPO₄ experimentell und theoretisch betrachtet. Aus diesem Grund wird hier zuerst die Kristallstruktur von SbPO₄ diskutiert. Anschließend werden Strukturmodelle entwickelt, mit denen die Oxidation von SbPO₄ zu SbOPO₄ verstanden werden kann. Dabei werden auch neue Polymorphe von SbOPO₄ hervorgesagt.

6.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Die Phosphate SbPO₄ und SbOPO₄ wurden über SCS (Solution Combustion Synthesis) erhalten. Details zu den verwendeten Precusoren für die Synthesen sind in Kapitel 9 beschrieben.

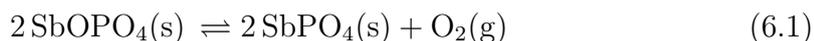
Eine Oxidationsreaktion ist aufgrund der neuen Bindungsknüpfung ein exothermer Vorgang. Sie sollte demnach bevorzugt bei niedrigen Temperaturen ablaufen. Die Synthese von SbOPO₄ sollte bei niedrigeren Temperaturen erfolgen als die von SbPO₄. Tatsächlich ist der Reaktionsverlauf an Luft mit der Temperatur unerwartet, da nach vier Tagen bei 600 °C nur SbPO₄ gebildet wird. Die Entstehung von SbPO₄ anstelle von SbOPO₄ könnte über die Synthesemethode (SCS), erklärt werden. Bei der SCS sind die Reaktionsbedingungen reduzierend, sodass eine Reduktion von Sb⁵⁺ zu Sb³⁺ denkbar wäre.

Die Oxidation von Antimon(III)-phosphat zu Antimon(V)-oxidphosphat an Luft wurde erst bei Temperaturen ab 700 °C beobachtet. Anhand des Pulverdiffraktogramms konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von SbPO₄ zu SbOPO₄ bei

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO₄ und SbPO₄

700 °C nach sieben Tagen abgeschlossen war. Allerdings zeigten die ³¹P-NMR-Spektren noch geringe Anteile von SbPO₄ in der Probe (Abbildungen 6.1b und 6.2 a, b).

Zwischen 700 und 800 °C wurde die Bildung der unbekanntenen Nebenphasen *Sb1* und *Sb2* in geringen Mengen beobachtet (vgl. Abbildung 6.1, Tabelle 6.2). Die Bildung von *Sb1* konnte hauptsächlich bei einer Temperatur von 700 °C nach einem Tag beobachtet werden, neben geringen Mengen an *Sb2*. Weiteres Tempern für drei Tage bei 700 °C führte allerdings zur Abnahme von *Sb1*, während *Sb2* noch nach dem Tempern für einen Tag bei 800 °C über Röntgenpulverdiffraktometrie nachweisbar war. Bei Tempern für mehr als einen Tag bei 900 °C wurde reines SbOPO₄ erhalten (Abbildung 6.2c). Tempern an Luft (p(O₂) = 0,2 bar) bei 1000 °C für einen Tag führt zur thermischen Reduktion von Sb⁵⁺ unter Bildung von SbPO₄ (Gleichung 6.1).



Die experimentell ermittelten Gitterparameter der hergestellten Proben von SbOPO₄ unterscheiden sich untereinander ebenso wie von den in der Literatur publizierten Werten [75] (Tabelle 6.3). Das gibt Grund zur Annahme, dass SbOPO₄ bei einer Temperatur von 900 °C Sauerstoff unter Bildung von Sb³⁺ abgibt, sodass formal eine Verbindung der allgemeinen Summenformel (Sb^VO)_{1-x}Sb^{III}_x(PO₄) entsteht. Der Sauerstoffgehalt von SbOPO₄ ist demnach zum einen von der Temperaturdauer, zum anderen vom gewählten Reaktionsgefäß abhängig. So war der Verlust an Sauerstoff geringer, wenn SbOPO₄ in einer Kieselglashalbampulle nachgetempert wurde, da sich in der Ampulle über dem Bodenkörper ein Gleichgewicht einstellen konnte. Dies verlangsamte die thermische Reduktion von Sb⁵⁺ durch den eingeschränkten Abtransport des Sauerstoffs.

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

Wurde dagegen ein offener Tiegel verwendet, erfolgte keine derartige Behinderung der Gleichgewichtseinstellung und der Gehalt an Sauerstoff in der Probe nahm schneller ab als in der Halbampulle. Ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wurde SbOPO_4 thermisch vollständig zu SbPO_4 reduziert.

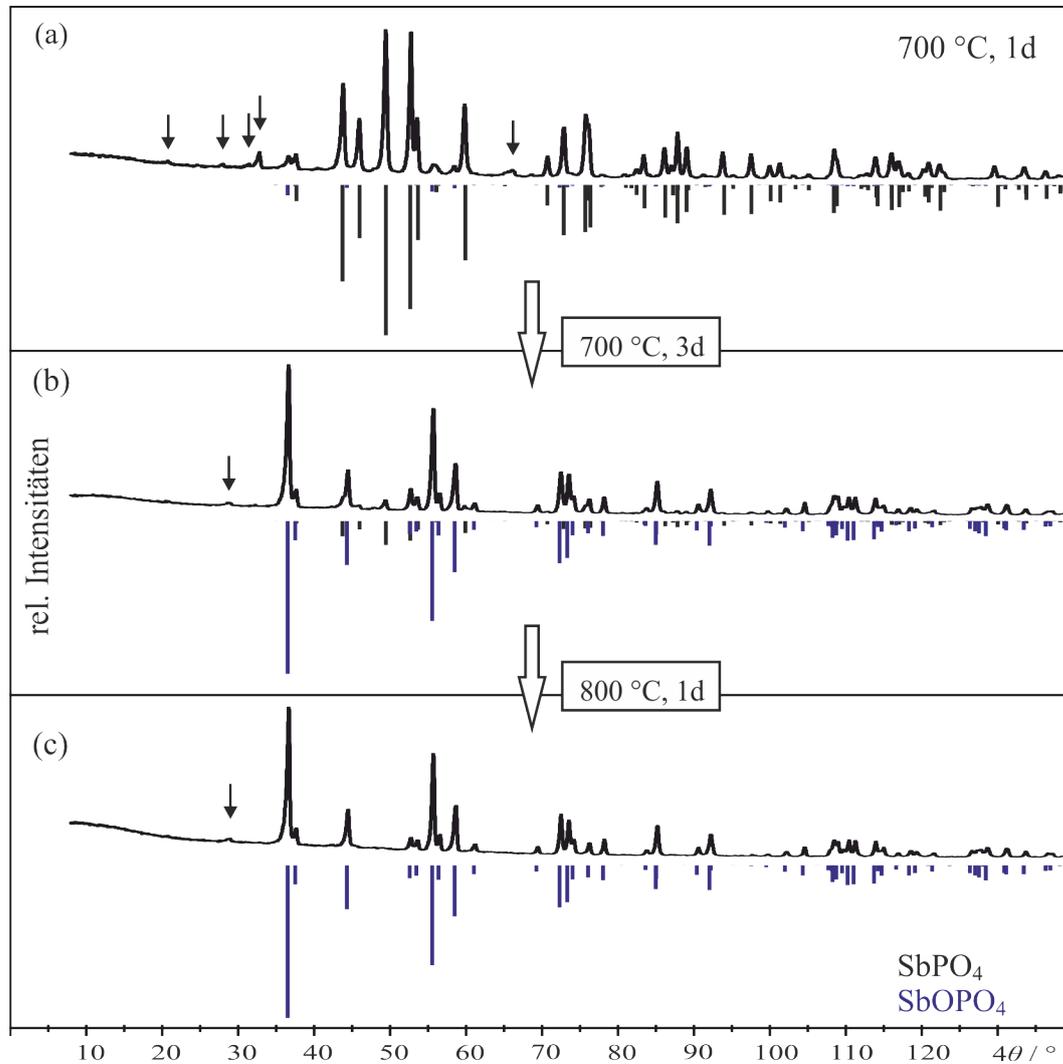


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{SbPO}_4/\text{SbOPO}_4$ nach dem Tempern bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag (a), 4 Tagen (b) und nach einem Tag bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft (c). Die Pfeile kennzeichnen die nicht zuzuordnenden Reflexe der Phasen $Sb1$ und $Sb2$.

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

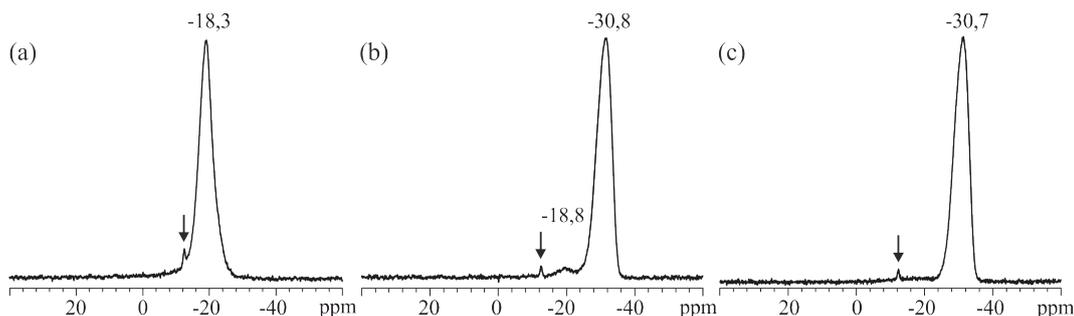


Abbildung 6.2: ^{31}P -NMR-Spektren von SbPO_4 (600 °C an Luft, 96 h) (a), SbOPO_4 neben geringen Mengen an SbPO_4 (700 °C an Luft, 168 h) (b) und reinem SbOPO_4 (900 °C an Luft, 24 h) (c) [75]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal (-11,8 ppm) ist auf eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors zurückzuführen.

Tabelle 6.2: Beugungswinkel der unbekanntnen Nebenphasen $Sb1$ und $Sb2$ [75]; Synthesetemperatur ϑ .

Nebenphase	ϑ [°C]	t [h]	Beugungswinkel ° in 4θ
$Sb1$	700	24	20,8; 28,0; 31,4; 32,8; 65,7
$Sb2$	800	76	28,8; 60,4
		24	28,8; 60,4

Tabelle 6.3: Vergleich der experimentell bestimmten Gitterparameter von SbOPO_4 in Abhängigkeit des Reaktionsgefäßes [75], berechnet mit dem Programm SOS [182], mit den Literaturwerten. Die Halbampulle bestand aus Kieselglas.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	ϑ [°C]	t [h]
Halbampulle	6,7827(7)	8,0183(7)	7,0315(6)	115,935(8)	900	24
Goldtiegel	6,7797(6)	8,0155(6)	7,0295(6)	115,934(7)	900	24
Literaturwert [65]	6,791(1)	8,033(1)	7,046(1)	115,90(1)	900	12

Zur weiteren Charakterisierung wurden Pulverremissionsspektren von SbOPO_4 und SbPO_4 aufgenommen. Beide Verbindungen sind farblose Pulver, jedoch wird sowohl bei SbPO_4 wie auch bei SbOPO_4 im UV-Bereich ab ungefähr 30000 cm^{-1} ein elektronischer Übergang beobachtet werden. Der Übergang von SbOPO_4 ist dem LMCT aus den p -Orbitalen der Oxidionen in die leeren $5s$ -Orbitale des

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

Antimons zuzuordnen. Der Übergang bei SbPO_4 kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Möglich wäre ein LMCT ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sb}^{5+}5p$) oder ein $5s-5p$ -Übergang an Sb^{3+} .

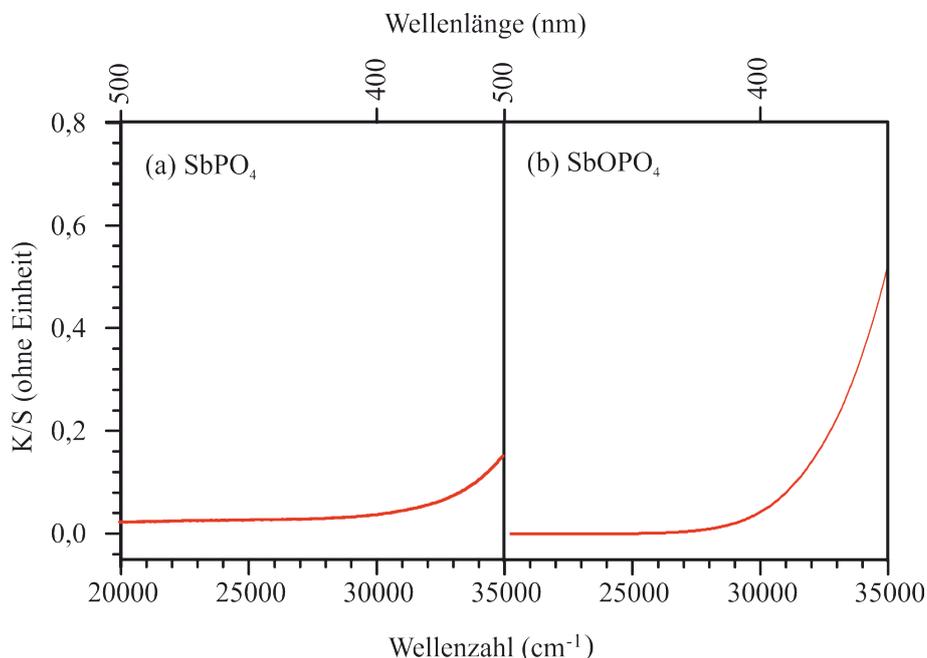


Abbildung 6.3: Pulverremissionsspektren von SbPO_4 (a) und SbOPO_4 (b).

6.1.2 Vorhersage neuer Polymorphe von SbOPO_4

Um den Oxidationsvorgang von SbPO_4 nach SbOPO_4 nachzuvollziehen und vielleicht die bei der Oxidationsreaktion entstehenden, unbekanntenen Nebenphasen $Sb1$ und $Sb2$ zuordnen zu können, wurden drei DFT-Rechnungen durchgeführt. In diesen wurde zunächst die Kristallstruktur von SbPO_4 »volloxidiert«, das bedeutet zwischen benachbarten Sb-Atomen wurde ein Sauerstoffatom in die Struktur eingeführt. Das so erhaltene Startmodell ist dem $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp sehr ähnlich. Diese Struktur blieb bei der Relaxation in $P1$ erhalten (vgl. Abbildung 6.4). Durch das nun fehlende freie Elektronenpaar hat sich der Sb-Sb-Abstand von $5,09 \text{ \AA}$ auf $3,82 \text{ \AA}$ verringert. Da bei der Berechnung der Schwingungsmoden keine negativen Eigenwert erhalten wurden, ist das so berechnete Polymorph von SbOPO_4 stabil. Die in $P1$ erhaltene Struktur kann nach Symmetriesuche in die orthorhombischen Raumgruppe $Pnm2_1$ transformiert werden. Die Struktur zeigt große Ähnlichkeit zu SbOPO_4 mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur (vgl. Tabelle 6.4 und Abbildung 6.4). Dieses Polymorph wurde schon in Kapitel 2 vorhergesagt. Die

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

Atompositionen des Startmodells (Tabelle 13.43), sowie der optimierten Struktur (Tabelle 13.44) sind im Anhang zu finden.

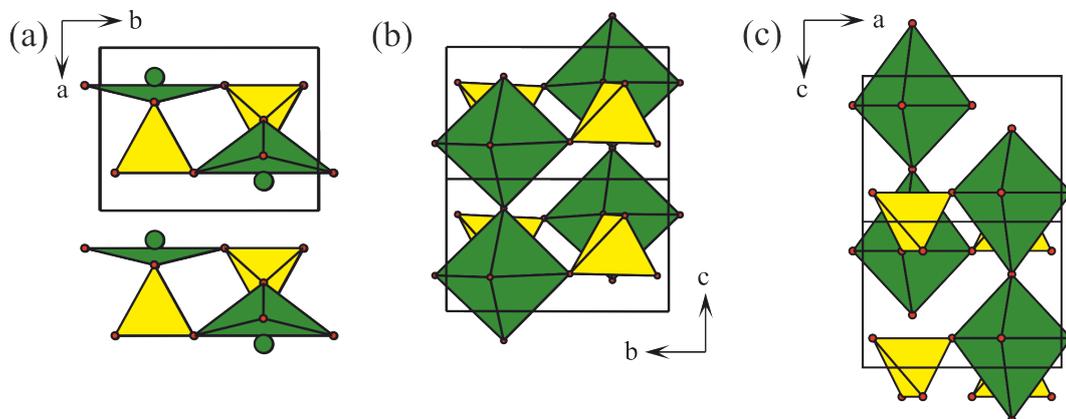


Abbildung 6.4: Vergleich der Kristallstruktur von SbPO_4 mit Projektion entlang c -Achse (a) und der optimierten Struktur von SbOPO_4 nach Volloxidation (in Raumgruppe $Pmn2_1$) mit Projektion entlang der a -Achse (b) im Vergleich zu $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ mit Projektion entlang der b -Achse (c).

Tabelle 6.4: Vergleich der Gitterparameter des optimierten SbOPO_4 -Polymorphs ($Pmn2_1$) mit den ausgehend von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ als Startmodell berechneten ($P4/n$).

	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]
SbOPO_4	$Pmn2_1$	6,295	6,295	3,820
SbOPO_4 (basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$)	$P4/n$	6,151		3,837

Der zweite Rechenweg zur Beschreibung der Oxidation von SbPO_4 basierte auf der Annahme, dass der Einbau des Sauerstoffs schrittweise erfolgt. Aus diesem Grund wurde zunächst nur die Hälfte der benötigten Sauerstoffatome in SbPO_4 eingeführt. Die so erhaltene Struktur enthielt die gleiche Menge an Sb^{3+} , erkennbar an dem langen Sb-Sb-Abstand (Abbildung 6.5) und Sb^{5+} (vgl. Tabelle 13.45). Im zweiten Schritt wurde das noch fehlende Sauerstoffatom zwischen die noch verbliebenen Sb^{3+} -Kationen gesetzt. Dieses Modell wurde wieder relaxiert (Tabelle 13.46 und 13.47). Das schließlich erhaltene Polymorph, im folgenden Polymorph 4 genannt, kann keinem bekannten Strukturtyp zugeordnet werden. Die Kristallstruktur ist, wie SbPO_4 , aus Schichten aufgebaut. Anders als in den bisher besprochenen Kristallstrukturen sind immer zwei $[\text{SbO}_6]$ -Oktaeder über Kanten

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

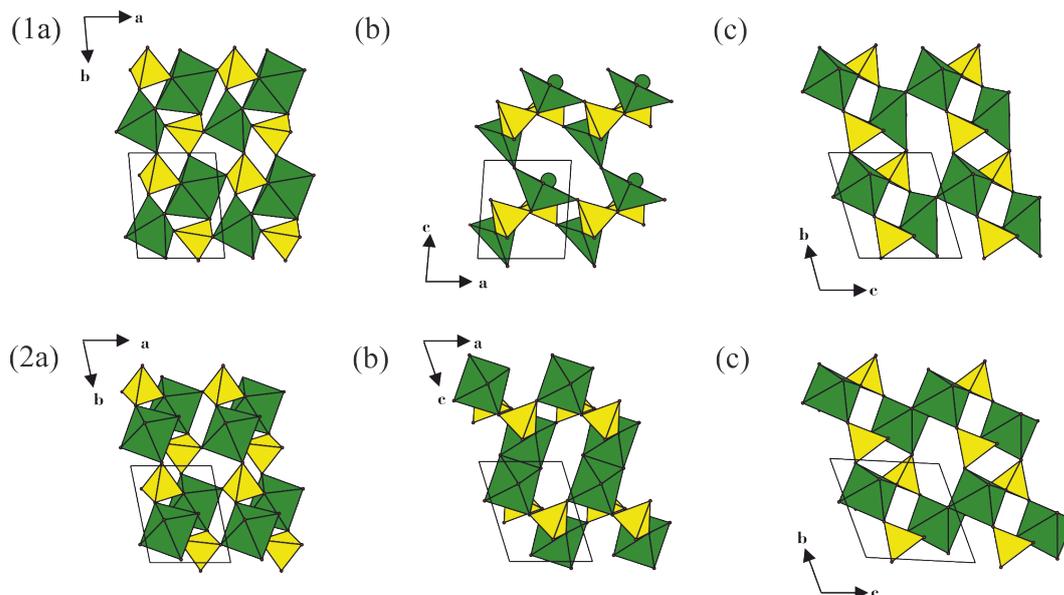


Abbildung 6.5: Kristallstrukturen des Intermediats $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O})_{0,5}\text{Sb}^{\text{III}}_{0,5}\text{PO}_4$ nach den DFT-Strukturoptimierung entlang der Blickrichtungen $[0\ 0\ 1]$ (1a), $[0\ 1\ 0]$ (b) und $[1\ 0\ 0]$ (c), sowie die des volloxidierten Polymorphs SbOPO_4 (2a, b, c) entlang derselben Blickrichtungen.

miteinander verknüpft. Die Schwingungsfrequenzrechnungen bestätigen, dass es sich um eine stabile Struktur handeln sollte. Die relativen Energien der vier Polymorphe von SbOPO_4 (SbOPO_4 (exp.), α - MoOPO_4 , SbOPO_4 ($Pmn2_1$), Polymorph 4) nehmen in der Reihenfolge SbOPO_4 (exp.), α - MoOPO_4 , SbOPO_4 ($Pmn2_1$), Polymorph 4 ab (vgl. Tabelle 6.6). Leider konnte keines der hier entwickelten Modelle die unbekannt Reflexe von $Sb1$ und $Sb2$ erklären (vgl. Abbildung 6.6).

Tabelle 6.5: Die Gitterparameter des Intermediats $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O})_{0,5}\text{Sb}^{\text{III}}_{0,5}\text{PO}_4$ und der volloxidierten Form von SbOPO_4 (Polymorph 4) nach Strukturoptimierung in der Raumgruppe $P1$.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O})_{0,5}\text{Sb}^{\text{III}}_{0,5}\text{PO}_4$	5,020	6,367	5,942	106,00	87,31	86,00
Polymorph 4	4,881	6,240	6,600	110,71	76,16	84,73

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

Tabelle 6.6: Relative Energiedifferenzen der vier SbOPO_4 -Polymorphe in den verschiedenen Strukturtypen (SbOPO_4 (exp.), α - MoOPO_4 , SbOPO_4 ($Pmn2_1$), Polymorph 4) bezogen auf den SbOPO_4 -Strukturtyp pro Formeleinheit.

Strukturtyp des Polymorphs	relative Energie [kJ/mol]
SbOPO_4 (exp.)	+ 0
SbOPO_4 (α - MoOPO_4)	+ 45
SbOPO_4 ($Pmn2_1$)	+ 50
SbOPO_4 (Polymorph 4)	+ 67

6.1. Die Antimonphosphate SbOPO_4 und SbPO_4

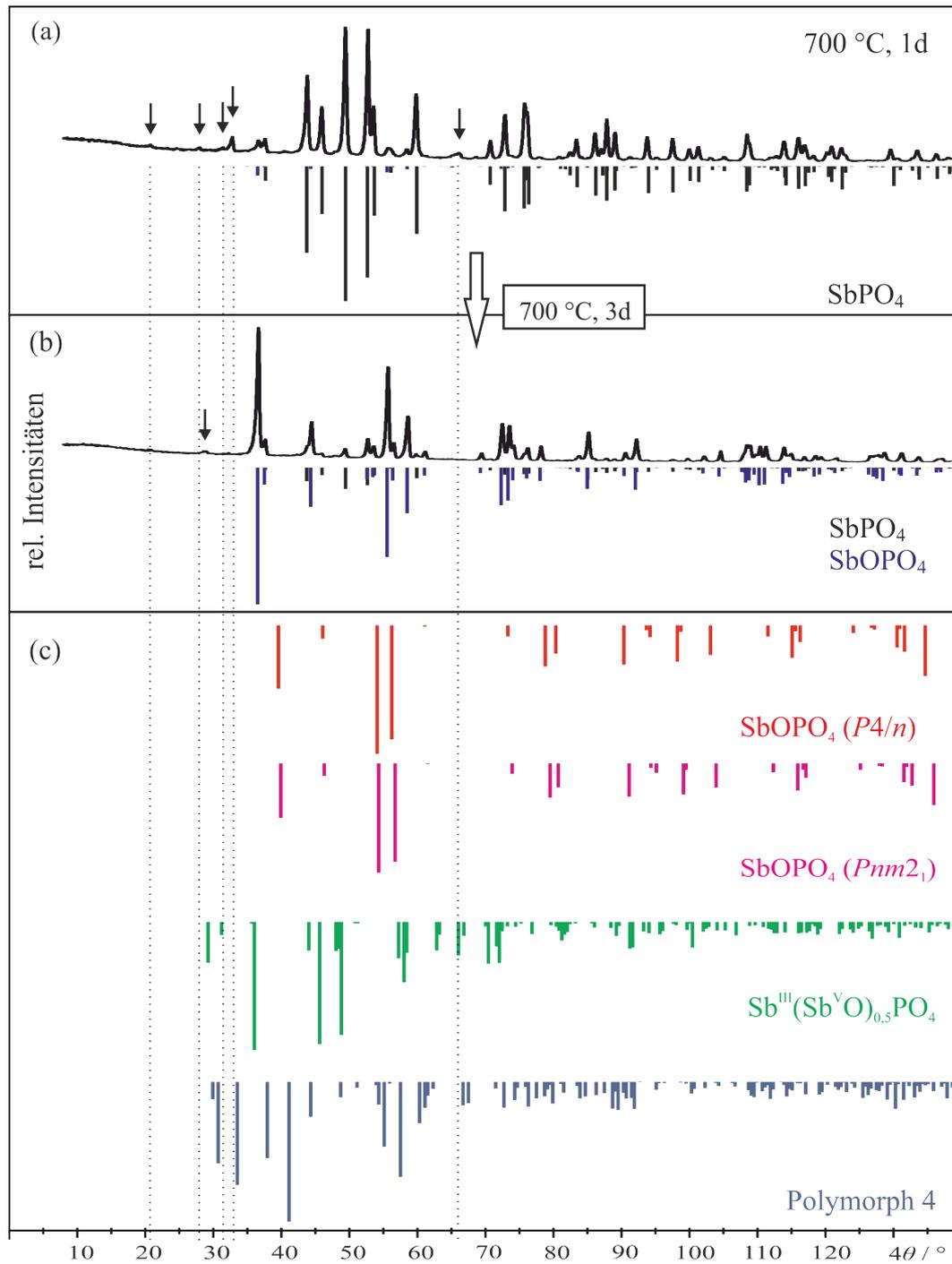


Abbildung 6.6: Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{SbPO}_4/\text{SbOPO}_4$ nach dem Tempern bei 700 °C für einen Tag (a), vier Tage (b) mit den Simulationen der berechneten Polymorphe von SbOPO_4 (c). Die Pfeile kennzeichnen nicht zuzuordnende Reflexe der unbekannt Phasen Sb1 und Sb2 .

6.2 Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

Mischkristalle $(V, \text{Sb}, M)\text{O}_2$ mit Rutilstruktur werden für die Ammoxidation von Propen oder Propan eingesetzt [174, 175]. Für NbOPO_4 und TaOPO_4 sind ebenfalls katalytische Anwendungen bekannt (siehe Kapitel 2). Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen sollten neue Strukturtypen von SbOPO_4 über den Einbau anderer fünfwertiger Kationen (Nb, Ta) stabilisiert werden. In den Vierstoffsystemen Sb/Ta/P/O und Sb/Nb/P/O sind bisher nur Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{Sb}^{\text{III}}_{0,5}\text{M}^{\text{V}}_{1,5})(\text{PO}_4)_3$ der NASICON-Strukturfamilie bekannt [183].

6.2.1 Synthese und Phasenbildung

Im Folgenden wird über die Phasenbildung entlang der quasibinären Schnitte $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ und $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C berichtet. Die Synthese der Mischkristallreihen $(\text{Sb}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ und $(\text{Sb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{OPO}_4$ mit $0 \leq x \leq 1$ (Schrittweite $\Delta x = 0,1$) erfolgten wie in den Abschnitten 9.2.3 und 9.2.2 beschrieben. Für die Synthese von ausgesuchten Vertretern der Mischkristallreihen über Festkörperreaktionen wurden SbOPO_4 und $\alpha\text{-NbOPO}_4$ bzw. $\beta\text{-TaOPO}_4$ eingesetzt. Im Verlauf der Phasenbildung mit der Zeit und bei steigender Reaktionstemperatur wurden folgende Strukturtypen beobachtet, deren Auftreten auf die Bildung verschiedener Mischkristallreihen hinweist: der MPTB-Typ ($m = 2$), der $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Typ und der $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp. Im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ bleibt die Bildung des $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Typs aus. Alle erhaltenen Pulver waren farblos. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 ist der Verlauf der Phasenbildungen aus den zum Teil röntgenamorphen Verbrennungsprodukte direkt nach der SCS für die quasibinären Systemen $\text{NbOPO}_4\text{-SbOPO}_4$ und $\text{TaOPO}_4\text{-SbOPO}_4$ dargestellt.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

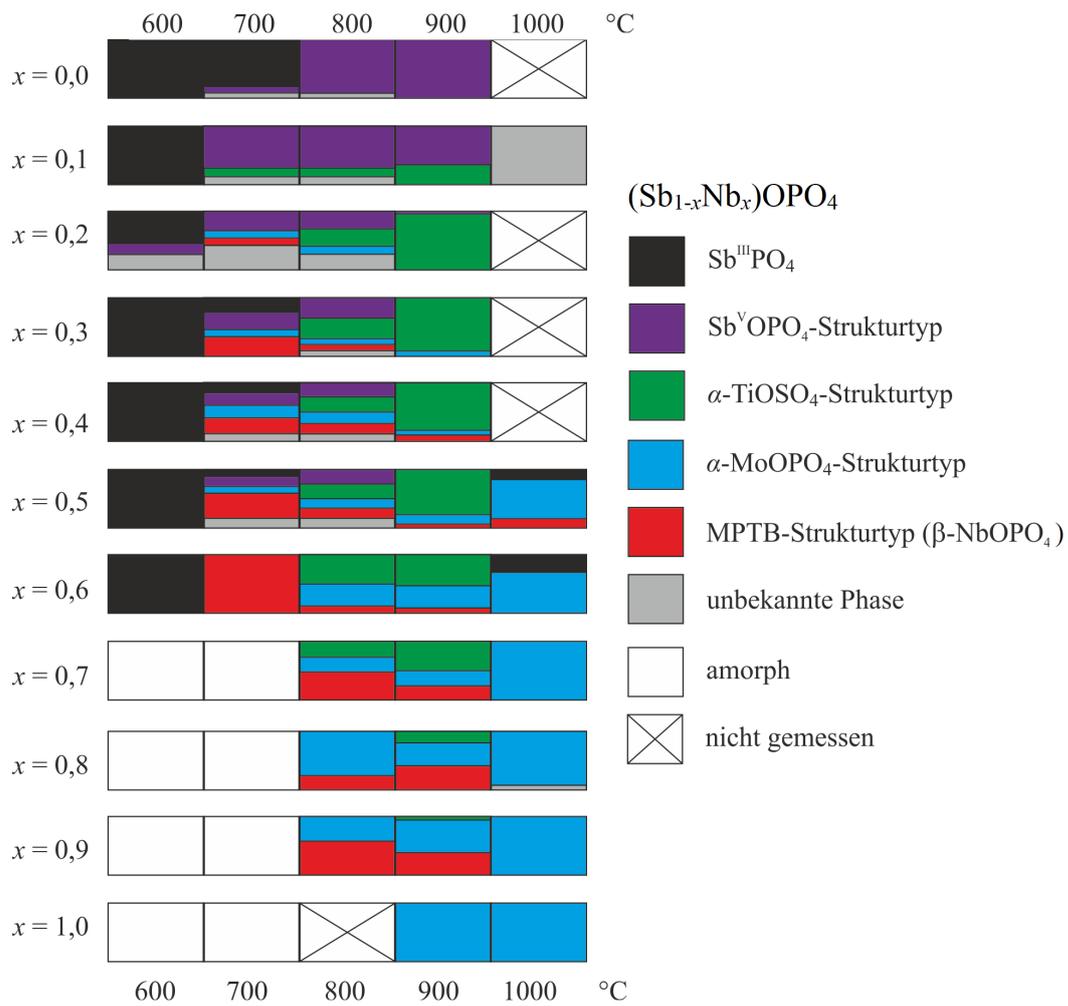


Abbildung 6.7: $(\text{Sb}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$. Übersicht zum Gang der Phasenbildung bei SCS mit nachfolgendem Tempern. Die Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt. Die Temperzeit betrug 24 bis 96 h bei 600 bis 800 °C, 168 h bei 900 °C und 24 h bei 1000 °C; Abbildung nach [75] mit graphischen Anpassungen (Korrekturen).

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

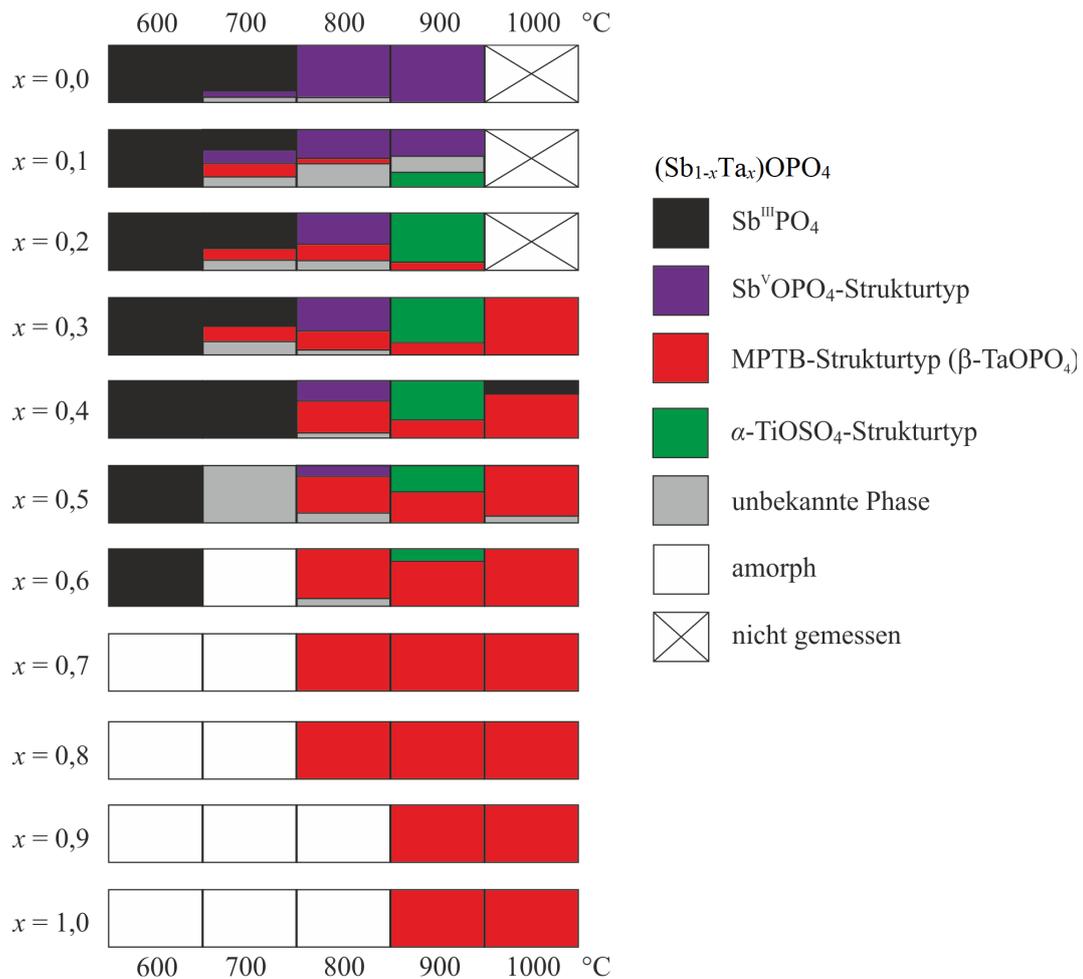


Abbildung 6.8: $(\text{Sb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{OPO}_4$. Übersicht der Phasenbildung bei SCS mit nachfolgendem Tempern. Die Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt. Die Temperzeit betrug 24 bis 72 h bei 600 bis 800 °C, 24 h bei 1000 °C; Abbildung nach [75] mit graphischen Anpassungen (Korrekturen).

6.2.2 Das quasibinäre System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Bei einem geringen Anteil an Niob und einer niedrigen Temperatur beim Erhitzen des Produkts aus der SCS (600 °C) wird SbPO_4 als Hauptphase erhalten. Die Beugungswinkel stimmen mit denen von reinem SbPO_4 überein, sodass der Einbau von Niob ausgeschlossen werden kann (vgl. Abbildung 6.9). Je höher der Anteil an Niob im System ist, desto weniger SbPO_4 wird bei den tiefen Temperaturen gebildet, bis eine detektierbare Bildung einer kristallinen Phase ab einem Anteil von 70% Niob ausbleibt. Der Grund hierfür ist, dass die Bildung kristalliner Niob(V)-phosphate eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als Antimon, wie die

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

Vergleichsexperimente mit NbOPO_4 bestätigen. Der Anteil an Antimon ist aber gleichzeitig zu gering (30 %, 600 °C), um eine kristalline Phase bilden zu können. Bei höheren Reaktionstemperaturen als 600 °C, wurde Antimon(III)-phosphat zu Antimon(V)-phosphat (SbOPO_4 -Typ) oxidiert. Da aber schon bei der Reinphase SbOPO_4 die experimentell bestimmten Gitterparameter in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen untereinander, sowie von den in der Literatur publizierten Werten abweichen (Abschnitt 6.1), kann anhand der Gitterparameter keine Aussage zum Einbau von Niob in SbOPO_4 getroffen werden.

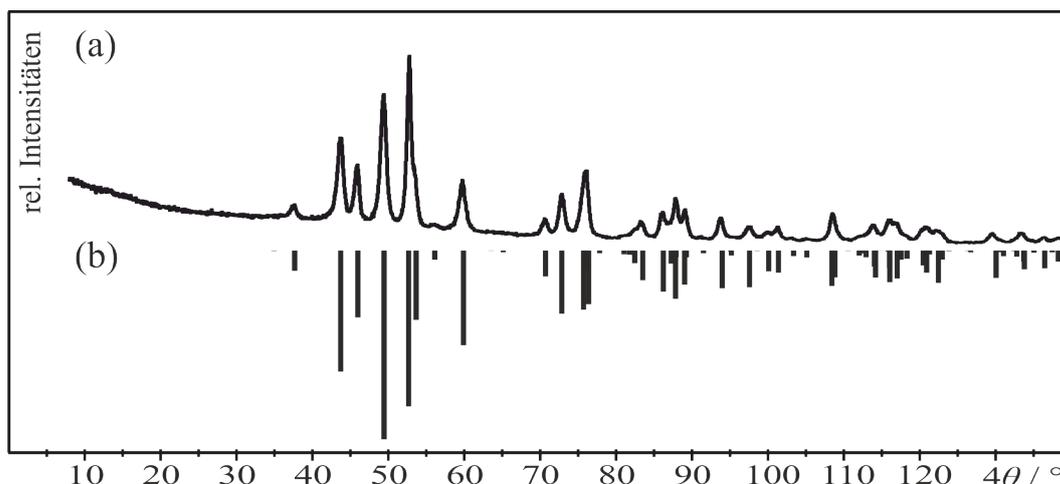


Abbildung 6.9: Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) des Experiments mit der Einwaage $(\text{Sb}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})\text{OPO}_4$ (600 °C, 1d) (a) mit Simulation von SbPO_4 (b) [177].

Neben der Oxidation von SbPO_4 zu SbOPO_4 kommt es auch zur Bildung einer neuen Phase. Dabei handelt es sich um eine im $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp kristallisierende Verbindung (vgl. Abbildung 2.9). Dieser ist für die beiden Randphasen, NbOPO_4 und SbOPO_4 , unbekannt. Die Bildung der Mischkristallreihe wurde im Zusammensetzungsbereich $0,1 \leq x \leq 0,9$ bis zu Temperaturen von 900 °C beobachtet. Im Zusammensetzungsbereich $0,2 \leq x \leq 0,7$ ist sie die Hauptphase.

Die zwei chemisch unterschiedlichen Lagen von Titan im $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp (vgl. Kapitel 1) können in der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ entweder statistisch mit Niob und Antimon besetzt werden, oder eine Lage wird von einem Element bevorzugt. Da bei SbOPO_4 bisher nur die *trans*-Verknüpfung der Oktaederketten bekannt ist, bei NbOPO_4 aber beide Verknüpfungsmuster dokumentiert sind, ist es wahrscheinlich, dass Antimon bevorzugt die Lage besetzt, die *trans*-verknüpfend ist. Ein Hinweis, dass diese Vermutung zutreffen könnte,

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

geben die gemessene Intensität in den Röntgenpulverdiffraktogrammen beim Vergleich verschiedener Simulationen von Strukturmodellen (vgl. Abbildung 6.10). Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen mit der hypothetischen Zusammensetzung $(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ durchgeführt. Dabei wurde Antimon auf die *trans*-verknüpfende oder auf die *cis*-verknüpfende Lage gesetzt. Beide Startmodelle wurden relaxiert. Die berechnete Gesamtenergie beider Modelle bestätigt, dass für die Mischkristallreihe eine Besetzung der Metallage 2 (*trans*) mit Antimon energetisch bevorzugt sein sollte.

Tabelle 6.7: Gitterparameter, sowie Energiedifferenzen der relaxierten Struktur des Mischkristalls $(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ mit unterschiedlicher Besetzung der Metallagen.

Element (<i>trans</i> -Verknüpfung)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	ΔG [kJ/mol]
Niob	5,280	13,844	9,468	90,334	+37
Antimon	5,077	13,868	9,695	91,470	0

Die $[\text{SbO}_6]$ -Oktaeder sind dabei, wie in SbOPO_4 (SbOPO_4 -Strukturtyp), *trans*-verknüpft (Tabelle 6.7). Dies wird ebenfalls durch die berechneten Simulationen der Pulverdiffraktogramme bestätigt, da die experimentell gemessenen Intensitäten für $(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ) am besten durch die Simulation in Abbildung 6.10c beschrieben werden.

Die experimentell bestimmten Gitterparameter der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Strukturtyp) variieren leicht mit dem Gehalt an Niob. Mit steigendem Gehalt wird der a -Gitterparameter kleiner, während die Gitterparameter b und c zunehmen. Die Veränderungen der Gitterparameter sind jedoch gering und liegen im Rahmen der vierfachen Standardabweichungen. Dies ist zu erwarten, da sich die Ionenradien von Sb^{5+} und Nb^{5+} kaum unterscheiden.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

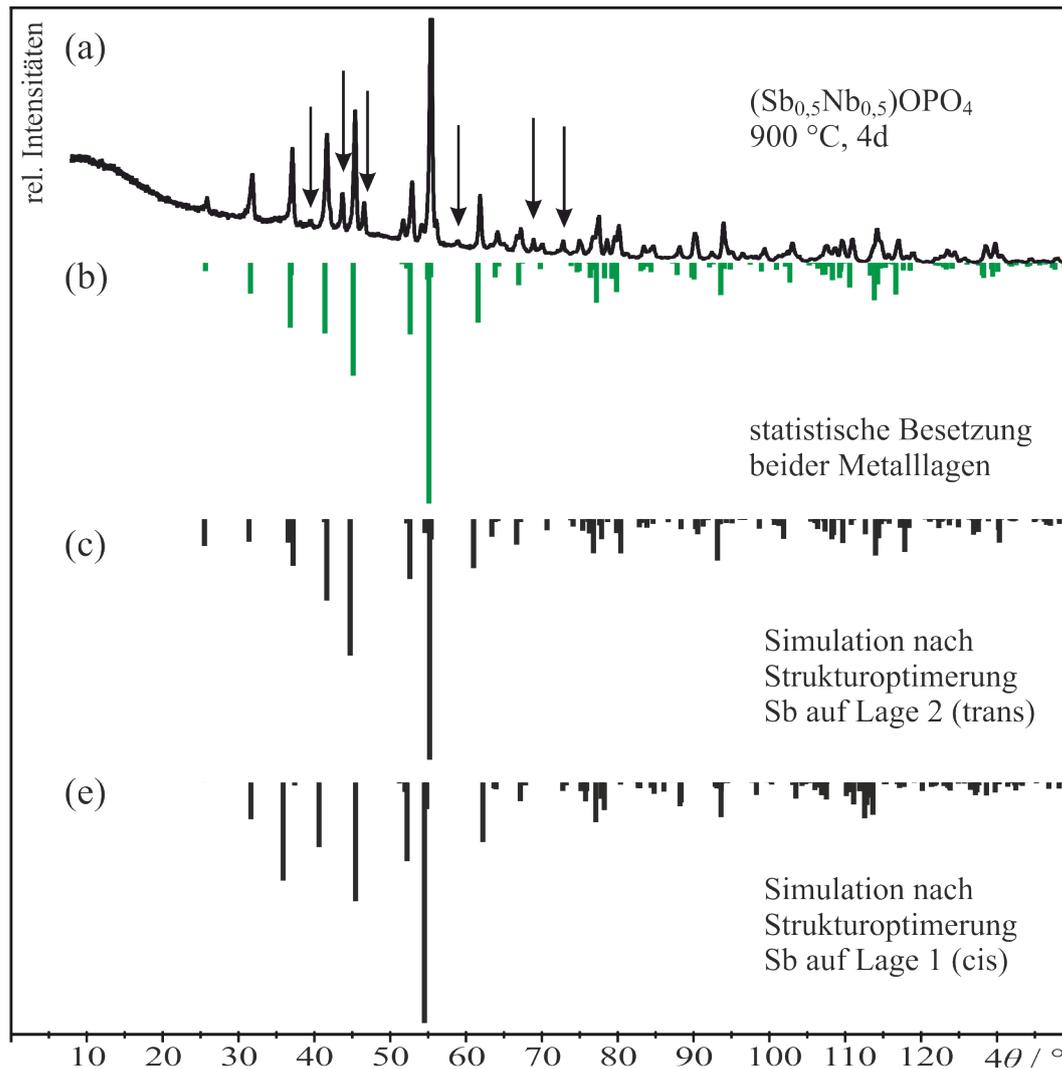


Abbildung 6.10: Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von den Proben der Zusammensetzung „ $(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ “ nach vier Tagen bei 900 °C an Luft (a) mit der Simulation mit statistischer Besetzung der Metalllagen (b), nach der Strukturoptimierung erhaltene Simulation mit Antimon auf der Metalllage eins (Position des *cis*-verknüpfenden Oktaeders) (c) und zwei (Position des *trans*-verknüpfenden Oktaeders) (d). Die Pfeile kennzeichnen die enthaltene Nebenphase im MPTB-Strukturtyp. Die DFT-Strukturoptimierung wurde unter Freigabe der Atompositionen und Gitterparameter durchgeführt.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

Tabelle 6.8: Experimentell bestimmte Gitterparameter der Mischkristallreihe $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Typ) nach Tempern bei 900 °C [75], berechnet mit dem Programm SOS [182].

Einwaage	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$(\text{Sb}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$	5,1462(7)	13,722(2)	9,536(2)	90,02(2)
$(\text{Sb}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$ ^{a)}	5,144(2)	13,735(3)	9,544(2)	90,13(3)
$(\text{Sb}_{0,7}\text{Nb}_{0,3})\text{OPO}_4$	5,141(1)	13,739(3)	9,553(2)	90,22(2)
$(\text{Sb}_{0,7}\text{Nb}_{0,3})\text{OPO}_4$ ^{a)}	5,1425(9)	13,755(3)	9,568(2)	90,33(3)
$(\text{Sb}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$	5,1389(7)	13,789(1)	9,591(1)	90,42(1)
$(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$	5,1371(8)	13,798(3)	9,594(2)	90,51(1)
$(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$	5,139(1)	13,815(3)	9,597(2)	90,44(2)

a) Über Festkörperreaktion erhalten.

Die Mischkristallreihe mit $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp wurde auch über Festkörperreaktionen an Luft aus SbOPO_4 und $\alpha\text{-NbOPO}_4$ guinierrein erhalten. Offenbar handelt es sich um eine thermodynamisch stabile Phase. Über SCS ist die guinierreine Darstellung dieser Phase bisher nicht gelungen. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Die thermische Zersetzung des Mischkristalls im $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp setzt ab 900 °C ein. Der Grund dafür ist die thermische Reduktion von Sb^{5+} zu Sb^{3+} , die zu einer Entmischung der Mischkristallreihe in die thermodynamisch stabilen Randphasen (SbPO_4 , $\alpha\text{-NbOPO}_4$) führt. SbPO_4 konnte mittels Guinieraufnahme und über ^{31}P -NMR nachgewiesen werden (vgl. Abbildungen 6.12 und 6.11). Die Entmischung war nach einem Tag bei 1000 °C noch unvollständig, wie die Bestimmung der Gitterparameter des Mischkristalls im $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyps bestätigt. Diese unterschieden sich signifikant von jenen des reinen $\alpha\text{-NbOPO}_4$. Längeres Tempern bei 1000 °C an Luft führte zum Aufschmelzen der Proben, sodass keine weiteren Aussagen über die Phasenbildung getroffen werden konnte.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

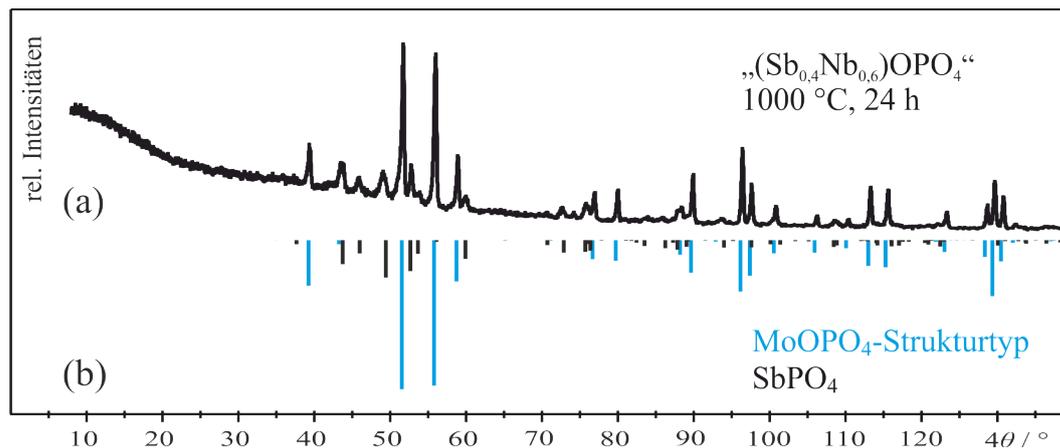


Abbildung 6.12: Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) der Probe mit der Einwaage $(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$ ($\vartheta = 1000\text{ °C}$) [75] (a) im Vergleich zu Simulationen von Mischkristall mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp nach [69] (blau) und SbPO_4 (schwarz) nach [177].

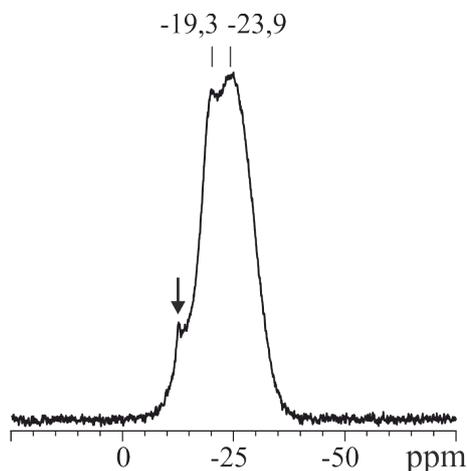


Abbildung 6.11: ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts aus dem Experiment mit der Einwaage $(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$ nach Tempern an Luft (1000 °C , 24 h). Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0\text{ ppm}$ dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal ($-11,8\text{ ppm}$) stammt aus einer dauerhaften Verunreinigung des Rotors.

Neben der Mischkristallreihe mit $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp ist auch die Bildung des MPTB-Strukturtyps ab Temperaturen von 700 °C und $x \geq 0,2$ bemerkenswert, da der MPTB-Strukturtyp von reinem NbOPO_4 erst bei $T = 1250\text{ °C}$ gebildet wird (Abbildung 6.13 a). Daher ist es wahrscheinlich, dass der Einbau von Sb^{5+} zur Stabilisierung des MPTB-Strukturtyps führt. Auch die experimentell bestimmten Gitterparameter weichen von denen der Reinphase ($\beta\text{-NbOPO}_4$) ab, variieren untereinander jedoch kaum (Tabelle 6.9). Dies ist zu erwarten, da die Ionenradien von Sb^{5+} und Nb^{5+} ähnlich sind. Der Anteil der MPTB-Phase im Phasengemenge

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

ist abhängig von der Reaktionstemperatur und dem Niob-Anteil. Mit zunehmender Reaktionstemperatur und geringerem Niob-Anteil nimmt die MPTB-Phase zugunsten des α -TiOSO₄-Strukturtyps ab, welche unter diesen Bedingungen die thermodynamisch stabile Phase ist (vgl. Abbildung 6.13 b). Ist der Niob-Anteil hoch, ist der Phasenanteil des MPTB-Strukturtyps größer, allerdings nimmt auch hier dessen Anteil mit zunehmender Reaktionstemperatur und Temperdauer zugunsten der thermodynamisch stabilen, niobreichen Phase mit α -MoOPO₄-Typ ab (vgl. Abbildung 6.13 c, d). Die MPTB-Phase entsteht wahrscheinlich nur aus kinetischen Gründen.

Tabelle 6.9: Gemessene Gitterparameter des Mischkristalls mit MPTB-Struktur im System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ im Vergleich zu β -NbOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) [75].

Einwaage	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
β -NbOPO ₄ ^{a)}	6,6108(5)	5,2778(5)	11,2629(8)	90,316(7)
(Sb _{0,1} Nb _{0,9})OPO ₄	6,5608(9)	5,2286(7)	11,233(1)	90,33(2)
(Sb _{0,2} Nb _{0,8})OPO ₄	6,545(3)	5,189(2)	11,229(3)	90,46(2)

a) Im Arbeitskreis synthetisiert.

Die Mischkristallreihe mit α -MoOPO₄-Struktur wurde im Zusammensetzungsbereich $0,2 \leq x \leq 1,0$ ab Temperaturen von 700 °C erhalten. Mit steigendem Niob-Gehalt nahm der Anteil der Phase mit α -MoOPO₄-Strukturtyp im Gemenge zu. Bei 1000 °C und $x \geq 0,5$ ist dieser die Haupt- oder sogar einzige nachweisbare Phase im Reaktionsprodukt. Wurden Proben bei 900 °C für längere Zeit nachgetempert, nahm der Anteil am α -MoOPO₄-Strukturtyp ebenfalls zu.

Da die experimentell bestimmten Gitterparameter für die Phase mit α -MoOPO₄-Strukturtyp von denen der Reinphase (α -NbOPO₄) abweichen, ist auch hier von der Bildung eines Mischkristalls auszugehen. Für die Einwaagen $x = 0,8$ und $0,9$ wurden die experimentellen Gitterparameter bestimmt und mit denen der Reinphase verglichen. Dabei nahm der a -Gitterparameter mit zunehmenden Antimon-Gehalt ab, während sich die Änderung des Gitterparameters c innerhalb der Standardabweichungen bewegt.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

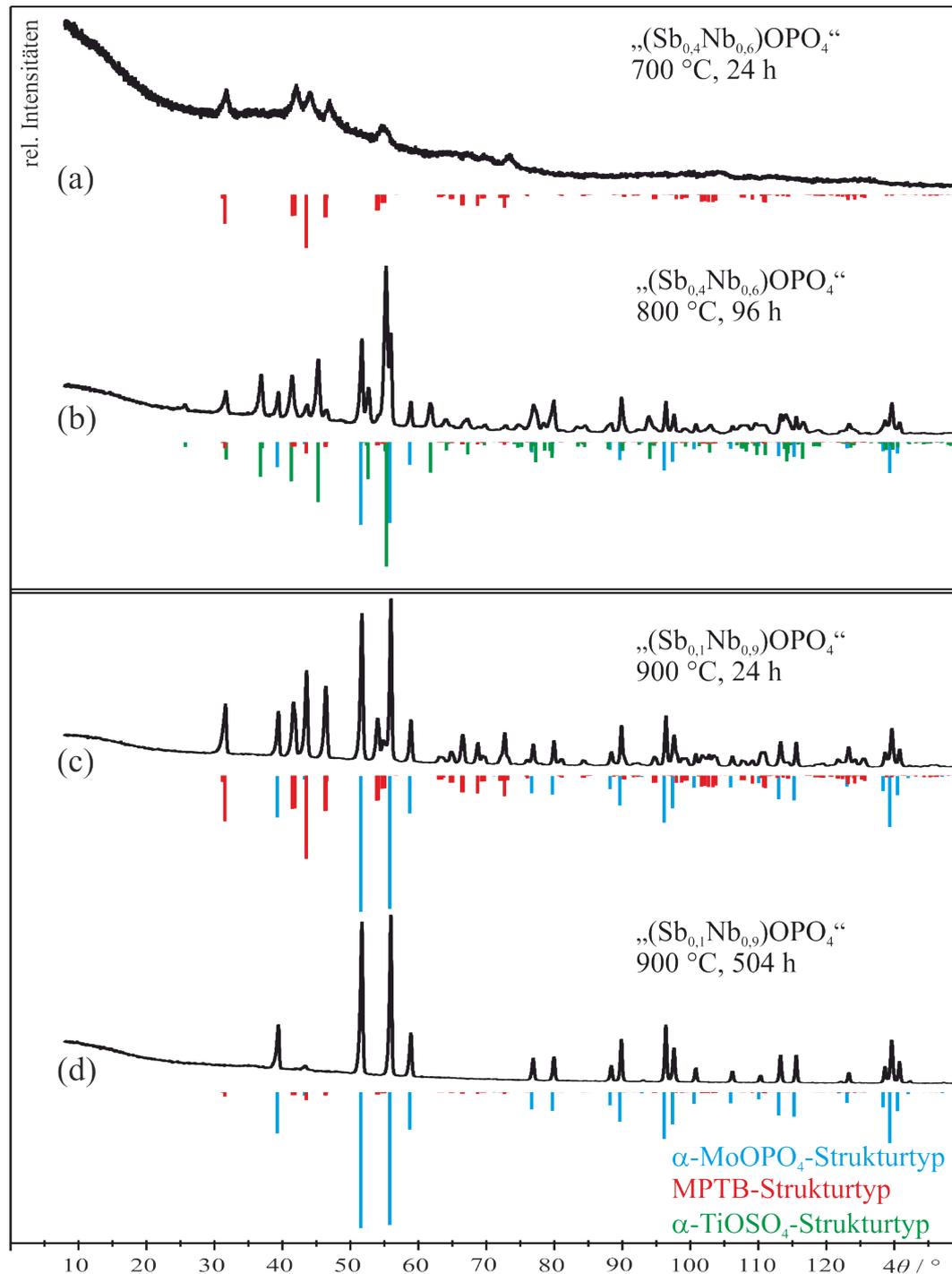


Abbildung 6.13: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Experimenten im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von den Einwaagen $(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$ nach 700 °C an Luft (a), nach 800 °C an Luft (b), und $(\text{Sb}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$ nach 900 °C nach 24 h (c) und 504 h (d). Die drei unterlegten Simulationen basieren auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ (blau) nach [69], dem WOPO_4 -Strukturtyp (rot) nach [72] (MPTB-Strukturtyp), sowie des $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Nb für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter [75].

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

Tabelle 6.10: Gemessene Gitterparameter für Vertreter der Mischkristallreihe mit α - MoOPO_4 -Struktur im System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ im Vergleich zur Reinphase [75].

Einwaage	ϑ [°C]	t [h]	a [Å]	c [Å]
$\alpha\text{-NbOPO}_4$ ^{a)}	1000	72	6,3910(2)	4,1052(2)
$(\text{Sb}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$	1000	24	6,3871(2)	4,1066(2)
$(\text{Sb}_{0,2}\text{Nbb}_{0,8})\text{OPO}_4$ ^{b)}	1000	24	6,3835(4)	4,1091(5)
$(\text{Sb}_{0,3}\text{Nbb}_{0,7})\text{OPO}_4$	1000	24	6,3847(2)	4,1074(2)

a) Im Arbeitskreis synthetisiert.

b) Neben dem α - MoOPO_4 -Strukturtyp lag $X4$ (Nebenphase) vor.

Aufgrund der geringen Änderung der Gitterparameter mit der Zusammensetzung liegt die Vermutung nahe, dass nur wenig Antimon in $\alpha\text{-NbOPO}_4$ eingebaut werden kann. Für die Zusammensetzung $(\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})\text{OPO}_4$, welche ab 1000 °C guinierrein den α - MoOPO_4 -Strukturtyp bildet, wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Die chemische Verschiebung des Mischkristalls liegt mit $\delta_{iso} = -24,2$ ppm zwischen denen der Reinphasen ($\alpha\text{-NbOPO}_4$: -23,3 ppm (Kapitel 5), SbOPO_4 : -30,7 ppm [75], Abschnitt 6.1). Das breite Signal des Spektrums ist ein Hinweis auf starke lokale Unterschiede in der Struktur, obwohl im Röntgenpulverdiffraktogramm nur der α - MoOPO_4 -Typ zu sehen ist. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf einen erfolgreichen Einbau von Antimon in $\alpha\text{-NbOPO}_4$.

Es wurde zudem kein Signal für die Probe der Zusammensetzung $(\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})\text{OPO}_4$ (1000 °C, 24 h) detektiert, welches auf eventuell amorph vorliegendes SbPO_4 oder SbOPO_4 hindeutet (vgl. Abbildung 6.14). Da die Kieselglasampullenwände im Verlauf der Reaktion stark angegriffen werden, wird vermutlich P_4O_{10} abgegeben oder Antimon in das Kieselglas eingebaut. Der Verlust an P_4O_{10} könnte das fehlende Signal dieser Phosphate erklären. EDX-Messungen bestätigen, dass in der Probe weniger Antimon vorhanden war als eingewogen wurde ($\text{Sb:Nb} = 17:83$ statt 30:70).

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

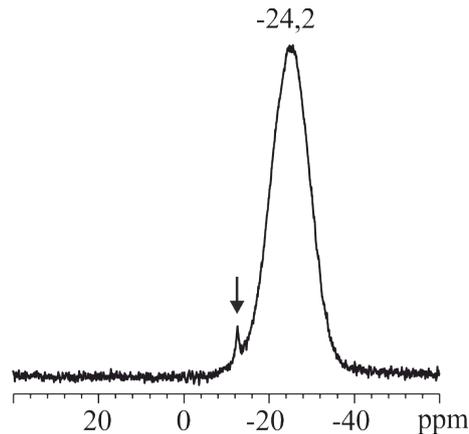


Abbildung 6.14: ^{31}P -NMR-Spektrum der Einwaage $(\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})\text{OPO}_4$ nach Tempern an Luft bei 1000°C für 24 h. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{\text{iso}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal ($-11,8$ ppm) ist eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors.

Im Zusammensetzungsbereich $0,1 \leq x \leq 0,5$ tritt bei niedrigen Temperaturen eine nicht identifizierte Phase $X1$ als Hauptphase auf (Abbildung 6.15 a). Eine ähnliche Phase erhielt ROY [47] beim Versuch, $\text{Sb}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ herzustellen. Seine Beobachtungen bestätigen, dass es sich um eine Antimon-reiche Phase handeln muss.

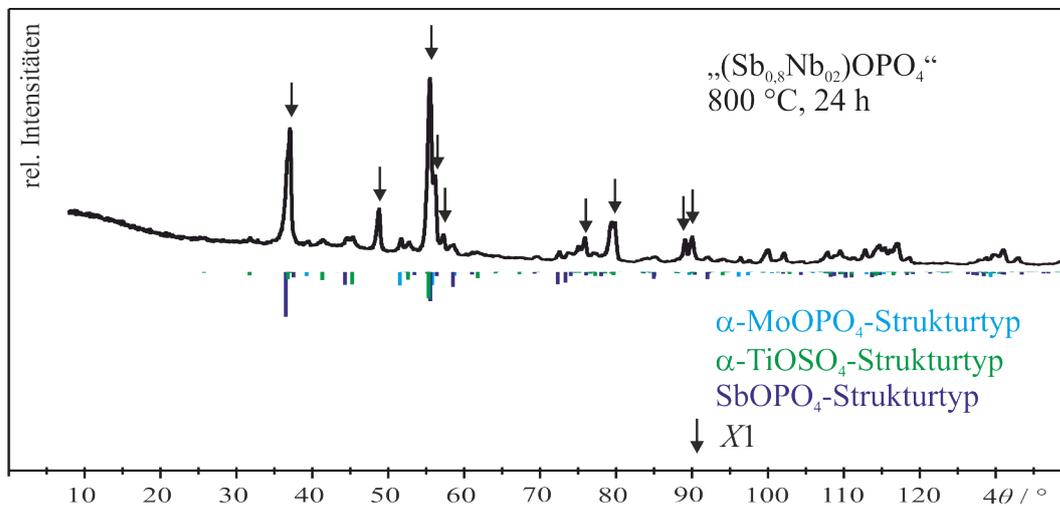


Abbildung 6.15: Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts aus dem Experiment der Einwaage $(\text{Sb}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) nach 800°C für 24 h mit unbekannter Phase $X1$. Die drei unterlegten Simulationen basieren auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ (blau) nach [69], SbOPO_4 (violett) nach [65], sowie $\alpha\text{-TiOSO}_4$ nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Nb für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter [75].

6.2.3 Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$

Die Phasenbildung im System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ läuft bis 600°C analog zu $\text{NbOPO}_4\text{-SbOPO}_4$. Es wird nur reines SbPO_4 gebildet. Auch hier nimmt die Kristallinität von SbPO_4 mit steigendem Tantalgehalt ab, bis eine kristalline Phasenbildung aufgrund des hohen Anteils an Tantal unterbleibt ($x = 0,7$). Gleichzeitig reicht die Temperatur nicht aus, damit ein kristallines Tantalphosphat entstehen kann. Die Oxidation von SbPO_4 wird ab Temperaturen von 700°C beobachtet, unter Bildung von SbOPO_4 ($0,0 \leq x \leq 0,5$) und dem MPTB-Strukturtyp ($0, \leq x \leq 0,3$). Ab 800°C wird der MPTB-Strukturtyp im Zusammensetzungsbereich $0,1 \leq x \leq 0,8$ gebildet, ab einen Anteil von $x \geq 0,7$ wird ausschließlich der MPTB-Strukturtyp gebildet. Für die Bildung von kristallinem $\beta\text{-TaOPO}_4$ (MPTB-Strukturtyp) ist eine höhere Reaktionstemperatur als 700°C notwendig. Die Bildung des MPTB-Strukturtyps von TaOPO_4 bei diesen niedrigen Temperaturen spricht für den Einbau von Antimon in die Kristallstruktur. Auch die experimentell bestimmten Gitterparameter legen nahe, dass es sich hier nicht um die Reinphase von TaOPO_4 handelt, sondern dass ein Teil des Sb^{5+} in die TaOPO_4 -Struktur eingebaut wurde. Je höher der Anteil an Sb^{5+} im MPTB-Typ ist, desto kleiner werden die Gitterparameter a , b und c (Tabelle 6.11). Diese Veränderung lässt sich mit dem kleineren Ionenradius von Sb^{5+} ($0,74 \text{ \AA}$, $K = 6$) im Vergleich zu Ta^{5+} ($0,78 \text{ \AA}$, $K = 6$) erklären.

Tabelle 6.11: Gitterparameter der Mischkristallreihe im System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ im Vergleich zu reinem $\beta\text{-TaOPO}_4$ mit MPTB-Struktur, berechnet mit dem Programm SOS [75].

Einwaage	ϑ [$^\circ\text{C}$]	t [h]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]
$\beta\text{-TaOPO}_4$	1000	24	6,624(2)	5,282(1)	11,628(1)	90,23(2)
$(\text{Sb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$	900	24	6,597(1)	5,2584(8)	11,252(2)	90,32(2)
$(\text{Sb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$	1000	24	6,594(2)	5,2607(9)	11,260(2)	90,33(2)
$(\text{Sb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$	900	24	6,570(1)	5,2327(8)	11,240(2)	90,38(2)
$(\text{Sb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$	900	24	6,546(2)	5,211(1)	11,223(2)	90,47(2)
$(\text{Sb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$	1000	24	6,577(2)	5,242(1)	11,244(2)	90,41(2)

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

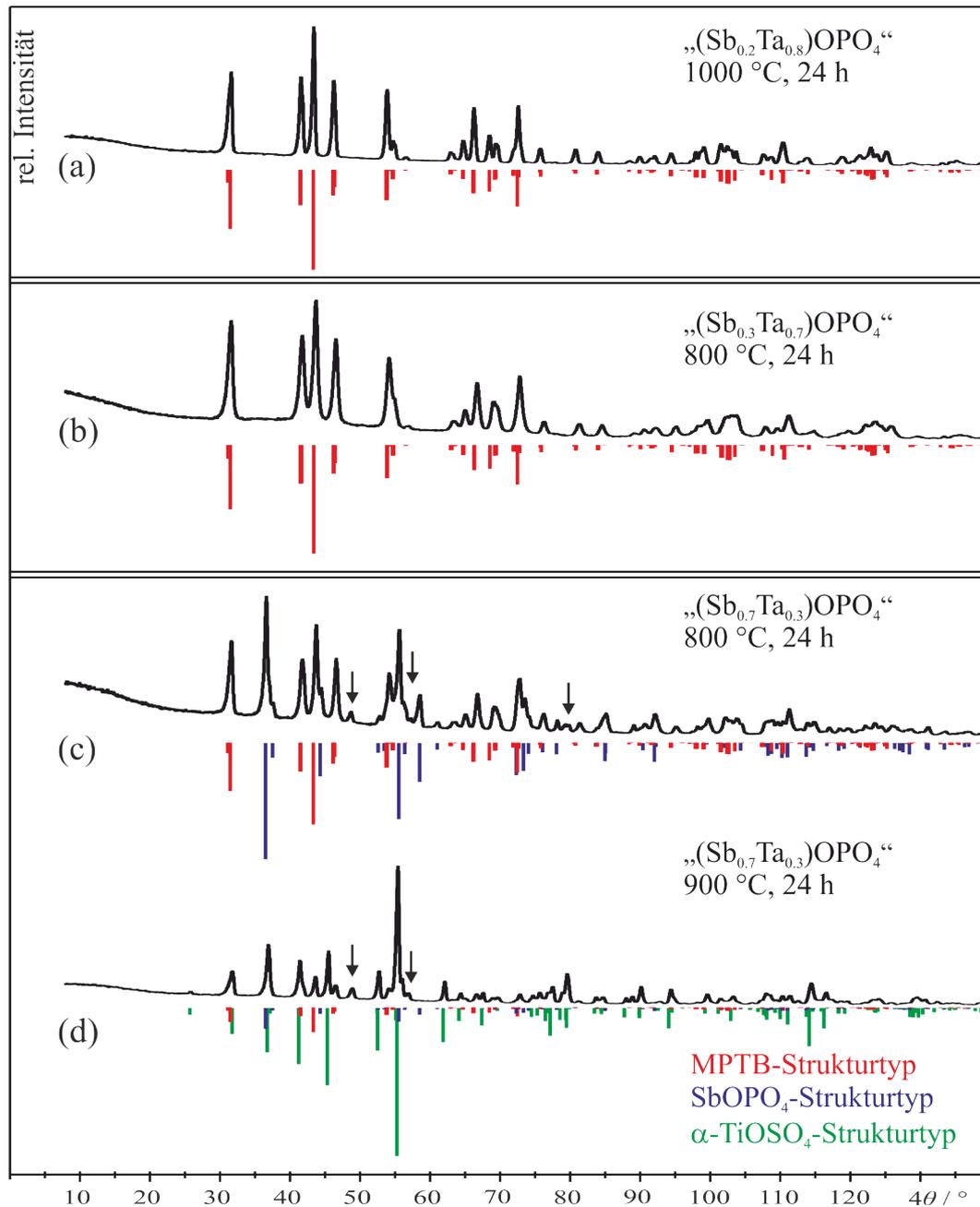


Abbildung 6.16: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Experimenten im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) mit den Einwaagen $(\text{Sb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7})\text{OPO}_4$ (800 °C, 24 h) (a), $(\text{Sb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{OPO}_4$ (800 °C, 24 h) (b) $(\text{Sb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{OPO}_4$ und (900 °C, 24 h) (c). Die unterlegten Simulationen basieren auf WOPO_4 [72] mit angepassten Gitterparametern (MPTB-Strukturtyp), SbOPO_4 [65] sowie $\alpha\text{-TiOSO}_4$ nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Ta für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter. Die mit einem Pfeil markierten Reflexe konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden [75].

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

Vom Reaktionsprodukt der Einwaage „ $(\text{Sb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$ “, welches nach dem Tempern bei 1000°C an Luft guinierrein aus der MPTB-Phase bestand (Abbildung 6.16 a), wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, um zu überprüfen, ob Sb^{5+} eingebaut wurde. Das erhaltene Spektrum (vgl. Abbildung 6.17) zeigt mindestens zwei Signale ($\delta_{iso} = -21,2; -25,8$ ppm), welche auf mehrere unterschiedliche Phosphorlagen hindeuten. Dies steht im Einklang mit der monoklinen MPTB-Struktur, welche zwei unabhängige Phosphorlagen enthält [72]. Jedoch konnten diese in reinem β - TaOPO_4 nicht voneinander unterschieden werden [154].

Das erste Signal bei $-21,2$ ppm wurde in Anlehnung an die Reinphase, β - TaOPO_4 ($-21,7$ ppm), auf Phosphat zurückgeführt, welches von Tantal umgeben ist. Das Signal bei $-25,8$ ppm könnte von Phosphateinheiten stammen, die von Sb^{5+} umgeben sind, da das Signal von reinem SbOPO_4 bei $-30,7$ ppm liegt.

Der Einbau von Sb^{3+} scheint hier wenig wahrscheinlich, da dies vermutlich zu einer höheren chemischen Verschiebung führen würde (SbPO_4 : $-18,3$ ppm). Die Schulter bei ca. $-25,8$ ppm deutet demnach eher auf kleine Mengen an Sb^{5+} in der Probe hin (Abbildung 6.17, mit Pfeil (2) markiertes Signal). Die thermische Reduktion von Sb^{5+} zu Sb^{3+} bei 1000°C , wie sie im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ beobachtet wurde, findet in Proben mit einem hohen Gehalt an Tantal nicht oder zumindest deutlich langsamer statt. Ein Indiz dafür ist die Annäherung der Gitterparameter der MPTB-Phase an die Reinphase nach längerem Tempern bei 1000°C (Tabelle 6.11). Vermutlich liegt auch hier amorphes Antimonoxid neben der MPTB-Phase vor, welches sich durch die Abgabe von P_4O_{10} gebildet haben kann. Ähnlich wie im quasibinären System mit NbOPO_4 waren die Ampullen nach der Reaktion stark angegriffen. Ab 900°C wird für das quasibinäre System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ an Luft im Bereich $0,1 \leq x \leq 0,6$ die Bildung der Mischkristallreihe mit dem α - TiOSO_4 -Strukturtyp beobachtet. Da dieser Strukturtyp weder für reines SbOPO_4 noch für TaOPO_4 bekannt ist, handelt es sich hier offensichtlich um eine Mischkristallreihe, wie sie auch im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ auftritt. Allerdings wird der α - TiOSO_4 -Strukturtyp im System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ im kleineren Zusammensetzungsbereich $0,2 \leq x \leq 0,4$ als Hauptphase erhalten. Die experimentell bestimmten Gitterparameter für die Mischkristallreihe (α - TiOSO_4 -Strukturtyp) stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein (vgl. Tabelle 6.12). Die Darstellung ist auch über eine Festkörperreaktion aus den Randphasen SbOPO_4 und β - TaOPO_4 , möglich. Es handelt sich demnach

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

um eine thermodynamisch stabile Phase, die jedoch bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$ durch die thermische Reduktion von Sb^{5+} nach Sb^{3+} in die MPTB-Phase und SbPO_4 zersetzt wird (vgl. Abbildung 6.18 b). Da die Proben mit einem Antimonanteil mit $x \geq 0,2$ bei 1000°C aufschmelzen, kann keine Aussage über die Phasenbildung getroffen werden.

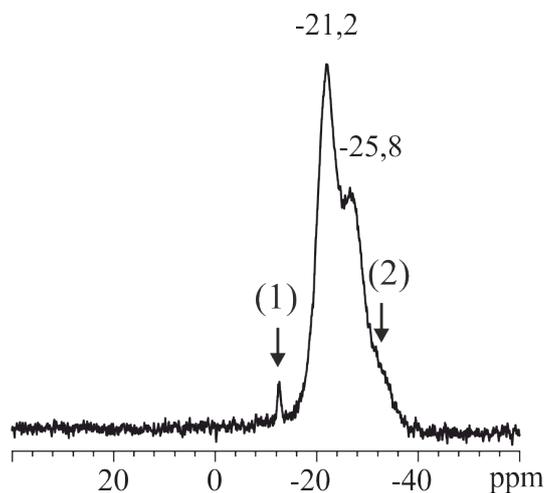


Abbildung 6.17: ^{31}P -NMR-Spektrum der Einwaage des Experiments $(\text{Sb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$ nach Tempern an Luft bei 1000°C für 24 h [75]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil (1) markierte Signal ($-11,8$ ppm) ist eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors, das Signal (2) ist eine Schulter, die SbOPO_4 zugeordnet wurde.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

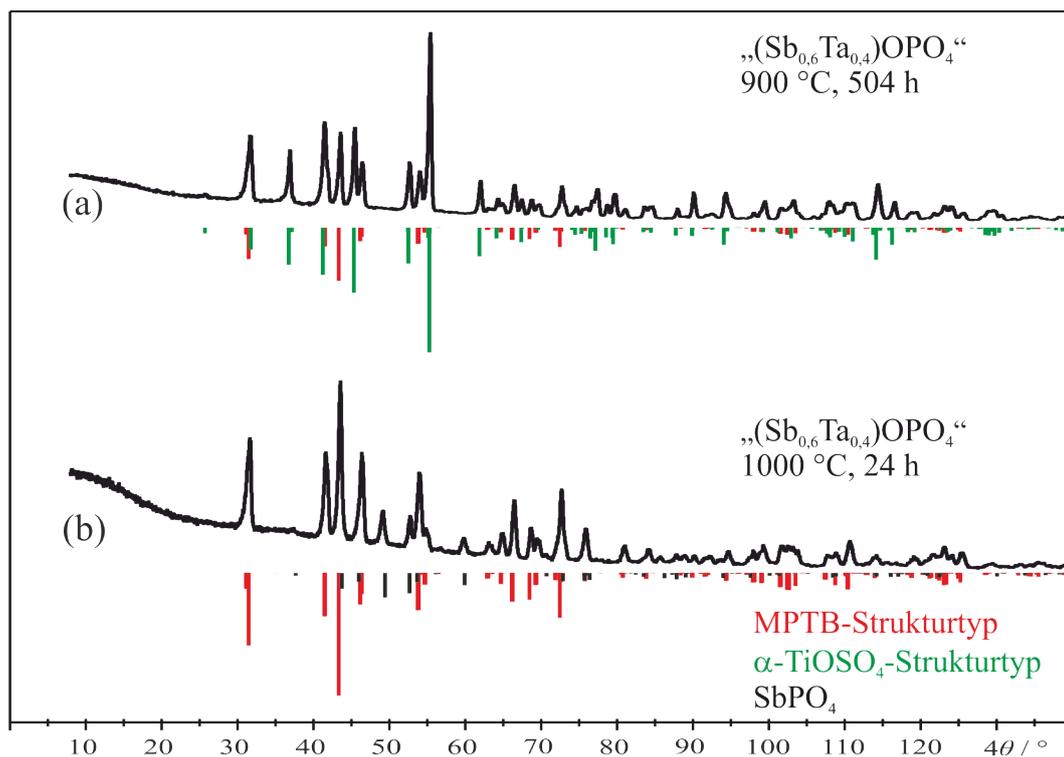


Abbildung 6.18: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Reaktionsprodukte aus dem Experiment der Einwaage „(Sb_{0,6}Ta_{0,4})OPO₄“ von nach 504 Stunden bei 900 °C (a) und nach 24 h bei 1000 °C (b).

Tabelle 6.12: Gitterparameter von zwei Vertretern der Mischkristallreihe mit α -TiOSO₄-Strukturtyp im System SbOPO₄-TaOPO₄ nach Tempern bei 900 °C, berechnet mit dem Programm SOS [75].

Einwaage	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
(Sb _{0,8} Ta _{0,2})OPO ₄	5,1529(9)	13,728(4)	9,528(2)	90,07(2)
(Sb _{0,7} Ta _{0,3})OPO ₄	5,174(2)	13,708(4)	9,546(3)	90,21(3)

Im Temperaturbereich 700-900 °C wurde bei Einwaagen mit $0,1 \leq x \leq 0,6$ eine nicht identifizierte Phase gebildet (Abbildung 6.19). Die Reflexlagen sind denen der nicht identifizierten Phase *Sb1* im System SbOPO₄-NbOPO₄ ähnlich.

6.2. Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta)

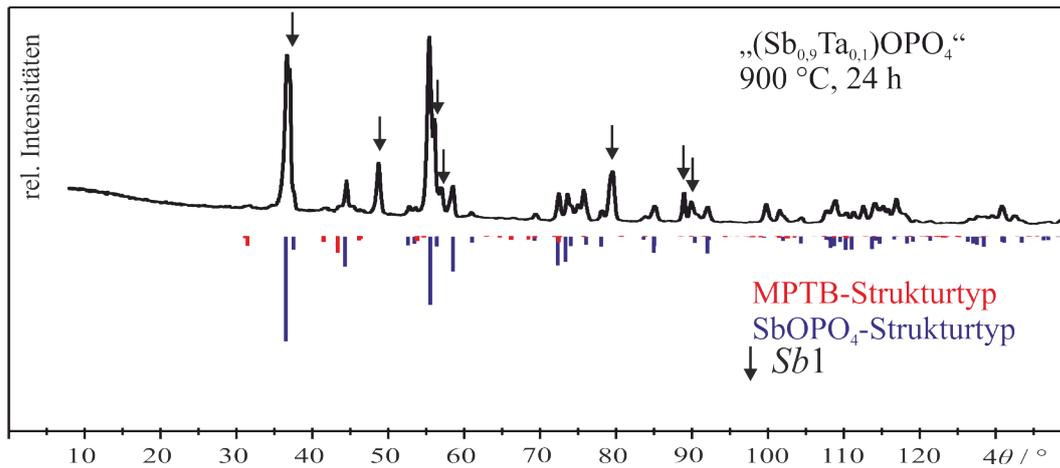


Abbildung 6.19: Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) des Reaktionsprodukts von der Einwaage $(\text{Sb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$ (900 °C , 24 h) mit der nicht zugeordneten Phase Sb1 [75]. Die unterlegten Simulationen basieren auf WOPO_4 [72] mit angepassten Gitterparametern (MPTB-Strukturtyp) und SbOPO_4 [65].

6.2.4 Zusammenfassung

Die quasibinären Systeme $\text{SbOPO}_4\text{-MOPO}_4$ (M : Nb, Ta) sind sich hinsichtlich der Phasenbildung sehr ähnlich. In beiden Systemen werden sowohl die Bildung von Mischkristallreihen mit MPTB-Struktur und $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Typ beobachtet. Der $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Typ ist für die Reinphasen unbekannt. DFT-Rechnungen bestätigen, dass für Antimon die Besetzung der *trans*-verknüpfenden Metallage im $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Typ energetisch bevorzugt ist. Es wird vermutet, dass in einem geringen Umfang auch Niob oder Tantal in SbOPO_4 eingebaut werden können. Der Einbau von Nb^{5+} oder Ta^{5+} in SbOPO_4 führt zu einer geringfügigen Stabilisierung gegen eine thermische Reduktion im Vergleich zu reinem SbOPO_4 . Die Bildung der Mischkristallreihe mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur tritt nur im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ auf.

6.3 Das quasibinäre System $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Das quarternäre System W/Nb/P/O wurde bisher in der Literatur wenig behandelt. Eine Übersicht der literaturbekannten Verbindungen gibt das Phasendreieck in Abbildung 6.20, welches den Temperaturbereich 700 °C bis 1000 °C einschließt. Die einzige bekannte quarternäre Verbindung ist $(\text{Nb}_{0,787}\text{W}_{0,213})\text{OPO}_4$ mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur ($P4/nmm$ ($a = 6,3524(7) \text{ \AA}$ $c = 4,0916(5) \text{ \AA}$) [184]). Sie wurde unter reduzierenden Reaktionsbedingungen erhalten. Für das System $\text{WOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ ist nichts dergleichen bekannt. Eine grobe Orientierung, bei welchem Sauerstoffpartialdruck bestimmte Oxidationsstufen zu erwarten sind, liefern die Zustandsbarogramme nach SCHMIDT, aufgestellt für binäre Oxide bei 1000 K [185]. Die benötigten Sauerstoffpartialdrücke für die Reduktion der volloxydierten Oxide Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und WO_3 sind in Tabelle 6.13 angegeben.

Binäres „ W_2O_5 “ ist unbekannt, deswegen ist die Reduktion zu WO_2 angegeben. Für den Existenzbereich von W^{5+} ist der benötigte Sauerstoffpartialdruck höher als 10^{-20} bar. Von den drei betrachteten Oxiden ist WO_3 am leichtesten zu reduzieren. An Luft werden in den quasibinären Systemen $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ und $\text{WOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ die Oxidationsstufen +VI für Wolfram und +V für Niob und Tantal erwartet.

6.3. Das quasibinäre System WOPO₄-NbOPO₄

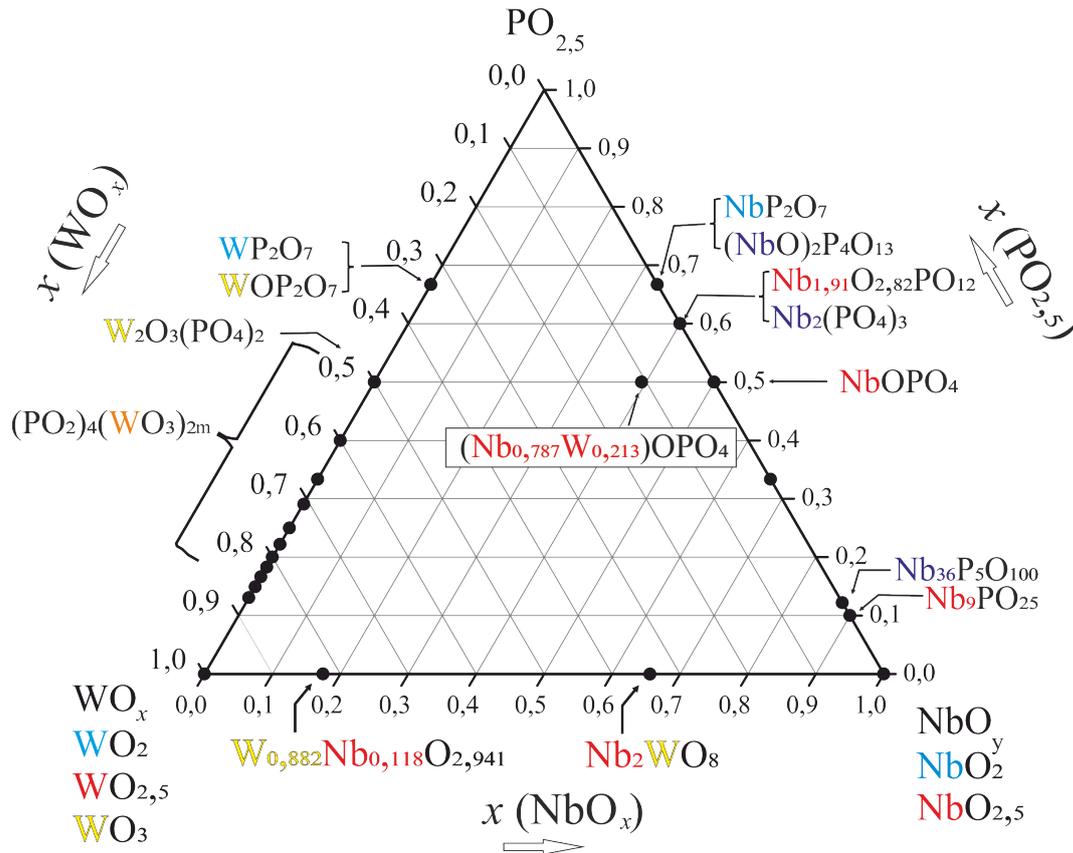


Abbildung 6.20: Graphische Übersicht zu den bekannten Verbindungen im quarternären System W/Nb/P/O.

Tabelle 6.13: Redox-Gleichgewichte ausgehend von den Oxiden WO₃, Nb₂O₅ und WO₃ mit dem Obergrenze des Sauerstoffpartialdrucks bei 1000 K. [185].

Element	Reduktionsreaktion	Sauerstoffpartialdruck [bar]
Wolfram	$2 \text{WO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{WO}_2 + \text{O}_2$	10^{-20}
Niob	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2 \text{NbO}_2 + \text{O}_2$	10^{-25}
Tantal	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2 \text{Ta} + 1,5 \text{O}_2$	10^{-35}

6.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Der beobachtete Verlauf der Phasenbildung im System NbOPO₄-WOPO₄ ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Es wurden zwei Mischkristallreihen $(\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ mit den Strukturtypen α -MoOPO₄ und β -NbOPO₄ erhalten. Für einen niedrigen

6.3. Das quasibinäre System WOPO₄-NbOPO₄

Wolfram-Gehalt ($0,0 \leq x \leq 0,2$) wurde nach Erhitzen der Rückstände aus der SCS bei 800 °C an Luft der α -MoOPO₄-Strukturtyp guinierrein erhalten (vgl. Abbildung 6.22). Die Erhöhung des Wolframanteils ($0,3 \leq x \leq 0,4$) führte zu einem Zweiphasengemenge aus dem α -MoOPO₄-Typ und dem MPTB-Typ ($m=2$). Für $x = 0,5$ wurde nur noch die MPTB-Phase erhalten. Bei weiterer Erhöhung des Wolfram-Anteils $x \geq 0,6$ trat als weitere W₂O₃(PO₄)₂ auf.

Bei 1000 °C an Luft nahm der Anteil der MPTB-Phase bei Zusammensetzungen $0,1 \leq x \leq 0,4$ mit einem geringen Anteil an Wolfram zu. Die vollständige Umwandlung der Mischkristallreihe vom α -MoOPO₄-Strukturtyp den Strukturtyp der MPTB ($m = 2$) wurde so jedoch nicht erzielt. Um diese zu erreichen, mussten die Proben in einer geschlossenen Platin-Ampulle bei 1350 °C getempert werden (Abbildung 6.22). Für $x \geq 0,5$ nahm der Anteil an W₂O₃(PO₄)₂ mit steigender Reaktionstemperatur zu.

Die mittlere Oxidationsstufe der Metallkationen im α -MoOPO₄-Typs ist +V. Höhere Oxidationsstufen führen zur Phasenseparierung, da die Struktur die Kompensation der zusätzlichen Ladung nicht erlaubt. Im Mischkristall der allgemeinen Formel (A_{1-x}B_x)OPO₄ mit zwei unterschiedlichen Metallkationen A und B sind mehrere Möglichkeiten des Ladungsausgleichs denkbar. Der einfachste Weg ist, beide Metallkationen haben die Oxidationsstufe +V. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Redoxreaktion zwischen A und B, zum Beispiel wie bei (V_{1-2x}^VV_x^{IV}W_x^{VI})OPO₄ ($0,04 \leq x \leq 0,26$) [64].

Im Falle des quasibinären Systems NbOPO₄-WOPO₄ muss entweder Nb⁵⁺ neben W⁵⁺ vorliegen, oder in einer Redoxreaktion zu Nb⁴⁺ und W⁶⁺ reagieren. Im EPR-Spektrum der Zusammensetzung (W_{1-x}Nb_x)OPO₄ mit α -MoOPO₄-Typ ist kein Signal von Nb⁴⁺ detektierbar, stattdessen wurde das Signal von W⁵⁺ gemessen (vgl. Abbildung 6.26).

Es scheint als wäre es einfacher W⁶⁺ zu W⁵⁺ zu reduzieren und ins NbOPO₄-Gitter einzubauen, statt eine Wolfram(VI)-haltige Phase zu bilden. Offenbar wird unter diesen Bedingungen an Luft (!) W⁶⁺ zu W⁵⁺ reduziert. Der α -MoOPO₄-Typ kann über Festkörperreaktionen aus α -NbOPO₄ und W₂O₃(PO₄)₂ bei 1000 ° an Luft hergestellt werden, was dessen thermodynamische Stabilität beweist. Die experimentellen Gitterparameter der Mischkristallreihe (W_{1-x}Nb_x)OPO₄ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) mit α -MoOPO₄-Struktur liegen zwischen denen der Randphasen und verlaufen damit wie erwartet (Tabelle 13.67, siehe Abschnitt 1.3.3). Die im

6.3. Das quasibinäre System $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

α - MoOPO_4 -Typ erhaltenen Pulver haben eine hellbraune Farbe (vgl. Abbildung 6.25).

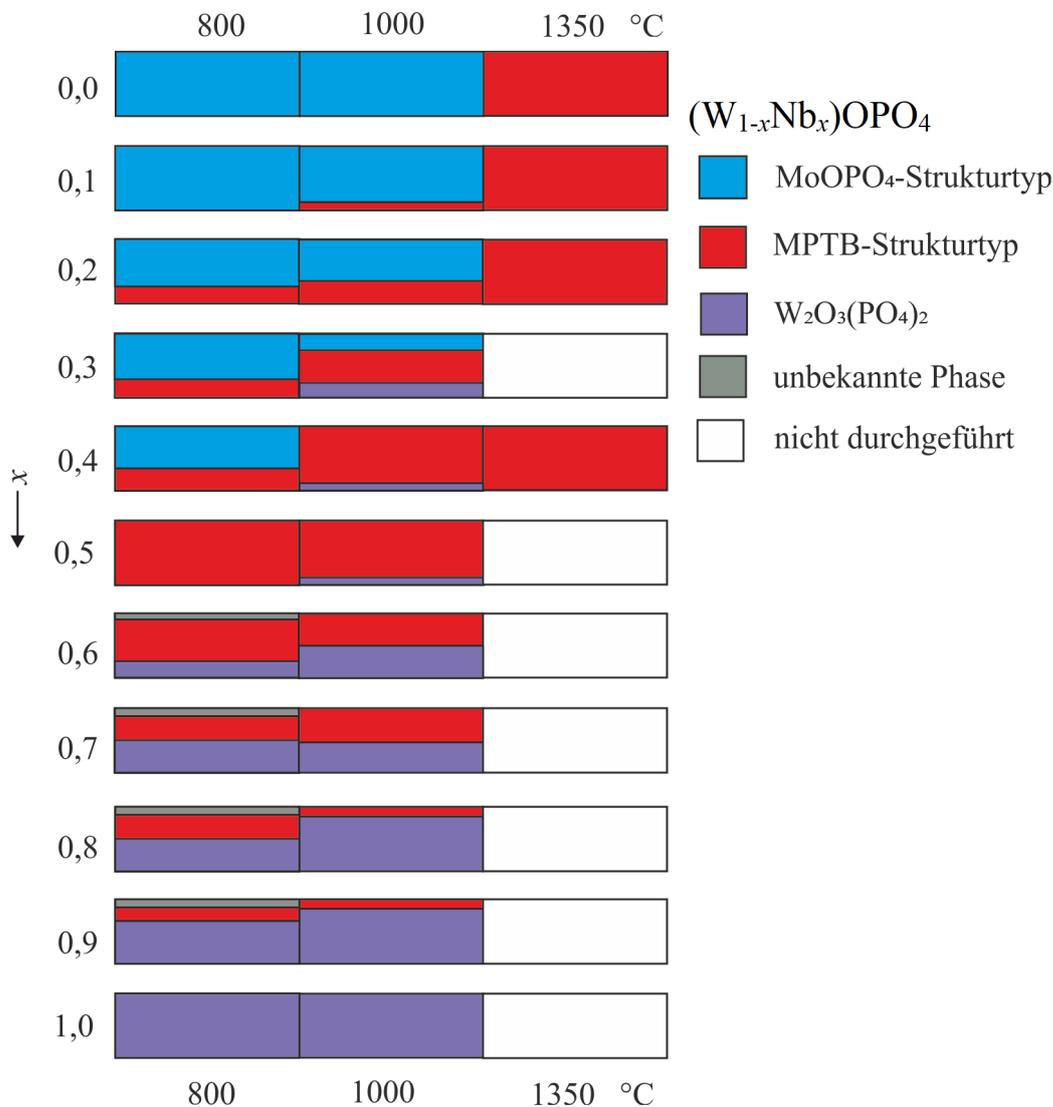


Abbildung 6.21: Phasenbildung nach SCS und Tempern an Luft im quasibinären System $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur. Bei den Reaktionen bei 1350 °C wurden die Proben in geschlossenen Platinampullen getempert, um einen Verlust von P_4O_{10} zu verhindern. Die jeweiligen Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt.

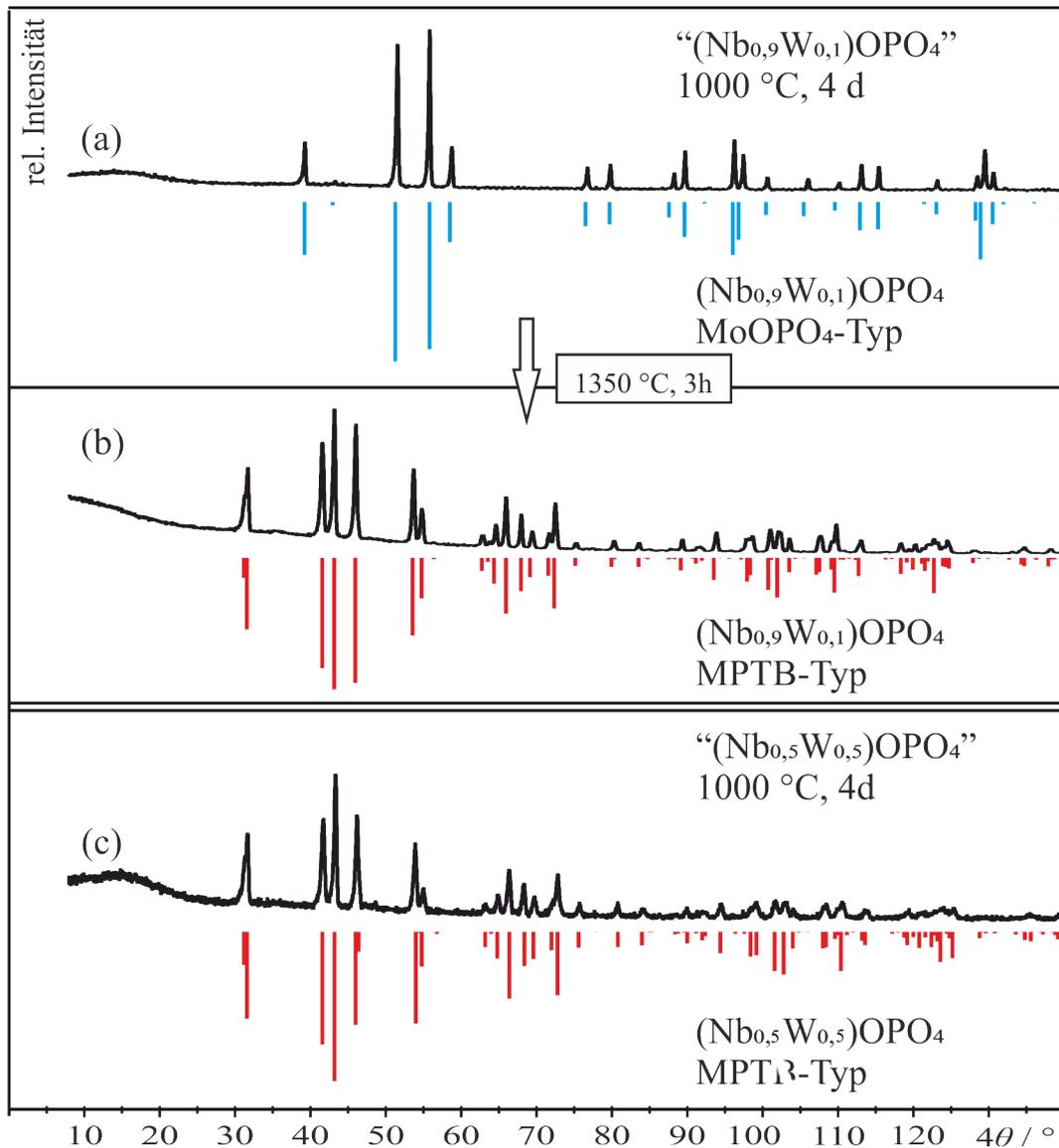


Abbildung 6.22: Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) der Proben mit den Einwaagen $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ nach $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a) und $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) und $(\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{OPO}_4$ nach $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Die Simulationen basieren auf WOPO_4 (MPTB-Typ [72], rot) und $\alpha\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Typ [69], blau) mit angepassten Besetzungsfaktoren und Gitterparametern.

Die Mischkristallreihe mit MPTB-Struktur $x \geq 0,3$ entsteht im Vergleich zur Bildung von $\beta\text{-NbOPO}_4$ (MPTB-Typ, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ [77]) bei erstaunlich niedrigen Temperaturen ($800\text{ }^\circ\text{C}$). Ist die MPTB-Phase die Hauptphase im Gemenge, zeigen die Pulver eine hellblaue Farbe.

Die experimentellen Gitterparameter der Phasen vom MPTB-Typ im Zweiphasengemenge mit $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ im Zusammensetzungsbereich $0,6 \leq x \leq 0,9$ bei 1000 °

6.3. Das quasibinäre System WOPO₄-NbOPO₄

C zeigen keinen klaren Gang mit der Zusammensetzung, liegen aber zwischen denen von (Nb_{0,5}W_{0,5})OPO₄ und β-WOPO₄.

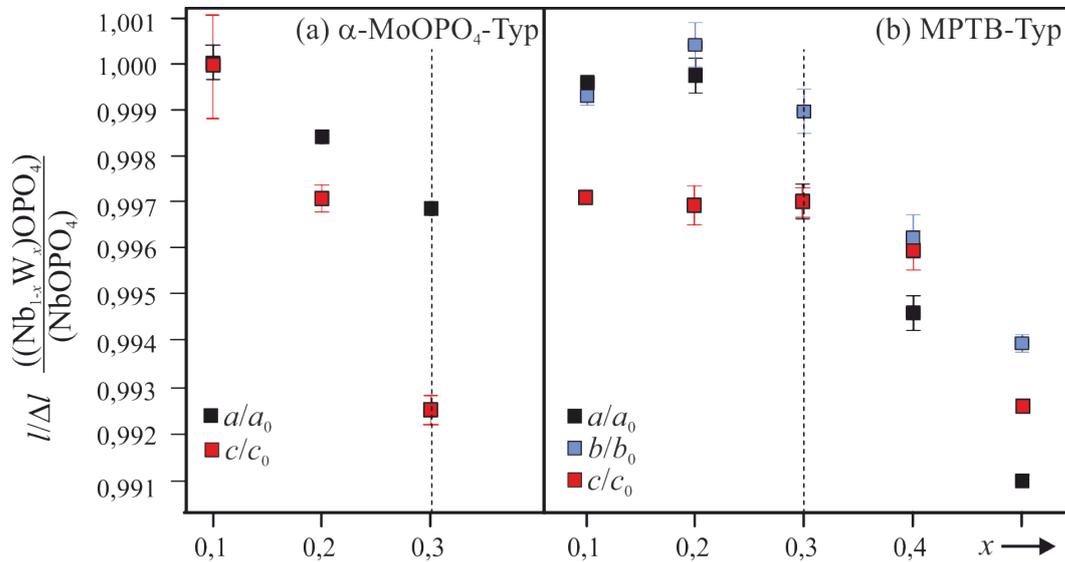


Abbildung 6.23: Relative Änderungen $l/\Delta l$ der Gitterparameter in den Mischkristallreihen $(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$ mit α -MoOPO₄-Struktur (a) und MPTB-Typ (b) verglichen mit den Gitterparametern von α - und β -NbOPO₄. Grenzzusammensetzung bei $x \approx 0,3$ durch gestrichelte Linie angedeutet [69, 75].

Die Mischkristallreihe $(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$ mit MPTB-Struktur konnte nicht einphasig über eine Festkörperreaktion an Luft erhalten werden, im Unterschied zu jener mit α -MoOPO₄-Struktur. Stattdessen wurde α -NbOPO₄ mit WOPO₄ in einer geschlossenen, evakuierten Ampulle bei 900 °C umgesetzt. Der Anteil an Niob muss dabei hoch sein ($x = 0,2$). Bei einem niedrigen Anteil an Niob ($x = 0,8$) findet eine Redoxreaktion unter Abspaltung unter Bildung des Mischkristalls der Zusammensetzung $(\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{OPO}_4$ und von $\text{W}^{\text{V}}_8\text{W}^{\text{VI}}_4\text{P}_8\text{O}_{52}$ [186] statt. Letzteres gehört zur Familie der Diphosphat-Wolframbronzen (DPTB). Es wurde angenommen, dass ebenfalls WP_2O_7 gebildet werden sollte, um die Elementbilanz auszugleichen. Diese Phase konnte allerdings nicht in der Guinieraufnahme nachgewiesen werden, obwohl der Anteil im Phasengemenge relativ hoch sein sollte (Abbildung 6.24). Eine Erklärung für das Fehlen von WP_2O_7 liefert die Annahme, dass in die DPTB ebenfalls Niob eingebaut wurde.

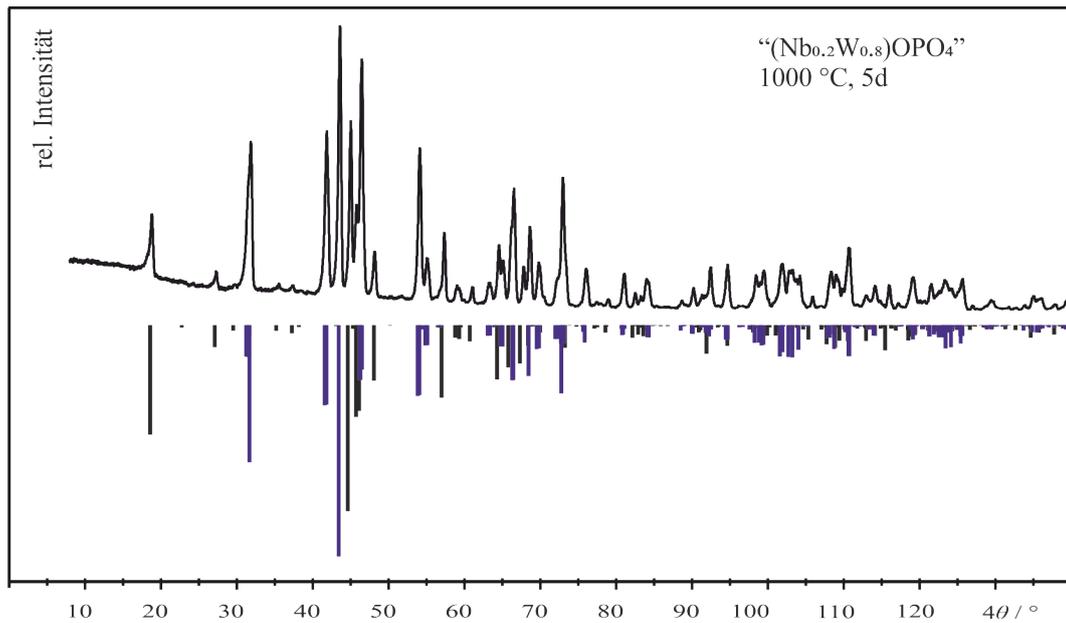


Abbildung 6.24: Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) des Produktgemenges nach der Reaktion bei 1000 °C für 5 Tage von $0,2\ \alpha\text{-NbOPO}_4$ mit $0,8\ \beta\text{-WOPO}_4$.

$(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$. Von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Typ) wurden Pulverremissionsspektren, EPR-Spektren und magnetische Messungen aufgenommen. Sie bestätigen, dass W^{5+} neben Nb^{5+} in der Mischkristallreihe vorliegen. Aufgrund der Wolframyl-Bindung des Chromophors $[(\text{W}^{\text{V}}\equiv\text{O})\text{O}_5]$ ist dieser verzerrt. Als Konsequenz entspricht die Aufspaltung der d -Orbitale jener eines gestauchten Oktaeders mit C_{4v} -Symmetrie. Im UV/vis-Spektrum (Abbildung 6.25, hellbraun) sind zwei Übergänge erkennbar, einer im NIR-Bereich ($7500\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$), welche dem Übergang ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{E}$ zugeordnet wird, und einen weiteren im UV/vis-Bereich ($15000\text{-}27000\text{ cm}^{-1}$), welcher ${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{B}_1$ zugeordnet wird [187]. Der dritte Übergang (${}^2\text{B}_2 \longrightarrow {}^2\text{A}_1$) wird bei viel höheren Wellenzahlen erwartet.

6.3. Das quasibinäre System WOPO₄-NbOPO₄

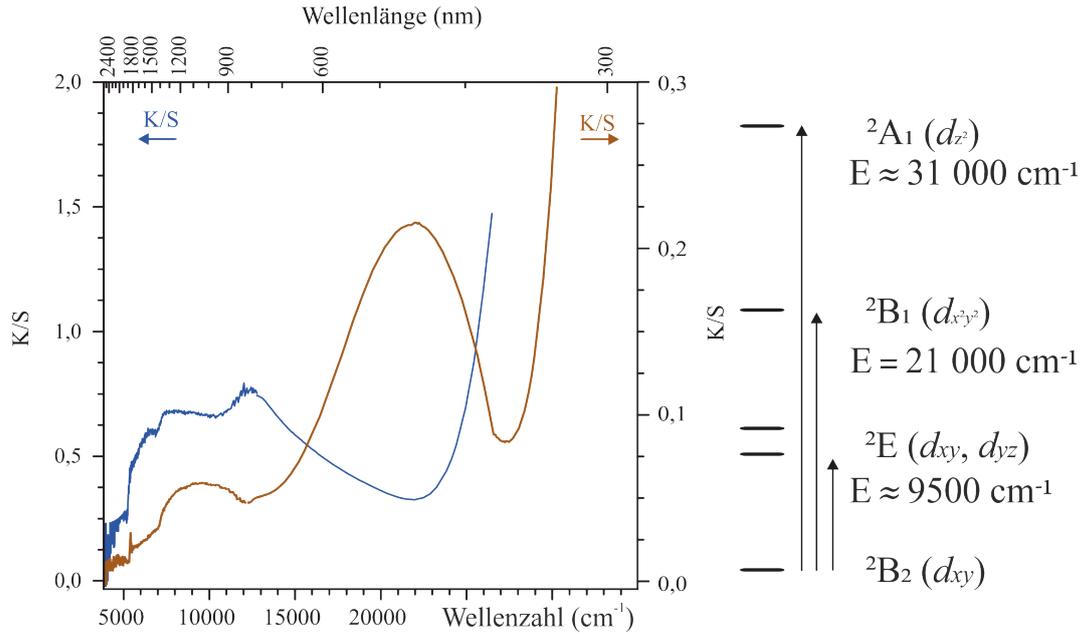


Abbildung 6.25: UV/vis-Spektren von (Nb_{0,9}W_{0,1})OPO₄ mit α-MoOPO₄-Typ (braun) und β-NbOPO₄-Typ (blau). Die Aufspaltung der *d*-Orbitale von W⁵⁺ im Mischkristall mit α-MoOPO₄-Typ ist rechts dargestellt.

Die Energie der optischen Übergänge nach 2B_2 und 2E wurden auch anhand der *g*-Werte des EPR-Spektrums (Abbildung 6.26) ermittelt ($g_{\parallel} = 1,557$; $g_{\perp} = 1,626$). Es gilt $g_{\parallel} = g_{\perp} = g_e$ und für das Singulett $g_{\parallel} \neq g_{\perp} < g_e$. Die experimentell erhaltenen *g*-Werte stehen im Einklang mit der Orbitalaufspaltung eines gestauchten Oktaeders ($g_{\parallel} \neq g_{\perp} < g_e$; vgl. Literatur [188, 189]). Anhand dieser Werte kann der Stevensorbitalreduktionsparameter *k* mit $k_{\parallel} = 0,71$ und $k_{\perp} = 0,88$ unter Verwendung von $\lambda_0(W^{5+}) = 2300\text{ cm}^{-1}$ mit der Abraham-Pryce-Näherung ermittelt werden (vgl. Gl. 6.2 und 6.3).

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8 \cdot k_{\parallel}^2 \cdot \lambda_0}{E(2B_2 \rightarrow 2B_1)} \quad (6.2)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2 \frac{k_{\perp}^2 \cdot \lambda_0}{E(2B_2 \rightarrow 2E)} \quad (6.3)$$

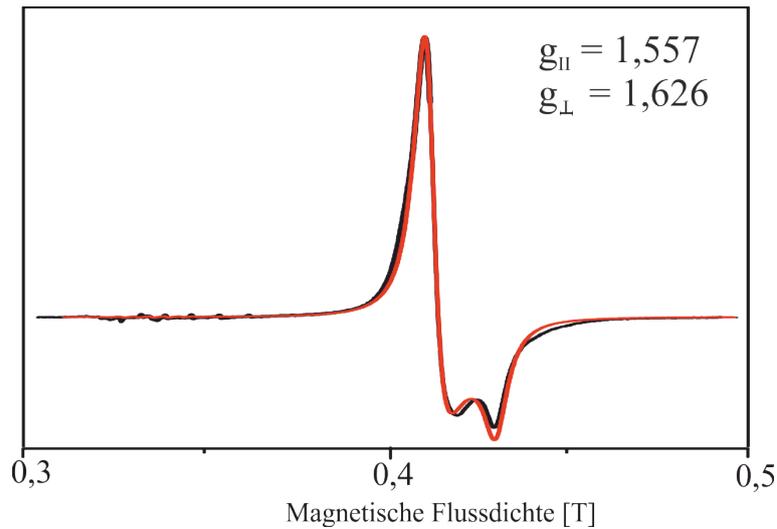


Abbildung 6.26: Tieftemperatur-EPR-Spektrum (30 K, X-Band) von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ (α -MoOPO₄-Strukturtyp). Rot eingezeichnet ist die numerische Simulation der Messung.

Überraschend zeigt die hellblaue MPTB-Phase von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ (1350 °C) kein EPR-Signal, was auf eine vollständige Oxidation des Wolframs hinweist. Dies könnte nur durch den Verlust von P_4O_{10} erklärbar sein, da ansonsten die Ladungsbilanz in der MPTB-Phase nicht erfüllt wird. Der Verlust von P_4O_{10} würde zu einer Fehlordnung in der Kristallstruktur führen, was anhand von HRTEM-Aufnahmen überprüft wurde. Weder die HRTEM-Aufnahmen noch das Elektronenbeugungsdiagramm der Probe zeigten Hinweise auf Defektbildung. Stattdessen passte das MPTB-Strukturmodell mit einem Verhältnis Metall:Phosphor von 1:1 sehr gut auf die HRTEM-Aufnahme, auf dem die charakteristischen, unterschiedlich orientierten zick-zack-artigen ReO_3 -Säulen gut zu erkennen sind (Abbildung 6.27). Es ist daher wahrscheinlich, dass der Anteil an W^{6+} in der MPTB-Phase sehr gering ist. Die Anwesenheit von W^{6+} kann anhand des UV/vis-Spektrums (Abbildung 6.25, hellblau) nachgewiesen werden, da es den Spektren von reduziertem WO_3 ähnelt. Das Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbanden im NIR-Bereich von 8000 bis 13000 cm^{-1}). Die Bande kann dem $d-d$ -Übergang von $[\text{W}^{\text{V}}\text{O}_5]$ zugeordnet werden [190].

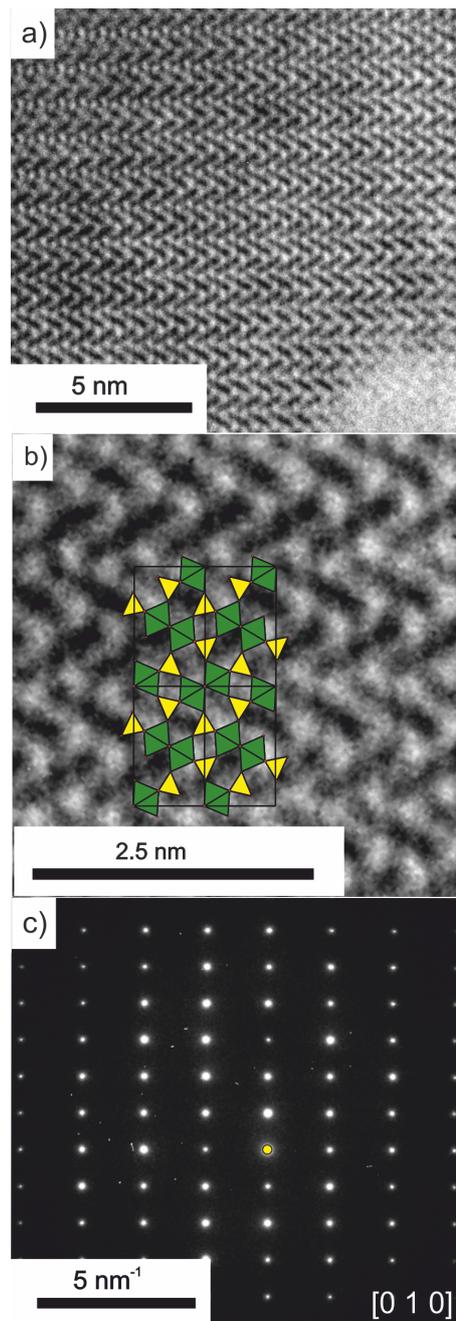


Abbildung 6.27: HRTEM-Aufnahme (CM30 T) von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ (b) mit Strukturmodell des MPTB-Typs (a), sowie ein Elektronenbeugungsbild (SAED) in der $[0\ 1\ 0]$ -Zonenachse (c). Grün $[\text{Nb}/\text{WO}_6]$, gelb $[\text{PO}_4]$.

6.3.2 Zusammenfassung

Entlang des quasibinären Schnitts $\text{NbOPO}_4\text{-WOPO}_4$ wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zwei Mischkristallreihen mit unterschiedlichen Strukturtypen

6.3. Das quasibinäre System $\text{WOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

erhalten. Der $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp wurde bei Temperaturen ab 800°C an Luft und einem Wolframgehalt von $x \leq 0,3$ identifiziert. Diese Mischkristallreihe ist sowohl über SCS als auch über eine Festkörperreaktion an Luft unter Einsatz von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ und $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ darstellbar. EPR-Messungen bestätigen, dass Wolfram in der Oxidationsstufe +V vorliegt in der Mischkristallreihe mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur vorliegt.

Mit zunehmender Temperatur wird der MPTB-Typ bevorzugt gebildet. Wolfram liegt dabei in den Oxidationsstufen +V und +VI vor. Für $0,5 \leq x \leq 0,1$ entsteht an Luft $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ neben dem Mischkristall mit der Grenzzusammensetzung $(\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{OPO}_4$. Im geschlossenen System wird bei der Einwaage „ $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ “ eine Redoxreaktion mit der Bildung von $(\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{OPO}_4$ und $\text{W}_8^{\text{V}}\text{W}_4^{\text{VI}}\text{P}_8\text{O}_{52}$ beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass in $\text{W}_8^{\text{V}}\text{W}_4^{\text{VI}}\text{P}_8\text{O}_{52}$ zu einem kleinen Anteil Wolfram durch Niob substituiert wurde.

6.4 Das quasibinäre System TaOPO₄-WOPO₄

Im Folgenden wird der quasibinäre Schnitt entlang TaOPO₄-WOPO₄ betrachtet. Bei der Synthese wurde ein Überschuss an Phosphat eingesetzt, was zu der Entdeckung zweier bisher unbekannter Mischkristallreihen mit NASICON- und Sc₂(WO₄)₃-Struktur führte. Ab 1000 °C entsteht aus diesen Proben die Mischkristallreihe (W_{1-x}Ta_x)OPO₄ mit MPTB-Struktur. Die beobachtete Phasenbildung ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

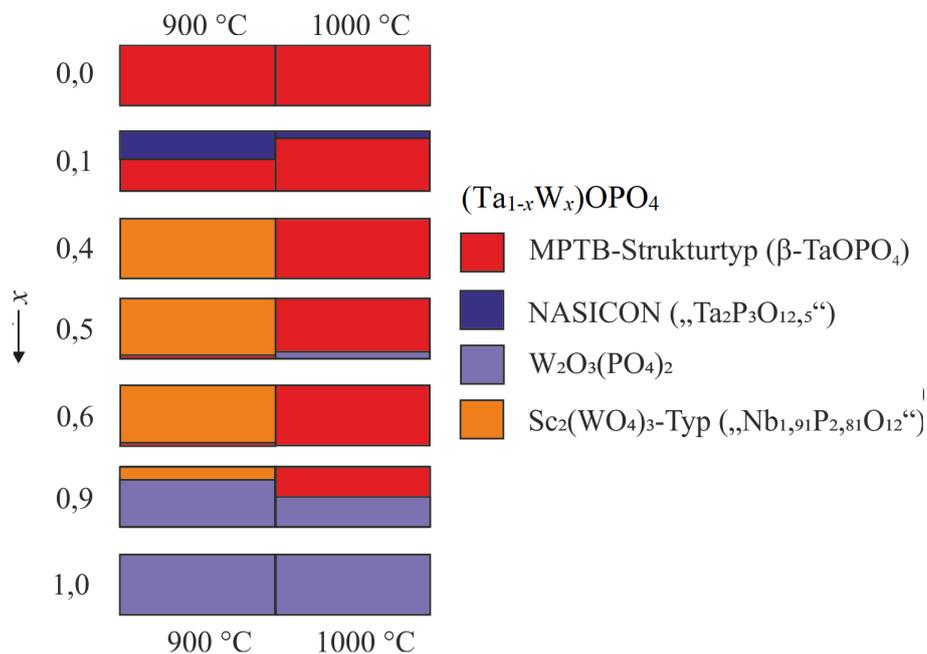


Abbildung 6.28: Phasenbildung nach SCS und Tempern an Luft bei 900 und 1000 °C im quasibinären System TaOPO₄-WOPO₄ mit einem Überschuss an Phosphat im System in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur.

6.4.1 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Synthese der Mischkristallreihe (Ta_{1-x}W_x)OPO₄ wurde infolge eines Einwaagefehlers ein Überschuss an Phosphor eingesetzt. Dies führte zur Bildung einer NASICON-verwandten Struktur mit $x = 0,1$ bei Temperaturen von 900 °C (Abbildung 6.29 a). Deren dunkelblaue Farbe deutete auf den Einbau von Wolfram in den Oxidationsstufen +5 und +6 in die NASICON-verwandte Struktur hin. Eine blaue bis dunkelblaue Farbe zeigen alle hier besprochenen Verbindungen. Die Farbintensität nimmt dabei mit steigendem Wolfram-Gehalt zu. Eine weitere

6.4. Das quasibinäre System TaOPO₄-WOPO₄

Mischkristallreihe, die isotyp zu Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ (Sc₂(WO₄)₃) ist, wurde ab 900 °C bei einem erhöhten Wolfram-Anteil beobachtet ($x = 0,4, 0,5, 0,6, 0,9$). Ab 1000 °C wurde das überschüssige Phosphat als P₄O₁₀ abgegeben, sodass sich ein Verhältnis Metall:Phosphor von 1:1 einstellte. So konnte die Mischkristallreihe (Ta_{1-x}W_x)OPO₄ mit MPTB-Strukturtyp im Bereich von $0,0 \leq x \leq 0,6$ erhalten werden. Die experimentell bestimmten Gitterparameter belegen den Einbau von W⁵⁺. Sie werden mit steigendem Anteil an Wolfram kleiner, wie es anhand der Gitterparameter von reinem WOPO₄ zu erwarten ist. Wurde der Anteil von Wolfram weiter erhöht ($x = 0,7$), bildete sich neben dem MPTB-Strukturtyp W₂O₃(PO₄)₂.

Tabelle 6.14: Gitterparameter der Mischkristallreihe mit MPTB-Struktur im System TaOPO₄-WOPO₄ im Vergleich zu reinem β -TaOPO₄ und WOPO₄, berechnet mit dem Programm SOS [182]. Neuauswertung der Daten von [154].

Einwaage	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
β -TaOPO ₄	6,624(2)	5,282(1)	11,628(1)	90,23(2)
(Ta _{0,9} W _{0,1})OPO ₄	6,624(3)	5,277(3)	11,265(5)	90,22(3)
(Ta _{0,6} W _{0,4})OPO ₄	6,582(2)	5,265(2)	11,212(3)	90,27(3)
(Ta _{0,5} W _{0,5})OPO ₄	6,577(2)	5,259(2)	11,210(3)	90,34(3)
(Ta _{0,4} W _{0,6})OPO ₄	6,585(2)	5,260(2)	11,204(3)	90,38(2)
(Ta _{0,3} W _{0,7})OPO ₄	6,558(3)	5,246(4)	11,172(7)	90,33(4)
(Ta _{0,2} W _{0,8})OPO ₄	6,546(6)	5,240(4)	11,150(9)	90,20(6)
WOPO ₄	6,5541(4)	5,2334(7)	11,1862(7)	90,330(6)

6.4. Das quasibinäre System TaOPO₄-WOPO₄

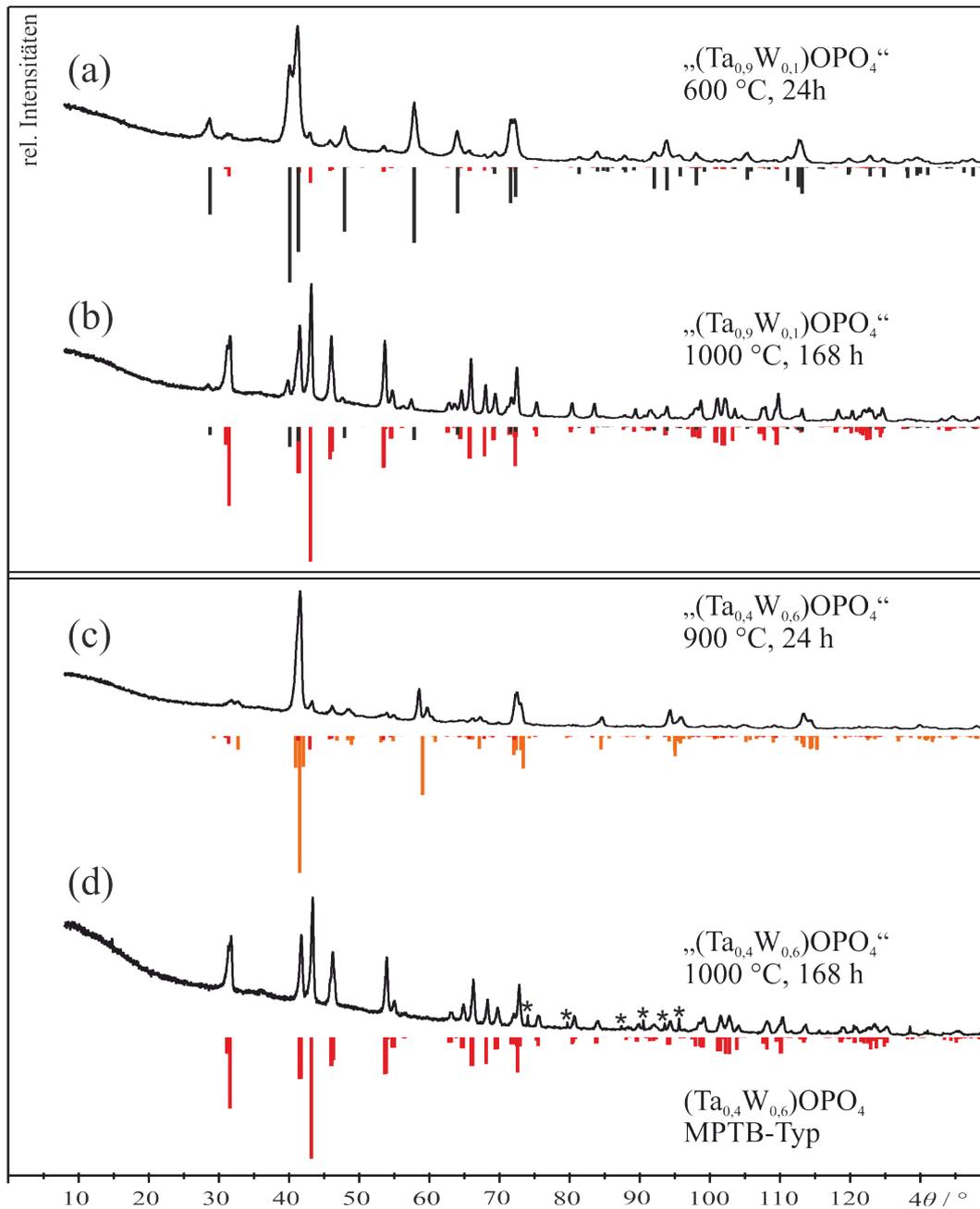


Abbildung 6.29: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von den Proben „(Ta_{0,9}W_{0,1})OPO₄“ nach einem Tag bei 900 °C (a) und nach sieben Tagen bei 1000 °C (b). Die Zusammensetzung „(Ta_{0,4}W_{0,6})OPO₄“ nach einem Tag bei 900 °C (c) und nach sieben Tagen bei 1000 °C. Die unterlegten Simulationen basieren auf NbTi(PO₄)₃ (NASICON, schwarz), dem MPTB-Strukturtyp (rot) und Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ (Sc₂(WO₄)₃-Typ, orange) mit angepassten Gitterparametern.

6.4.2 Zusammenfassung

Entlang des quasibinären Schnittes TaOPO₄-WOPO₄ wurde die Mischkristallreihe (Ta_{1-x}W_x)OPO₄ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) im MPTB-Typ erhalten. Ebenso wie in NbOPO₄ wird W⁵⁺ auch in der TaOPO₄-Matrix an Luft stabilisiert. Die Bildung von W₂O₃(PO₄)₂ fand erst ab einem Anteil von $x = 0,7$ statt. Die Proben haben eine hellblaue bis blaue Farbe, sodass vermutet werden kann, dass W⁵⁺ neben kleinen Mengen an W⁶⁺ vorliegt. Experimente mit höherem Anteil an P₄O₁₀ geben Hinweise auf Phasen mit NASICON- und Sc₂(PO₄)₃-Struktur. Diese spalten an Luft bei 1000 °C P₄O₁₀ ab und gehen dabei in die oben beschriebene Mischkristallreihe (Ta_{1-x}W_x)OPO₄ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) über.

6.5 Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄

Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄ wurde schon von LU ET AL. genauer untersucht [77]. Er hat gezeigt, dass über einen weiten Zusammensetzungsbereich die Substitution von Tantal durch Niob möglich ist. Der Einbau von Tantal in NbOPO₄ führt schon bei der Zusammensetzung (Nb_{0,98}Ta_{0,02})OPO₄ zur Stabilisierung des MPTB-Strukturtyps, der bei reinem NbOPO₄ erst ab Temperaturen von 1350 °C in einer geschlossenen Platinampulle erhalten wird. Dabei zeigten die synthetisierte Mischkristallreihe (Nb_{1-x}Ta_x)OPO₄ ($x = 0,2; 0,1; 0,05; 0,02$) keine starke Änderung der Gitterparameter. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reihe durch Mischkristalle mit einem höheren Anteil an Tantal ergänzt und näher charakterisiert. Die Synthese von Mischkristallen bei $x = 0,1; 0,5; 0,9$ wurde im Rahmen dieser Arbeit über SCS durchgeführt.

6.5.1 Ergebnisse und Diskussion

Wie LU ET AL. gezeigt hatten, ist es möglich, NbOPO₄ im MPTB-Strukturtyp durch den Einbau von Ta⁵⁺ zu stabilisieren. Durch den Einbau von Tantal wurde die Bildung der thermodynamisch stabilen Phase α -NbOPO₄ (MoOPO₄-Strukturtyp) unterdrückt und stattdessen der MPTB-Typ erhalten. α -NbOPO₄ trat im Phasengemenge von „(Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄“ als Nebenphase auf, aber in Hinblick auf die Ergebnisse von LU ET AL. ist eine Mischungslücke auszuschließen. Mithilfe von *Match!* [191] wurde trotzdem das Phasenverhältnis berechnet, sodass die Zusammensetzung der MPTB zu (Nb_{0,875}Ta_{0,125})OPO₄ bestimmt wurde.

Die experimentell bestimmten Gitterparameter der Mischkristallreihe mit MPTB-Struktur weichen von denen der Reinphasen ab, jedoch sind die Abweichungen der Gitterparameter innerhalb der Reihe sehr gering (Tabelle 6.15). Ein Grund könnte der aufgrund der Lanthanoidenkontraktion ähnliche Ionenradius von Ta⁵⁺ und Nb⁵⁺ bei $K(M^{5+}) = 6$ sein.

6.5. Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄

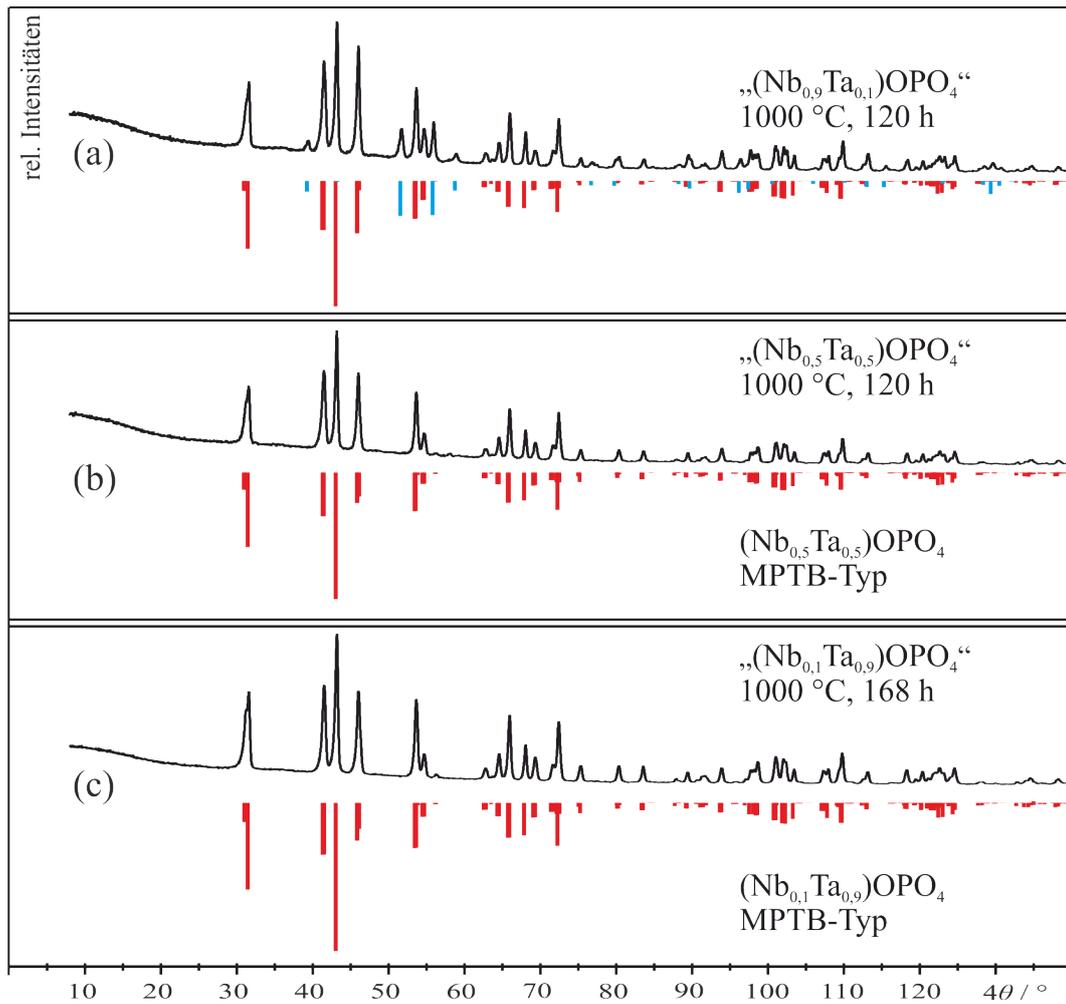


Abbildung 6.30: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Proben mit den Zusammensetzungen (Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄ (a), (Nb_{0,5}Ta_{0,5})OPO₄ (b) und (Nb_{0,1}Ta_{0,9})OPO₄ (c) nach Tempern an Luft bei 1000 °C. Die Simulationen sind dem MPTB-Strukturtyp (rot) und α -NbOPO₄ (blau) zuzuordnen.

Tabelle 6.15: Gitterparameter der Mischkristalle mit MPTB-Struktur in der Raumgruppe $P2_1/m$ basierend auf WOPO₄ [72] im System NbOPO₄-TaOPO₄ im Vergleich zu reinem β -NbOPO₄ [75] und β -TaOPO₄ [75].

Einwaage	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
β -NbOPO ₄	6,6108(5)	5,2778(5)	11,2629(8)	90,316(7)
„(Nb _{0,9} Ta _{0,1})OPO ₄ “	6,620(1)	5,278(1)	11,263(3)	90,26(2)
(Nb _{0,5} Ta _{0,5})OPO ₄	6,616(2)	5,279(2)	11,260(4)	90,27(2)
(Nb _{0,1} Ta _{0,9})OPO ₄	6,612(1)	5,277(1)	11,261(3)	90,29(1)
β -TaOPO ₄	6,6295(9)	5,2813(7)	11,277(1)	89,89(1)

6.5. Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄

Ab einer Temperatur von 700 °C wurde bei der Einwaage (Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄ ein Pulver mit einer hellgelben Farbe erhalten, weiteres Tempern ließ sie wieder verblassen. Aufgrund dieser Beobachtung wurde von allen Proben Pulverremissionsspektren aufgenommen. β -NbOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) zeigt mindestens zwei Absorptionsbanden ($\bar{\nu}_1 = 29000 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_2 = 34000 \text{ cm}^{-1}$), β -TaOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) hat keine im messbaren Bereich.

Die beobachteten Absorptionsbanden der Mischkristallreihe (Nb_{1-x}Ta_x)OPO₄ liegen im UV-Bereich und werden mit zunehmendem Anteil an Tantal zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die beobachteten Übergänge sind LMCTs, wobei der erste Übergang durch die Anregung eines *p*-Elektrons des Sauerstoffs in das leere *d_{xy}*-Orbital des Metallkations erzeugt wurde. Die Anwesenheit von Niob im MPTB-Strukturtyp setzt die Anregungsenergie für den Übergang herab, sodass dieser bei niedrigeren Wellenzahlen detektiert werden konnte. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Nb *4d_{xy}*-Orbital energetisch niedriger liegt als das *5d_{xy}*-Orbital von Tantal.

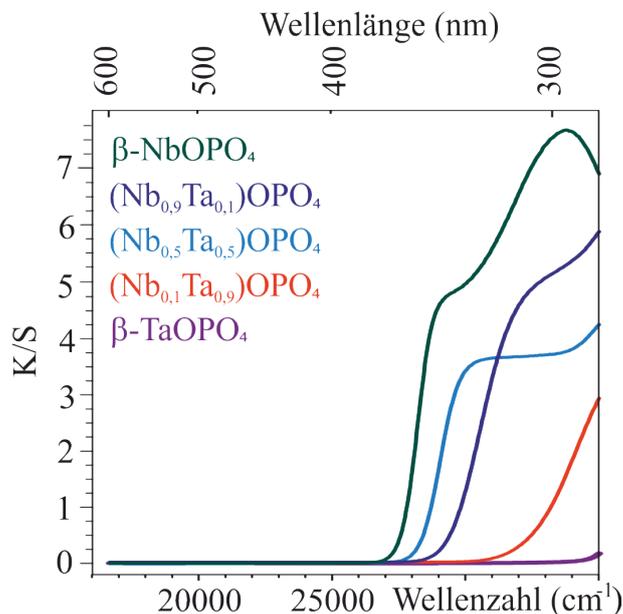


Abbildung 6.31: UV/vis-Spektren von β -TaOPO₄ (violett), (Nb_{0,1}Ta_{0,9})OPO₄ (rot), (Nb_{0,5}Ta_{0,5})OPO₄ (hellblau), „(Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄“ (dunkelblau) und β -NbOPO₄ (grün). Die Einwaage „(Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄“ enthielt Verunreinigungen des MoOPO₄-Strukturtyps ($\omega = 20\%$).

Bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) zeigten β -TaOPO₄, α -NbOPO₄

6.5. Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄

sowie die Vertreter der Mischkristallreihe schwache Fluoreszenz (Abbildung 6.32). α -NbOPO₄ emittiert grün-gelbes Licht, β -TaOPO₄ schwach rötliches. Die Mischkristalle emittierten oranges Licht. Die Lumineszenz wird durch die die Anregung der Elektronen in einem p -Orbital des Tantalyl- bzw. Niobylsauerstoffs in die jeweils leeren d -Orbitale der Metallkationen erzeugt. Für Tantalphosphat war sie bisher nicht bekannt [154].

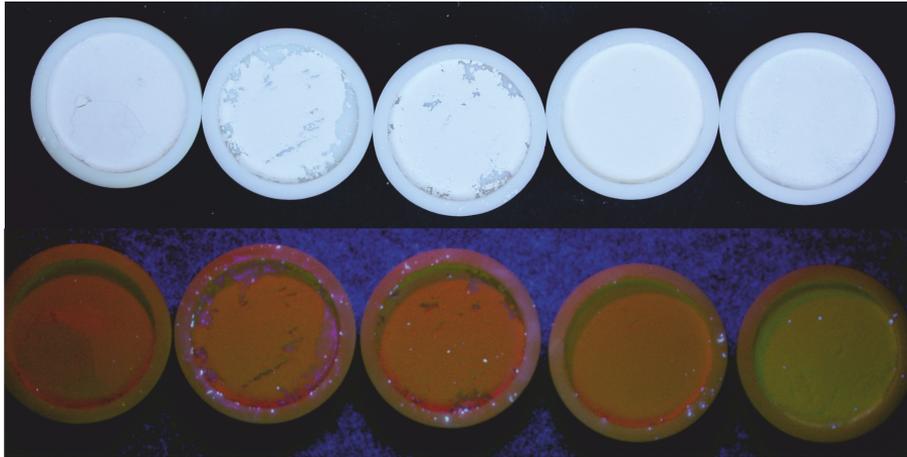


Abbildung 6.32: Die Vertreter der Mischkristallreihe $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{OPO}_4$ (mit $x = 0,8; 0,5; 0,1$) sowie β -TaOPO₄ und α -NbOPO₄ bei Sonnenlicht (oben) und UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$; unten). β -TaOPO₄ (a), $(\text{Nb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (b), $(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (c), $(\text{Nb}_{0,875}\text{Ta}_{0,125})\text{OPO}_4$ (d) und α -NbOPO₄ (e). Die Abbildungen wurden bearbeitet, um den visuellen Eindruck bestmöglich wiederzugeben. Im Fall von $(\text{Nb}_{0,875}\text{Ta}_{0,125})\text{OPO}_4$ liegt α -NbOPO₄ als Nebenphase vor. Die Abbildung wurde von WODAK übernommen [154].

Die Phosphorumgebung der erhaltenen Mischkristallreihe $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{OPO}_4$ wurde mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht (vgl. Abbildung 6.33). Dabei wurde in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Mischkristalls eine Verschiebung in den ³¹P-NMR-Spektren gemessen. Für alle gemessenen Proben wurde jeweils ein breites Signal detektiert, dabei nahm die Breite des Signal mit zunehmendem Niob-Anteil zu.

Dies ist vermutlich auf die Quadrupolkopplung zum ⁹³Nb-Isotop zurückzuführen. Zusätzlich wird das Signal aufgrund der lokalen Umgebung des Phosphors verbreitert, da aufgrund der Substitution Phosphor in vielen leicht unterschiedlichen Koordinationsumgebungen von Tantal und Niob vorliegt. Trotz der Breite des Signals, welches dadurch Aufspaltungen verdecken könnte, ist es wahrscheinlich, dass beide Metallagen im MPTB-Typ statistisch von Niob und Tantal besetzt

6.5. Das quasibinäre System NbOPO₄-TaOPO₄

sind.

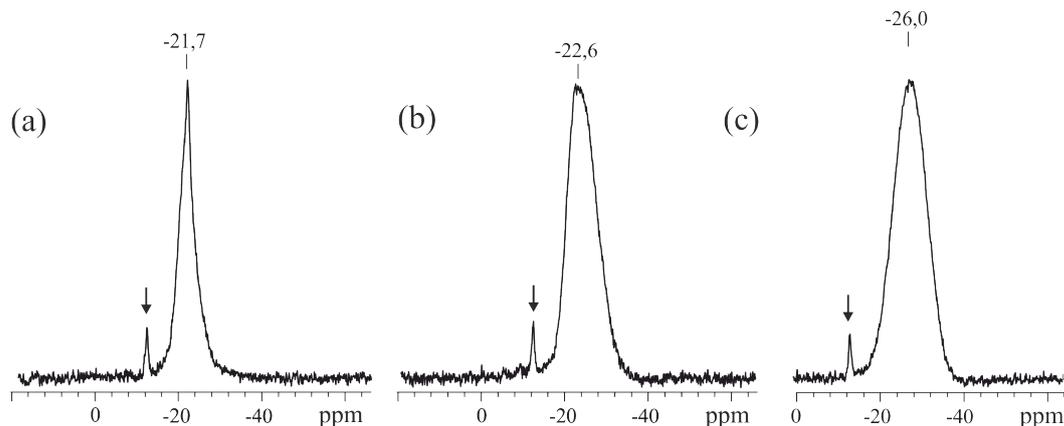


Abbildung 6.33: ³¹P-NMR-Spektren von β -TaOPO₄ (a), (Nb_{0,5}Ta_{0,5})OPO₄ (b) und (Nb_{0,9}Ta_{0,1})OPO₄ (c) [154]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal (-11,8 ppm) ist auf eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors zurückzuführen.

6.5.2 Zusammenfassung

Der Einbau von Tantal in NbOPO₄ stabilisiert den MPTB-Strukturtyp über den ganzen Zusammensetzungsbereich der Mischkristallreihe (Nb_{1-x}Ta_x)OPO₄ und betätigen damit die schon in der Literatur gemachte Beobachtung. Die Gitterparameter ändern sich wenig mit der Zusammensetzung der Mischkristallreihe aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Nb⁵⁺ und Ta⁵⁺. Die ³¹P-Spektren legen ebenfalls nahe, dass es sich hier um eine Mischkristallreihe der Form (Nb_{1-x}Ta_x)OPO₄ handelt. Die Verbreiterung der Signale des Phosphors weist auf eine lokale Unordnung in dessen Umgebung hin, was in Einklang mit unterschiedlichen Koordinationsumgebungen steht, die in einem Mischkristall zu erwarten sind. Zudem zeigt sowohl die Mischkristallreihe als auch die Reinphasen β -TaOPO₄ und α -NbOPO₄ Fluoreszenz.

Kapitel 7

Topotaktisch kontrollierte Reduktion der Oxidphosphate $(V_{1-x}M_x)OPO_4$ ($M: W, Nb$)

7.1 Die Systeme V/W/P/O und V/Nb/P/O

In Abschnitt 3.3 wurde die topotaktisch kontrollierte Reduktion von β -VOPO₄ beschrieben. Im folgenden Abschnitt sollen dotierte Vanadiumphosphate ($(V_{1-x}M_x)OPO_4$) des α -MoOPO₄-Typs reduziert werden. Genauer untersucht wurden Mischkristalle der Zusammensetzung $(V_{1-x}W_x)OPO_4$ ($x = 0,2; 0,26$) sowie Vertreter der Mischkristallreihe $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ mit $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$. Die Betrachtung des Redoxverhaltens der vanadiumhaltigen Mischkristallreihen ist von besonderem Interesse aufgrund deren Einsatz bei der Partialoxidation von Alkanen. Die topotaktisch kontrollierte Reduktion der Oxidphosphate erlaubt zudem den präparativen Zugang zu neuen metastabilen Verbindungen ungewöhnlicher Oxidationsstufen und Koordinationspolyedern.

7.2 Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

Die Reduktion von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$ für zwei Tage bei 400 °C unter feuchtem Wasserstoff führte zur Bildung der anreduzierten Phase,

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

im folgenden R-1 genannt ($(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta}PO_4$). Das erhaltene Pulver hatte eine rotbraune Farbe. Durch längere Reduktionszeit wurde aus R-1 eine zweite Phase, im folgenden R-2 genannt, erhalten. Der Sauerstoffdefizit von R-2 ist höher als von R-1. Um den Unterschied in der Zusammensetzung zu kennzeichnen werden die R-2 Proben ausgeschrieben als $(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta'}PO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta'}PO_4$.

Tabelle 7.1: Übersicht ausgewählter Experimente zu $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$ (α -MoOPO₄-Strukturtyp).

Experiment	Reaktionsdauer (h)	Temp. (°C)	Ergebnis (nach Guinieraufnahme)	Farbe des Pulvers
V8W2_1	72, Reduktion	400	Edukt, R-1	dunkelgrün
	48, Reduktion	450	R-1	rotbraun
	24, Reduktion	500	R-2	dunkelbraun
V8W2_2	24, Reduktion	400	R-1	rotbraun
V8W2_2	24, Oxidation	400	α_{II} -Phase	grün
V8W2_3	48, Reduktion	400	R-1	rotbraun
	288, isotherm ^{a)}	600	VPO ₄ , unbekannte Phase	dunkelbraun
	dauer (h)	(°C)	Guinieraufnahme)	des Pulvers
V74W26_1	48, Reduktion	400	R-1	rotbraun
	72, Reduktion	450	R-2	dunkelbraun
V74W26_1	48, Reduktion	400	R-1	rotbraun
	288, isotherm ^{a)}	600	R-1	braun
V74W26_2	48, Reduktion	400	R-1	rotbraun
	24, Oxidation ^{b)}	400	α -VOSO ₄ -Typ	grün

a) Das Pulver wurde isotherm unter Vakuum in einer geschlossenen Ampulle nachgetempert.

b) Die Oxidation erfolgte an Luft in einem Kammerofen.

Aufgrund des unterschiedlichen Sauerstoffgehalts unterscheiden sich die Gitterparameter von R-1 und R-2. Durch die Abnahme des Sauerstoffgehalts in der Struktur nimmt der *c*-Gitterparameter mit zunehmendem Reduktionsgrad ab, der *a*-Gitterparameter hingegen durch den zunehmenden Ionenradius von V^{IV} oder V^{III} zu (vgl. Tabelle 7.2). Der Reduktionsgrad hat auch einen Einfluss auf die Kris-

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

tallinität der Proben. In $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$ geht die Bildung von R-2 mit einer starken Abnahme der Kristallinität einher (vgl. Abbildungen 7.1 und 7.2). Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der Reflexe zu. Besonders die starke Verbreiterung des (101)-Reflexes, die bei R-2 ($(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta'}PO_4$) zu beobachten ist, deutet auf eine Fehlordnung der Schichten hin (Abbildung 7.1d). Die Re-Oxidation von R-1 ($(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$) wurde an Luft für einen Tag bei 400 °C durchgeführt. Das re-oxidierte Produkt von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ wies einen höheren Anteil amorpher Bestandteile im Vergleich zu $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$ auf (vgl. Abbildungen 7.3 und 7.4). Daraus kann abgeleitet werden, dass $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$ aufgrund des höheren Wolframanteils und der damit einhergehenden Stabilisierung der Struktur für die Redoxreaktion besser geeignet ist. R-2 war bei beiden Mischkristallzusammensetzungen unter diesen Bedingungen nicht re-oxidierbar. Es konnte nach einem Tag an Luft bei 400 °C keine Änderung im Röntgenpulverdiffraktogramm festgestellt werden.

Tabelle 7.2: Gitterparameter des α_{II} -Strukturtyps von $VOPO_4$, $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$, $(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta}PO_4$ (R-1), $(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2), $(V_{0,76}W_{0,24})OPO_4$, $(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) und $(V_{0,76}W_{0,26})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2) im Vergleich.

Zusammensetzung	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
$VOPO_4$	6,014(7)	4,434(2)	0,74	160,37
$(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ [64]	6,0875(6)	4,3141(13)	0,68	159,87
$(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) [192]	6,2827(6)	4,2662(2)	0,68	168,40
$(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2)[192]	6,342(3)	4,060(6)	0,64	163,30
$(V_{0,76}W_{0,24})OPO_4$ [64]	6,0979(2)	4,2995(1)	0,71	159,87
$(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) [192]	6,248(2)	4,226(2)	0,68	164,97
$(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2)[192]	6,3907(1)	4,1042(8)	0,64	167,62

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

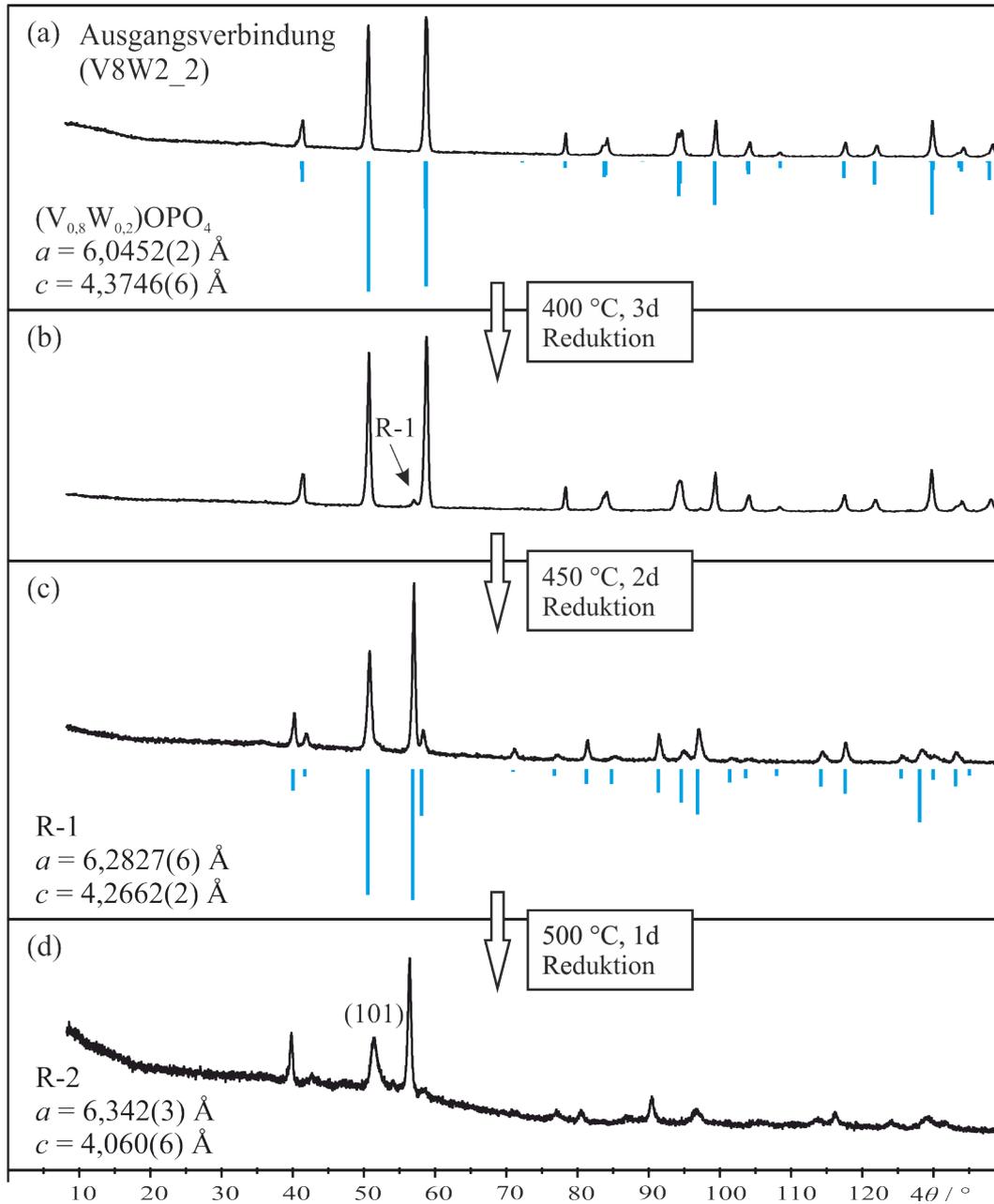


Abbildung 7.1: Eingesetztes Edukt $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ mit Simulation (a). Phasengemenge aus $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $V_{0,8}W_{0,2}O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) (b). $V_{0,8}W_{0,2}O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) mit angepasster Simulation (c). Bildung von $(V_{0,8}W_{0,2})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2) (d).

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

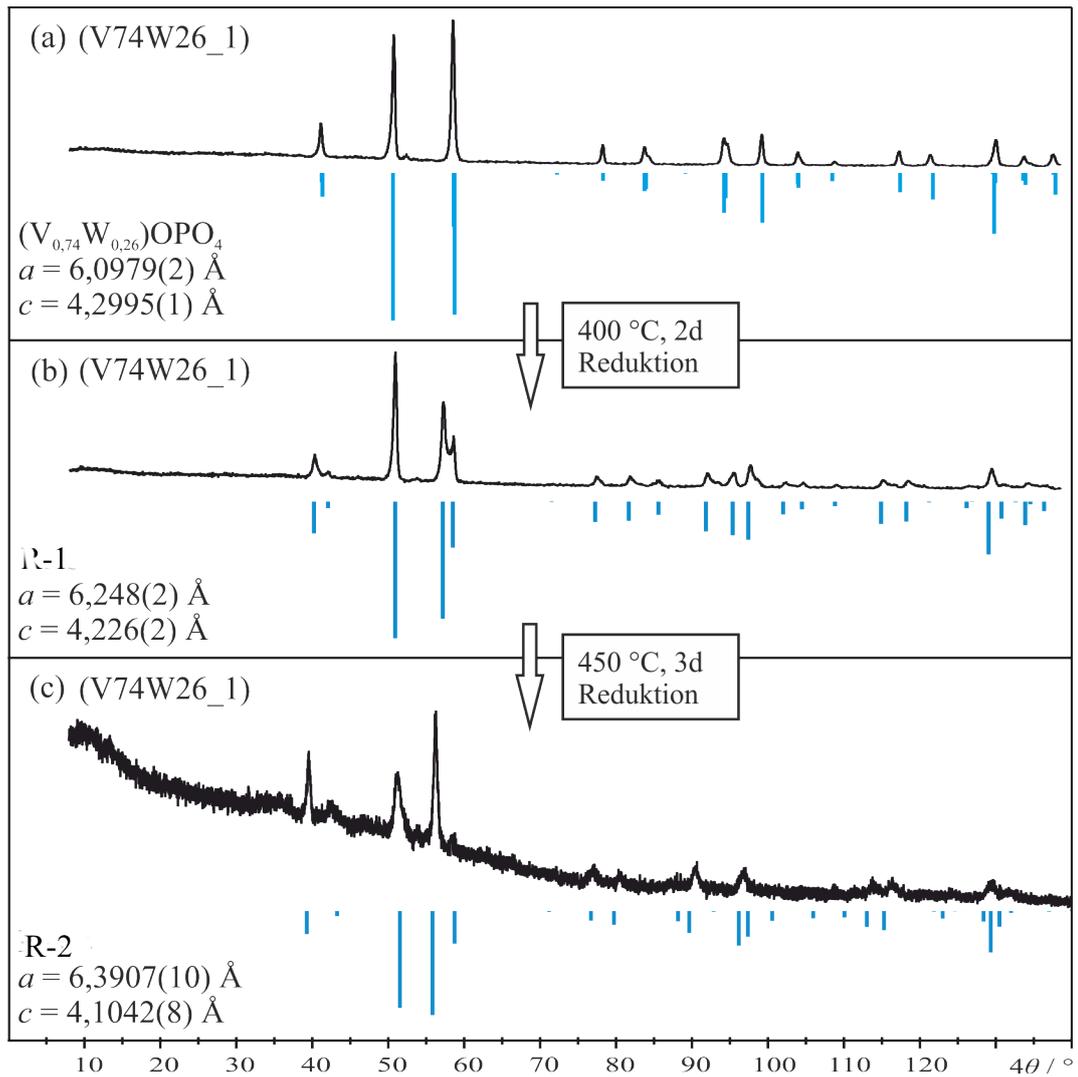


Abbildung 7.2: Guinieraufnahme von $(V_{0,76}W_{0,24})OPO_4$ mit Simulation. Experiment V74V26_1 nach zwei Tagen unter feuchtem Wasserstoff bei 400 °C mit angepasster Simulation von $(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta}PO_4$ (R-1) (b). Experiment V74V26_1 nach drei Tagen unter feuchtem Wasserstoff bei 450 °C mit angepasster Simulation von $(V_{0,74}W_{0,26})O_{1-\delta'}PO_4$ (R-2).

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

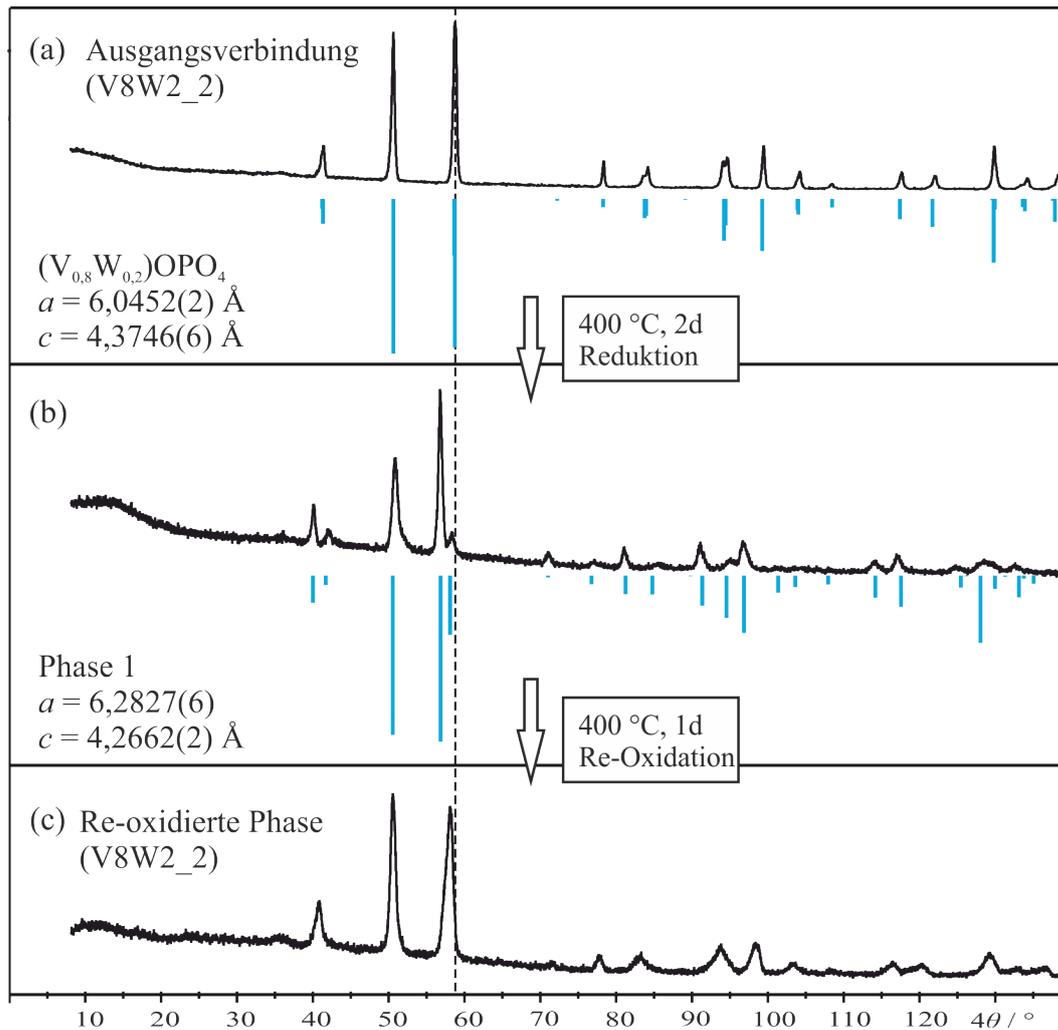


Abbildung 7.3: Das eingesetzte Edukt mit der Simulation von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ (a). Experiment V8W2_1 nach der Reduktion für einen Tag unter feuchtem Wasserstoff mit angepasster Simulation (b). Re-oxidierte Phase mit α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp nach Oxidation an Luft für einen Tag bei 400°C (c).

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

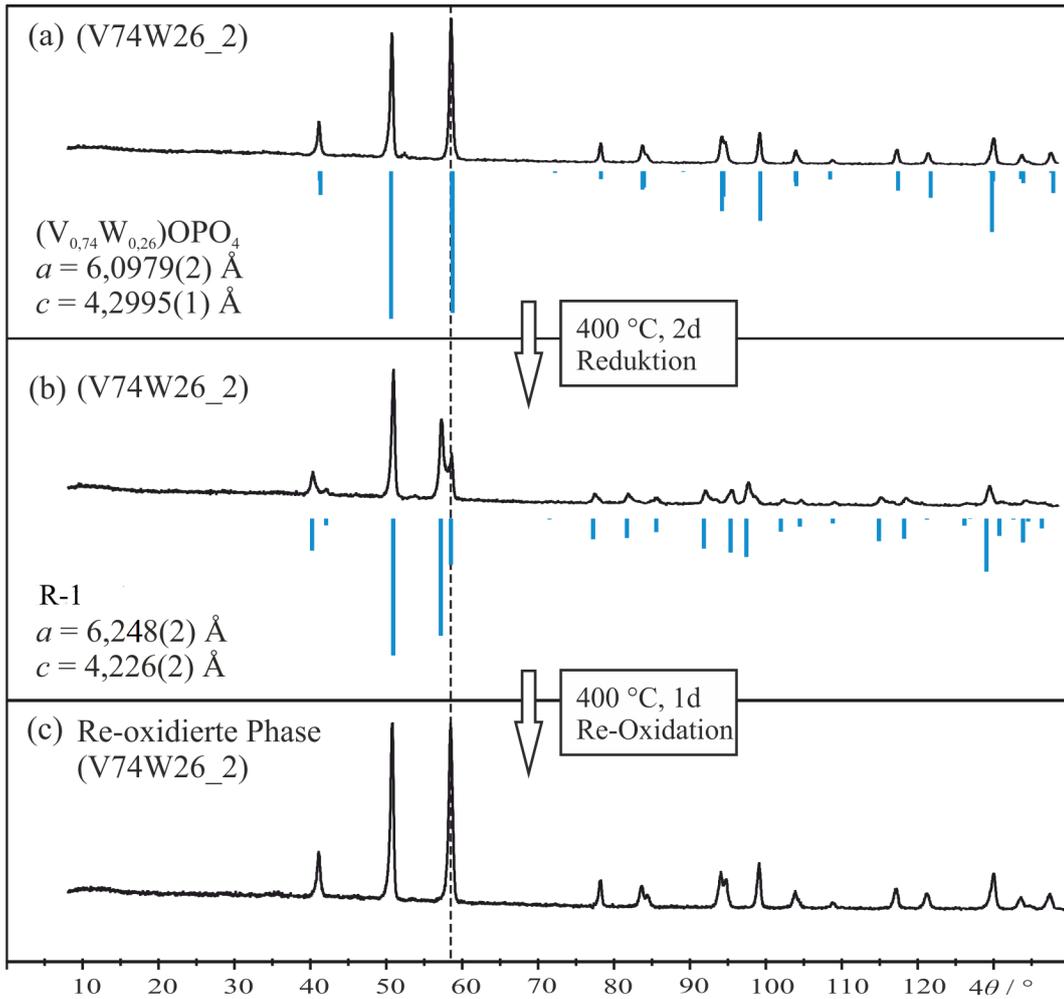
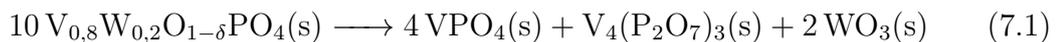


Abbildung 7.4: Eingesetztes Edukt $(V_{0,76}W_{0,24})OPO_4$ mit ca. 2%Gew. β - $VOPO_4$ (a). Experiment V74V26_2 mit angepasster Simulation von Phase 1 (b). $(V_{0,76}W_{0,24})OPO_4$ nach Re-Oxidation für einen Tag bei 400 °C an Luft (c).

Wurde R-1 (V8W2_3, Tabelle 7.2) ins chemische Gleichgewicht bei 600 °C gesetzt, bildete sich ein Phasengemenge aus VPO_4-Cmcm , $V_4(P_2O_7)_3$, sowie WO_3 . Aufgrund der Zersetzungsprodukte von R-1 und der bekannten Elementbilanz ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



δ kann nun durch die aufgestellte Zersetzungsreaktion berechnet werden und beträgt $\delta = 0,7$. Demnach wurde mehr als die Hälfte des Vanadylsauerstoffs durch die Reduktion entfernt. Dieser Wert besitzt allerdings nur orientierenden Charakter. Wichtig zu betonen ist jedoch, dass Vanadium vollständig zu +3 reduziert

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

wurde.

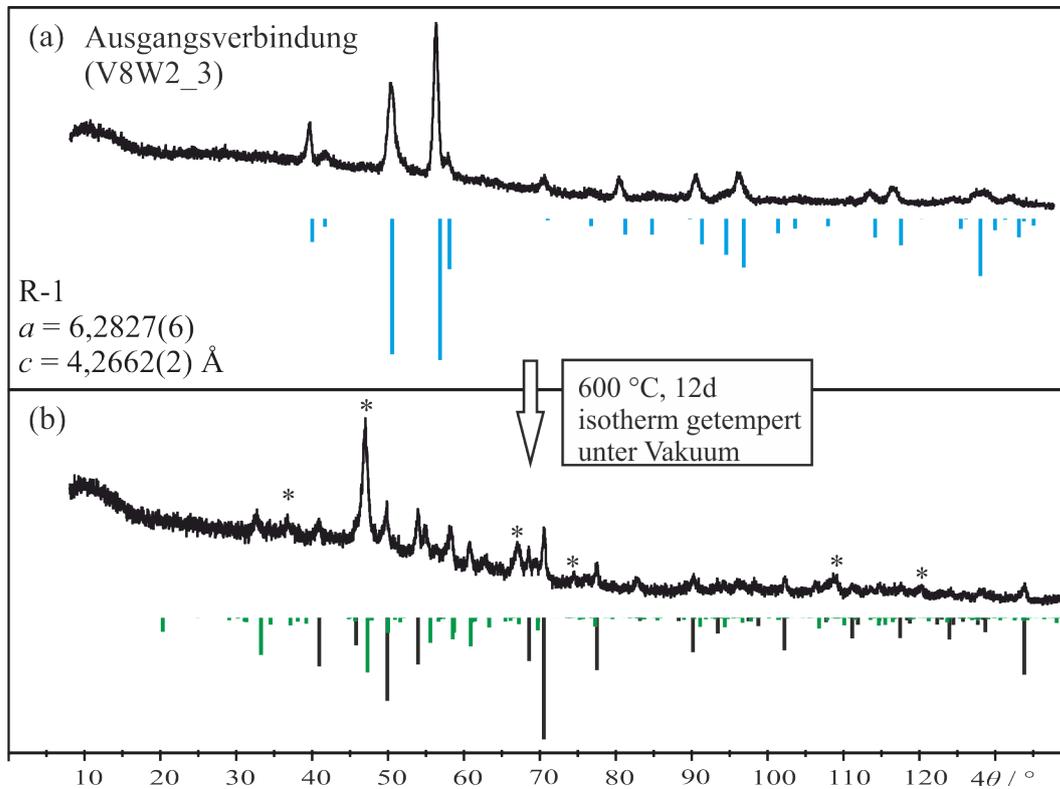


Abbildung 7.5: Experiment V8W2_3 nach Reduktion unter feuchtem Wasserstoff für zwei Tage bei 400 °C mit angepasster Simulation (a). Phasengemenge nach isothermen Tempern von Phase 1 in einer geschlossenen Kieselglasampulle für zwölf Tage bei 600 °C mit den Simulationen von VPO_4 (schwarz) und $V_4(P_2O_7)_3$ (grün). Der Stern markiert Reflexe, die vermutlich WO_3 zuzuordnen sind.

Basierend auf den Ergebnissen wird vereinfacht angenommen, dass die Reduktion der Mischkristallreihe $(V_{1-x}W_x)OPO_4$ ($x = 0,2; 0,26$) in drei Schritte unterteilt werden kann. Die Schritte laufen voneinander nicht isoliert ab, verdeutlichen den Reduktionsablauf.

1. Die volloxidierte Phase wird teilweise anreduziert. Visuell findet ein Farbwechsel des Pulvers von grün nach dunkelgrün statt. Es ist ein Phasengemenge, bestehend aus der volloxidierten und reduzierten Phase (R-1), entstanden.
2. Das Phasengemenge (oxidiert und reduziert) wurde weiter reduziert (V^{5+} wurde zu V^{4+} oder V^{3+} reduziert) und phasenrein R-1 erhalten. Das Pulver hatte nun eine rotbraune Farbe.

7.2. Das Redoxverhalten von $(V_{0,8}W_{0,2})OPO_4$ und $(V_{0,74}W_{0,26})OPO_4$

3. Der letzte Schritt führte zur Zerstörung von R-1 durch weitere Reduktion. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen Verbreiterungen der Reflexhalbwegszeiten, sowie eine Zunahme des amorphen Untergrunds. Optisch war ebenfalls ein Farbwechsel von rot- nach dunkelbraun zu erkennen. Diese Phase wurde R-2 genannt.

Möglich wird der kinetisch kontrollierte topotaktischer Ausbau ohne Verlust der Gerüststruktur, weil die Reduktion unter moderaten Bedingungen stattfindet und demnach die zugeführte Energie nicht ausreichend ist, die Energiebarriere zur Phasenumwandlung in die thermodynamisch stabilen Phasen zu überwinden. Aus diesem Grund bleibt die metastabile, reduzierte Phase R-1 erhalten und kann re-oxidiert werden.

7.3 Die topotaktisch kontrollierte Reduktion der Mischkristallreihe



Die Reduktion der Mischkristallreihe (V_{1-x}Nb_x)OPO₄ (α -MoOPO₄-Strukturtyp, $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$) wurde für einen Tag bei 400 °C unter feuchtem Wasserstoffstrom durchgeführt. Anschließend wurde unter Vakuum bei 700 °C isotherm 14 Tage nachgetempert, um eine Aussage über die vorliegenden Oxidationsstufen zu erhalten. Für die Re-Oxidation wurden die reduzierten Proben bei 400 °C einen Tag an Luft getempert. Nach der Reduktion war optisch eine Farbveränderung erkennbar, die durch Reduktion von Vanadium hervorgerufen wurde.

Die volloxydierten Proben haben eine gelbe Farbe, nach der Reduktion hatten die Pulver eine beige (niobreich) bis braune Farbe (vanadiumreich). Die experimentell bestimmten Gitterparameter (vgl. Tabelle 7.3) können mit denen der oxidierten Mischkristallreihe sowie untereinander verglichen werden. Werden die Gitterparameter der reduzierten Verbindungen mit jenen der volloxydierten verglichen, fällt auf, dass mit zunehmendem Anteil an Niob der Gitterparameter a zunimmt, der Gitterparameter c hingegen leicht abnimmt. Die Zunahme von Gitterparameter a wurde bereits durch die Ionenradien erklärt. Die Änderung von Gitterparameter a in Abhängigkeit der Zusammensetzung ist deutlich stärker ausgeprägt als die von Gitterparameter c (Tabelle 7.3). Der Gitterparameter c wird kleiner, weil zum einen Vanadylsauerstoff aus dem Gitter entfernt wird, sodass die Schichten weiter zusammenrücken können. Innerhalb der reduzierten Mischkristallreihe nimmt mit steigendem Gehalt an Niob der Gitterparameter a ebenfalls zu und der Gitterparameter c ab. Der Gitterparameter c nimmt ab, da immer mehr Niob seinen favorisierten Koordinationspolyeder einnehmen kann und somit sich in Summe der Gitterparameter c an den von reinem NbOPO₄ angleicht.

7.3. Die topotaktisch kontrollierte Reduktion der Mischkristallreihe
 $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$

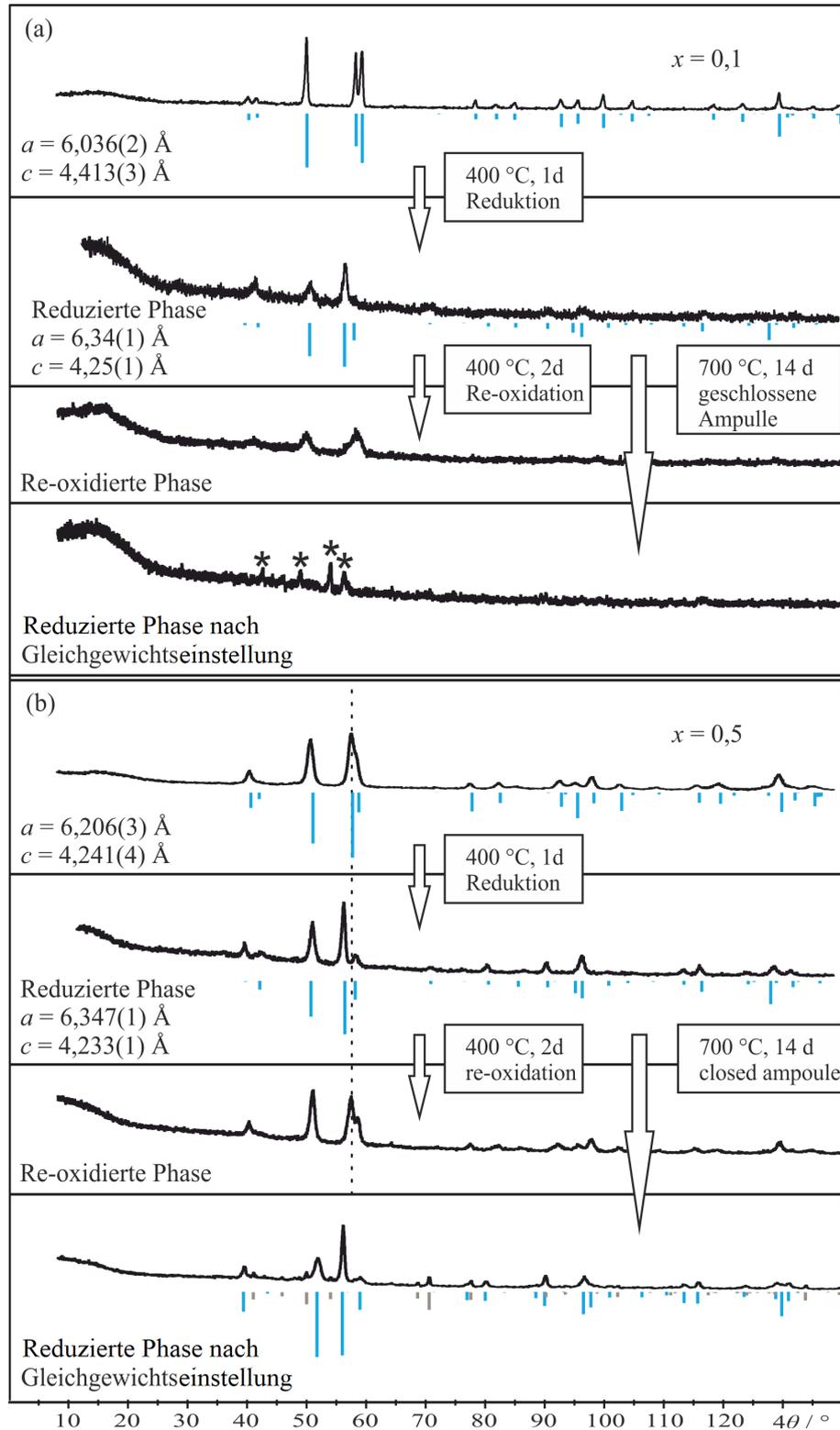


Abbildung 7.6: Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Experimente mit den Zusammensetzungen $(V_{0,9}Nb_{0,1})OPO_4$ (a) und $(V_{0,5}Nb_{0,5})OPO_4$ (b) nach Reduktion, Re-Oxidation und Gleichgewichtseinstellung der reduzierten Phase.

7.3. Die topotaktisch kontrollierte Reduktion der Mischkristallreihe $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$

Tabelle 7.3: Re-Oxidationsexperimente von der Mischkristallreihe $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$. Die Proben wurden bei jedem Tempersschritt für jeweils einen Tag reduziert, bzw. an Luft getempert. α - $NbOPO_4$ wurde als Referenz angegeben [192].

$x(M)$	a_{ox}	a_{red}	a_{red}/a_{ox}	c_{ox}	c_{red}	c_{red}/c_{ox}
$x(Nb)$						
0,1	6,036(2)	6,34(1)	1,05	4,413(3)	4,25(1)	0,96
0,2	6,050(2)	6,348(2)	1,05	4,402(3)	4,229(9)	0,97
0,3	6,079(2)	6,376(1)	1,05	4,366(3)	4,214(4)	0,97
0,4	6,134(5)	6,3726(8)	1,02	4,313(5)	4,214(4)	1,00
0,5	6,206(3)	6,347(1)	1,02	4,241(4)	4,233(1)	1,00
0,6	6,248(3)	6,385(1)	1,01	4,198(2)	4,184(2)	1,01
0,7	6,287(2)	6,386(3)	1,01	4,180(2)	4,173(3)	1,00
0,8	6,318(2)	6,3853(7)	1,01	4,152(2)	4,158(4)	1,00
0,9	6,353(1)	6,3843(8)	1,01	4,132(2)	4,123(1)	1,00
1,0	6,3907			4,1042		

Im Verlauf der Reduktion bestimmt die Menge an Vanadium in der Mischkristallreihe, wie stark sich die Gitterparameter relativ zu den volloxidierten Phasen ändern. Je höher der Anteil an Vanadium in der Mischkristallreihe ist, desto ausgeprägter ist die relative Änderung der Gitterparameter im Vergleich zu den oxidierten Phasen, da hier mehr Sauerstoff aus dem Gitter entfernt wird (vgl. Abbildung 7.7).

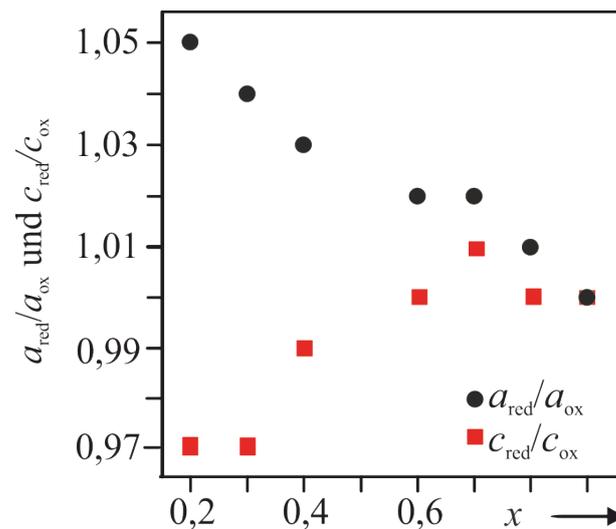
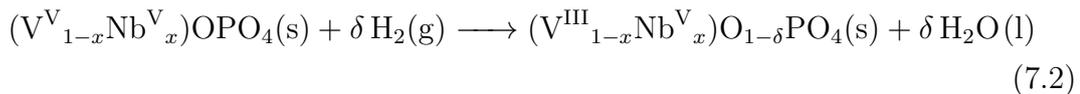
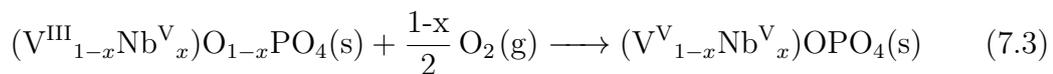


Abbildung 7.7: Relative Änderung der Gitterparameter des Mischkristalls $(V_{1-x}Nb_x)O_{1-\delta}PO_4$ im Vergleich zu den vollständig oxidierten Phasen.

Um eine Aussage über die Oxidationsstufen des Vanadiums zu erhalten, wurden die nach der Reduktion erhaltenen Phasengemenge unter Vakuum in geschlossenen Kieselglasampullen bei 700 °C für vierzehn Tage nachgetempert (Abbildung 7.6). Für die Zusammensetzungen $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ ($x = 0,1; 0,5, 0,8$) wurde eine niobreiche Phase $((V_{0,2}Nb_{0,8})OPO_4)$ neben VPO_4 (R.G. *Cmcm*) erhalten, was beweist, dass Vanadium in der Mischkristallreihe ohne Zerstörung der Gerüststruktur bis zur Oxidationsstufe +III reduziert werden kann.



Die Re-Oxidation war über die gesamte Phasenbreite möglich. Es gab jedoch Unterschiede, wie gut eine Phase nach der erfolgten Reduktion wieder in den Ausgangszustand überführt werden konnte. Bei einigen Proben führte die Re-Oxidation zwar zur Bildung der oxidierten Phase, allerdings hatte der Anteil an amorphen Bestandteilen im Vergleich zum eingesetzten Edukt deutlich zugenommen (Abbildung 7.6 a).



Wie stark der amorphe Anteil des re-oxidierten Produkts im Vergleich zum Ausgangsmaterial zugenommen hatte, ließ sich mit dem Anteil an Nb^{5+} in der Mischkristallreihe korrelieren. Ein hoher Niob-Gehalt führte zu einer besseren Reversibilität als ein hoher Gehalt an Vanadium (vgl. Abbildung 7.6 b).

7.4 Zusammenfassung

Der α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp ist eine Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten werden durch alternierende $O-M-M\equiv O$ -Bindungen zusammengehalten, wobei die $M-O$ -Bindungsstärke schwach ist und eine Verschiebung der Schichten gegeneinander möglich ist. Die Reduktion der Mischkristalle $(V_{1-x}W_x)OPO_4$ ($x = 0,2; 0,26$) und $(V_{1-x}Nb_x)OPO_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$) verläuft kinetisch kontrolliert unter Erhalt von den Strukturen (α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp) ab. Die hier erhaltenen, reduzierten Mischkristalle sind metastabil und wandeln sich bei ausreichend hoher Aktivierungsenergie in die thermodynamisch stabilen

7.4. Zusammenfassung

Phasen um. Da die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung relativ hoch ist ($T \approx 800\text{ }^\circ\text{C}$), können durch die hier durchgeführte topotaktisch kontrollierte Reduktion Phasen erhalten werden, die auf anderen Wegen nicht zugänglich sind. Bei der Reduktion der Mischkristallreihen mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Struktur wird der elektrophile $\text{V}\equiv\text{O}$ -Sauerstoff entfernt. Der Metallylsauerstoff hingegen, welcher an Niob oder Wolfram gebunden ist, bleibt in der Struktur, da der Sauerstoffpartialdruck zu hoch ist, und stabilisiert so die Kristallstruktur (Abbildung 7.8 und Gleichung 7.2). Es wird eine Art Gerüststruktur mit veränderten Gitterparametern erhalten (Tabelle 7.3). Aufgrund des fehlenden Vanadylsauerstoffs verkürzt sich die c -Achse und die Schichten können näher zusammenrücken. Dadurch nehmen die „interlayer“-Wechselwirkungen zu.

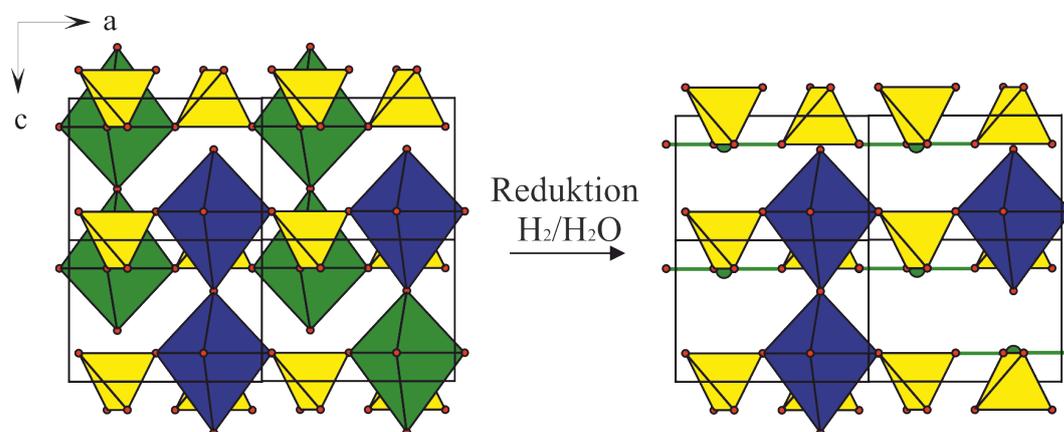


Abbildung 7.8: Schematischer Ablauf der Reduktion von $(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{OPO}_4$. Grün eingezeichnet sind die $[\text{VO}_x]$ -Polyeder, blau eingefärbt die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder und gelb sind die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder. Die Sauerstoffanionen haben eine rote Farbe. Es ist darauf hinzuweisen, dass eine Differenzierung der Metallagen nicht möglich ist. Dieses Bild soll nur der Veranschaulichung des Reduktionsvorganges dienen und hat nicht den Anspruch, die reale Zusammensetzung der Struktur wiederzugeben.

Ist der Anteil an Wolfram und Niob zu gering, so wird die metastabile „Gerüststruktur“ nicht ausreichend stabilisiert und durch die Reduktion teilweise zerstört. Die Re-Oxidation dieser Proben ist unter diesen Voraussetzungen bedingt möglich, allerdings sind die amorphen Anteile in den Proben höher. Ist der Anteil an Niob und Wolfram hoch genug, ist die Re-Oxidation vollständig reversibel.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich sowohl experimentell wie auch unter Nutzung von DFT-Rechnungen mit der Polymorphie und dem Redoxverhalten verschiedener $MOPO_4$ -Vertreter.

DFT-Rechnungen wurden eingesetzt, um neue unbekannte Polymorphe der $MOPO_4$ -Verbindungsklasse vorherzusagen. Über die Berechnung der Schwingungsmoden war zudem eine Unterscheidung dieser Polymorphe zwischen einer stabilen und einer Übergangsstruktur möglich. Insgesamt wurden die Stabilitäten von vier bekannten Strukturtypen $MOPO_4$ (β - $VOSO_4$, $SbOPO_4$, α - $MoOPO_4$, MPTB ($m = 2$)) in Kombination mit sechs Elementen V, Mo, Nb, Ta, W und Sb durchgeführt. Es wurde keine Mischkristallbildung zwischen den Metallkationen der Form $(M_{1-x}M_x)OPO_4$ berücksichtigt. Es wurden acht neue metastabile Polymorphe vorhergesagt (vgl. Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1: In der Literatur publizierte Strukturtypen der $MOPO_4$ -Vertreter (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit bekannter Nomenklatur. Stern: thermodynamisch stabil im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck; Häkchen: metastabil; Kreuze: Übergangszustand.

$MOPO_4$	β - $VOSO_4$	$SbOPO_4$	α - $MoOPO_4$	MPTB	ggf. weitere
$VOPO_4$	β^*	ϵ	α_{II}	X	$\alpha_I, \delta, \gamma, \omega$
$MoOPO_4$	β_I	β	α^*	X	
$NbOPO_4$	✓	X	α^*	β	
$TaOPO_4$	✓	✓	α	β^*	
$WOPO_4$	✓	✓	α	β^*	
$SbOPO_4$	✓	$SbOPO_4^*$	✓	X	

Die gezielte Darstellung solcher metastabilen Polymorphe ist jedoch oftmals sehr herausfordernd, gelang aber für $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ unter genauer Studie der Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit (kein Vorheizen des Edukts ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), geringe Schüttdichte, kurze Temperzeit). Ebenso war es möglich, VOPO_4 in diesem Strukturtyp ($\alpha\text{-MoOPO}_4$) durch den Einbau von Niob unter Bildung der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) zu stabilisieren. Die Mischkristallreihe zeigt eine hohe katalytische Aktivität bei der Umsetzung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid im Vergleich zu $\beta\text{-VOPO}_4$, dem thermodynamisch stabilen Polymorph. Da nach der katalytischen Testung der Mischkristallreihe V^{4+} kaum nachweisbar war, kann vermutet werden, dass V^{5+} auch im industriellen Katalysator vermutlich einen wichtigen Beitrag zur Aktivität des Katalysators leistet. Zudem scheint auch Nb^{5+} die katalytische Aktivität zu erhöhen.

Es konnte zudem erfolgreich gezeigt werden, dass die Reduktion der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ zur Abstraktion des Vanadylsauerstoffs zu re-oxidierbaren Reaktionsprodukten unter Erhalt des $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Typ führt. Dieser hohe Grad an Reversibilität erklärt wahrscheinlich die strukturelle Stabilität der Katalysatoren. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$ ($x = 0,2; 0,26$) beobachtet. Es wurden zwei Phasen bei der Reduktion erhalten. R-1 ($(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_{1-\delta}\text{PO}_4$) kann an Luft wieder re-oxidiert werden. R-2 ($(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_{1-\delta}\text{PO}_4$) wird bei weiterer Reduktion aus R-1 erhalten und ist unter denselben Reaktionsbedingungen von R-1 nicht re-oxidierbar.

Bei der Reduktion von $\beta\text{-VOPO}_4$ konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Vanadylsauerstoff am leichtesten unter reduzierenden Reaktionsbedingungen abstrahiert werden kann. Zwei neue thermodynamisch metastabile VPO_4 -Polymorphe *m1* und *m2* konnten in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur ($400\text{ }^\circ\text{C}$; $650\text{ }^\circ\text{C}$) gebildet werden. Die Bildung von $\text{VPO}_4\text{-}m1$ wird über den Verlust der Vanadylgruppe $(\text{V}\equiv\text{O})^{3+}$ erklärt, dabei bleibt die Struktur von $\beta\text{-VOPO}_4$ (R.G. *Pnma*) erhalten, sodass nun anstelle $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern quadratisch-planare $[\text{VO}_4]$ -Polyeder vorliegen. Zudem legen experimentelle Ergebnisse nahe, dass eine Teilbesetzung der Vanadiumatome in den Wyckoff-Lagen *4b* und *4c* vorliegt.

Das Strukturmodell von $\text{VPO}_4\text{-}m2$ basiert auf der gemischtvalenten Verbindung $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{V}^{\text{IV}})(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. Weitere metastabile Polymorphe von VPO_4 (*m3*, *m4*, *m5*) konnten über DFT-Rechnungen durch Variation des Startmodells von VPO_4

und Optimierungsbedingungen vorhergesagt werden. Die vorhergesagten Polymorphe konnten teilweise bekannten Strukturtypen zugeordnet werden (VPO₄-*m3*: Heterosit/Purpurit-Familie, VPO₄-*m4*: ZrSiO₄-Familie).

Die Ergebnisse der Reduktionsexperimente könnten ein Hinweis darauf sein, dass unter katalytischen Bedingungen das Vanadyl- bzw. der Metallylsauerstoff abstrahiert wird.

Die Synthese neuer metastabiler Polymorphe MOPO₄ gelang unter Einsatz der SCS als Synthesemethode unter gleichzeitiger Substitution des Metallkations *M* unter Bildung von Mischkristallreihen der Form (M_{1-x}M_x)OPO₄.

Im Fall von NbOPO₄ konnte durch Substitution von Niob durch Wolfram zwei Mischkristallreihen (Nb_{1-x}W_x)OPO₄ mit α-MoOPO₄-Struktur (0,1 ≤ *x* ≤ 0,4, 800 °C) und mit MPTB-Struktur (0,1 ≤ *x* ≤ 0,5, 1000 °C) an Luft erhalten werden. EPR-Messungen bestätigen, dass W⁵⁺ in einer NbOPO₄-Matrix an Luft im α-MoOPO₄-Typ stabilisiert werden kann.

Die Stabilisierung von W⁵⁺ wurde ebenfalls, wenn auch weniger stark ausgeprägt, in der TaOPO₄-Matrix beobachtet ((Ta_{1-x}W_x)OPO₄, MPTB-Typ).

In den quasibinären Systemen SbOPO₄-MOPO₄ (*M*: Nb, Ta) wurde die Bildung einer komplett neuen Mischkristallreihe mit α-TiOSO₄-Struktur beobachtet. Der α-TiOSO₄-Strukturtyp ist für die Randphasen unbekannt. Er enthält insgesamt zwei Lagen, die die Metallkationen besetzen können. Eine davon führt zu einer *cis*-Verknüpfung der [MO₆]-Oktaederketten, die andere zu einer *trans*-Verknüpfung. DFT-Rechnungen haben bestätigt, dass Antimon bevorzugt die Wyckofflage besetzt, in der der [MO₆]-Oktaederketten miteinander *trans*-verknüpft sind.

Die Mischkristallreihe (Ta_{1-x}Nb_x)OPO₄ mit MPTB-Struktur wurde in der Literatur schon ausführlich untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Änderung des optischen Verhaltens mit dem Substitutionsgrad untersucht. Je höher der Anteil an Tantal ist, desto höher liegt die Absorptionsbande im UV/vis-Spektrum.

Kapitel 9

Synthese der eingesetzten Verbindungen

9.1 Ausgangsverbindungen

Tabelle 9.1: Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen.

Substanz	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Ammonium-dioxalatonioobat	$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}^{\text{a)}$	Sigma-Aldrich, St.	99,99 %
Ammonium-metavanadat	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	Chempur, Karlsruhe	99,9 %
Ammonium-metawolframat	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 4,8 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, Karlsruhe	p.a.
Diammonium-hydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	VWR Chemicals, Leuven, BE	p.a.
Antimon(III)-oxid	Sb_2O_3		
Glycin	$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$	Sigma- Aldrich, St. Louis MO, USA	$\geq 99 \%$
Oxalsäure	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$		
Salpetersäure	HNO_3	Th. Geyer, Renningen	p.a.
Tantal-Ethoxyd	$\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$	AlfaAesar	p.a.
Weinsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$		

a) Der Wassergehalt wurde für jede Charge gravimetrisch bestimmt.

9.2 Synthesen über SCS

In diesem Abschnitt wird die allgemeine Syntheseroute über SCS erklärt. In ca. 100 mL deionisiertem Wasser wurden die wasserlöslichen Edukte (Metallsalz, Diammoniumhydrogenphosphat, Komplexligand) vorgelegt und anschließend mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Als Metallsalz wurde je nach Zielverbindung Ammoniummetavanadat, Ammoniumdioxalatonioat oder Ammoniummetawolframat eingesetzt. Wurden Antimon oder Tantal eingesetzt, musste eine andere Vorgehensweise gewählt werden (siehe Abschnitt 9.2.2 und 9.2.3). Der Komplexligand wurde im dreifachen Überschuss der Stoffmenge zum Metallsalz eingesetzt. Wurde Ammoniumdioxalatonioat eingesetzt, wurde für Niob kein zusätzlicher Ligand eingesetzt, da hier schon Oxalat als solcher im Edukt vorhanden ist. Die erhaltene Lösung wurde unter Rühren bei 80 °C bis zur Trockene eingedampft und in einem vorgeheizten Kammerofen bei 400 °C gezündet. Nach zehn Minuten konnte das Becherglas aus dem Ofen entnommen und der schwarze Rückstand gemörsert werden. Dieser wurde anschließend in eine Kieselglashalbkugel überführt und für jeweils einen Tag in 100 °C-Schritten, beginnend bei 400 °C, bis zur gewünschten Temperatur getempert.

9.2.1 Synthese von α -NbOPO₄ und β -NbOPO₄

α -NbOPO₄ wurde via SCS dargestellt. Glycin wurde bei diesem Ansatz nicht verwendet, da das im Niobat enthaltene Oxalat als Brennstoff diente. Nach der Zündung wurde das Produkt schrittweise nachgetempert. Obwohl NbOPO₄ nach 4 Tagen an Luft bei 800 °C guinierrein erhalten wurde, zeigten die *hkl*-Reflexe mit $l \neq 0$ eine Verbreiterung der Reflexe (Abbildung 9.1 a). Dies kann auf Stapelfehler entlang der *c*-Achse zurückgeführt werden. Um diese zu beseitigen, wurde die Probe bei 1000 °C an Luft nachgetempert. Dies führte zu einer guten Übereinstimmung der Reflexintensitäten von Experiment und Simulation (siehe Abbildung 9.1 b). β -NbOPO₄ wurde, ausgehend von α -NbOPO₄, bei 1350 °C in einer geschlossenen Platinampulle für drei Stunden getempert und so phasenrein erhalten (Abbildung 9.1 c) [77].



Die Synthese kann nicht in einem offenen System erfolgen, da es bei der hohen Reaktionstemperatur zur Abspaltung von P_4O_{10} unter Bildung von PNb_9O_{29} kommt.

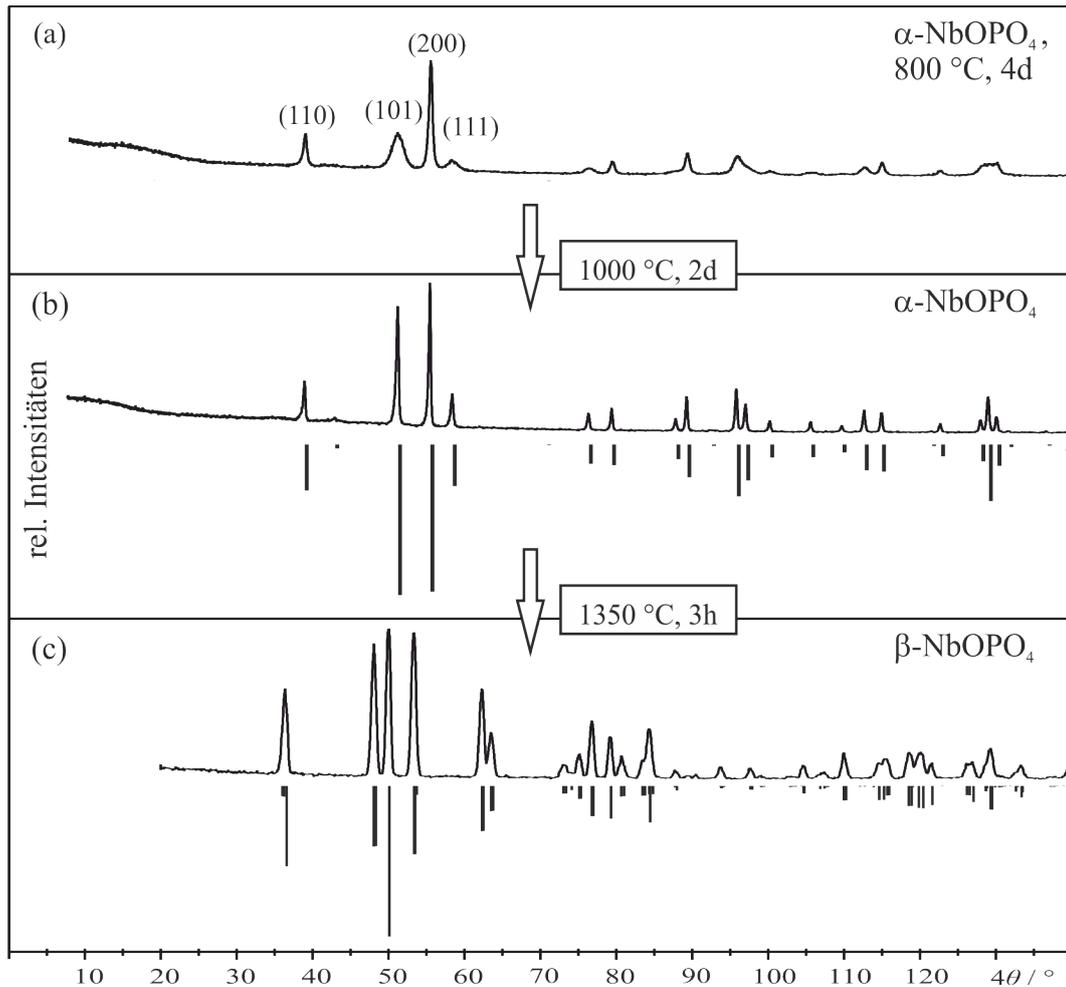
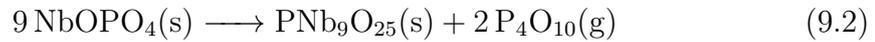
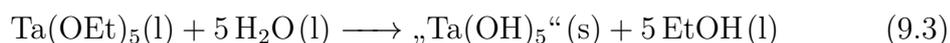


Abbildung 9.1: Guinieraufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ nach Tempern an Luft bei (a) 800 °C für 4 Tage mit hkl -Indices und (b) nach dem Tempern derselben Probe bei 1000 °C für 2 Tage verglichen mit der Simulation von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ [69] (b). Pulverdiffraktogramm nach Bragg-Brentano ($\text{Co-K}\alpha$) von $\beta\text{-NbOPO}_4$ mit angepasster Simulation basierend auf der Indizierung von WOPO_4 [47] (c).

9.2.2 Synthese eines wasserlöslichen Precursors für Ta₂O₅ und die Darstellung von β-TaOPO₄

Für eine erfolgreiche Synthese von Tantal-Verbindungen über SCS ist die Wasserlöslichkeit der Precursor entscheidend. Aufgrund der Reaktionsträgheit und Unlöslichkeit in Wasser ist Ta₂O₅ als Startmaterial ungeeignet. LI ET AL. konnten über eine Kaliumhydroxid-Schmelze, in der Ta₂O₅ gelöst wurde, einen wasserlöslichen Oxalato-tantalat-Komplex herstellen, indem die Schmelze in Wasser gelöst und unter Verwendung von Eisessig Tantal(V)-oxidhydroxid bzw. Tantal(V)-oxidhydrat ausgefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde dann in einer Oxalsäurelösung gelöst [193]. Das Hauptproblem dieser Syntheseroute ist das eingesetzte Kalium, welches nur schwer vollständig durch Waschen zu entfernen ist. Aus diesem Grund wurde anstelle der Schmelze Tantal(V)-ethoxid eingesetzt. Tantal(V)-ethoxid ist an Luft aufgrund seiner Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit nicht stabil und reagiert sofort zu Tantaloxidhydroxid unter Bildung von Ethanol. Um den entstandenen Niederschlag wieder lösen zu können, wurde Tantal(V)-ethoxid sofort in eine warme, gesättigte Oxalsäurelösung (14 g/100 mL) überführt. Damit wurde nach dem Ausfallen des Tantaloxidhydroxids der Niederschlag unter Bildung des Oxalato-Tantalat(V)-Komplex gelöst. Auf diese Weise konnte vollständig auf den Einsatz von Schutzgas zur Vermeidung der Hydrolyse verzichtet werden.



Um den Auflöseprozess des Niederschlags zu beschleunigen, wurde die Oxalsäurelösung auf 60-80 °C erhitzt. Der Auflöseprozess kann Stunden bis Tage dauern. Es wurde jeweils eine klare, farblose und lagerstabile Lösung erhalten. Um 10 g Tantal(V)-ethoxid vollständig in den Oxalato-tantalat(V)-Komplex zu überführen wurden ca. 3 l gesättigte Oxalsäurelösung eingesetzt.



Der Gehalt an Tantal in der Lösung wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden jeweils 5 mL der erhaltenen Lösung in einen Goldtiegel überführt und bis auf 800 °C erhitzt, sodass als Rückstand Ta₂O₅ erhalten wurde. TaOPO₄ wurde über SCS hergestellt. Dabei wurde die gewünschte Stoffmenge an Tantal der

Maßlösung entnommen und zusammen mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 2 ml konz. HNO_3 in einem Becherglas unter Rühren bis zur Trockne bei 70°C eingedampft. Die folgenden Schritte sind dieselben wie in Kapitel 9.2 bereits beschrieben wurde. TaOPO_4 wurde bis 1000°C an Luft getempert. Das erhaltene mikrokristalline Pulver konnte über chemischen Transport kristallisiert werden. Dies war möglich mit einem Gemenge aus Iod und Phosphor bei einem Temperaturgradienten von 1000°C nach 900°C für 28 Tage. Als Ausgangsmaterial diente zuvor hergestelltes, mikrokristallines TaOPO_4 [75]. Eine mögliche Transportgleichung ist in Gleichung 9.5 aufgestellt.

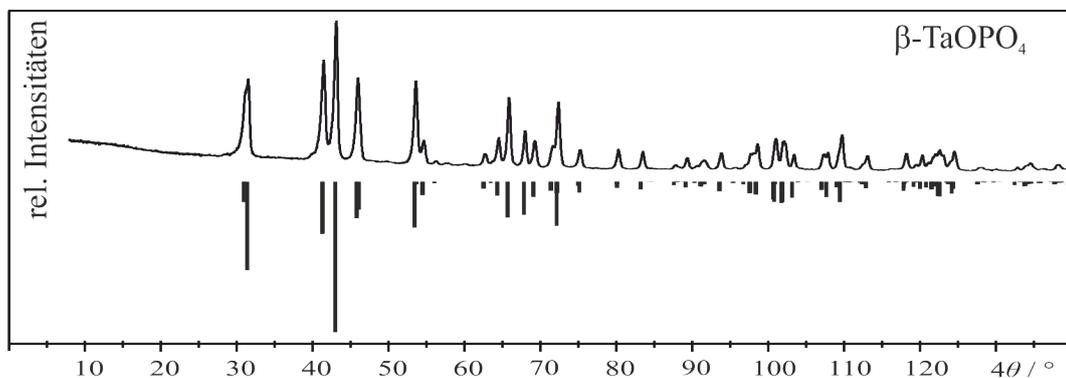
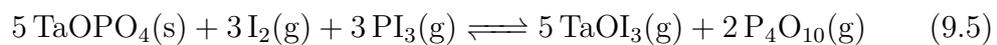
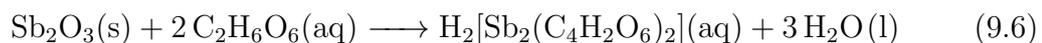


Abbildung 9.2: Guinieraufnahme ($\text{Cu K}\alpha_1$) von $\beta\text{-TaOPO}_4$ nach einem Tag bei 900°C an Luft mit angepasster Simulation basierend auf WOPO_4 [72].

9.2.3 Synthese von SbPO_4 und SbOPO_4

Sowohl SbPO_4 als auch SbOPO_4 ließen sich über SCS darstellen. Als Edukte wurden Sb_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Weinsäure und konz. Salpetersäure eingesetzt. Das in Wasser schlecht lösliche Sb_2O_3 wurde unter Erwärmen in einer konzentrierten Weinsäure-Lösung (24 mg Weinsäure pro mg Sb_2O_3) unter Bildung eines wasserlöslichen Komplexes gelöst (Gleichung 9.6).



Nachdem Sb_2O_3 vollständig gelöst wurde, wurden $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und auf 100 ml Lösung 2 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Die Lösung wurde bis zur Trockne bei

9.2. Synthesen über SCS

ca. 70 °C eingedampft und anschließend an Luft in einem vorgeheizten Ofen bei 400 °C gezündet. Nach der Zündung wurde SbPO_4 erhalten, welches ab 700 °C an Luft zu SbOPO_4 oxidiert wurde. Ab 900 °C konnte SbOPO_4 guinierrein erhalten werden.

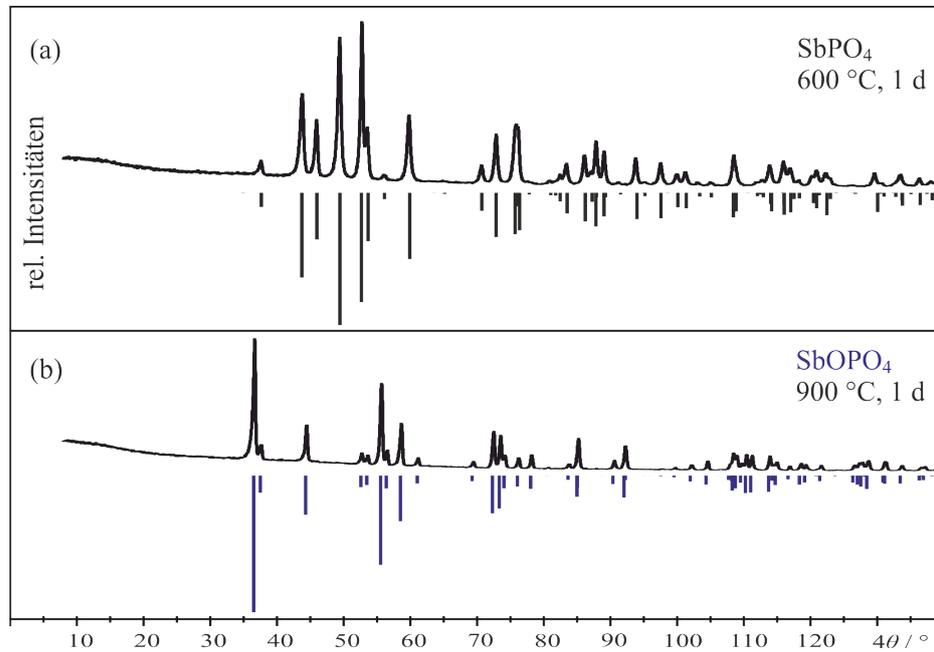


Abbildung 9.3: Guinieraufnahmen von SbPO_4 nach einem Tag bei 600 °C an Luft mit Simulation (a) und SbOPO_4 nach einem Tag bei 900 °C an Luft mit Simulation (b).

Kapitel 10

Apparaturen und präparative Methoden

10.1 Herstellung von Kieselglashalbampullen und geschlossenen Ampullen

Alle Reaktionen wurden in offenen oder geschlossenen Kieselglasampullen mit einem Durchmesser von 1,7 cm und einer Wanddicke von 0,1 cm durchgeführt. Zur Herstellung der Kieselglasampullen werden zuerst Glasrohre auf eine Länge von ca. 30 cm zurecht geschnitten und anschließend mit einem Knallgasbrenner in der Mitte des Rohres abgeschmolzen, sodass zwei Halbampullen entstehen. Diese werden dann mit handelsüblichen Spülmitteln gesäubert, mit demineralisiertem Wasser gespült und so in den Trockenschrank gelegt, dass das Wasser verdampfen kann.

Wurden Reaktionen in einer geschlossenen Ampulle durchgeführt, musste ein Glasschliff auf die Halbampullenöffnung geschmolzen werden, um die Ampulle an die Vakuumapparatur anschließen zu können (10^{-3} - 10^{-4} atm). Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum auf 700 °C für vier Stunden erhitzt, um Wasser, welches von der Glaswand absorbiert wurde, zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird die Ampulle mit getrocknetem Argon geflutet und mittels eines Beladestabs mit Probenmaterial befüllt. Die Befüllung erfolgt mittels eines Ladestabs, an dessen Ende ein Schnappdeckelgläschen, in dem sich das Pulver befindet, befestigt ist. Danach wurde die Ampulle rundherum verjüngt und eine dünne Kapillare

10.2. Öfen

gezogen. Die Ampulle wurde wieder an die Vakuumapparatur angeschlossen und die Kapillare abgeschmolzen. Anschließend wird mittels eines Ionisators (Spark-Tester, Firma Edwards) geprüft, ob die Ampulle unter Vakuum steht. Ist es ausreichend, wird die Ampulle von außen mit Aceton gereinigt, um zu verhindern, dass die äußere Ampullenwand, hervorgerufen durch einen Kristallisationskeim, rekristallisiert. Der Aufbau der Vakuumapparatur ist in Abbildung 10.1 gezeigt.

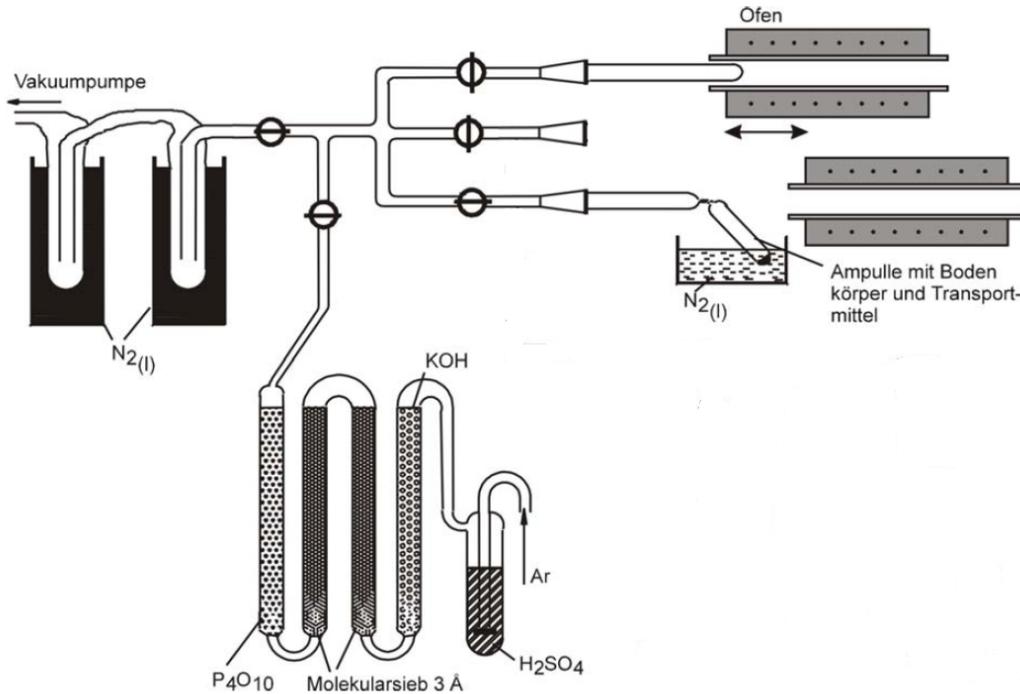


Abbildung 10.1: Schematischer Aufbau der eingesetzten Vakuumapparatur [194].

10.2 Öfen

10.2.1 Zwei-Zonen-Ofen

Für Transport- oder Gleichgewichtsexperimente werden sogenannte Zwei-Zonen-Öfen (HTM Reetz GmbH) eingesetzt. Diese haben zwei separate Thermoelemente, die jeweils eine der beiden Heizwicklungen steuern. In der Mitte des Ofenrohrs kann somit ein Temperaturgradient erzeugt werden, der bei chemischen Transportexperimenten für die Abscheidung aus der Gasphase essentiell ist. Die Temperaturregelung erfolgt über Ni/NiCr-Elemente, die mittels einer Reglereinheit der Firma Eurotherm gesteuert werden können. Die Maximaltemperatur beträgt

1100 °C. Eingestellt werden kann die Temperatur mit einer Genauigkeit von bis zu 1 °C, die Abweichung vom Sollwert kann aber bis zu 25 °C betragen.

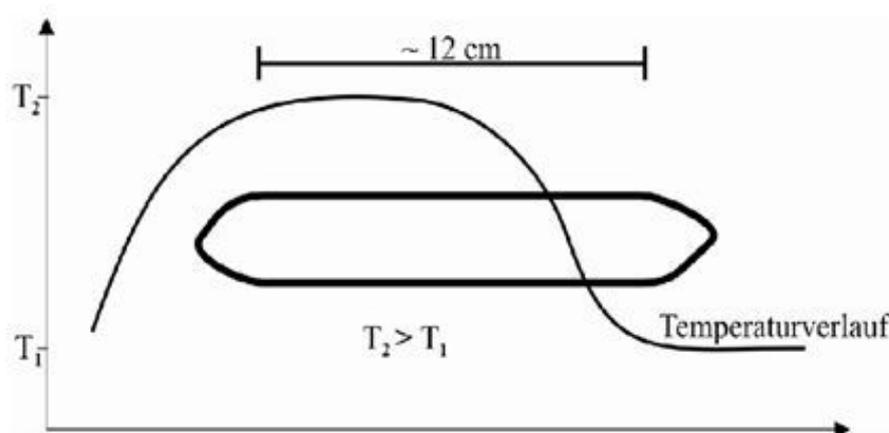


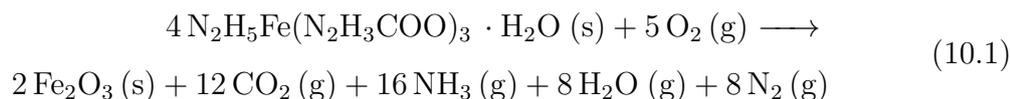
Abbildung 10.2: Skizze des Temperaturverlauf im Zweizonenofen [163].

10.2.2 Kammeröfen

Die offenen Kieselglashalbkampullen werden in Kammeröfen (Modell L5/12) der Firma Nabertherm isotherm getempert. Auch diese Öfen erlauben eine Maximaltemperatur von ca. 1100 °C. Zu beachten ist, dass innerhalb der Ofenkammer die Temperatur um ± 50 °C schwanken kann.

10.3 Solution Combustion Synthesis (SCS)

Die Solution combustion Synthese (SCS) ist eine Methode, welche häufig für die Synthese von Nanopartikeln verwendet wird [195, 196, 197, 198]. Entwickelt wurde die SCS mitte der 80er Jahre bei der thermischen Zersetzung von Hydrazincarboxylat-Hydraten, bei der die jeweiligen Oxide der eingesetzten Metallkationen erhalten wurden [199].



Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit werden Metallnitratre häufig als Edukte verwendet. Zusätzlich werden organische Liganden als Komplexbildner zugesetzt.

10.3. Solution Combustion Synthesis (SCS)

Die Ausgangsstoffe werden in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt. Nach dem Einkochen bei 70 °C an Luft in einem vorgeheizten Ofen bei 400 °C gezündet. Das Besondere an der SCS ist die direkte Nachbarschaft von Brennstoff und Oxidationsmittel. Das wird erreicht durch die Bildung von Metallkomplexen, wobei der Ligand aus Kohlenstoff, eingesetzt als Brennstoff, und Sauerstoff, eingesetzt als Oxidationsmittel, besteht. Die nach Aktivierung ablaufende Redoxreaktion ist stark exotherm. Kurzfristig können so Temperaturen von bis zu 1200 °C erreicht werden [200], sodass sich die Liganden unter Bildung der Metalloxide zersetzen. Gleichzeitig werden durch die Verbrennung der Liganden große Mengen an Gas freigesetzt. So kommen nach Gleichung 10.1 auf ein mol Eisenoxid ungefähr 22 mol Gas, wodurch Produkte mit hoher spezifischer Oberfläche und kleiner Korngröße erhalten werden [195]. Nach der Zündung fällt die Temperatur der Probe schnell wieder ab. Die schnelle Generierung der hohen Temperatur, sowie deren schneller Abfall erlauben die Darstellung metastabiler Phasen, die auf dem Weg der klassischen Festkörpersynthese nicht zugänglich sind [201].

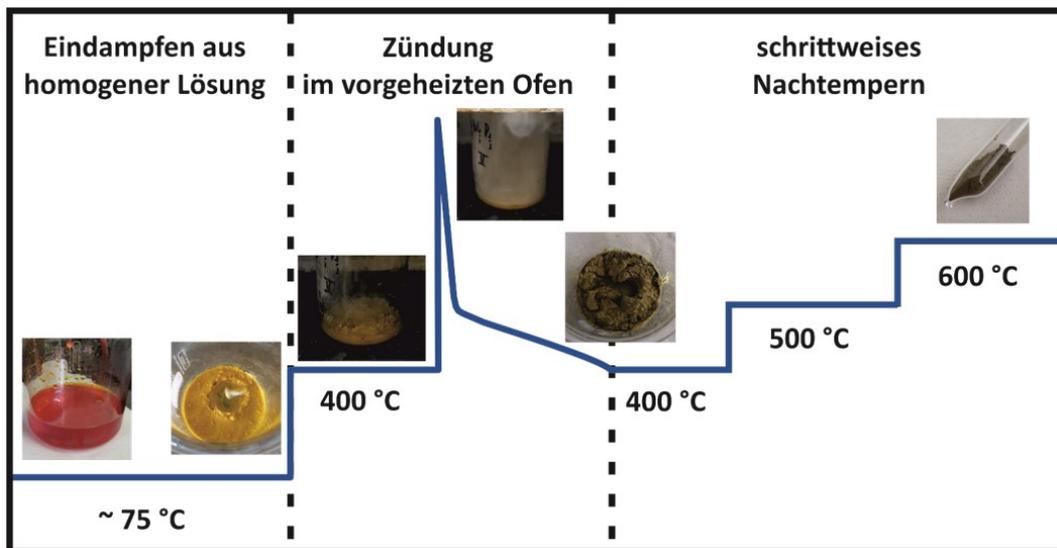


Abbildung 10.3: Schematischer Syntheseablauf einer SCS-Reaktion [202].

Für einen erfolgreichen Ablauf der SCS ist die Einstellung des Verhältnisses von Brennstoff zu Oxidationsmittel entscheidend. Eine Aussage darüber trifft das o/f-Verhältnis. Wird weniger Oxidationsmittel als Brennstoff eingesetzt, ist der Wert unter 1, wird mehr Oxidationsmittel als Brennstoff eingesetzt, über eins. Als ideal gilt ein Verhältnis von 1. Bei dieser Zusammensetzung sollte theoretisch die größte Wärmeenergie bei der Zündung freigesetzt werden [196]. Als Brennstoff

10.3. Solution Combustion Synthesis (SCS)

werden häufig Glycin [196], Urea [198] oder Citronensäure [197] verwendet, wobei bei der Verbrennung von Glycin die höchste Combustion Temperatur erreicht werden kann (Glycin: -3,24 kcal/g; Urea: -2,98 kcal/g, Citronensäure: -2,76 kcal/g [196]). Die hohe Temperatur der SCS ist bedingt durch die Enthalpieänderung der Edukte zu den Produkten.

$$\sum n_i R_i = \sum n_j P_j \quad (10.2)$$

n_i, n_j : stöchiometrische Koeffizienten

R_i, P_j : Enthalpie der Edukte, bzw. der Produkte

Wichtig bei der Synthese ist die Zündtemperatur. Die Zündtemperatur ist die Aktivierungsenergie, die aufgewendet werden muss, um die Redoxreaktion zu starten. Die Aktivierungsenergie kann, unter der Annahme eines adiabatischen Systems, über die folgende Formel abgeschätzt werden:

$$H(R) = \int_{T_{ig}}^{T_0} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i C_p(L_i) \quad (10.3)$$

T_0 : Anfangstemperatur in K

T_{ig} : Zündtemperatur in K

n_i, n_j : stöchiometrische Koeffizienten

$C_p(R_i)$: spezifische Wärmekapazitäten in J/(kg · K) der Reaktanden

$C_p(L_i)$: Phasenumwandlungs-Enthalpie in J/(kg · K)

Die freiwerdende Wärme nach Zündung ist dann

$$\Delta H(T_{ig}) = -[H(P) + H(R)] \quad (10.4)$$

Damit lässt sich die maximal freiwerdende Wärmemenge unter adiabatischen Bedingungen wie folgt abschätzen:

$$H(P) = \int_{T_{ad}}^{T_{ig}} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}} n_j C_p(P_j) \quad (10.5)$$

T_{ad} : Maximaltemperatur in K, die unter adiabatischen Bedingungen erreicht werden kann.

Da die Bildungsenthalpien meist bei 298 K angegeben sind und die Synthese meist an Raumtemperatur ohne Vorheizen gezündet wird, kann T_{ig} mit folgender

10.3. Solution Combustion Synthesis (SCS)

Formel abgeschätzt werden:

$$\Delta H(T_{ig}) = \Delta H_{298K} + \int_{298}^{T_{ig}} [\sum n_j C_p(P_j) - \sum n_i C_p(R_i)] dT + \left[\sum_{298-T_{ig}} n_j L(P_j) - \sum_{298-T_{ig}} n_i L(R_i) \right] \quad (10.6)$$

Die freiwerdende Wärmemenge wird aber in der Praxis unter dem berechneten Wert liegen, da nicht unter adiabatischen Bedingungen gearbeitet wird und dementsprechend immer ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet [201].

Kapitel 11

Analytische Methoden

11.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wird die Phasenzusammensetzung kristalliner Proben analysiert. Der Röntgenstrahl wird dabei auf die Probe fokussiert und von dieser an den Gitterebenen der Kristallite reflektiert. Ist die Bragg-Gleichung (11.1) erfüllt, entstehen konstruktive Interferenzen, die als Reflexe von der Guinierkamera erfasst werden [203].

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (11.1)$$

θ : Beugungswinkel

λ : Wellenlänge in Å

d_{hkl} : Netzebenenabstand in Å

n : Beugungsordnung (1, 2, 3 ...)

Die hier eingesetzte Guinierkamera G670 der Firma Huber verwendet Cu-K α_1 -Röntgenstrahlung ($\lambda = 1,5405980$ Å). Die Röntgenstrahlung wird durch den Beschuss einer wassergekühlten Kupferanode mit einem Elektronenstrahl erzeugt. Dabei werden Elektronen der K-Schale herausgeschlagen. Die entstandene Lücke wird anschließend mit Elektronen der L-Schale aufgefüllt, wobei die charakteristische Cu-K α -Röntgenstrahlung emittiert wird. Dies ist ein Dublett, bestehend aus K α_1 und K α_2 -Strahlung. Zudem kann auch K β -, sowie Bremsstrahlung emittiert

11.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

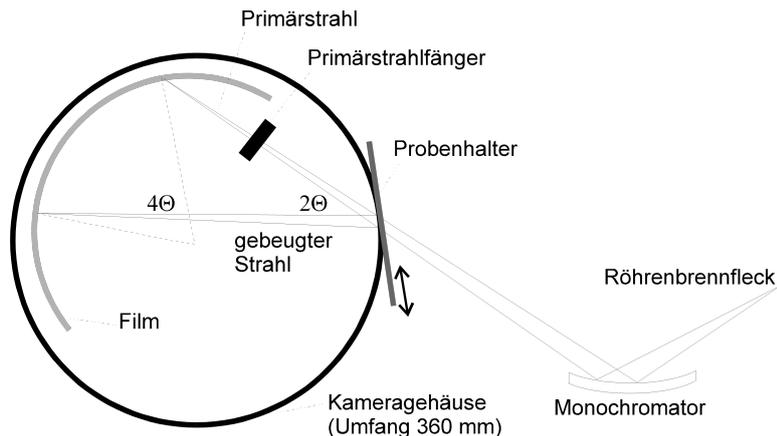


Abbildung 11.1: Schematischer Strahlengang einer Guinierkamera [163].

werden. Um die für die Messung nicht benötigte Strahlung abzulenken, wird ein Monochromator eingesetzt, hier ein Germaniumeinkristall, der dafür sorgt, dass nur $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung auf die Probe trifft.

Zur Vorbereitung der Guinieraufnahmen wird das Pulver in einem Mörser verrieben und anschließend auf eine im Probenhalter eingespannte, röntgenamorphe Folie der Firma Fluxana GmbH & Co. KG, Typ TF-160, mit zwei bis drei Tropfen Ethanol dispergiert, wodurch ein dünner Kristallfilm entsteht. Der Probenhalter wird während der Messung kontinuierlich im Röntgenstrahl bewegt, damit möglichst viele Kristalle unterschiedlicher Orientierung erfasst werden können. Die Anwendung von Ethanol als Dispergiermittel war nicht für alle Proben geeignet. Einige der gemessenen Proben waren hydrophil oder reagieren mit Ethanol weiter. Diese Probe wurden entweder mittels eines Scotch-Tapes MagicTM der Firma Scotch gemessen, welches durch den Klebstoff das Pulver wasserfrei fixieren konnte, allerdings für ein relativ hohes Untergrundrauschen sorgt, oder mittels einer Kapillare gemessen. Die Kapillare wurde nach dem Befüllen mit einem Rüttlers durch Wachs verschlossen um zu verhindern, dass die Probe an Luft mit Wasser reagieren kann.

Die an der Probe gebeugte Strahlung wird mit einer Bildplatte (Imaging Plate, *IP*) aufgezeichnet, welche mit einem Speicherleuchtstoff, bestehend aus BaFBr , beschichtet ist. Der verwendete Speicherleuchtstoff ist zu einem geringen Anteil mit Eu^{2+} dotiert. Durch die auftreffenden Röntgenquanten wird Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, wobei der Film an dieser Stelle geschwärzt wird und somit die Information des Röntgenstrahls speichert. Nach Abschluss der Messung wird die Bildplatte

mit einem roten Diodenlaserstrahl abgetastet, der zur Rückbildung von Eu^{2+} führt. Die dabei auftretende photostimulierte, blaue Lumineszenz wird über einen Photomultiplier registriert. Die unterschiedlich stark geschwärzten Bereiche der Plate werden mit dem Programm AIDA [204] vermessen, die als *xy*-Dateien im ACSII-Format oder als gdf-Datei gespeichert werden. Mithilfe einer Halogenlampe wird die *IP* anschließend regeneriert und kann erneut verwendet werden.

11.1.1 Auswertung der Guinier-Aufnahmen

Die im gdf-Format erhaltenen Daten werden zur Analyse in das Programm *Match!* [191] eingelesen. Dabei kann zunächst die Guinieraufnahme mit den gespeicherten Simulationen der PDF-2 Datenbank [205] verglichen werden. Zusätzlich ist es möglich, eigene Simulationen in *Match!* einzulesen und mit dem Pulverdiffraktogramm zu vergleichen. Auch das quantitative Verhältnis von Phasengemengen kann abgeschätzt werden. Dabei ist es aber notwendig, dass $\frac{I}{I_c}$ berechnet wurde, da sonst keine Aussage über die Phasenanteile getroffen werden kann. Der $\frac{I}{I_c}$ -Wert berücksichtigt insbesondere die absoluten Intensitäten des Diffraktogramms. Auch die Partikelgröße der Proben hat einen großen Einfluss [206].

Eine weitere Möglichkeit, die erhaltenen *xy*-Daten zu verarbeiten, bietet das Programm ORIGIN [207]. Mittels eines Templots wird das gemessene Pulverdiffraktogramm graphisch dargestellt.

11.1.2 Erstellen von Simulationen

Sollen die experimentell erhaltenen Pulverdiffraktogramme mittels Simulationen erklärt werden, so können bei einer bereits bekannten oder isotypen Verbindung die benötigten Kristallstrukturdaten aus der *Inorganic Crystal Structure Data Base* (ICSD) [208] erhalten werden. Anhand dieser Daten wird mit den Programmen LAZY-Pulverix [209] und GINA [210] ein Strichdiagramm erstellt, mit welchem die Guinieraufnahme verglichen werden kann. Ist der Strukturtyp bekannt, aber die Gitterparameter aufgrund z.B. von Dotierungen, verschieden, so können mit dem Programmpaket SOS (bestehend aus SOS1 und SOS2) [182] die Gitterparameter angepasst werden. Dazu muss für die Nullpunktkorrektur in die Probe Tiefquarz gemengt werden. Die ersten 14 Reflexpositionen werden dann mithilfe von ORIGIN ausgelesen und in die Mappe von SOS eingetragen. Anschließend wird angegeben,

11.2. UV/vis-Spektroskopie

welche Symmetrie das gesuchte Kristallsystem hat. Dies wird in Form von Zahlen angegeben (3 steht für orthorhombisch, 4 für tetragonal ...). Zuletzt werden die zugehörigen Reflexe der Phase abgelesen, dessen Gitterparameter bestimmt werden sollen. Zu jedem eingetragenen Reflex muss ein hkl-Wert angegeben sein. Für eine grobe Zuordnung eignen sich die in der PDF-2-Datenbank eingespeicherten Daten, im weiteren Verlauf der Verfeinerung kann auf die OUT-Datei von SOS Bezug genommen werden, sodass Schritt für Schritt die Standardabweichungen der Gitterparameter verbessert werden können. Wurden die Gitterparameter verfeinert, kann nun mittels LAZY PULVERIX eine neue Simulation, basierend auf den neuen Besetzungsfaktoren der Verbindung und den experimentell bestimmten Gitterparametern berechnet werden.

11.2 UV/vis-Spektroskopie

Das Absorptionsverhalten der Proben, welches über die Farbigkeit eines Pulvers oder Kristalls entscheidet, wird anhand der UV/vis-Spektroskopie quantifiziert. Von besonderem Interesse ist dabei das Absorptionsverhalten von Übergangsmetallverbindungen, die sich durch eine auffallende Farbvielfalt auszeichnen. Farbe wird erzeugt durch Elektronenübergänge. Elektronenübergänge können nur durch Anregung erzeugt werden. Je nachdem, wie stark das Elektron an den Kern gebunden ist, wird mehr oder weniger Energie zur Anregung benötigt. Für die meisten Verbindungen der Übergangsmetalle ist sichtbares Licht ausreichend, um elektronische Übergänge zu generieren. Dies liegt an den d-Elektronen in der Valenzschale, welche leicht anregbar sind. Um abzuschätzen, welche elektronischen Übergänge für die Farbe der Probe verantwortlich sind, muss das Ligandenfeld des Zentralatoms betrachtet werden. Das Ligandenfeld gibt Auskunft über die energetische Anordnung der Orbitale. Das isolierte Zentralatom ohne ein Ligandenfeld besitzt insgesamt sechs entartete *d*-Orbitale. Werden nun sechs Liganden symmetrisch an das Zentralatom gesetzt, so wird die Entartung der *d*-Orbitale aufgehoben. Ein oktaedrisches Ligandenfeld führt zu einer Aufspaltung in die t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) und e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)-Orbitale. Wird ein axialer Ligand so weit vom Zentralatom entfernt, dass sein Einfluss auf das Ligandenfeld vernachlässigt werden kann, spricht man von einem quadratisch pyramidalen Ligandenfeld. Dies ist bei vielen Vanadiumverbindungen zu finden. Wird nun auch der zweite axiale

Ligand entfernt, wird das Ligandenfeld als quadratisch planar beschrieben. Dabei werden die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale energetisch weiter abgesenkt und gleichzeitig das d_{xy} -Orbital soweit angehoben, dass das d_{z^2} -Orbital unter diesem liegt. Das Orbital, welches energetisch am weitesten angehoben wird, ist das $d_{xz,yz}$ -Orbital.

Probenvorbereitung in der Pulverremissionsspektroskopie.

Die Pulverremissionsspektroskopie wurde mit den Spektralphotometern der Firma Varian (Cary 2400, Wellenlängenbereich von $200 \leq \lambda \leq 2000$ nm) und der Firma OLIS (On-line Instrument System Inc., OLIS 14) modifiziertes Spektralphotometer verwendet (Cary 17, Wellenlängenbereich von $185 \leq \lambda \leq 2600$ nm). Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 11.2 dargestellt. Abhängig vom Messbereich werden unterschiedliche Detektoren verwendet. Zur Probenvorbereitung werden ca. 500 mg des Pulvers auf einem Probenträger aufgetragen und möglichst glatt verstrichen. Ist die Substanz zu farbintensiv, kann mit Bariumsulfat verdünnt werden.

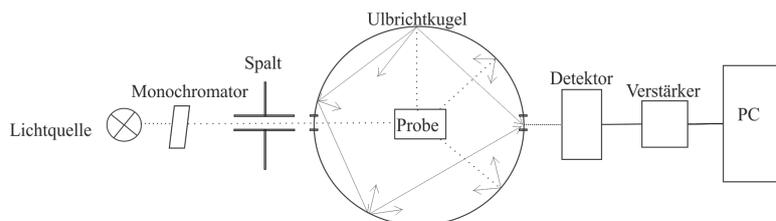


Abbildung 11.2: Aufbau der Messzelle des Spektralphotometers. Ansicht von oben.

Kapitel 12

Grundlagen der Density Functional Theory (DFT)

Um die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Systeme auf atomarer Ebene verstehen zu können, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Ziel war es, Stoffeigenschaften und Reaktionen vorhersagen oder erklären zu können, die ansonsten nur schwer nachvollziehbar oder zu verstehen sind. Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen, auf denen die Rechnungen in dieser Arbeit basieren, kurz erläutert werden.

12.1 Vielteilchensysteme

Zur Beschreibung von Vielteilchensystemen wird die nicht relativistische, stationäre Schrödingergleichung angewendet. Mit ihr kann die Gesamtenergie von Systemen berechnet werden, die aus M Atomkernen und N Elektronen bestehen. Aus der Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators \hat{H} (Gleichung 12.1) wird der Eigenwert E bestimmt, welches die Gesamtenergie des Systems darstellt.

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (12.1)$$

Die Vielteilchenwellenfunktion wird von der Eigenfunktion (textbf $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$) dargestellt, die von einem Satz aus $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ Elektronenkoordinaten und $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ Kernkoordinaten abhängt. Der Hamiltonoperator setzt sich wie folgt zusammen.

12.1. Vielteilchensysteme

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} \quad (12.2)$$

Dabei wird die kinetische Energie aller Kerne von \hat{T}_K und die aller Elektronen durch \hat{T}_e beschrieben. \hat{V}_{ee} beschreibt die Elektronen-Elektronen-Abstoßung, \hat{V}_{KK} die Kern-Kern-Abstoßung, sowie \hat{V}_{eK} die Kern-Elektronen-Anziehung. In atomaren Einheiten lautet der *Hamilton-Operator*

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (12.3)$$

dabei ist M_A die relative Masse des Kerns A ist. Z_A ist die Kernladung, R_{AB} ist der Kern-Kern-Abstand. r_{iA} ist der Elektron-Kern-Abstand, r_{ij} der Abstand der Elektronen untereinander. Um die Schrödingergleichung für Vielelektronensysteme lösen zu können, müssen verschiedene Näherungen eingeführt werden.

12.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung [211, 2] ist eine der wichtigsten Näherungen, um die Schrödingergleichung für Vielelektronensysteme lösen zu können. Sie beruht auf der Annahme, dass die Bewegung der Elektronen und der Kerne voneinander separiert betrachtet werden können. Die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_K ist aufgrund der höheren Masse im Vergleich zu der der Elektronen vernachlässigbar. Die Elektronen bewegen sich in einem Kraftfeld ortsfester Kerne, weswegen das Kern-Abstoßungs-Potential V_{KK} als konstant angenommen werden kann. Aus dieser Annahme kann der *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operator* \hat{H}_{BO} formuliert werden als:

$$\hat{H}_{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK}. \quad (12.4)$$

Der Hamiltonoperator kann demzufolge als Summe des elektronischen und kernabhängigen Potentialteil dargestellt werden (Gleichung 12.5).

$$\hat{H}_{BO} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{KK} \quad (12.5)$$

Der Eigenwert des *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operators* entspricht der Gesamtenergie des Systems E_{tot} .

12.2 Density Functional Theory (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt es, den quantenchemischen Grundzustand eines Vielelektronensystems ohne vollständige Lösung der Schrödingergleichung zu berechnen. Es wird angenommen, dass alle Systemeigenschaften eines N -Teilchensystems von der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt werden (Gleichung 12.6).

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 \quad (12.6)$$

In erster Linie wurde diese Methode entwickelt, um Systeme im Grundzustand zu berechnen. Mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie können angeregte Zustände berechnet werden.

12.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie [212] bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme [213]. Das erste Theorem besagt, dass es eine eindeutige Beziehung zwischen der Elektronendichte des Grundzustands und der Grundzustandsenergie gibt. Die Grundzustandsenergie E_0 ist damit ein Funktional der Einteilchendichte $E[\rho(\mathbf{r})]$.

Das zweite Theorem besagt, dass die wahre Grundzustandsdichte die niedrigste Energie hat. Es gilt das Variationsprinzip, wobei die Elektronendichte die zu variierende Größe in der DFT darstellt. Die exakte Grundzustandsenergie stellt die Untergrenze der Energie des Systems dar (Gleichung 12.7).

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0^{ex}(\mathbf{r})] = E_0^{ex} \quad (12.7)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur unter der Voraussetzung, dass die Testdichte $\rho'(\mathbf{r})$

12.2. Density Functional Theory (DFT)

die exakte Elektronendichte ist.

12.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen [1, 2]

Da das exakte Dichtefunktional unbekannt ist, muss es möglichst gut approximiert werden. Das größte Problem bei der Entwicklung eines Funktionals stellt die kinetische Energie der Teilchen $T[\rho(\mathbf{r})]$ dar. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, wurde von Kohn und Sham vorgeschlagen- allerdings unter Wiedereinführung der Orbitale und einer gleichzeitigen Zunahme an Komplexität durch die Einführung von $3N$ Variablen anstelle von 3.

Unter Einführung der sogenannten *Kohn-Sham-Orbitale* $\phi_i(\mathbf{r})$ wird die Energie unter der Annahme wechselwirkungsfreier Quasiteilchen berechnet. Die für diesen Fall exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist gegeben aus der *Slaterdeterminante* aus den Spinorbitalen $\phi_i(\mathbf{r})$. Das exakte Energiefunktional ist gegeben als

$$T_S = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (12.8)$$

Das S in T_S steht für die Berechnung der kinetischen Energie über eine *Slaterdeterminante*. Da die exakte Dichte-Matrix unbekannt ist, wird die Dichte angenähert durch

$$\rho_{approx} = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (12.9)$$

Da die Elektronen allerdings interagieren, gibt Gleichung 12.8 nicht die gesamte kinetische Energie wider. Der fehlende Teil wird im Austausch-Korrelationsterm mit anderen Beiträgen zusammengefasst, sodass als allgemeiner Ausdruck für DFT formuliert werden kann

$$E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + V_{eK}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (12.10)$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ fasst alle nicht klassischen Austausch- und Korrelationswechselwirkungen zusammen. $J[\rho(\mathbf{r})]$ beschreibt die Coulombwechselwirkungen, ϵ_i ist die Orbitalenergie und, $V^{KS}(\mathbf{r})$ ist das KOHN-SHAM-Potential.

12.2. Density Functional Theory (DFT)

Die KOHN-SHAM-Orbitale können durch Lösen der Eigenwertgleichung 12.11 erhalten werden.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (12.11)$$

Das KOHN-SHAM-Potential setzt sich zusammen aus

$$V^{KS}(\mathbf{r}) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (12.12)$$

Es enthält ein externes Potential ($-Z_A/r$), die gegenseitige Abstoßung der Elektronen (Term 2), sowie das Austausch-Korrelationspotential V_{xc} . Das Austausch-Korrelationspotential lässt sich aus dem Austausch-Korrelationsfunktional berechnen.

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho} \quad (12.13)$$

ϵ_{xc} ist das Austausch-Korrelationspotential pro Teilchen. Dieses Potential wird zerlegt in das Austauschpotential V_x und das Korrelationspotential V_c .

$$V_{xc} = V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \quad (12.14)$$

Da bisher keine Näherungen eingeführt wurden, ist die *Kohn-Sham*-Gleichung exakt. Allerdings wurde bis heute kein Funktional formuliert, welches V_{xc} exakt berechnen kann. Aus diesem Grund wurden verschiedene Näherungsstufen eingeführt [214]. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es aufgrund der eingeführten Näherungen zu einem Selbstwechselwirkungsfehler kommt.

$$J_{aa} \neq \langle \phi_a^{KS} | V_x | \phi_a^{KS} \rangle \quad (12.15)$$

Die Folgen davon sind artifizielle Delokalisierungen der Elektronen, sowie eine Überschätzung der Energien besetzter Orbitale.

12.2. Density Functional Theory (DFT)

Local density approximation

Für $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ist kein exakter Ausdruck bekannt, weswegen viele Näherungen entwickelt wurden, um das exakte Austausch-Korrelations-Funktional möglichst gut anzunähern. Die unterschiedlichen Funktionale können unterteilt werden in Methode und Komplexität, wobei mit steigender Komplexität die Rechenzeit zunimmt. Von Perdew wurde die sogenannte Jakobsleiter eingeführt [214], welches die Hierarchie der Genauigkeit in den DFT-Methoden widerspiegelt. Trotzdem gibt Beispiele, bei denen ein Funktional niedrigerer Stufe bessere Ergebnisse als für höherrangige Funktional liefert [215]. Im Folgenden sollen die wichtigsten Austausch- und Korrelationsfunktionale kurz vorgestellt werden.

Die einfachste Methode ist die lokale Dichtenäherung (LDA). Hierbei wird angenommen, dass sich die Ladungsdichte nur schwach verändert und als lokal homogenes Elektronengas beschrieben werden kann.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (12.16)$$

Die Austauschenergie für ein homogenes Elektronengas ist gegeben über die Dirac-Gleichung.

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \int \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12.17)$$

Die LDA-Methode überschätzt in der Regel die chemische Bindung, was in einer Unterschätzung der Bindungslängen und einer Überschätzung der Bindungsenergie resultiert. Für den Fall, dass die Spindichten α und β nicht gleich sind, wird LSDA (*Local Spin Density Approximation*) eingesetzt [2].

$$E_x^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) d\mathbf{r} \quad (12.18)$$

Generalized gradient approximation

Wird neben der Dichte auch der Dichtegradient berücksichtigt, wird ein Korrelationsaustausch-Funktional mit Gradientennäherung erhalten (generalized gradient approximation - GGA), welches im Allgemeinen bessere Ergebnisse als LDA liefert, da die inhomogene Ladungsdichteverteilung besser beschrieben werden kann.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (12.19)$$

Das Funktional $f(\rho, \nabla\rho)$ wird analytisch entwickelt. Es gibt zahlreiche Vorschläge, wie die Funktion f gelöst werden kann. Zu den bekannteren Funktionalen zählen das Austausch-Funktional von Becke (B oder B88 [216]) mit einem an die exakt bekannte Austauschenergie des Elektronengases angepassten empirischen Parameter, außerdem das parameterfreie Austauschfunktional von Perdew und Wang (PW91 [217]), das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP [218]) und das Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE [219]). Die Methoden werden auch miteinander kombiniert [220].

***meta*-Generalized gradient approximation**

Eine Erweiterung der GGA-Methode ist die *meta*-GGA-Methode (mGGA), bei welcher die zweite Ableitung der Elektronendichte und die Dichte der kinetischen Energie τ berücksichtigt wird.

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) dr \quad (12.20)$$

mit

$$\tau = 2 \sum_{i=1}^N \langle i | \nabla^2 | i \rangle \quad (12.21)$$

Die meisten *meta*-GGA-Funktionale liefern keine wesentlich besseren Resultate als GGA bei moderat höherem Rechenaufwand. Eine Ausnahme ist das kürzlich entwickelte r^2 SCAN-Funktional [221].

Hybrid-Methoden

Da die Beträge der Austauschenergie wesentlich höher sind als die der Korrelationsenergie, muss das Austauschintegral möglichst genau beschrieben werden [222]. Die Austausch-Korrelationsenergie der sogenannten Klasse der Hybrid-Funktionale wird zu einem Teil aus dem Hartree-Fock-Formalismus, zum anderen aus den oben beschriebenen Methoden berechnet. Dabei wird der zur Berechnung des

12.3. Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Fock-Austausches $E_x^{Fock}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ Kohn-Sham-Orbitale verwendet. Über den Wichtungsfaktor α wird dieser dem DFT-Austausch beigemischt.

$$E_{xc}^{Hyb} = \alpha E_x^{Fock} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (12.22)$$

E^{DFT} ist die Austauschenergie der gewählten Methode. Das populärste Hybridfunktional B3LYP verwendet den Ausdruck

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a) E_x^{LDA} + a E_x^{HF} + b E_x^B + c E_c^{LYP} + (1 - c) E_c^{LDA} \quad (12.23)$$

Die drei empirischen Parameter a, b, c wurden an dabei an einen Standardmolekülsatz angepasst ($a = 0,20$, $b = 0,72$, $c = 0,81$) [220]. Für das in dieser Arbeit eingesetzte Hybridfunktional PW1PW beträgt $\alpha = 0,2$ (Hartree-Fock-Anteil), und der DFT-Anteil (PW91 [223, 224]) ist entsprechend 0,8.

12.3 Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Langreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkungen werden durch Standardfunktionale unzureichend beschrieben. Daher muss zusätzlich eine Dispersionskorrektur eingeführt werden. Diese muss in der Lage sein, langreichweitige Elektronenkorrelationen mit einzubeziehen. Um dieses Problem zu lösen sind unterschiedliche Ansätze verfolgt worden. In dieser Arbeit wurde die D3-Korrektur mit der Becke-Johnson-Dämpfung verwendet, wobei die Dispersionsenergie mit Gleichung 12.24 berechnet wird [84, 85, 86]. In der Regel wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Term abgebrochen, da die weiteren Beiträge sehr gering sind.

$$E_{Disp} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n + f(R_{AB}^0)} \quad (12.24)$$

R_{AB} ist der Kernabstand, s_n sind methodenabhängige Skalierungsfaktoren, C_n^{AB} der Dispersionskoeffizient n -ter Ordnung und $f(R_{AB}^0)$ ist eine Dämpfungsfunktion. Die Dämpfungsfunktion sorgt dafür, dass die Dispersionsenergie bei kleinen Abständen konvergiert. Eine der am häufigsten eingesetzten Dämpfungsfunktionen

ist die Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion Gleichung 12.25.

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2; \quad R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (12.25)$$

Der Dispersionskoeffizient C_6^{AB} wird für ausgewählte Referenzsysteme über die Casimir-Polder-Formel (Gleichung 12.26) bestimmt und ist ebenfalls abhängig von der Koordinationszahl.

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty d\omega \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) \quad (12.26)$$

$\alpha i\omega$ ist die gemittelte Polarisierbarkeit bei der imaginären Frequenz ω .

12.4 Festkörperquantenchemie

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung kristalliner Festkörper.

12.4.1 Das Kristallgitter

Das Kristallgitter ist eine dreidimensionale Anordnung mathematischer Punkte im Raum, wobei die Untereinheit die Elementarzelle bildet. Um vom Kristallgitter zur Kristallstruktur zu kommen, werden jedem Punkt des Punktgitters ein Baustein des Kristalls zugeordnet, die sogenannte Basis. Jedes dreidimensionale Kristallgitter wird beschrieben aus einer Aneinanderreihung von Parallelepipeden, die durch die drei elementaren Translationsvektoren a_1 , a_2 und a_3 definiert werden. Zwischen den drei Vektoren können beliebige Winkel vorliegen. Jeder mathematische Punkt ist durch den Gittervektor T erreichbar, wobei u , v und w ganze Zahlen sind (Gleichung 12.27).

$$T = u \cdot a_1 + v \cdot a_2 + w \cdot a_3 \quad (12.27)$$

Das von den Basisvektoren aufgespannte Gitter ist die Einheitszelle oder auch Elementarzelle. Die Einheitszelle mit dem kleinsten Volumen ist die primitive Einheitszelle [155]. Eine weitere Möglichkeit eine Elementarzelle zu wählen, ist die konventionelle Elementarzelle. Es ist die kleinstmögliche Zelle, die die gesamte

Kristallsymmetrie widerspiegelt.

12.4.2 Der reziproke Raum

Das reziproke Kristallgitter ist eine Konstruktion, die sowohl in der Kristallographie als auch in der Festkörperphysik von großer Bedeutung ist. Die Definition des reziproken Gitters weicht in beiden Disziplinen voneinander ab, da sich die Darstellung des Streuvorganges unterscheidet. In der Kristallographie wird die gestreute Welle als Einheitsvektor

$$\vec{k} = \frac{\vec{e}}{\lambda} \quad (12.28)$$

dargestellt (reziprokes Gitter), in der Festkörperphysik als Wellenvektor (reziproker Raum) [2]

$$\vec{k} = 2\pi \frac{\vec{e}}{\lambda} \quad (12.29)$$

λ ist die eingestreurte Wellenlänge. Im Folgenden wird der reziproke Raum nach Definition der Festkörperphysik näher erläutert. Ein dreidimensionales Punktgitter wird durch die drei Basisvektoren a_1 , a_2 und a_3 beschrieben. Die Basisvektoren des dazu reziproken Gitters stehen über Gleichung 12.30

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (12.30)$$

miteinander in Beziehung. Jeder Gitterpunkt des reziproken Raumes ist ebenfalls über einen Gittervektor \mathbf{g} erreichbar, jedoch unterscheidet sich die Definition der Elementarzelle von der des Realraums. Die Elementarzelle des reziproken Raumes ist die erste Brillouin-Zone (IBZ), welche der Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) im Realraum entspricht. Zur Konstruktion der Brillouin-Zone wird ein Gitterpunkt der reziproken Zelle ausgesucht und die Verbindungslinie zu anderen benachbarten Punkten durch Normalebenen halbiert. Das Polyeder, welches durch die Normalebenen begrenzt wird, ist die Brillouin-Zone.

12.4.3 Das Bloch-Theorem

Die Bloch-Funktion ist eine Lösung der stationären Schrödingergleichung für Systeme mit periodischen Potentialen. In diesem speziellen Fall wird die Wellenfunktion ϕ durch das Bloch-Theorem festgelegt und bedeutet, dass die Werte der Wellenfunktion an äquivalenten Positionen in unterschiedlichen Zellen über einen komplexen Phasenfaktor, welcher den Gittervektor \mathbf{t} und einen reziproken Vektor enthält, im Zusammenhang stehen.

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\phi(\mathbf{r}) \quad (12.31)$$

Das Bloch-Theorem besagt, dass das Kristallorbital (ϕ) geschrieben werden kann als Wellen-ähnlicher Teil und einem Teil, welches die Periodizität des Gitters wiedergibt, was als Blochorbital bekannt ist [2].

$$\phi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\phi_n(\mathbf{r}) \quad \text{mit } \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \phi_n(\mathbf{r}) \quad (12.32)$$

Die Blochorbitale können aus Basissätzen mit ebenen Wellen (plane wave) Funktionen konstruiert werden.

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{M_{basis}} c_{n,\alpha} \Phi_{\alpha}^{PW}(\mathbf{r}) \quad (12.33)$$

Alternativ können Basissätze aus Kern-zentrierten Gauß-Basis-Funktionen verwendet werden.

12.4.4 Born-von-Kármán-Randbedingung

Reale Kristalle sind nicht unendlich in ihrer Ausdehnung. Um dies in der Beschreibung der Kristalle berücksichtigen zu können, ohne die Translationsinvarianz zu verlieren, werden periodische Raumbedingungen eingeführt.

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j); \quad j \in \{1, 2, 3\}; N_j \in \mathbb{N} \quad (12.34)$$

12.5. Spektroskopie

Die Größe der sogenannten Hauptregion wird bestimmt durch die Zahl der Einheitszellen in den drei Raumrichtungen N_j .

$$N = \prod_{j=1}^3 N_j \quad (12.35)$$

Wird die periodische Randbedingung auf die Blochfunktion angewendet, ergibt sich Gleichung 12.36.

$$\phi^k(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j} \phi^k(\mathbf{r}) \quad (12.36)$$

Nur unter der Bedingung dass $e^{i\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j} = 1$ ist, ist Gleichung 12.34 erfüllt, sodass sich folgende Formel für erlaubte Wellenvektoren $\boldsymbol{\kappa}$ ergibt

$$\boldsymbol{\kappa} = \sum_{j=1}^3 \frac{2\pi m_j}{N_j} \mathbf{b}_j; \quad m_j \in \mathbb{Z} \quad (12.37)$$

Da der Wellenvektor periodisch ist, ist es ausreichend, das Intervall $m_j \in [0, 1]$ bzw. $m_j \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ zu betrachten. Das letztere Intervall entspricht der Brillouin-Zone.

12.4.5 Das Monkhorst-Pack-Gitter

Eine Möglichkeit, die Born-von-Kármán-Randbedingung zu erfüllen, ist das Monkhorst-Pack-Gitter [225]. Es ist aufgebaut aus drei Vektoren.

$$\frac{\mathbf{b}_1}{s_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{s_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{s_3} \quad (12.38)$$

Mithilfe der shrinking-Faktoren s_i wird das reziproke Gitter in gleich große Abschnitte unterteilt. Sie bestimmen die Anzahl der κ -Punkte, da über die gewählten Faktoren die Wellenfunktion angepasst wird. Es werden nur Punkte der ersten Brillouin-Zone berücksichtigt, symmetrieäquivalente Punkte auf den Rändern werden durch Wichtungsfaktoren mit einbezogen.

12.5 Spektroskopie

Die Spektroskopie ermöglicht es, detaillierte Einblicke in die Strukturen und Energieniveaus von Molekülen zu bekommen. Niederenergetische Strahlungen

wie Mikrowellen- oder Infrarotstrahlungen regen hauptsächlich Rotationen und Vibrationen an, hochenergetische Strahlung wie Röntgenstrahlen regen die Rumpfelektronen an. In einem Bereich von ca. $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ liegt das für Menschen sichtbare Spektrum. Absorbiert ein Stoff in diesem Bereich, erscheint dieser farbig. Für jeden Übergang wird eine spezifische Energie benötigt. So kann durch Messungen der Strahlung, die ein System aufnehmen und abgeben kann, Rückschlüsse auf dessen Eigenschaften gezogen werden.

IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie ist eine Absorptionsspektroskopie zur Messung von Molekülschwingungen, bei der die Probe elektromagnetische Strahlung bestimmter Wellenzahl absorbiert. Die von der Probe aufgenommene Energie regt den Übergang der Grundschwingung des Kristalls in angeregte Schwingungszustände an. Eine allgemeine Auswahlregel für IR-Aktivität besagt, dass sich das Dipolmoment des Moleküls während einer Normalschwingung ändern muss. Um vorherzusagen, welche Schwingung IR-aktiv ist, muss mit den Methoden der Gruppentheorie gearbeitet werden. Die irreduziblen Darstellungen in den Charaktertafeln der Punktgruppen, welche die Translationen x, y und z aufspannen, sind IR-aktiv. Die Intensität der IR-Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmomentes μ mit der Normalkoordinate q .

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2 \quad (12.39)$$

12.5.1 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht, meist einer Laserquelle, bestrahlt. Der Detektor steht normalerweise senkrecht zur Probe des einfallenden Lichtes, sodass er nur von Streulicht erreicht werden kann. Ungefähr ein Photon von 10^7 kollidiert mit der Probe und gibt dabei einen Teil seiner Energie ab. Das dadurch abgegebene Streulicht hat eine geringere Frequenz als das einfallende Licht und wird als Stokes-Streuung bezeichnet. Es ist ebenfalls möglich, dass ein Photon beim Streuvorgang an der Probe Energie aufnimmt unter der Bedingung, dass das Molekül in der Probe vorher angeregt vorlag. Unter diesen Bedingungen erscheint Licht höherer Energie als die eingestrahlte. Dies ist

12.5. Spektroskopie

die sogenannte Anti-Stokes-Streuung. Die allgemeine Auswahlregel für Raman-spektroskopie lautet, dass die Polarisierbarkeit des Moleküls anisotrop sein muss. Die Verzerrung eines Moleküls wird über die Polarisierbarkeit α bestimmt. Dabei hängt das induzierte Dipolmoment μ von dem Produkt angelegten elektrischen Feldstärke ϵ und der Polarisierbarkeit α des Moleküls ab (Gleichung 12.40 [226]).

$$\mu = \epsilon \cdot \alpha \quad (12.40)$$

Da der Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand auch bei der Anregung konstant bleiben muss, können nicht alle Übergänge induziert werden. Allgemein gilt, dass alle Schwingungen, die antisymmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen Raman-aktiv sind. Die Gruppentheorie liefert ein Kriterium hierfür, da die Symmetrie der quadratischen Terme angewendet wird. Die Intensität der Raman-Banden ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit α mit der Normalkoordinaten q .

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \quad (12.41)$$

12.5.2 Das Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip bestimmt in einem elektronischem Spektrum die Intensität der Übergänge. Wird ein Molekül angeregt, geht das mit einer Verschiebung der Elektronendichte einher. Die zunächst ruhenden Kerne können sich nicht so schnell auf die neue Verteilung der Elektronendichte einstellen, sodass sie in der ursprünglichen Lage verharren. Allerdings spüren sie das neue Kraftfeld und beginnen infolgedessen zu schwingen.

Die neue Gleichgewichtsgeometrie unterscheidet sich von der im Grundzustand. Da das Kerngerüst geometrisch dennoch unverändert vorliegt, entspricht der Verlauf des Überganges dem in Abbildung 12.1. Daher wird ein elektronischer Übergang, der zunächst ohne Änderung des Kerngerüsts erfolgt, als vertikaler Übergang bezeichnet.

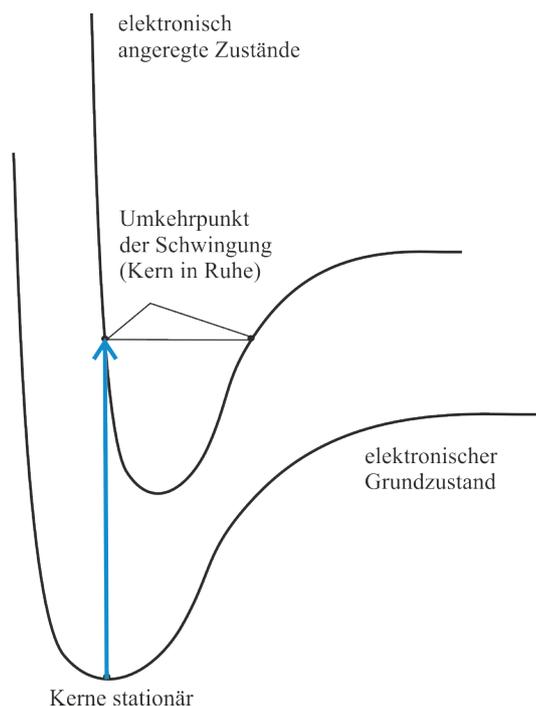


Abbildung 12.1: Vertikaler Übergang bei Schwingungsanregung nach dem Franck-Condon-Prinzip. Abbildung nach [226].

Quantenchemisch betrachtet wird die beobachtete Intensität über die beteiligte Schwingungswellenfunktionen und deren Übergang aus dem Grundzustand in die Schwingungsniveaus des ersten angeregten Zustandes [226]. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen zwei Zuständen eine Anregung induziert durch elektromagnetische Wellen angeregt werden kann, ist proportional zur Dipolmomentmatrixelement $\langle \Psi_{e's'} \Psi_{v'} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_{es} \Psi_v \rangle$, wobei $\langle \Psi_{e's'} \Psi_{v'} |$ für den angeregten Zustand steht und $|\Psi_{es} \Psi_v \rangle$ für den elektronischen Grundzustand. Der Dipolmomentoperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ ist die nach der Ladung gewichtete Summe der Positionsvektoren für Elektronen und Kerne.

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e \sum_i^n \mathbf{r}_i + e \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A = \hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \quad (12.42)$$

Aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung gilt

$$|\Psi_{es} \Psi_v \rangle = |\Psi_{es} \rangle |\Psi_v \rangle \quad (12.43)$$

Dementsprechend wird angenommen, dass auch die elektronische Wellenfunktion nur schwach von der Kernwellenfunktion abhängt, woraus das Übergangsdipolmo-

12.5. Spektroskopie

mentmatrizelement resultiert (12.44).

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi' | \hat{\mu} | \Psi \rangle &= \langle \Psi_{e's'} \Psi_{v'} | \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N | \Psi_{es} \Psi_v \rangle \\
 &= \langle \Psi_{e's'} \Psi_{v'} | \hat{\mu}_N | \Psi_{es} \Psi_v \rangle + \langle \Psi_{e's'} \Psi_{v'} | \hat{\mu}_e | \Psi_{es} \Psi_v \rangle \\
 &= \langle \Psi_{e's'} | \Psi_{es} \rangle \langle \Psi_{v'} | \hat{\mu}_N | \Psi_v \rangle + \langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle \langle \Psi_{e's'} | \hat{\mu}_e | \Psi_{es} \rangle
 \end{aligned}
 \tag{12.44}$$

Da die elektronischen Wellenfunktionen $\langle \Psi_{e's'} | \Psi_{es} \rangle$ zueinander orthogonal sind, ist das resultierende Matrizelement das Produkt aus dem elektronischen Anteil $\langle \Psi_{e's'} | \hat{\mu}_e | \Psi_{es} \rangle$ und dem Kernanteil $\langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle$.

Dies entspricht dem Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion im Grund- und angeregten Zustand. Die elektronische Anregung erfolgt deutlich schneller als die Molekülschwingung, weswegen sich das Molekül auch nach der Anregung noch im Zustand Ψ_v befindet. Da sich allerdings durch die Anregung die Potentialfläche und folglich auch der Schwingungsoperator verändert hat, ist Ψ_v keine Eigenfunktion des Schwingungshamiltonoperators. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von Ψ_v in $\Psi_{v'}$ ist das Quadrat des Überlappungsintegrals der beiden Schwingungswellenfunktionen $|\langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle|^2$. Dies sind die sogenannten Franck-Condon-Faktoren, wobei die Bezeichnung in der Literatur nicht ganz einheitlich ist. Teilweise wird das Überlappungsintegral damit beschrieben oder dessen Betragsquadrat [226]. Die Intensität eines Übergangs wird auf diese Weise bestimmt. Die Schwingungswellenfunktion kann aus einer Serie von Eigenfunktionen des Zielhamiltonoperators entwickelt werden. Dabei sind die Entwicklungskoeffizienten das Überlappungsintegral. Die Schwingungsstruktur des Spektrums ist abhängig davon, inwieweit sich die Potentialkurve des Grundzustandes von der im angeregten Zustand unterscheidet. Die Potentialkurve des angeregten Zustandes ist meistens gegenüber des Grundzustandes zu längeren Atomabständen verschoben, da angeregte Zustände in der Regel einen höheren antibindenden Charakter haben als der Grundzustand [226].

12.5.3 Auswahlregel und Symmetrie

Im nächsten Schritt wird auch die Spinkoordinate von der elektronischen Wellenfunktion separiert, da $\hat{\mu}_e$ nicht auf diese wirkt. Die resultierende Gleichung ist die Grundlage der Orbital-, Spin- und vibronischen Auswahlregel. Damit ein

Übergang sichtbar bzw. erlaubt ist, müssen alle Beiträge von Null verschieden sein.

$$\langle \Psi' | \hat{\mu} | \Psi \rangle = \langle \Psi_{e'} | \hat{\mu}_e | \Psi_e \rangle \langle \Psi_{s'} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle \quad (12.45)$$

Die Spinauswahlregel basiert auf $\langle \Psi_{s'} | \Psi_s \rangle$. Dieser Ausdruck ist nur von Null verschieden unter der Bedingung, dass die Multiplizität beider Zustände identisch ist. Dies ist eine direkte Folge aus der Orthogonalität der Spinwellenfunktionen.

Die Orbitalauswahlregel hingegen basiert auf den Komponenten des Dipolmomentoperators. Dies sind die Komponenten des Dipoloperators x, y, z . Der letzte Faktor $\langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle$ ist wichtig für die Auswahlregel von Fluoreszenzspektren.

12.5.4 Schwingungsberechnung

Für ein nichtlineares N -atomiges Molekül gibt es insgesamt $3N-6$ unabhängige Schwingungsfreiheitsgrade, da sowohl Translation als auch Rotation des Gesamtmoleküls nicht berücksichtigt werden. Da im Fall eines linearen Moleküls eine Rotation um die Trägheitsachse entfällt, sind es hier $3N-5$ unabhängige Schwingungsfreiheitsgrade. Es werden nur die Bewegungen der Atome relativ zueinander beschrieben. Die Grundlage der Berechnung von Schwingungsspektren bildet der harmonische Oszillator. Die entsprechende Schrödingergleichung wird formuliert als

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (12.46)$$

Dabei ist x die Auslenkung um die Ruhelage und k die Kraftkonstante [226]. Lösen dieses Eigenwertproblems ergibt die Schwingungsfrequenz ν in Abhängigkeit der Quantenzahl n .

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu; \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad (12.47)$$

Da vor allem die Bewegung in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichts betrachtet werden sollen, muss die Abweichung vom Gleichgewicht gering sein. Das Potential V kann als Taylorreihe um die Gleichgewichtslage q_0 entwickelt werden, wobei Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden. Es wurde die übliche Summen-

12.5. Spektroskopie

konvention verwendet.

$$V(q_1, \dots, q_n) = V(q_{01}, \dots, q_{0n}) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \left[\sum_{i,j} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \right] \quad (12.48)$$

Der erste Summand wird aufgrund der Gleichgewichtsbedingung auf Null gesetzt und entfällt. Auch Term zwei entfällt, da das Potential auf die Ruhelage bezogen ist und dort ein Minimum liegt. Das Potential wird demnach nur über den quadratischen Term angenähert [227]. Es bleibt folgender Ausdruck übrig

$$V(q_1, \dots, q_n) = \frac{1}{2} k_{i,j} q_i q_j \quad (12.49)$$

wobei $k_{i,j}$ die generalisierte Kraftkonstante ist. Im Folgenden werden zur Vereinfachung für die Berechnung der Gesamtenergie massegewichtete Koordinaten eingeführt.

$$q'_i = \sqrt{m_i} q_i \quad (12.50)$$

$$k'_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{m_i} \cdot \sqrt{m_j}} k_{i,j} \quad (12.51)$$

Die Hesse-Matrix \hat{H} wird nun eingeführt unter

$$k'_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 k'_{i,j}}{\partial q'_i \partial q'_j} \right|_0 \quad (12.52)$$

Damit ergibt sich mit der kinetischen Energie folgender Ausdruck für die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators

$$\frac{1}{2} \left[- \sum_i \frac{d^2}{dq_i^2} + \sum_{i,j} \hat{H} q_i q_j \right] \psi_n = E \psi_n \quad (12.53)$$

Aufgrund des Kreuztermes $q_i q_j$ sind die beschriebenen Schwingungen gekoppelt, sodass neue Koordinaten Q_i gesucht werden, die diese Kopplung aufheben. Da die Hessematrix \hat{H} symmetrisch und reell ist, kann sie diagonalisiert werden. Die Eigenwerte von \hat{H} sind die Kraftkonstanten λ_i .

$$\frac{1}{2} \left[- \sum_i \frac{d^2}{dQ_i^2} + \sum_i \lambda_i Q_i^2 \right] \psi_n = E \psi_n \quad (12.54)$$

Die so erhaltenen Koordinaten sind die Normalkoordinaten Q_i und die Energie lässt sich als Summe über i darstellen. Die Schwingungen sind entkoppelt, sodass die Schwingungswellenfunktion als Produktansatz formuliert werden kann [1].

$$\psi_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) = \prod_i \phi_i(Q_i) \quad (12.55)$$

Daraus ergibt sich für jede Lösung eine separate Gleichung, welche der Schrödingergleichung eines harmonischen Oszillators entspricht.

$$\frac{1}{2} \left[- \frac{d^2}{dQ_i^2} + \lambda_i Q_i^2 \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (12.56)$$

Da ν von λ abhängt, sorgen negative Eigenwerte für imaginäre Frequenzen.

$$\nu = \frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi} \quad (12.57)$$

Kapitel 13

Anhang

13.1 Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

Tabelle 13.1: Gewählte Startmodelle und Monkhorst-Pack-Grids für die Strukturoptimierungen der MOPO_4 -Polymorphe.

M	Strukturtyp	Startstruktur	M.-P. Gitter
V	$\beta\text{-VOSO}_4$	$\beta\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 6$
	SbOPO_4	$\epsilon\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	MPTB	WOPO_4	$4\times 4\times 6$
Mo	$\beta\text{-VOSO}_4$	$\beta\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$4\times 4\times 6$
	SbOPO_4	$\epsilon\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	MPTB	VOPO_4	$4\times 4\times 6$
Nb	$\beta\text{-VOSO}_4$	$\beta\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$\alpha\text{-NbOPO}_4$	$4\times 4\times 6$
	SbOPO_4	SbOPO_4	$4\times 4\times 6$
	MPTB	WOPO_4	$4\times 4\times 6$
W	$\beta\text{-VOSO}_4$	$\beta\text{-VOPO}_4$	$4\times 4\times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$\alpha\text{-NbOPO}_4$	$4\times 4\times 6$

13.1. Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

Tabelle 13.1 - Fortsetzung

M	Strukturtyp	Startstruktur	M.-P. Gitter
	SbOPO_4	TaOPO_4 (opt.)	$2 \times 2 \times 2$
	MPTB	WOPO_4	$4 \times 4 \times 2$
Ta	$\beta\text{-VOPO}_4$	$\beta\text{-VOPO}_4$	$4 \times 4 \times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	$\alpha\text{-NbOPO}_4$	$4 \times 4 \times 6$
	SbOPO_4	SbOPO_4	$4 \times 4 \times 6$
	MPTB	WOPO_4	$4 \times 4 \times 6$
Sb	$\beta\text{-VOPO}_4$	WOPO_4 (opt.)	$4 \times 4 \times 4$
	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	WOPO_4 (opt.)	$4 \times 4 \times 6$
	SbOPO_4	SbOPO_4	$4 \times 4 \times 6$
	MPTB	WOPO_4 (opt.)	$4 \times 4 \times 2$

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.2: Berechnete Gitterparameter (Å, °) der ausgewählten Strukturtypen mit den jeweiligen Vertretern. Die relativen Abweichungen $\Delta(\%)$ wurden mit den experimentellen Werten verglichen.

Typ	<i>M</i>	<i>a</i>	Δa	<i>b</i>	Δb	<i>c</i>	Δc	β	$\Delta\beta$
β -VOPO ₄	V	7,736	+0,4	6,155	+0,2	7,035	+1,0		
	Mo	7,570	-2,0	6,345	-0,7	7,069	-0,2		
	Nb	7,523		6,479		7,406			
	W	7,371		6,429		7,487			
	Ta	7,414		6,477		7,375			
	Sb	7,213		6,412		7,336			
SbOPO ₄	V	7,247	-0,	6,894	+0,0	7,226	-0,5	116,13	+0,7
	Mo	7,482	+1,1	7,021	-2,6	7,364	+1,0	117,65	-0,6
	Nb	7,467		7,236		7,377		119,81	
	W	7,451		7,192		7,336		120,24	
	Ta	7,473		7,305		7,406		119,72	
	Sb	6,722	-1,0	8,076	+0,5	7,010	-0,5	115,71	-0,2
MoOPO ₄	V	6,033	+0,3			4,360	-1,7		
	Mo	6,174	+0,0			4,321	+0,6		
	Nb	6,402	+0,2			4,051	-1,3		
	W	6,308	+1,0			4,000	-1,6		
	Ta	6,442	+0,3			3,950	-1,3		
	Sb	6,339				3,854			
MPTB	V	6,364		5,121		10,821		90,00	
	Mo	6,602		5,286		11,247		90,02	
	Nb	6,690	+1,2	5,346	+1,3	11,304	+0,4	90,00	-0,4
	W	6,616	+0,1	5,292	+0,1	11,257	+0,1	90,01	-0,1
	Ta	6,713	+1,3	5,363	-0,3	11,332	+0,5	90,00	+0,1
	Sb	6,513		5,261		11,036		90,78	

13.1. Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

13.1.1 Strukturmodelle nach der DFT-Optimierung

Alle hier aufgelisteten Kristallstrukturen sind auf der dazugehörigen CD der Dissertation hinterlegt.

Tabelle 13.3: Atompositionen von β - VOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,7359 \text{ \AA}$, $b = 6,1546 \text{ \AA}$, $c = 7,0345 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
V1	4 c	0,1746	0,25	0,2309
P1	4 c	0,8815	0,25	0,8797
O1	8 d	0,1238	0,5475	0,2513
O2	4 c	0,7181	0,25	0,0122
O3	4 c	0,0507	0,25	0,9978
O4	4 c	0,3628	0,25	0,1505

Tabelle 13.4: Atompositionen von MoOPO_4 basierend auf β_I - MoOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,5704 \text{ \AA}$, $b = 6,3447 \text{ \AA}$, $c = 7,0686 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Mo1	4 c	0,9206	0,25	0,2268
P1	4 c	0,3725	0,75	0,1376
O1	4 c	0,8013	0,25	0,9788
O2	8 d	0,8769	0,5558	0,2281
O3	4 c	0,4636	0,25	0,9960
O4	4 c	0,1386	0,25	0,1713

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.5: Atompositionen von NbOPO₄ basierend auf β -VOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,5226 \text{ \AA}$, $b = 6,4785 \text{ \AA}$, $c = 7,4062 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Nb1	4 c	0,1496	0,25	0,2453
P1	4 c	-0,1213	0,25	-0,1258
O1	8 d	0,1225	-0,4446	0,2470
O2	4 c	-0,2916	0,25	-0,0040
O3	4 c	0,0487	0,25	-0,0058
O4	4 c	0,3762	0,25	0,1787

Tabelle 13.6: Atompositionen von WOPO₄ basierend auf β -VOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,3711 \text{ \AA}$, $b = 6,4287 \text{ \AA}$, $c = 7,4866 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
W1	4 c	0,1498	0,25	0,2368
P1	4 c	0,8731	0,25	0,8778
O1	8 d	0,1285	0,5573	0,2470
O2	4 c	0,7059	0,25	0,0036
O3	4 c	0,0506	0,25	0,9925
O4	4 c	0,3873	0,25	0,1881

Tabelle 13.7: Atompositionen von TaOPO₄ basierend auf β -VOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,4136 \text{ \AA}$, $b = 6,4771 \text{ \AA}$, $c = 7,3751 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Ta1	4 c	0,1131	0,25	0,2609
P1	4 c	-0,1230	0,25	-0,1295
O1	8 d	0,1209	-0,4443	0,2512
O2	4 c	-0,2988	0,25	-0,0119
O3	4 c	0,0452	0,25	-0,0031
O4	4 c	0,3676	0,25	0,1809

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.8: Atompositionen von SbOPO₄ basierend auf β -VOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $Pnma$, $a = 7,2129 \text{ \AA}$, $b = 6,4121 \text{ \AA}$, $c = 7,3364 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Sb1	4 c	0,1238	0,25	0,2505
P1	4 c	0,8722	0,25	0,8685
O1	8 d	0,1263	0,5605	0,2625
O2	4 c	0,6946	0,25	0,9878
O3	4 c	0,0527	0,25	0,9864
O4	4 c	0,3739	0,25	0,1583

Tabelle 13.9: Atompositionen von ϵ -VOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $C2/2c$, $a = 7,2783 \text{ \AA}$, $b = 6,9068 \text{ \AA}$, $c = 7,2346 \text{ \AA}$, $\beta = 116,712^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
V1	4 a	1	0,7705	0,4952
P1	4 a	0,2920	0,1292	0,7861
O1	4 a	0,8049	0,8429	0,2988
O2	4 a	0,4515	0,9934	0,9568
O3	4 a	0,1248	0,0065	0,6096
O4	4 a	0,9051	0,7620	0,6984
O5	4 a	0,1907	0,2598	0,8890

Tabelle 13.10: Atompositionen von VOPO₄ basierend auf SbOPO₄ optimiert in $P1$ nach Symmetriesuche über Endeavour (R.G.: Cc , $a = 7,247 \text{ \AA}$, $b = 6,853 \text{ \AA}$, $c = 7,215 \text{ \AA}$, $\beta = 115,86^\circ$).

Atom	x	y	z
V1	0,9599	0,2296	0,9600
P1	0,7524	0,6280	0,7515
O1	0,7701	0,1520	0,7693
O2	0,5882	0,5082	0,5781
O3	0,9103	0,4950	0,9205
O4	0,1528	0,2600	0,8544
O5	0,3662	0,2615	0,6661

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.11: Atompositionen von NbOPO₄ basierend auf SbOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: *C2/c*, $a = 7,4996 \text{ \AA}$, $b = 7,3506 \text{ \AA}$, $c = 7,4020 \text{ \AA}$, $\beta = 119,621^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
Nb1	4 a	0,0	0,0	0,0
P1	4 e	0,0	0,6184	0,75
O1	4 e	0,0	0,0674	0,75
O2	8 f	0,9967	0,7420	0,5763
O3	8 f	0,6943	0,9978	0,8457

Tabelle 13.12: Atompositionen von MoOPO₄ basierend auf ϵ -VOPO₄ (R.G.: *Cc*, $a = 7,4683 \text{ \AA}$, $b = 7,1157 \text{ \AA}$, $c = 7,3509 \text{ \AA}$, $\beta = 118,766^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
Mo1	4 a	0,9941	0,7666	0,4933
P1	4 a	0,2819	0,1367	0,7790
O1	4 a	0,7737	0,8257	0,2745
O2	4 a	0,1196	0,0144	0,5989
O3	4 a	0,1752	0,2652	0,8694
O4	4 a	0,8885	0,7715	0,6943
O5	4 a	0,4401	0,0072	0,9529

Tabelle 13.13: Atompositionen von MoOPO₄ basierend auf SbOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: *C2/c*, $a = 7,459 \text{ \AA}$, $b = 7,150 \text{ \AA}$, $c = 7,328 \text{ \AA}$, $\beta = 120,45^\circ$). Als Startstruktur wurde im SbOPO₄-Typ relaxiertes TaOPO₄ eingesetzt.

Atom	x	y	z
Mo1	0,0	-0,0	0,0
P1	-0,5	0,109693	0,25
O1	-0,0	0,064672	0,25
O2	0,016757	-0,265586	0,430227
O3	0,309016	-0,019648	0,162359

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.14: Atompositionen von TaOPO₄ basierend auf SbOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $C2/c$, $a = 7,4824 \text{ \AA}$, $b = 7,3504 \text{ \AA}$, $c = 7,4024 \text{ \AA}$, $\beta = 119,582^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
Ta1	4 a	0,0	0,0	0,0
P1	4 e	0,0	0,6189	0,75
O1	4 e	0,0	0,0689	0,75
O2	8 f	0,9975	0,7420	0,5766
O3	8 f	0,6943	0,9981	0,8461

Tabelle 13.15: Atompositionen von WOPO₄ basierend auf SbOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $C2/c$, $a = 7,4697 \text{ \AA}$, $b = 7,2475 \text{ \AA}$, $c = 7,3406 \text{ \AA}$, $\beta = 120,151^\circ$). Als Startstruktur wurde im SbOPO₄-Typ relaxiertes TaOPO₄ eingesetzt.

Atom	Wyck	x	y	z
W1	4 a	0,0	0,0	0,0
P1	4 e	0,0	0,6129	0,75
O1	4 e	0,0	0,0609	0,75
O2	8 f	0,9890	0,7390	0,5722
O3	8 f	0,6927	0,9853	0,8425

Tabelle 13.16: Atompositionen von SbOPO₄ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $C2/c$, $a = 6,7297 \text{ \AA}$, $b = 8,1363 \text{ \AA}$, $c = 7,0467 \text{ \AA}$, $\beta = 115,491^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
Sb1	4 a	0,0	0,0	0,0
P1	4 e	0,0	0,6702	0,75
O1	4 e	0,0	0,0952	0,75
O2	8 f	0,1020	0,7799	0,6327
O3	8 f	0,6824	0,0596	0,9121

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.17: Atompositionen von $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,0329 \text{ \AA}$, $c = 4,3601 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
V1	2 c	0,75	0,75	0,2926
P1	2 a	0,75	0,25	0,0
O1	2 c	0,75	0,75	0,6532
O2	8 g	0,8030	0,4531	0,2059

Tabelle 13.18: Atompositionen von $\alpha\text{-MoOPO}_4$ nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,1739 \text{ \AA}$, $c = 4,3214 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Mo1	2 c	0,75	0,75	0,8064
P1	2 a	0,75	0,25	0,5
O1	2 c	0,75	0,75	0,1935
O2	8 g	0,1853	0,5551	0,2911

Tabelle 13.19: Atompositionen von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,4019 \text{ \AA}$, $c = 4,0512 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Nb1	2 c	0,75	0,75	0,2841
P1	2 a	0,75	0,25	0,0
O1	2 c	0,75	0,75	0,7179
O2	2 g	0,7825	0,4459	0,2196

13.1. Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

Tabelle 13.20: Atompositionen von WOPO_4 basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,3079 \text{ \AA}$, $c = 3,9551 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
W1	2 c	0,75	0,75	0,2919
P1	2 a	0,75	0,25	0,0
O1	2 c	0,75	0,75	0,7348
O2	8 g	0,8080	0,4456	0,2205

Tabelle 13.21: Atompositionen von TaOPO_4 basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,4423 \text{ \AA}$, $c = 3,9499 \text{ \AA}$).

Atom	x	y	z	Wyck
Ta1	2 c	0,75	0,75	0,2666
P1	2 a	0,75	0,25	0,0
O1	2 c	0,75	0,75	0,72696
O2	8 g	0,7781	0,4461	0,2232

Tabelle 13.22: Atompositionen von SbOPO_4 basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ ($\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: $P4/n$, $a = 6,3385 \text{ \AA}$, $c = 3,8536 \text{ \AA}$).

Atom	Wyck	x	y	z
Sb1	2 c	0,75	0,75	0,2164
P1	2 a	0,75	0,25	0,0
O1	2 c	0,75	0,75	0,7146
O2	8 g	0,8137	0,4419	0,2298

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.23: Atompositionen von VOPO₄ basierend auf WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: P2₁/m, $a = 6,3836 \text{ \AA}$, $b = 5,1368 \text{ \AA}$, $c = 10,8682 \text{ \AA}$, $\beta = 89,999^\circ$.)

Atom	x	y	z	Wyck
V1	2 e	-0,339677	0,25	-0,441835
V2	2 e	-0,160288	0,25	0,058225
P1	2 e	0,027369	0,25	0,345596
P2	2 e	0,472727	0,25	-0,154407
O1	2 e	-0,309998	0,25	-0,089393
O2	2 e	-0,189956	0,25	0,410570
O3	2 e	-0,015086	0,25	0,204162
O4	2 e	-0,484747	0,25	-0,295838
O5	4 f	-0,350650	-0,000655	0,122091
O6	4 f	0,149450	0,000733	0,377964
O7	2 a	0,0	0,0	-0,0
O8	2 d	-0,5	0,0	0,5

Tabelle 13.24: Atompositionen von MoOPO₄ basierend auf WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: P2₁/m, $a = 6,5920 \text{ \AA}$, $b = 5,2760 \text{ \AA}$, $c = 11,2635 \text{ \AA}$, $\beta = 89,998^\circ$.)

Atom	Wyck	x	y	z
Mo1	2 e	-0,333959	0,25	-0,440542
Mo2	2 e	-0,166043	0,25	0,059470
P1	2 e	0,026544	0,25	0,343900
P2	2 e	0,473485	0,25	-0,156099
O1	2 e	-0,318697	0,25	-0,092208
O2	2 e	-0,181279	0,25	0,407797
O3	2 e	-0,007663	0,25	0,208335
O4	2 e	-0,492319	0,25	-0,291662
O5	4 f	-0,351406	-0,009054	0,122678
O6	4 f	0,148556	0,009017	0,377332
O7	2 a	-0,0	-0,0	-0,0
O8	2 d	0,5	0,0	-0,5

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.25: Atompositionen von NbOPO₄ basierend auf WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: P2₁/m, $a = 6,7135$ Å, $b = 5,3639$ Å, $c = 11,3450$ Å, $\beta = 90,055^\circ$.)

Atom	Wyck	x	y	z
Nb1	2 e	-0,332955	0,25	-0,438334
Nb2	2 e	-0,166618	0,25	0,062008
P1	2 e	0,027163	0,25	0,345906
P2	2 e	0,471972	0,25	-0,154467
O1	2 e	-0,330867	0,25	-0,082263
O2	2 e	-0,171514	0,25	0,416352
O3	2 e	-0,024218	0,25	0,212081
O4	2 e	-0,473390	0,25	-0,287776
O5	4 f	-0,351972	-0,011099	0,127646
O6	4 f	0,146326	0,010936	0,373843
O7	2 a	0,0	-0,0	0,0
O8	2 d	0,5	-0,5	-0,5

Tabelle 13.26: Atompositionen von TaOPO₄ basierend auf WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: P2₁/m, $a = 6,7126$ Å, $b = 5,3579$ Å, $c = 11,3463$ Å, $\beta = 90,003^\circ$.)

Atom	Wyck	x	y	z
Ta1	2 e	-0,332779	0,25	-0,437999
Ta2	2 e	-0,167248	0,25	0,061934
P1	2 e	0,027443	0,25	0,345719
P2	2 e	0,472518	0,25	-0,154273
O1	2 e	-0,330399	0,25	-0,082572
O2	2 e	-0,169520	0,25	0,417513
O3	2 e	-0,026680	0,25	0,212613
O4	2 e	-0,473609	0,25	-0,287415
O5	4 f	-0,352830	-0,011134	0,127225
O6	4 f	0,147237	0,011156	0,372696
O7	2 a	0,0	0,0	0,0
O8	2 d	0,5	-0,5	-0,5

13.1. Strukturmodelle der MOPO₄-Vertreter

Tabelle 13.27: Atompositionen von WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung (R.G.: P2₁/m, $a = 6,6328 \text{ \AA}$, $b = 5,2795 \text{ \AA}$, $c = 11,2556 \text{ \AA}$, $\beta = 90,422^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
W1	2 e	-0,329670	0,25	-0,443861
W2	2 e	-0,162748	0,25	0,064181
P1	2 e	0,024030	0,25	0,346369
P2	2 e	0,466495	0,25	-0,157774
O1	2 e	-0,348761	0,25	-0,073326
O2	2 e	-0,189867	0,25	0,400593
O3	2 e	0,007607	0,25	0,209423
O4	2 e	-0,460136	0,25	-0,287086
O5	4 f	-0,336589	-0,009714	0,138023
O6	4 f	0,139710	0,009667	0,386274
O7	2 a	0,0	-0,0	-0,0
O8	2 d	-0,5	0,5	0,5

Tabelle 13.28: Atompositionen von SbOPO₄ basierend auf der nach WOPO₄ (MPTB-Strukturtyp, R.G.: P2₁/m, $a = 6,5612 \text{ \AA}$, $b = 5,3088 \text{ \AA}$, $c = 11,1084 \text{ \AA}$, $\beta = 90,710^\circ$).

Atom	Wyck	x	y	z
Sb1	2 e	-0,322147	0,25	-0,443508
Sb2	2 e	-0,165744	0,25	0,072926
P1	2 e	0,021274	0,25	0,349578
P2	2 e	0,461067	0,25	-0,158288
O1	2 e	-0,402445	0,25	-0,043228
O2	2 e	-0,203152	0,25	0,391546
O3	2 e	0,030963	0,25	0,210168
O4	2 e	-0,401579	0,25	-0,270554
O5	4 f	-0,326129	-0,008356	0,164070
O6	4 f	0,118714	0,003694	0,395766
O7	2 a	-0,0	0,0	-0,0
O8	2 d	-0,5	-0,5	0,5

Im Folgenden ist ein Beispiel-Input für die Strukturoptimierungen gegeben.
 β -VOPO₄-TaOPO₄

13.1. Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

CRYSTAL
0 0 0
62 /Raumgruppe
7.770 6.143 6.965 /Gitterparameter
6 /Anzahl der Atomlagen
273 0.1735 0.25 0.2307 ! Ta
15 0.8831 0.25 0.8783 ! P
8 0.1228 0.5494 0.2511 ! O
8 0.7235 0.25 0.0091 ! O
8 0.0469 0.25 -0.0030 ! O
8 0.3594 0.25 0.1442 ! O

OPTGEOM

ENDOPT

ENDGEOM

273 10 /Basissätze

INPUT

13.0 0 2 2 2 1 0

14.546408 1345.880647 0

7.273204 36.766806 0

9.935565 378.425301 0

4.967782 22.293091 0

6.347377 104.883956 0

3.173688 8.755848 0

2.017881 12.017961 0

... 8 5

0 0 8 2.0 1.0

8020.0 0.00108

... 15 5

0 0 8 2. 1.

202703. 0.0001

22413.1 0.0013

... 99 0

END DFT /DFT-Block

PW1PW /Funktional

CHUNKS

256

226

13.1. Strukturmodelle der MOPO_4 -Vertreter

```
END
DFTD3      /Dispersionskorrektur
VERSION 4   /van-der-Waals-Korrektur
S8  1.5363
ABC
END
TOLINTEG
7 7 7 14 42
SHRINK     /k-Werte
0 12
4 4 4
FMIXING    /SCF-Block
75
ANDERSON
DIISALLK
END
```

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.29: Berechneten Abstände $d(M-O)$ im MPTB-Strukturtyp der $[MO_6]$ -Oktaeder verschiedener Vertreter (V, Mo, Nb, W, Ta, Sb) nach DFT-Strukturoptimierung.

	$VOPO_4$	$MoOPO_4$	$NbOPO_4$	$WOPO_4$	$TaOPO_4$	$SbOPO_4$
$M1-O8-M1$	1,757	1,851	1,881	1,852	1,889	1,851
$M1-O(2,6)-P1$	1,866, 1,905	1,979, 1,980	1,976, 2,016	1,967, 1,988	1,981, 2,026	1,974, 1,966
$M1-O4-P2$	1,835	1,953	1,952	1,946	1,961	1,960
$M2-O7-M2$	1,757	1,850	1,881	1,853	1,889	1,855
$M2-O(1,5)-P2$	1,867, 1,904	2,000, 1,996	1,975, 2,016	2,000, 2,004	1,981, 2,027	1,971, 1,969
$M2-O3-P1$	1,834	2,011	1,952	2,004	1,961	1,965

13.2 Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.30: VPO_4-m1 . Zuordnung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Guinier technique, Cu-K α 1, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), $Pnma$, $Z = 4$; $a = 7,3453(12) \text{ \AA}$, $b = 6,4001(12) \text{ \AA}$, $c = 7,3196(13) \text{ \AA}$, sowie Reflexe, die der monoklinen Zelle $a = 13,0989 \text{ \AA}$, $b = 5,3643 \text{ \AA}$, $c = 7,6210 \text{ \AA}$, $\beta = 93,508^\circ$.

h	k	l	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
2	2	2	44,99	44,95	0,25	0,6	34,4	2,0144
			45,63	45,63	0		20,8	
			45,81	45,92	0,69		24,9	
1	3	1	46,03	45,92	0,69	15,8	24,9	1,9729
			46,48	46,72	1,52		22,8	
			47,02	47,1	0,51		32,7	
			47,79	47,87	0,52		26,5	
1	2	3	48,44	48,39	0,33	0,3	35,8	1,8759
			49,02	49,22	1,32		56,6	
			49,42	49,57	1,0		61,4	

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.30 - Fortsetzung

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2	3	0	49,44	49,57	0,86	58,7	61,4	1,8447
4	0	0	49,72	49,86	0,93	67	55,3	1,8363
			49,79	49,86	0,47		55,3	
			50,77	51,01	1,63		33,3	
2	3	1	51,1	51,01	0,61	8,1	33,3	1,7888
			51,5	51,72	1,5		15,7	
4	1	0	51,79	51,72	0,48	1,3	15,7	1,7651
			53,05	53,28	1,61		73,1	
3	2	2	53,33	53,28	0,35	17,8	73,1	1,7172
			54,64	54,85	1,5		24,5	
3	1	3	54,98	54,85	0,93	28,7	24,5	1,6685
2	3	2	55,5	55,75	1,8	89,7	10,8	1,6473
4	0	2	55,99	56,01	0,14	89,7	11,9	1,6413
			56,13	56,01	0,87		11,9	
			57,12	57,37	1,83		17,6	
0	3	3	57,35	57,37	0,15	89,2	17,6	1,606
0	4	0	57,67	57,74	0,52	70,2	11,1	1,6
			58,16	58,12	0,3		16,1	
			58,43	58,62	1,41		39,2	
1	3	3	58,8	58,62	1,34	3	39,2	1,569
1	4	1	60,61	60,83	1,67	17,3	44,8	1,5289
			62,81	63,11	2,33		15,2	
2	3	3	63,14	63,11	0,23	0,2	15,2	1,4715
0	4	2	63,46	63,61	1,17	5,1	22,7	1,466
			64,05	64,23	1,41		21,4	
			64,51	64,66	1,18		68,6	
4	2	2	64,7	64,66	0,32	31,2	68,6	1,4604
			64,83	64,97	1,11		45,7	
2	4	1	64,87	64,97	0,79	90,1	45,7	1,4383
4	1	3	65,21	65,34	1,03	70,4	31,6	1,4301
			65,22	65,34	0,95		31,6	
			66,17	66,39	1,76		11,5	

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.30 - Fortsetzung

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
5	1	1	66,53	66,39	1,12	5,9	11,5	1,4052
			66,65	66,73	0,64	16,2		
			68,37	68,58	1,7	27,4		
1	3	4	68,73	68,58	1,22	9,3	27,4	1,3648
5	0	2	68,83	68,97	1,14	12,9	23,1	1,3633
			70,36	70,56	1,64	18,4		
5	1	2	70,61	70,56	0,41	4,5	18,4	1,3334
			72,5	72,69	1,58	12,.	8	
2	1	5	72,74	72,69	0,42	4,6	12,.	8 1,3302
			75,28	75,53	2,11	24,7		
3	4	2	75,46	75,53	0,59	11,3	24,7	1,2578
			77,03	77,3	2,3	9,0		
5	1	3	77,2	77,3	0,85	0,2	9,0	1,2329
			78,84	79,1	2,23	58,1		
3	3	4	79,21	79,1	0,94	10,2	58,1	1,2081
			79,3	79,47	1,46	47,2		
0	3	5	79,33	79,47	1,2	43,8	47,2	1,2071
			81,98	82,24	2,25	19,2		
3	2	5	82,28	82,24	0,35	8	19,2	1,1695
			84,09	84,32	2,0	36,7		
4	4	2	84,45	84,32	1,13	39,5	36,7	1,1457
4	0	5	84,53	84,7	1,48	4,8	39,2	1,1447
			84,8	84,7	0,87	39,2		
6	1	2	84,93	85,09	1,39	38	30,1	1,1423
			84,95	85,09	1,22	30,1		
			85,36	85,56	1,74	25,3		
			85,99	86,08	0,78	30,3		
4	1	5	86,2	86,08	1,04	31,7	30,3	1,1268
				94,74		22,4		
				97,33		30,7		

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.31: VPO₄-*m*2. Zuordnung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Guinieraufnahmen, Cu-K α 1, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), $P2_1/m$, $Z = 6$; $a = 8,792(4) \text{ \AA}$, $b = 5,269(2) \text{ \AA}$, $c = 10,398(6) \text{ \AA}$, $\beta = 112.60(4)^\circ$ sowie Positionen nicht zugeordneter Reflexe.

h	k	l	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
2	2	0	37,429	37,432 42,921	0	15,7	18,6 77	5,5016
1	1	1	52,038	52,057	0,04	1000	1000	3,9736
0	4	0	53,086	53,154	0,13	699,2	889,8	3,8965
4	0	0	53,26	53,274 54,946 58,49	0,03	701,6	658,4 964,5 116,8	3,884
2	4	0	59,528	59,518	0,02	152,4	78,7	3,4829
4	2	0	59,645	59,637	0,02	151,5	96,3	3,4762
1	3	1	64,453	64,464	0,03	546,7	268,4	3,223
3	3	1	75,084	75,093	0,02	115,7	61,7	2,7798
4	4	0	75,905	75,93	0,07	90,2	41,7	2,7508
5	1	1	84,618	84,583	0,1	464	196,2	2,4787
5	3	1	93,241	93,234	0,02	97,1	25,6	2,2605
1	7	1	108,754	108,837	0,29	230	121,2	1,9577
7	1	1	109,042	109,076	0,12	53,9	13,6	1,9529
0	8	0	109,324	109,435	0,39	32,3	17,9	1,9483
8	0	0	109,706	109,734	0,1	32,4	24,1	1,942
3	9	1	142,843	142,696	0,61	68,4	20,4	1,5325
2	10	0	143,311	143,333	0,09	147,2	41	1,5281
10	2	0	143,804	143,791	0,05	145,7	45,5	1,5236
7	7	1	149,361	149,365	0,02	67,3	11,7	1,4748
2	8	2	157,004	157,028	0,11	152	29,5	1,4138
8	2	2	157,302	157,247	0,23	43,3	17,7	1,4115
1	1	3	157,678	157,685	0,03	24,5	6	1,4087
1	3	3	163,804	163,775	0,13	60	11,4	1,3648
4	8	2	166,241	166,203	0,17	61,8	7,9	1,3483
8	4	2	166,477	166,441	0,15	61,7	10,4	1,3468
1	11	1	167,583	167,596	0,05	17	2,9	1,3395
6	10	0	168,226	168,113	0,49	30,1	3,4	1,3354
12	0	0	174,81	174,818	0,03	12,2	8,6	1,2947
5	1	3	176,052	176,032	0,09	108,8	17,9	1,2874

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.32: Interatomare Bindungsabstände der Strukturmodelle VPO_4 - $m1'$, $-m1''$, $-m3$, $-m4$ und $-m5$.

$m1'$		$m3$		$m5$				
V1	-O1	1,871	V1	-O1	1,936	V1	-O2	1,943
	-O2	1,962		-O3	1,949		-O3	1,943
	-O2	1,962		-O2	2,025		-O1	2,095
	-O3	1,887		-O2	2,025		-O1	2,095
				-O2	2,091		-O1	2,095
				-O2	2,091		-O1	2,095
P1	-O1	1,570	P1	-O3	1,522	P1	-O2	1,538
	-O2	1,547		-O1	1,527		-O3	1,538
	-O2	1,547		-O2	1,574		-O1	1,576
	-O3	1,553		-O2	1,574		-O1	1,576
$m1''$		$m4$						
V1	-O1	2,021	V1	-O1	1,957			
	-O1	2,021		-O2	2,060			
	-O2	1,858		-O2	2,060			
	-O2	1,858		-O3	2,069			
				-O2	2,118			
				-O2	2,118			
				-O1	2,480			
				-O3	2,528			
P1	-O1	1,635	P1	-O1	1,522			
	-O2	1,591		-O2	1,557			
	-O2	1,547		-O2	1,557			
	-O3	1,470		-O3	1,545			

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.33: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] von VPO₄-*m*2 nach der DFT-Strukturoptimierung unter Erhalt der Raumgruppe.

Atom			Atom			Atom		
V1	-O5	1,908	V2	-O4	1,898	V3	-O5	1,909
	-O5	1,908		-O8	1,953		-O9	1,921
	-O3	2,028		-O8	1,953		-O9	1,921
	-O3	2,028		-O7	2,041		-O6	2,072
	-O1	2,079		-O6	2,096		-O6	2,072
	-O1	2,079		-O6	2,096		-O7	2,190
P1	-O4	1,522	P2	-O9	1,509	P3	-O8	1,504
	-O3	1,571		-O9	1,509		-O8	1,504
	-O6	1,554		-O7	1,547		-O1	1,569
	-O6	1,554		-O2	1,603		-O2	1,613

Tabelle 13.34: Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von β -VOPO₄. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. G.S.: Gitterschwingungen, Def.: Deformationsschwingungen

Exp. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung	
416,4	424,8	0,16	0,20	} G.S.	
	427,3		0,11		
442,1	473,0	0,39	0,20		
	487,1		0,00		
576,0	583,3	0,39	0,06		} O-P-O-Def.
	600,6		0,00		
608,7	610,6	0,71	0,00		
	615,9		0,01		
644,6	649,4	0,71	0,01	} as. P-O	
	667,0		0,00		
900,0	942,7	0,16	0,66	} as. P-O, V≡O	
976,0	965,6	0,25	0,47		
1051,9	1010,6	0,46	1,00	} V≡O	
	1061,1		0,13		
	1070,1		0,01		
	1076,1		0,11		
1158,4	1104,8	0,59	0,02	} as. P-O, V≡O	
	1183,5		0,09		
	1192,1		0,01		

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.35: Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von β -VOPO₄. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. G.S.: Gitterschwingungen, Def.: Deformationsschwingungen.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung
85,15	87,3	0,61	0,62	} G.S.
	91,8		0,00	
131,54	131,3	0,09	0,02	
	135,0		0,02	
139,5	137,9	0,22	0,02	
	142,6		0,00	
	148,5		0,18	
174,2	175,7	0,05	0,00	
202,0	209,7	0,05	0,00	
229,7	223,1	0,06	0,04	
	232,9		0,02	
295,4	296,8	0,19	0,25	
	304,7		0,18	
320,4	324,6	0,18	0,26	
	342,3		0,26	
367,7	374,6	0,18	0,35	
	403,1		0,02	
404,3	405,2	0,10	0,06	
	413,0		0,02	
433,6	439,4	0,40	0,22	
	441,4		0,44	
	442,0		0,40	
	473,4		0,03	
	596,4		0,00	
	599		600,7	0,09
654,9	609,4	0,12	0,06	
	613,6		0,00	
	655,4		0,01	
894,9	666,6	0,50	0,13	
	939,7		0,71	
946,5	1008,0	0,05	0,10	
	1010,2		0,54	
	1011,8		0,13	
	1015,2		0,12	
	1027,4		0,08	
987,2	1074,0	1,00	1,00	
997,4	1091,4	0,52	0,22	
	1102,7		0,00	
1072,6	1174,1	0,12	0,02	

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.36: Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ). Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung
455,5	451,5	0,51	0,33	} ν V-O
526,3	520,2	0,62	0,49	
557,4	553,5	0,62	0,04	
	559,0		0,02	} ν V-O, δ P-O
671,1	675,1	0,66	0,15	
920,0	933,3	0,64	1,00	} ν V-O _{eq} , ν P-O _{as}
946,4	954,5	0,62	0,30	
1042,4	1050,9	0,65	0,78	} ν V-O _{ax} , ν P-O _{sym}
	1076,3		0,62	

Tabelle 13.37: Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ). Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung
175,0	203,3	0,39	0,33	} δ V-O
209,8	231,5	0,08	0,07	
	288,2		0,15	
	303,1		0,20	
295,4	353,5	0,67	0,39	} ν V-O, ν P-O
414,5	456,2	0,08	0,01	
	470,2		0,14	
464,0	492,2	0,32	0,38	} ν V-O
532,8	552,2	0,26	0,19	
	559,5		0,00	
662,7	697,7	0,06	0,02	} ν V-O
841,7	915,7	0,33	0,31	
938,1	968,8	1,00	0,31	} ν V-O _{eq} ^{sym} , sym. P-O
1032,3	1053,4	0,65	0,40	
1126,7	1165,4	0,63	0,24	} ν V-O _{ax} ^{sym} , sym. P-O

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.38: Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von VPO_4-m1 . Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. G.S.: Gitterschwingungen.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung			
	407,4		0,00	} G.S.			
	407,9		0,00				
	414,6		0,00				
	415,0		0,13				
	415,8		0,15				
	432,0		0,00				
	474,0		0,26				
	475,2		0,00				
	481,8		0,01				
	520,7		0,00				
	533,6		0,00		} δ V-O, δ P-O		
	566,6		0,00				
	571,5		0,00				
	587,9		0,00				
	589,7		0,00				
	611,9		0,00				
622,9	613,2	0,76	0,02				
639,1	648,5	0,76	0,02				
	650,9		0,00	} δ VO_4 , δ P-O			
672,5	654,9	0,83	0,00				
705,6	672,2	0,83	0,01				
	890,8		0,00				
945,1	904,1	0,62	0,78				
	916,5		0,00				
	963,5		0,00			} ν VO_4 , ν P-O	
	973,3		0,00				
	988,8		0,06				
998,1	996,0	0,62	1,00				
	1008,6		0,00				
	1012,5		0,00				
	1013,4		0,00		} ν V- O_{as} , ν P- O_{sym}		
	1013,7		0,04				
	1034,2		0,00				} ν V- O_{as} , ν P- O_{as}
1109,5	1109,9	0,73	0,15				
1153,6	1150,3	0,74	0,01	} ν V- O_{sym} , ν P- O_{as}			

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.39: Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von VPO₄-*m*1. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert.

Exp. [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Ber. [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung
		115,7			0,02	} G.S.
		130,0			0,00	
		141,6			0,01	
163,0		159,2	0,69		0,00	
		162,2			0,00	
		164,5			0,00	
		166,0			0,00	
		174,4			0,04	
		177,9			0,00	
		202,9			0,01	
		202,0			0,04	
205,0		208,7	0,62		0,36	
		270,6			0,00	
281,6		276,3	0,67		0,07	
		281,3			0,00	
		293,5			0,00	
		308,7			0,05	
		308,9			0,08	
		318,9			0,00	
335,4		323,9	0,74		0,58	
		337,4			0,00	
		358,9			0,02	
		407,4			0,39	
		407,9			0,10	
		415,0			0,00	
		415,8			0,00	
		432,0			0,57	
		474,0			0,00	
		478,2			0,03	
		481,8			0,00	

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.39 - Fortsetzung

Exp. [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Ber. [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$	Abs. [%]	Intens.(theor.) [%]	Zuordnung
509,4				0,67		}
		520,7			0,00	
		533,6			0,00	
		566,5			0,01	
		571,5			0,02	
		587,9			0,00	
		589,7			0,01	} δ V-O, δ P-O
624,4		611,9		0,67	0,04	
		613,2			0,00	}
		648,5			0,00	
		650,9			0,04	
		654,9		0,73	0,19	
679,3		672,2			0,00	} ν V-O _{sym} , δ P-O
		890,8		0,90	0,91	
		904,1			0,00	
		916,5			0,00	}
992,2		963,5		0,94	1,00	
		973,3			0,05	
		988,8			0,00	
		994,4			0,19	
		996,0			0,02	
		1008,6			0,05	
		1012,5			0,00	
		1013,4			0,00	
		1013,7			0,00	
		1034,2			0,00	
		1072,2		0,97	0,05	} ν V-O _{as} , ν P-O _{as}
1056,4		1109,9			0,00	
		1150,3		1,00	0,00	} ν V-O _{sym} , ν P-O _{as}
1156,7						
1305,7				0,87		}
1437,4				0,91		

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO₄ sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

Tabelle 13.40: Vollständige Übersicht der bekannten Niobphosphate.

Verbindung	R.G.	Gitterparameter [Å, °]
NbOPO ₄ [58]	<i>P/4n</i>	6,3873(10), 4,1037(8)
NbOPO ₄ [69]	<i>P/4n</i>	6,3907(4), 4,1042(6)
NbOPO ₄ [228]	<i>P/4n</i>	6,4048(4), 4,1087(2)
NbOPO ₄ ^(a) [151]	<i>P/4n</i>	6,3898, 4,1055
NbOPO ₄ ^(b) [151]	<i>P/4n</i>	6,3957, 4,1056
NbOPO ₄ ^(c) [151]	<i>P/4n</i>	6,4038, 4,1175
NbOPO ₄ ^(d) [151]	<i>P4/nmm</i>	6,4043, 4,1196
NbOPO ₄ ^(e) [151]	<i>P4/nmm</i>	6,4043, 4,1217
NbOPO ₄ ^(f) [151]	<i>P4/nmm</i>	6,4038, 4,1249
NbOPO ₄ ^(g) [151]	<i>P4/nmm</i>	6,4035, 4,1281
NbOPO ₄ [69]	<i>Pna/2₁</i>	11,2875, 6,6296, 5,2871
NbOPO ₄ [76]	<i>Pnma</i>	11,304(2), 5,316(2), 6,640(2)
NbOPO ₄ ^(h) [73]	<i>Pnma</i>	11,253(1), 5,316(1), 6,661(1)
NbOPO ₄ ⁽ⁱ⁾ [73]	<i>Pnma</i>	11,255(1), 5,315(1), 6,657(1)
NbOPO ₄ [73]	<i>P2₁c</i>	13,098(1), 5,2763(6), 13,222(2), 120,67(5)
NbOPO ₄ ^(j) [73]	<i>P2₁c</i>	13,081(10), 5,2875(6), 13,255(2), 120,60(5)
NbOPO ₄ [78]	<i>P2₁c</i>	13,0969(16), 5,2799(6), 13,2281(16), 120,334(8)
NbOPO ₄ [77]	<i>P2₁c</i>	13,08(4), 5,27(7), 13,22(6), 120,68(1)
Nb(P _{2,07} O ₇) [229]	<i>Pa$\bar{3}$</i>	8,0830(4)
Nb(P _{1,92} O ₇) [229]	<i>Pa$\bar{3}$</i>	8,0807(4)
Nb(P _{1,81} O ₇) [229]	<i>Pa$\bar{3}$</i>	8,0705(2)
Nb(P _{1,8} O ₇) [229]	<i>Pa$\bar{3}$</i>	8,0896(5)
Nb ₂ (PO ₄) ₃ [230]	<i>R$\bar{3}c$</i>	8,6974(7) 22,1230(20)
Nb ₉ PO ₂₅ [231]	<i>I4/m</i>	15,639(2), 3,8317(4)
Nb ₁₈ P _{2,5} O ₅₀ [232]	<i>I4/m</i>	15,593(1), 3,8282(3)
Nb ₉ PO ₂₅ [233]	<i>I$\bar{4}$</i>	15,6, 3,828
(NbO) ₂ (P ₄ O ₁₃) [234]	<i>P1</i>	6,586(1), 8,400(1), 10,842(1), 106,37(1), 90,35(1), 89,97(1)
Nb ₃ (NbO) ₂ (PO ₄) ₇ [235]	<i>C2/c</i>	29,8661(3), 8,7215(1), 8,7860(1), 91,769(5)
Nb ₃ (NbO) ₂ (PO ₄) ₇ [235]	<i>C2/c</i>	29,8661(3), 8,7215(1), 8,7860(1), 91,769(5)
Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂ [236]	<i>Pbcn</i>	12,0819(2), 8,6848(1), 8,7452(1)

(a) Gemessen bei 298 K.

(b) Gemessen bei 373 K.

(c) Gemessen bei 448 K.

(d) Gemessen bei 473 K.

(e) Gemessen bei 498 K.

(f) Gemessen bei 548 K.

13.2. Indizierung der Pulverdiffraktogramme metastabiler Formen von VPO_4 sowie IR- und Ramanspektren der Vanadiumphosphate

- (g) Gemessen bei 600 K.
(h) Gemessen bei 673 K.
(i) Gemessen bei 598 K.
(j) Gemessen bei 473 K.

Tabelle 13.41: Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von β -NbOPO₄. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. Für die IR-Messung wurden erst die Schwingungsmoden ab 400 cm⁻¹ mit der Rechnung verglichen, da niedrigere Wellenzahlen nicht gemessen werden konnten.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Trans. [%]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intens. [%]	Zuordnung
		407	4,02	δ_{P-O}
		412	4,07	
434	90	437	4,32	
		540	53,04	$\nu_{Nb-O-Nb}$
		573	19,12	δ_{P-O}
571	55	574	0,11	δ_{P-O_3}
		583	5,76	
590	50	589	7,03	
		589	3,11	
		595	2,12	$\delta_{P-O_3}^{as} + \nu_{Nb-O}$
623	60	611	0,48	$\delta_{P-O_3}^{sym} + \nu_{Nb-O}$
		617	1,08	$\delta_{P-O_3}^{sym}$
767	50	781	30,37	$\nu_{Nb-O-Nb} + \delta_{P-O_3}^{as}$
827	70	806	77,67	$\nu_{Nb-O-Nb} + \nu_{P-O_3}^{sym}$
962	45	981	2,21	ν_{P-O}^{as}
		984	38,67	
		1001	17,34	$\delta_{P-O_3}^{as}$
		1034	0,01	
		1038	6,33	
		1044	48,89	
1098	75	1088,	0,17	$\nu_{P-O_3}^{sym}$
		1109	0,67	
		1124	0,03	
1181	85	1182	13,94	$\delta_{P-O_3}^{as} + \nu_{Nb-O}$
		1202	3,04	

13.3 Strukturvorhersagen zum Verlauf der Oxidation von SbPO₄

Tabelle 13.42: Atompositionen des Startmodells von SbOPO₄ nach der Volloxidation von SbPO₄ in der Raumgruppe *P*1 ($a = 4,724 \text{ \AA}$, $b = 6,762 \text{ \AA}$, $c = 5,088 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$, $\beta = 94,640^\circ$).

Atom	x	y	z
Sb 1	-0.205300	0.250000	-0.181000
Sb 2	0.205300	-0.250000	0.181000
P 3	0.267700	0.250000	0.389000
P 4	-0.267700	-0.250000	-0.389000
O 5	0.166800	0.250000	-0.334600
O 6	-0.166800	-0.250000	0.334600
O 7	-0.393300	0.250000	0.445400
O 8	0.393300	-0.250000	-0.445400
O 9	0.181700	0.070000	0.230800
O10	-0.181700	-0.430000	-0.230800
O11	-0.181700	-0.070000	-0.230800
O12	0.181700	0.430000	0.230800
O13	-0.450000	0.250000	0.205300
O14	0.450000	-0.250000	-0.205300

13.3. Strukturvorhersagen zum Verlauf der Oxidation von SbPO₄

Tabelle 13.43: Atompositionen von SbOPO₄-Struktur (Startmodell: „voll-oxidiertes“ SbPO₄) nach DFT-Optimierung in der Raumgruppe *P1* ($a = b = 6,295 \text{ \AA}$, $c = 3,820 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sb1	-0,25	0,25	-0,287538
Sb2	0,25	-0,25	0,287467
P1	0,25	0,25	0,5
P2	-0,25	-0,25	-0,5
O1	0,057726	0,188170	-0,271013
O2	-0,057706	-0,188182	0,271049
O3	0,442294	0,311838	-0,271049
O4	-0,442288	-0,311831	0,271049
O6	0,311815	0,057716	0,270961
O6	-0,188182	-0,442294	-0,270959
O7	-0,311817	-0,057720	-0,270935
O8	0,188149	0,442292	0,270988
O9	-0,250109	0,250012	0,211620
O10	0,25	-0,25	-0,211644

Tabelle 13.44: Atompositionen von SbOPO₄-Struktur (Startmodell: „voll-oxidiertes“ SbPO₄) nach DFT-Optimierung in der Raumgruppe *Pnm2*₁ ($a = c = 6,295 \text{ \AA}$, $b = 3,820 \text{ \AA}$.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sb1	0,0	0,7125	0,75
P1	0,5	0,5572	0,7981
O1	0,0	0,7290	0,0577
O1	0,0	0,2116	0,75

13.3. Strukturvorhersagen zum Verlauf der Oxidation von SbPO₄

Tabelle 13.45: Atompositionen des Startmodells von SbOPO₄ nach der Halboxidation von SbPO₄ in der Raumgruppe *P1* ($a = 4,724 \text{ \AA}$, $b = 6,762 \text{ \AA}$, $c = 5,088 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$, $\beta = 94,640^\circ$).

Atom	x	y	z
Sb1	-0,205300	0,25	-0,181000
Sb2	0,205300	-0,25	0,181000
P1	0,2677	0,25	0,389000
P2	-0,2677	-0,25	-0,389000
O1	0,1668	0,25	-0,334600
O2	-0,1668	-0,25	0,334600
O3	-0,3933	0,25	0,445400
O4	0,3933	-0,25	-0,445400
O5	0,1817	0,0700	0,2308
O6	-0,181700	-0,4300	-0,2308
O7	-0,181700	-0,0700	-0,2308
O8	0,181700	0,4300	0,2308
O9	0,45	-0,25	-0,205300

Tabelle 13.46: Atompositionen der optimierten Struktur (SbO)_{0,5}Sb_{0,5}PO₄ in der Raumgruppe *P1* ($a = 5,0202 \text{ \AA}$, $b = 6,367 \text{ \AA}$, $c = 5,942 \text{ \AA}$, $\alpha = 106,00^\circ$, $\beta = 87,31^\circ$, $\gamma = 86,00^\circ$). Gleichzeitig wurde hier schon der letzte fehlende Sauerstoff (O10) in die Struktur eingebaut.

Atom	x	y	z
Sb1	-0,247091	0,360948	-0,205745
Sb2	0,250415	-0,300516	0,233766
P1	0,294278	0,229870	0,398097
P2	-0,273870	-0,198425	-0,413525
O1	0,103773	0,211673	-0,401694
O2	-0,117762	-0,200489	0,344325
O3	-0,425307	0,287291	0,481648
O4	0,439602	-0,262210	-0,488509
O5	0,324524	-0,001946	0,212509
O6	-0,132487	-0,370667	-0,319680
O7	-0,306238	0,022606	-0,234752
O8	0,189181	0,394249	0,264946
O9	0,350984	-0,422383	-0,076687
O10	0,0	0,360950	0,0

13.3. Strukturvorhersagen zum Verlauf der Oxidation von SbPO₄

Tabelle 13.47: Atompositionen der optimierten Struktur nach „Volloxidation“ von (SbO)_{0,5}Sb_{0,5}PO₄ in der Raumgruppe *P1* ($a = 4,881 \text{ \AA}$, $b = 6,240 \text{ \AA}$, $c = 6,600 \text{ \AA}$, $\alpha = 110,71^\circ$, $\beta = 76,16^\circ$, $\gamma = 84,73^\circ$).

Atom	x	y	z
Sb	0,67253	0,39014	0,76683
Sb	0,32752	0,65969	0,23718
P	0,31439	0,22051	0,39977
P	0,68567	0,82940	0,60429
O	0,07726	0,23757	0,61121
O	0,92290	0,81250	0,39298
O	0,58678	0,28565	0,47062
O	0,41335	0,76421	0,53333
O	0,39326	0,96698	0,22382
O	0,78750	0,67052	0,71455
O	0,60670	0,08292	0,78031
O	0,21250	0,37942	0,28955
O	0,28054	0,55697	0,93636
O	0,71951	0,49299	0,06766
O	0,38410	0,87040	0,79060

13.4 Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Tabelle 13.48: Nicht identifizierte Phasen $X1$, 2 und 3 im System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ [75]; Synthesetemperatur ϑ .

Einwaage	Nebenphase	ϑ [°C]	t [h]	Beugungswinkel [°] in 4θ
$(\text{Sb}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})\text{OPO}_4$	$X1$	700	72	48,8
	$X1$	800	24, 48	48,8
	$X3$	1000	24	42,8
$(\text{Sb}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$	$X1$	600	576	55,6; 56,3; 57,4; 79,6
	$X1$	700	24	37,1; 48,8; 55,6; 56,2; 57,3; 75,8; 79,8; 89,2; 90,0
	$X1$	800	24	37,1; 48,8; 55,5; 56,2; 57,3; 75,8; 79,9; 89,1; 90,1
$(\text{Sb}_{0,7}\text{Nb}_{0,3})\text{OPO}_4$	$X1$	800	96	36,8; 48,8; 55,4; 56,1; 79,8; 90,1
$(\text{Sb}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$	$X1$	700	24	37,1; 48,7; 55,5; 57,3; 75,8; 79,9; 89,1; 90,1
	$X1$	800	24	37,0; 48,7; 55,4; 56,0; 57,0; 79,8; 89,0; 90,0
$(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$	$X1$	700	24	37,0; 48,8
	$X1$	800	24	36,8; 48,7; 55,3; 79,8; 89,9
$(\text{Sb}_{0,2}\text{Nb}_{0,8})\text{OPO}_4$	$X2$	1000		53,1; 74,1

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.49: (Sb_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄ (α -MoOPO₄-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3893(9)$ Å, $c = 4,102(1)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,279	39,267	0,02	317,4	291,6	4,5163
0 0 1	43,243	43,221	0,04	24,5	31,8	4,1066
1 0 1	51,539	51,528	0,02	1000,0	977,6	3,4542
2 0 0	55,828	55,821	0,01	958,6	1000,0	3,1935
1 1 1	58,742	58,736	0,01	267,4	278,1	3,0383
2 1 1	76,706	76,724	0,05	80,6	133,8	2,3449
2 2 0	79,775	79,778	0,01	139,0	150,8	2,2582
0 0 2	88,130	88,142	0,04	96,8	89,3	2,0533
3 1 0	89,672	89,679	0,02	120,8	240,3	2,0198
3 0 1	96,196	96,206	0,03	340,7	334,9	1,8901
1 1 2	97,343	97,344	0,00	238,3	200,7	1,8692
2 0 2	105,944	105,946	0,01	86,0	83,1	1,7271
4 0 0	115,365	115,366	0,00	177,7	67,9	1,5968
3 3 0	123,094	123,088	0,02	79,2	43,9	1,5054
4 1 1	128,409	128,416	0,03	62,4	156,8	1,4494
3 1 2	129,359	129,354	0,02	194,8	151	1,4399

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 0 2): 10

13.4. Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Tabelle 13.50: $(\text{Sb}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,5608(9)$ Å, $b = 5,228(7)$ Å, $c = 11,233(1)$ Å, $\beta = 90,33(2)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,177	31,069	0,13	73,0	111	5,6796
1 0 1	31,337	31,229	0,13	75,5	111	5,6508
0 0 2	31,530	31,538	0,01	545,3	511,7	5,6165
1 0 -2	41,481	41,519	0,06	403,9	609,4	4,2790
1 0 2	41,724	41,758	0,05	400,8	144,6	4,2543
1 1 0	43,432	43,435	0,00	1000,0	1000	4,0889
1 1 -1	46,203	46,180	0,04	440,9	88,2	3,8468
1 1 1	46,312	46,299	0,02	439,4	83	3,8378
0 1 2	46,445	46,369	0,13	66,0	98	3,8270
1 1 -2	53,802	53,755	0,09	302,9	579,2	3,3114
1 1 2	53,992	53,974	0,04	300,4	229,1	3,3000
2 0 -2	62,951	62,937	0,03	51,9	32,1	2,8398
2 0 2	63,280	63,256	0,05	51,2	68,9	2,8254
1 1 -3	64,665	64,653	0,03	87,8	103,2	2,7665
1 1 3	64,906	64,913	0,01	86,8	90,2	2,7565
2 1 -1	66,288	66,270	0,04	202,7	182,3	2,7005
2 1 1	66,446	66,450	0,01	202,5	243,1	2,6943
0 2 0	68,541	68,555	0,03	216,5	230,4	2,6143
1 0 -4	69,283	69,284	0,00	73,8	77,1	2,5872
1 0 4	69,586	69,603	0,04	70,9	70,1	2,5763
0 1 4	72,560	72,538	0,06	247,3	333,7	2,4740
0 2 2	75,858	75,831	0,07	33,6	73,1	2,3701
3 0 -1	84,017	84,055	0,11	26,0	45	2,1489
3 0 1	84,209	84,224	0,04	27,0	45	2,1442
2 2 -2	94,430	94,434	0,01	91,1	73,1	1,9234
2 2 2	94,664	94,653	0,04	90,1	61,8	1,9189
1 1 -6	107,456	107,467	0,04	57,0	42,2	1,7046
1 1 6	107,776	107,777	0,00	58,3	26,3	1,6999
0 3 2	110,255	110,282	0,10	214,18	64	1,6646
3 2 -1	110,578	110,561	0,06	141,9	122	1,6601

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 3

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.51: (Sb_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄ (α -MoOPO₄-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3835(4)$ Å, $c = 4,1091(5)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,301	39,303	0,00	328,8	335,6	4,5138
0 0 1	43,217	43,195	0,03	22,4	29,8	4,1091
1 0 1	51,525	51,499	0,05	1000,0	1000	3,4551
2 0 0	55,860	55,851	0,02	941,2	949,7	3,1917
1 1 1	58,737	58,725	0,03	258,8	261,2	3,0386
2 1 1	76,720	76,729	0,02	85,2	146	2,3445
2 2 0	79,822	79,823	0,00	139,6	138,9	2,2569
0 0 2	88,074	88,086	0,04	95,8	85,3	2,0545
3 1 0	89,724	89,723	0,00	120,8	205,1	2,0186
3 0 1	96,228	96,230	0,01	336,6	270,8	1,8895
1 1 2	97,301	97,308	0,02	237,0	212,5	1,8699
2 0 2	105,914	105,910	0,01	87,4	67,3	1,7276
4 0 0	115,436	115,431	0,02	174,2	70,9	1,5959
3 3 0	123,171	123,155	0,06	78,5	47	1,5046
4 1 1	128,469	128,524	0,22	63,3	136,4	1,4488
3 1 2	129,357	129,343	0,06	191,9	124,9	1,4399

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 0 2): 10

Tabelle 13.52: (Sb_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,545(3)$ Å, $b = 5,189(2)$ Å, $c = 11,229(3)$ Å, $\beta = 90,46(2)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,189	31,181	0,01	77,2	276,7	5,6776
1 0 1	31,411	31,321	0,11	79,5	5,1	5,6377
0 0 2	31,543	31,560	0,02	555,9	588,3	5,6142
1 0 -2	41,474	41,465	0,01	406,0	703,9	4,2797
1 0 2	41,811	41,784	0,04	400,6	300,4	4,2456
1 1 0	43,511	43,502	0,01	1000,0	1000	4,0816
1 1 -1	46,258	46,117	0,24	427,6	153,2	3,8423
1 1 1	46,410	46,277	0,23	425,3	153,2	3,8298
0 1 2	46,501	46,337	0,28	72,2	892,7	3,8224

13.4. Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Tabelle 13.52 - Fortsetzung

hkl	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 -2	53,837	53,805	0,06	304,9	267	3,3093
1 1 2	54,101	54,064	0,07	301,2	17,6	3,2935
2 0 0	54,414	54,234	0,36	1,2	249,4	3,2749
2 0 -2	62,974	63,029	0,13	52,2	94	2,8388
2 0 2	63,431	63,528	0,22	51,1	77,3	2,8189
1 1 -3	64,687	64,706	0,04	88,8	141,6	2,7655
1 1 3	65,022	65,006	0,04	87,5	57,4	2,7517
2 1 -1	66,371	66,364	0,02	205,8	336,6	2,6973
2 1 1	66,589	66,543	0,11	205,1	118,7	2,6887
0 2 0	68,673	68,719	0,11	215,1	264	2,6095
1 0 -4	69,268	69,378	0,27	76,5	97,2	2,5877
1 0 4	69,688	69,658	0,08	73,3	47,2	2,5726
0 1 4	72,615	72,533	0,21	252,2	401,7	2,4722
2 0 3	73,148	73,152	0,01	59,1	72,5	2,4548
0 2 2	75,985	76,007	0,06	35,6	72,7	2,3663
1 2 -2	80,903	80,958	0,15	18,8	105,1	2,2280
1 2 2	81,087	81,117	0,08	17,5	20,5	2,2231
3 0 -1	84,122	84,092	0,09	28,6	85,9	2,1464
3 0 1	84,390	84,391	0,00	27,6	31,1	2,1399
2 2 -2	94,547	94,572	0,08	89,2	119	1,9211
2 2 2	94,873	94,832	0,13	87,9	35,5	1,9149
0 0 6	97,219	97,317	0,32	10,6	67,9	1,8714
2 0 -5	97,905	97,966	0,20	90,3	90	1,8591
2 0 5	98,697	98,744	0,16	87,9	93,8	1,8451
1 2 -4	99,137	99,164	0,09	64,5	94,9	1,8374
1 2 4	99,451	99,383	0,23	62,4	16,8	1,8320
2 2 3	102,073	102,138	0,22	124,2	116,1	1,7880
0 1 6	103,715	103,475	0,82	120,4	151,5	1,7616
1 1 -6	107,469	107,587	0,42	57,5	181,1	1,7044
1 1 6	107,914	107,886	0,10	58,6	77,1	1,6979
1 3 0	109,063	109,064	0,00	97,5	83,4	1,6813
3 1 -5	123,135	123,076	0,23	104,5	177,1	1,5050

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.52 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
3 1 5	124,154	124,193	0,15	97,4	116	1,4939

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 1 1): 3

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.53: (Sb_{0,3}Nb_{0,7})OPO₄ (α -MoOPO₄-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3847(2)$ Å, $c = 4,1074(2)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,293	39,310	0,02	340,6	285,8	4,5147
0 0 1	43,234	43,223	0,02	20,5	37,4	4,1074
1 0 1	51,537	51,529	0,01	1000,0	1000	3,4543
2 0 0	55,848	55,842	0,01	927,0	988,2	3,1924
1 1 1	58,745	58,736	0,02	250,9	290,5	3,0382
2 1 1	76,720	76,724	0,01	89,9	144,5	2,3445
2 2 0	79,805	79,819	0,04	140,5	158,1	2,2573
0 0 2	88,111	88,123	0,04	94,8	95,8	2,0537
3 1 0	89,706	89,720	0,04	121,1	253,3	2,0190
3 0 1	96,221	96,228	0,02	333,4	344,4	1,8896
1 1 2	97,332	97,346	0,05	235,6	207,5	1,8694
2 0 2	105,940	105,930	0,04	88,6	89,8	1,7272
4 0 0	115,411	115,411	0,00	171,3	75,3	1,5962
3 3 0	123,144	123,136	0,03	78,1	51,3	1,5049
4 1 1	128,451	128,466	0,06	64,3	171,4	1,4490
3 1 2	129,371	129,364	0,03	189,2	159,2	1,4398

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 2

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.54: (Sb_{0,8}Nb_{0,2})OPO₄ (α -TiOSO₄-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,148(2)$ Å, $b = 13,719(5)$ Å, $c = 9,564(3)$ Å, $\beta = 90,59(6)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 2 0	25,789	25,798	0,01	39,0	30,5	6,8596
0 2 1	31,772	31,790	0,02	144,2	91,9	5,5740
1 1 0	36,788	36,673	0,16	281,6	123,5	4,8192
0 0 2	37,079	36,983	0,13	46,8	219,7	4,7818
1 1 -1	41,078	40,997	0,12	2,1	71,4	4,3205
1 1 1	41,402	41,337	0,10	322,2	202,2	4,2871
0 2 2	45,296	45,371	0,13	486,9	356,9	3,9227
1 1 2	52,720	52,680	0,08	293,8	227,8	3,3781
1 3 -1	55,251	55,116	0,27	1000,0	126,0	3,2262
1 3 1	55,496	55,405	0,18	74,1	1000,0	3,2122
0 2 3	61,810	61,945	0,30	242,3	160,7	2,8909
1 3 -2	64,103	64,021	0,19	12,8	16,1	2,7901
1 1 3	67,667	67,615	0,13	102,4	59,7	2,6471
2 0 0	69,659	69,692	0,08	24,3	26,5	2,5736
1 3 -3	76,891	76,800	0,25	2,8	86,4	2,3395
0 6 0	78,745	78,796	0,14	69,4	65,6	2,2865
2 4 0	87,894	87,919	0,08	56,0	4,1	2,0585
2 4 -1	89,855	89,915	0,19	62,2	43,7	2,0159
2 4 1	90,177	90,115	0,19	69,4	47,0	2,0090
1 7 1	101,482	101,453	0,10	33,0	18,9	1,7977
1 1 5	103,062	103,030	0,11	84,1	57,6	1,7720
0 6 4	111,131	111,273	0,51	105,7	70,2	1,6525
0 8 2	114,002	113,947	0,20	55,9	57,1	1,6142
3 0 2	114,354	114,386	0,12	44,6	202,6	1,6097
0 1 6	116,441	116,422	0,07	65,7	117,3	1,5833

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 5 2): 30

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.55: (Sb_{0,7}Nb_{0,3})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,143(1) \text{ \AA}$, $b = 13,743(8) \text{ \AA}$, $c = 9,626(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90,40(4)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
0 2 0	25,745	25,758	0,01	37,8	46,3	6,8713
0 2 1	31,666	31,738	0,09	139,7	121,7	5,5925
1 1 0	36,811	36,701	0,15	277,8	87,9	4,8162
0 0 2	36,838	36,920	0,11	49,0	261,3	4,8127
1 1 -1	41,098	41,167	0,10	1,7	275,4	4,3184
1 1 1	41,316	41,366	0,08	314,5	138,0	4,2959
0 2 2	45,072	45,144	0,12	486,1	466,3	3,9420
1 1 -2	52,133	52,073	0,12	27,2	92,3	3,4155
1 3 -1	55,224	55,144	0,16	1000,0	1000	3,2278
1 3 1	55,389	55,344	0,09	56,6	416,8	3,2183
0 2 3	61,456	61,606	0,33	247,8	191,2	2,9072
1 3 -2	64,006	63,940	0,15	13,2	37,5	2,7942
1 3 2	64,295	64,239	0,13	14,4	52,2	2,7820
1 1 -3	66,856	66,991	0,33	100,2	43,2	2,6783
1 1 3	67,272	67,291	0,05	4,6	59,5	2,6622
2 0 0	69,728	69,764	0,09	25,0	31,9	2,5712
2 2 1	77,130	77,126	0,01	14,3	181,5	2,3325
2 0 2	79,661	79,660	0,00	125,8	162,6	2,2613
1 5 2	83,483	83,511	0,08	29,9	48,3	2,1620
1 4 -3	84,480	84,469	0,03	2,4	50,0	2,1377
2 4 -1	89,880	89,877	0,01	62,1	661,2	2,0153
2 4 1	90,097	90,116	0,06	69,7	78,8	2,0107
1 5 3	94,034	94,068	0,11	18,6	138,8	1,9310
0 3 5	102,890	102,811	0,27	1,7	22,1	1,7747
3 0 2	114,235	114,231	0,01	24,3	185,3	1,6112
3 3 1	116,557	116,548	0,03	133,8	113,1	1,5819

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 1 4): 41

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.56: (Sb_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,142(1) \text{ \AA}$, $b = 13,775(6) \text{ \AA}$, $c = 9,596(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90,47(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
0 2 0	25,684	25,638	0,04	36,5	47,7	6,8877
0 2 1	31,650	31,630	0,02	134,1	113,6	5,5954
1 1 0	36,805	36,643	0,22	274,1	,7	4,8170
0 0 2	36,955	37,103	0,20	50,1	230,1	4,7976
1 1 -1	41,100	41,177	0,12	1,3	63,5	4,3182
1 1 1	41,355	41,356	0,00	303,9	241,5	4,2919
0 2 2	45,133	45,131	0,00	477,0	450,1	3,9367
1 1 2	52,589	52,580	0,02	297,3	246,9	3,3864
1 3 -1	55,166	55,136	0,06	1000,0	1000	3,2311
1 3 1	55,359	55,315	0,09	58,4	51,7	3,2200
0 2 3	61,592	61,506	0,19	247,6	191,6	2,9009
0 4 2	63,924	63,922	0,01	64,1	12,6	2,7977
2 0 0	69,738	69,752	0,04	25,7	28,1	2,5708
2 2 1	77,152	77,159	0,02	13,6	156,8	2,3319
2 0 -2	79,206	79,195	0,03	69,0	120,6	2,2737
2 4 -1	89,805	89,776	0,09	62,2	65,8	2,0169
2 4 1	90,059	90,055	0,01	69,8	62,9	2,0115
1 5 -3	93,690	93,708	0,06	134,9	149,5	1,9377
0 6 4	110,683	110,694	0,04	104,3	76,5	1,6586
2 6 -2	113,900	113,907	0,03	156,2	167,3	1,6155
3 3 1	116,569	116,582	0,05	132,9	93,7	1,5817

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 1 4): 40

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.57: (Sb_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, C2/c, Z = 2, a = 5,137(2) Å, b = 13,860(6) Å, c = 9,631(4) Å, $\beta = 90,65(6)^\circ$.

<i>hkl</i>	4 $\Theta_{calc.}$	4 $\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 2 0	25,526	25,462	0,06	35,3	58,7	6,9299
0 2 1	31,482	31,487	0,01	128,9	211,5	5,6249
1 1 0	36,811	36,640	0,23	268,2	35,1	4,8163
0 0 2	36,819	36,730	0,12	51,7	415,3	4,8151
1 1 -1	41,023	41,071	0,07	0,9	284,4	4,3262
1 1 1	41,381	41,492	0,17	291,5	317,5	4,2892
0 2 2	44,930	45,032	0,17	471,0	725,3	3,9543
1 1 2	52,578	52,553	0,05	296,1	387,5	3,3871
1 3 -1	54,957	54,892	0,13	1000,0	993,9	3,2431
1 3 1	55,229	55,212	0,03	60,1	1000	3,2275
0 2 3	61,335	61,511	0,39	250,1	294,8	2,9128
1 3 -2	63,718	63,690	0,07	14,0	94,7	2,8065
1 3 2	64,193	64,209	0,04	15,3	39,6	2,7863
1 1 -3	66,697	66,668	0,07	93,8	130,2	2,6845
2 0 0	69,811	69,776	0,09	26,2	52,1	2,5682
0 5 2	74,804	74,752	0,14	63,0	95,8	2,4023
2 0 2	79,879	79,777	0,28	121,0	202,2	2,2553
2 4 1	89,958	90,005	0,15	69,5	93,3	2,0137
0 7 1	93,604	93,599	0,01	135,1	195,8	1,9394
1 6 -2	93,911	93,919	0,03	26,1	61,4	1,9334
0 3 5	102,702	102,684	0,06	9,0	97,8	1,7778
3 3 1	116,639	116,674	0,13	131,0	144,0	1,5808

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 3 2): 8

13.4. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.58: (Sb_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,139(1) \text{ \AA}$, $b = 13,830(9) \text{ \AA}$, $c = 9,602(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,50(4)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
0 2 0	25,581	25,633	0,05	33,9	43,9	6,9151
0 2 1	31,559	31,635	0,09	123,3	97,6	5,6113
1 1 0	36,799	36,719	0,11	266,4	202,7	4,8178
0 0 2	36,930	36,919	0,02	53,3	132,3	4,8008
1 1 -1	41,080	41,106	0,04	0,6	179,5	4,3203
1 1 1	41,354	41,386	0,05	284,0	158	4,2920
0 2 2	45,053	45,095	0,07	463,5	412,1	3,9436
1 3 -1	55,053	55,027	0,05	1000,0	1000	3,2376
0 2 3	61,513	61,449	0,14	62,3	177,8	2,9045
2 0 0	69,765	69,767	0,01	27,3	18,9	2,5698
2 0 2	79,801	79,762	0,11	120,7	197,1	2,2575
2 4 -1	89,686	89,678	0,02	62,1	197,9	2,0194
2 4 1	89,960	89,948	0,04	70,0	74,8	2,0136
1 5 -3	93,463	93,470	0,02	134,2	139,4	1,9421
1 1 5	102,635	102,649	0,05	82,1	135,7	1,7788
3 3 1	116,560	116,580	0,07	131,3	83,1	1,5818

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 6 2): 4

13.5 Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$

Tabelle 13.59: Nicht identifizierte Phasen X6 und 7 im System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ [75]; Synthesetemperatur ϑ .

Einwaage	Nebenphase	ϑ [°C]	t [h]	Beugungswinkel [°] in 4θ			
$(\text{Sb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$	X6	700	24	47,2; 55,6			
		800	24	36,7; 48,8; 55,6; 56,1; 56,9; 79,3; 88,9; 89,9			
		900	24	37,0; 48,8; 55,4; 56,1; 57,1; 79,5; 89,0; 90,0			
			96	37,0; 48,8; 55,4; 56,1; 57,1; 79,6; 89,0; 90,2			
			264	36,9; 48,8; 55,4; 56,1; 57,0; 79,6; 89,0; 90,2			
		504	37,0; 48,9; 55,5; 56,1; 57,1; 79,7; 89,0; 90,2				
			$(\text{Sb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2})\text{OPO}_4$	X6	700	24	37,1; 48,1; 55,6; 56,1; 73,6; 79,6
					800	24	36,7; 48,8; 55,6; 56,2; 57,0; 79,5
					900	24	37,0; 49,1; 55,5; 56,1; 56,9; 59,8; 79,7; 89,0
		96	36,9; 48,8; 55,5; 56,1; 57,0; 58,4; 79,7; 89,0				
264	37,1; 48,1; 55,6; 56,1; 73,6; 79,6						
$(\text{Sb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{OPO}_4$	X6		700	24	37,1; 48,1; 55,6; 56,1; 57,3; 79,8		
		800	24	36,7; 48,8; 55,6; 56,2; 79,5			
		900	24	37,0; 48,9; 55,5; 56,1; 56,9			
$(\text{Sb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})\text{OPO}_4$	X6	800	72	48,7			
		900	24	37,0; 48,8; 55,3; 56,1; 56,9; 79,5			
$(\text{Sb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$	X6	700	24	37,1; 48,9; 55,6; 56,2; 57,4; 76,0; 79,6; 89,1; 90,2			
		800	24	37,1; 55,6; 56,2; 57,3; 79,8			
		900	24	37,0; 48,8; 55,4; 56,1; 57,0; 79,5			
		96	36,9; 48,7; 56,1				
		X7	1000	24	49,1; 50,9; 52,8; 74,1		
$(\text{Sb}_{0,4}\text{Ta}_{0,6})\text{OPO}_4$	X6	800	72	36,7; 48,7; 56,3			
		900	24	37,0; 48,7; 56,1; 79,5			

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.60: (Sb_{0,1}Ta_{0,9})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,597(1) \text{ \AA}$, $b = 5,2584(8) \text{ \AA}$, $c = 11,252(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,32(2)^\circ$ nach Tempern bei 900°C .

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
1 0 -1	31,039	30,962	0,09	130,4	122,3	3,8664
1 0 1	31,193	31,081	0,13	132,5	301,8	3,8577
0 0 2	31,476	31,461	0,02	589,7	547,7	3,8417
1 0 -2	41,349	41,265	0,13	351,3	433,2	3,3253
1 0 2	41,581	41,585	0,00	348,3	439,3	3,2684
1 1 0	43,187	43,262	0,12	1000,0	1000	3,2526
1 1 -1	45,964	45,877	0,15	249,7	201,3	3,1699
1 1 1	46,070	46,037	0,06	249,9	352,4	3,1603
0 1 2	46,265	46,237	0,05	180,2	249,2	2,8524
1 1 -2	53,574	53,565	0,02	306,9	377,5	2,8384
1 0 -3	54,524	54,483	0,08	302,8	102,6	2,7759
1 0 3	54,793	54,743	0,10	93,3	99,8	2,7662
2 0 -1	56,252	56,240	0,02	9,6	14,3	2,7148
2 0 1	56,427	56,420	0,01	10,6	15,5	2,7087
2 0 -2	62,667	62,769	0,23	47,3	67,8	2,6292
2 0 2	62,983	63,029	0,10	46,1	37,4	2,5928
1 1 -3	64,439	64,407	0,08	92,2	137,6	2,5823
1 1 3	64,671	64,706	0,08	92,6	96,9	2,5073
2 1 -1	65,931	65,904	0,06	236,7	252	2,4977
2 1 1	66,082	66,104	0,05	235,9	297,2	2,4804
0 2 0	68,141	68,140	0,00	220,0	255,8	2,3819
1 0 -4	69,127	69,198	0,18	101,7	145,7	2,2421
1 0 4	69,417	69,438	0,05	98,4	66,4	2,2387
2 1 -2	71,565	71,634	0,18	61,3	89,1	2,1603
2 1 2	71,846	71,914	0,17	60,5	51,1	2,1557
0 1 4	72,366	72,313	0,14	292,6	433,8	2,0559
0 2 2	75,468	75,527	0,16	72,0	133	2,0237
1 2 -2	80,372	80,379	0,02	41,0	64,3	1,9871
1 2 2	80,500	80,519	0,05	39,7	81,5	1,9777
3 0 -1	83,553	83,573	0,06	50,8	64,1	1,9332

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.60 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
3 0 1	83,739	83,753	0,04	51,3	69,6	1,9289
2 2 0	88,011	87,986	0,08	22,7	29	1,8753
2 2 -1	89,488	89,463	0,08	37,8	50,2	1,8638
2 1 -4	91,227	91,300	0,23	33,2	38,9	1,8541
2 1 4	91,687	91,679	0,03	30,8	65,7	1,7085
2 2 -2	93,921	93,955	0,11	65,9	60,9	1,7040
2 2 2	94,146	94,155	0,03	64,6	62,6	1,6940
0 0 6	97,002	97,010	0,02	18,9	24	1,6691
2 0 -5	97,641	97,668	0,09	78,5	89,9	1,6670
2 0 5	98,187	98,247	0,20	77,4	72	1,6227
1 1 -6	107,188	107,151	0,13	55,1	63,1	1,6214
1 1 6	107,495	107,431	0,23	55,5	57,6	1,5595
1 3 0	108,180	108,229	0,18	103,1	103,1	1,5573
3 2 -1	109,927	109,866	0,22	135,1	125,9	3,8664
3 2 1	110,078	110,086	0,03	135,5	160,4	3,8577
1 3 -2	113,350	113,320	0,11	44,9	33,2	3,8417
1 3 2	113,449	113,439	0,03	43,0	61,5	3,3253
4 1 -1	118,388	118,330	0,22	42,3	63,2	3,2684
4 1 1	118,580	118,590	0,04	42,5	62,2	3,2526

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 1 1): 9

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.61: (Sb_{0,1}Ta_{0,9})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,594(2) \text{ \AA}$, $b = 5,2607(9) \text{ \AA}$, $c = 11,260(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,30(2)^\circ$ nach Tempern bei 1000 °C.

hkl	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	$d_{calc} [\text{\AA}]$
1 0 -1	31,047	30,971	0,09	130,3	140,7	5,7034
1 0 1	31,192	31,111	0,09	132,5	334,9	5,6769
0 0 2	31,455	31,471	0,02	590,6	480,5	5,6297
1 0 -2	41,345	41,420	0,12	351,2	675,7	4,2929
1 0 2	41,566	41,660	0,15	348,6	79,8	4,2704
1 1 0	43,181	43,178	0,01	1000,0	1000	4,1124
1 1 -1	45,958	45,895	0,11	249,7	27,2	3,8669
1 1 1	46,058	45,975	0,14	250,0	506,6	3,8587
0 1 2	46,240	46,035	0,35	180,4	645,6	3,8437
1 1 -2	53,561	53,486	0,15	306,9	247,3	3,3260
1 1 2	53,734	53,705	0,06	303,1	416,3	3,3155
1 0 -3	54,508	54,504	0,01	93,4	105,3	3,2693
1 0 3	54,763	54,764	0,00	92,2	76,9	3,2544
1 1 -3	64,418	64,410	0,02	92,3	111,2	2,7768
1 1 3	64,637	64,620	0,04	92,7	101,7	2,7676
0 2 0	68,110	68,144	0,08	220,3	253,8	2,6304
1 0 -4	69,099	69,123	0,06	101,8	123,3	2,5938
1 0 4	69,374	69,382	0,02	98,6	91,5	2,5839
0 1 4	72,321	72,338	0,04	293,0	479,2	2,4819
0 2 2	75,430	75,393	0,10	72,1	139,2	2,3831
1 2 -2	80,344	80,264	0,22	41,1	47,5	2,2428
1 2 2	80,465	80,484	0,05	39,8	109,6	2,2396
3 0 -1	83,587	83,698	0,32	50,7	54,2	2,1595
3 0 1	83,763	83,698	0,19	51,3	79,5	2,1552
2 2 0	87,999	88,050	0,15	22,7	29,7	2,0562
2 2 -1	89,477	89,428	0,15	37,8	21,1	2,0239
2 2 1	89,588	89,567	0,06	39,4	59,8	2,0215
2 1 -4	91,214	91,164	0,16	33,2	40,2	1,9874
2 1 4	91,650	91,703	0,17	30,8	68,4	1,9784
2 2 -2	93,908	93,919	0,04	65,9	58,4	1,9335

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.61 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2 2 2	94,121	94,099	0,07	64,7	62,7	1,9293
0 0 6	96,935	96,933	0,01	19,0	20,6	1,8766
2 0 -5	97,621	97,592	0,10	78,5	87,7	1,8642
2 0 5	98,138	98,151	0,04	77,5	75,4	1,8550
1 2 -4	98,594	98,630	0,12	86,6	102,9	1,8469
1 2 4	98,800	98,809	0,03	84,4	79,5	1,8433
2 2 -3	100,993	101,085	0,31	118,5	144,3	1,8058
2 2 3	101,296	101,284	0,04	118,3	113,2	1,8008
3 1 -3	102,074	102,043	0,11	139,0	153,5	1,7880
3 1 3	102,525	102,502	0,08	140,9	137,2	1,7806
0 1 6	103,343	103,340	0,01	108,6	105,5	1,7675
2 3 -1	120,535	120,581	0,17	48,3	0,9	1,5343
2 3 1	120,625	120,601	0,09	47,8	102,4	1,5333
0 2 6	121,115	121,120	0,02	40,7	44,7	1,5277
0 3 4	124,661	124,651	0,04	79,0	156,2	1,4884

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 5

Tabelle 13.62: (Sb_{0,2}Ta_{0,8})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,570(1)$ Å, $b = 5,2327(8)$ Å, $c = 11,240(2)$ Å, $\beta = 90,38(2)^\circ$ nach Tempern bei 900 °C.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,126	31,007	0,14	128,2	164,8	5,6889
1 0 1	31,309	31,187	0,14	130,0	197,1	5,6558
0 0 2	31,512	31,486	0,03	592,8	558,3	5,6197
1 0 -2	41,424	41,387	0,06	355,8	234,8	4,2848
1 0 2	41,701	41,546	0,24	352,0	473,5	4,2566
1 1 0	43,386	43,343	0,07	1000,0	1000	4,0932
1 1 -1	46,148	46,037	0,19	257,4	61	3,8512
1 1 1	46,274	46,177	0,17	257,2	61	3,8409

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.62 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 1 2	46,413	46,217	0,34	174,6	588,7	3,8296
1 1 -2	53,740	53,782	0,08	307,6	342,1	3,3152
1 1 2	53,957	53,922	0,07	303,2	283,1	3,3021
1 0 -3	54,599	54,700	0,20	96,8	122,2	3,2640
1 0 3	54,920	54,960	0,08	95,2	59,9	3,2452
2 0 -2	62,846	62,825	0,05	47,6	57,9	2,8444
2 0 2	63,223	63,244	0,05	46,4	52,5	2,8279
1 1 -3	64,595	64,621	0,06	92,4	96,8	2,7694
1 1 3	64,871	64,781	0,21	92,6	92,1	2,7579
0 2 0	68,487	68,494	0,02	219,4	253,5	2,6163
1 0 -4	69,211	69,272	0,15	101,1	96,8	2,5898
1 0 4	69,557	69,532	0,06	97,6	94,4	2,5773
2 1 -2	71,807	71,887	0,20	61,5	70,5	2,4991
2 1 2	72,143	72,147	0,01	60,7	67,9	2,4878
0 1 4	72,514	72,486	0,07	292,0	416,7	2,4755
0 2 2	75,800	75,760	0,11	70,0	133,8	2,3719
1 2 -2	80,714	80,690	0,07	39,8	62	2,2330
1 2 2	80,866	80,850	0,05	38,5	76,4	2,2290
3 0 -1	83,875	83,964	0,26	49,6	83,7	2,1524
3 0 1	84,096	84,104	0,02	50,1	32,6	2,1470
2 2 -1	89,897	89,913	0,05	38,1	37,9	2,0150
2 2 1	90,036	90,032	0,01	39,6	36	2,0120
2 1 -4	91,443	91,370	0,23	32,8	45	1,9827
2 1 4	91,992	92,009	0,05	30,3	63,6	1,9715
2 2 -2	94,314	94,324	0,03	66,8	47,3	1,9256
2 2 2	94,582	94,524	0,19	65,5	62,1	1,9205
0 0 6	97,118	97,159	0,13	18,6	19,7	1,8732
2 0 -5	97,800	97,837	0,12	79,5	80,8	1,8610
2 0 5	98,452	98,556	0,35	78,1	78	1,8494
1 2 -4	98,956	98,975	0,06	85,6	78,1	1,8406
1 2 4	99,215	99,195	0,07	83,3	85,1	1,8361
2 2 -3	101,388	101,451	0,21	118,9	122,8	1,7992

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.62 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2 2 3	101,770	101,710	0,20	118,4	92,5	1,7929
3 1 -3	102,389	102,389	0,00	139,2	145,6	1,7828
3 1 3	102,956	102,988	0,11	140,8	128,5	1,7737
0 1 6	103,585	103,567	0,06	109,6	89,3	1,7636
1 1 -6	107,357	107,380	0,08	55,5	53,2	1,7060
1 1 6	107,723	107,719	0,02	55,9	53	1,7007
1 3 0	108,749	108,717	0,11	102,5	90,8	1,6858
3 2 -1	110,426	110,354	0,26	135,3	131,9	1,6622
3 2 1	110,606	110,534	0,26	135,6	120,6	1,6597
1 3 -2	113,904	113,947	0,16	44,7	57,5	1,6155
1 3 2	114,021	114,027	0,02	42,8	20,6	1,6140
4 1 -1	118,893	118,898	0,02	41,5	58,1	1,5535
4 1 1	119,121	119,137	0,06	41,7	36,2	1,5508
2 3 -1	121,179	121,293	0,43	47,7	59,3	1,5269
2 3 1	121,292	121,353	0,23	47,3	58,4	1,5256
3 1 -5	122,932	122,851	0,31	101,7	161,4	1,5072
3 1 5	123,771	123,749	0,09	96,4	101,7	1,4980
0 3 4	125,267	125,206	0,23	78,4	132	1,4819

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 0 3): 8

Tabelle 13.63: (Sb_{0,3}Ta_{0,7})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,546(2)$ Å, $b = 5,211(1)$ Å, $c = 11,223(2)$ Å, $\beta = 90,47(2)^\circ$ nach Tempern bei 900 °C.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,205	31,156	0,06	125,7	296,3	5,6746
1 0 1	31,432	31,296	0,16	127,2	111	5,6339
0 0 2	31,559	31,555	0,00	594,2	698,9	5,6114
1 0 -2	41,494	41,498	0,01	360,2	466,1	4,2777
1 0 2	41,838	41,838	0,00	354,9	355,6	4,2429

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.63 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	43,563	43,555	0,01	1000,0	1000	4,0768
1 1 -1	46,308	46,090	0,37	265,5	100	3,8382
1 1 1	46,463	46,310	0,26	264,9	322,6	3,8255
0 1 2	46,550	46,529	0,04	168,6	411,9	3,8184
1 1 -2	53,886	53,876	0,02	308,2	363,5	3,3063
1 1 2	54,156	54,176	0,04	303,1	330,9	3,2902
1 0 -3	54,675	54,715	0,08	100,3	113,9	3,2595
1 0 3	55,073	55,094	0,04	98,3	55,26	3,2364
1 1 -3	64,738	64,797	0,14	92,5	64,98	2,7634
1 1 3	65,080	65,017	0,15	92,4	65,2	2,7493
2 1 -1	66,428	66,554	0,30	233,7	66,74	2,6951
2 1 1	66,650	66,654	0,01	232,2	66,84	2,6863
0 2 0	68,781	68,830	0,12	218,9	69,02	2,6055
1 0 -4	69,301	69,349	0,12	96,5	69,54	2,5865
1 0 4	69,730	69,748	0,05	100,2	69,94	2,5711
0 1 4	72,670	72,663	0,02	290,8	72,86	2,4704
0 2 2	76,090	76,077	0,04	67,9	76,28	2,3632
1 2 -2	81,008	80,928	0,23	38,5	81,14	2,2252
1 2 2	81,196	81,228	0,09	37,2	81,44	2,2203
3 0 -1	84,175	84,142	0,10	48,3	84,36	2,1451
3 0 1	84,448	84,442	0,02	48,8	84,66	2,1384
2 2 0	88,808	88,874	0,20	21,1	89,1	2,0384
2 2 -1	90,254	90,211	0,13	38,4	90,44	2,0074
2 2 1	90,426	90,471	0,14	39,9	90,7	2,0038
2 1 -4	91,639	91,709	0,22	32,3	50,6	1,9787
2 1 4	92,319	92,327	0,03	29,7	56,7	1,9649
2 2 -2	94,655	94,703	0,16	67,8	61,7	1,9191
2 2 2	94,987	95,023	0,12	66,4	54,5	1,9128
2 0 -5	97,954	97,897	0,19	80,3	53	1,8582
2 0 5	98,762	98,796	0,11	78,6	83	1,8440
1 2 -4	99,241	99,295	0,18	84,5	108,1	1,8356
1 2 4	99,562	99,534	0,09	82,1	128,6	1,8301

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.63 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2 2 -3	101,717	101,650	0,23	119,2	93,8	1,7938
0 1 6	103,784	103,727	0,20	110,5	123,7	1,7605
1 1 -6	107,536	107,579	0,15	55,8	54,7	1,7034
1 1 6	107,990	107,999	0,03	56,1	53,2	1,6968
1 3 0	109,236	109,276	0,14	102,0	84,7	1,6789
3 2 1	111,094	111,053	0,15	135,7	151,7	1,6530
3 1 -5	123,214	123,210	0,01	102,2	163,5	1,5041
3 1 5	124,253	124,248	0,02	96,5	102,3	1,4928
0 3 4	125,743	125,696	0,19	77,9	124,3	1,4769

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 0 3): 9

Tabelle 13.64: (Sb_{0,3}Ta_{0,7})OPO₄ (MPTB-Typ). Zuordnung der *hkl*-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,577(2)$ Å, $b = 5,242(1)$ Å, $c = 11,244(2)$ Å, $\beta = 90,41(2)^\circ$ nach Tempern bei 1000 °C.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,499	31,302	0,23	125,0	490,9	5,6219
1 0 1	41,389	41,353	0,05	126,8	475,1	4,2884
0 0 2	41,684	41,673	0,02	588,8	371,7	4,2584
1 0 -2	43,324	43,311	0,02	357,7	369,3	4,0990
1 0 2	46,217	46,088	0,22	353,3	112,2	3,8456
1 1 0	46,361	46,308	0,09	1000,0	1000,0	3,8338
1 1 1	53,675	53,620	0,11	265,0	327,8	3,3191
0 1 2	53,906	53,899	0,01	167,9	375,7	3,3052
1 1 -2	54,560	54,559	0,00	307,2	115,8	3,2663
1 1 2	54,901	54,878	0,05	306,2	82,8	3,2464
1 0 -3	62,782	62,808	0,06	99,5	66,9	2,8473
1 0 3	63,183	63,207	0,05	97,8	54	2,8296
2 0 -2	64,529	64,525	0,01	47,8	126,9	2,7721
2 0 2	64,823	64,805	0,04	46,5	99,2	2,7599

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.64 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 -3	66,110	66,063	0,11	92,0	246,8	2,7076
1 1 3	66,302	66,322	0,05	92,1	281,5	2,7000
2 1 -1	68,365	68,399	0,08	233,4	229	2,6209
2 1 1	75,683	75,668	0,04	233,2	134,4	2,3754
0 2 0	80,589	80,599	0,03	219,4	123,8	2,2363
0 2 2	80,751	80,739	0,03	67,8	24,4	2,2320
1 2 -2	83,787	83,753	0,10	14,9	67,4	2,1546
1 2 2	84,022	84,053	0,09	38,5	68,4	2,1488
3 0 -1	89,760	89,722	0,12	48,7	39,5	2,0179
3 0 1	89,909	90,002	0,29	48,7	37,1	2,0147
2 2 -1	91,350	91,359	0,03	38,5	46,1	1,9846
2 2 1	91,934	91,958	0,08	40,1	64,4	1,9727
2 1 -4	94,174	94,173	0,00	32,1	57,3	1,9283
2 1 4	94,460	94,493	0,10	29,6	60,5	1,9228
2 2 -2	97,720	97,746	0,09	67,9	100,7	1,8624
2 2 2	98,413	98,484	0,23	66,6	121,6	1,8501
2 0 -5	98,833	98,963	0,43	79,8	133	1,8427
2 0 5	99,108	99,023	0,28	78,3	4,4	1,8379
1 2 -4	101,247	101,278	0,10	84,2	140,8	1,8016
1 2 4	101,653	101,677	0,08	82,0	109,1	1,7949
2 2 -3	102,270	102,296	0,09	119,2	148,8	1,7848
2 2 3	102,874	102,835	0,13	118,5	122,1	1,7750
3 1 -3	103,525	103,493	0,11	139,0	109,2	1,7646
3 1 3	107,279	107,305	0,09	140,5	109,2	1,7072
0 1 6	107,669	107,684	0,05	109,7	67,3	1,7015
1 1 -6	110,462	110,477	0,05	55,4	142,7	1,6617
1 1 6	122,801	122,747	0,21	55,8	170,3	1,5087
3 2 1	123,694	123,664	0,11	135,5	103,3	1,4989
3 1 -5	125,078	125,021	0,22	48,1	136,3	1,4839

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

13.5. Der quasibinäre Schnitt $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 5

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.65: (Sb_{0,8}Ta_{0,2})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,1529(9)$ Å, $b = 13,728(4)$ Å, $c = 9,528(2)$ Å, $\beta = 90,07(2)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 2 0	25,773	25,685	0,09	45,3	22,7	6,8638
0 2 1	31,800	31,857	0,07	169,4	139,3	5,5692
0 2 2	45,403	45,397	0,01	514,2	381	3,9136
1 1 2	52,567	52,546	0,04	290,7	240,3	3,3878
1 3 -1	55,342	55,182	0,32	1000,0	1000	3,2210
0 2 3	61,999	61,971	0,06	232,6	173,5	2,8823
0 4 2	64,233	64,248	0,03	84,0	70,2	2,7846
2 0 0	69,581	69,599	0,05	21,0	77,8	2,5764
2 2 0	74,489	74,531	0,11	57,7	59,1	2,4121
0 5 2	75,573	75,589	0,04	19,9	54,9	2,3787
2 0 -2	79,437	79,482	0,13	80,3	7,1	2,2674
1 5 2	83,597	83,575	0,07	32,5	194,3	2,1592
2 4 0	87,809	87,807	0,01	62,9	55,2	2,0604
2 4 -1	89,929	89,983	0,17	62,3	44,8	2,0143
2 3 3	99,431	99,385	0,15	30,9	52,4	1,8323
1 7 1	101,361	101,401	0,14	37,7	29,8	1,7997
3 2 0	110,134	110,124	0,04	232,2	63,3	1,6662
0 6 4	111,309	111,302	0,03	110,9	49,8	1,6500
2 6 -2	114,290	114,256	0,12	99,1	195,4	1,6105
3 3 1	116,275	116,292	0,06	138,1	107,8	1,5854
2 4 -4	118,429	118,427	0,00	37,1	29,1	1,5591
1 1 -6	122,785	122,818	0,13	6,5	95,5	1,5089
2 2 -5	123,949	123,896	0,20	26,0	29,7	1,4961
1 3 -6	129,264	129,285	0,08	0,3	62	1,4408

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 6 2): 3

13.5. Der quasibinäre Schnitt SbOPO₄-TaOPO₄

Tabelle 13.66: (Sb_{0,87}Ta_{0,3})OPO₄ (α -TiOSO₄)-Typ). Zuordnung der hkl-Werte, $C2/c$, $Z = 2$, $a = 5,174(2)$ Å, $b = 13,708(4)$ Å, $c = 9,546(3)$ Å, $\beta = 90,21(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 2 0	25,811	25,705	0,10	46,7	22,1	6,8538
0 2 1	31,810	31,655	0,18	175,5	231	5,5674
1 1 0	36,627	36,746	0,16	301,7	311,7	4,8403
1 1 2	52,492	52,539	0,09	288,8	310,8	3,3926
1 3 -1	55,252	55,354	0,21	1000,0	1000,0	3,2261
1 3 1	55,342	55,494	0,31	45,0	274,7	3,2210
1 1 3	67,470	67,373	0,24	6,8	104,4	2,6546
1 5 -2	83,498	83,504	0,02	38,7	71,1	2,1617
1 1 4	84,489	84,502	0,04	42,8	71,8	2,1375
0 6 2	87,796	87,856	0,18	2,6	60,4	2,0607
2 4 -1	89,698	89,692	0,02	62,6	105,5	2,0192
0 7 0	92,650	92,667	0,05	19,4	22,5	1,9582
1 5 -3	94,134	94,164	0,09	137,8	180,1	1,9291
1 4 -4	99,368	99,355	0,04	38,1	65,7	1,8334
0 5 4	101,341	101,351	0,03	6,1	35,8	1,8000
1 2 5	105,692	105,683	0,03	14,5	86,8	1,7309
0 4 5	110,022	109,975	0,17	36,7	37,5	1,6678
3 1 -2	114,130	114,147	0,06	26,0	236,5	1,6126
1 7 3	116,192	116,223	0,12	6,5	119,8	1,5864
2 6 3	123,014	123,011	0,01	4,0	36,6	1,5063
1 5 5	123,756	123,789	0,13	34,6	31,1	1,4982
2 8 0	130,519	130,437	0,33	43,8	93,3	1,4285

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 7 2): 6

13.6 Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄Tabelle 13.67: Experimentell bestimmte Gitterparameter des MoOPO₄- und MPTB-Strukturtypens ($P2_1/m$) von (Nb_{1-x}W_x)OPO₄ im Vergleich mit den Reinphasen.

x	ϑ [°C]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
0,0	900-1000	6,3907		4,1042	
	1350	6,6108(5)	5,2778(5)	11,2629(8)	90,316(7)
0,1	800	6,388(3)		4,131(4)	
	1350	6,609(1)	5,281(1)	11,229(2)	90,25(2)
0,2	800	6,3806(6)		4,0923(9)	
	1350	6,609(2)	5,280(2)	11,228(4)	90,26(2)
0,213 [184]	900	6,3524(7)		4,0916(5)	
0,3		6,3706(6)		4,0735(7)	
0,4	800	6,3635(9)		4,0855(9)	
		6,575(2)	5,258(2)	11,217(4)	90,36(2)
0,5	1000	6,552(2)	5,243(3)	11,182(5)	90,28(4)
0,6	1000	6,575(2)	5,255(3)	11,205(7)	90,21(3)
0,8	1000	6,571(4)	5,243(4)	11,232(7)	90,20(5)
1,0 ^{a)} [63]	900	6,250(1)		4,066(1)	
	1000	6,5541(4)	5,2334(7)	11,1862(7)	90,330(6)

a) Hochdruckphase.

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.68: α -NbOPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3893(9)$ Å, $c = 4,102(1)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,265	39,382	0,17	305,8	283,4	4,5179
1 0 1	51,571	51,615	0,08	1000,0	699	3,4521
2 0 0	55,807	55,872	0,13	977,4	1000	3,1947
1 1 1	58,765	58,829	0,14	276,5	192	3,0371
2 1 1	76,713	76,713	0,00	75,8	101,1	2,3447
2 2 0	79,745	79,750	0,01	138,4	142,8	2,2590
0 0 2	88,224	88,320	0,29	97,8	59,1	2,0512
3 1 0	89,638	89,638	0,00	120,9	237,1	2,0205
3 0 1	96,190	96,190	0,00	344,9	277	1,8902
1 1 2	97,424	97,378	0,15	239,7	153,7	1,8677
3 1 1	100,590	100,624	0,11	42,1	59,1	1,8126
2 0 2	106,015	105,996	0,06	84,6	53,8	1,7260
2 1 2	110,130	110,160	0,11	25,4	28,8	1,6663
3 2 1	113,042	113,065	0,09	83,9	133,6	1,6268
4 0 0	115,320	115,322	0,01	181,5	149,1	1,5973
3 3 0	123,046	123,069	0,09	79,9	60,7	1,5060
4 1 1	128,382	128,440	0,23	61,5	101,8	1,4497
3 1 2	129,405	129,318	0,34	17,6	202,2	1,4394
4 2 0	130,498	130,426	0,28	64,5	123,9	1,4287

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 10

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.69: (W_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,388(3)$ Å, $c = 4,131(4)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,27	39,20	0,11	333	293	4,5169
1 0 1	51,32	51,39	0,14	1000	923	3,4690
2 0 0	55,82	55,75	0,15	923	1000	3,1939
1 1 1	58,54	58,72	0,37	253	277	3,0485
2 1 1	76,54	76,66	0,30	88	150	2,3497
2 2 0	79,76	79,69	0,20	139	157	2,2585
3 1 0	89,66	89,58	0,23	120	250	2,0200
3 2 1	112,93	113,05	0,44	87	287	1,6283
4 0 0	115,35	115,30	0,19	171	157	1,5970

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 14

Tabelle 13.70: (W_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3806(6)$ Å, $c = 4,0923(9)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,32	39,32	0,00	368	394	4,5118
1 0 1	51,68	51,70	0,03	1000	550	3,4447
2 0 0	55,89	55,88	0,00	901	1000	3,1903
1 1 1	58,89	58,85	0,08	234	111	3,0312
2 2 0	79,86	79,85	0,02	144	147	2,2559
3 1 0	89,77	89,80	0,09	123	240	2,0177
3 0 1	96,35	96,38	0,07	329	217	1,8872
2 0 2	106,26	106,27	0,04	92	37	1,7224
2 3 1	113,23	113,24	0,03	96	108	1,6243
4 0 0	115,49	115,44	0,20	166	123	1,5952
3 3 0	123,23	123,26	0,09	78	55	1,5039

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 2 2): 29

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.71: (W_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3635(9)$ Å, $c = 4,0855(9)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,43	39,39	0,05	413	578	4,4997
1 0 1	51,79	51,70	0,17	1000	1000	3,4380
2 0 0	56,04	56,02	0,04	827	875	3,1818
2 1 1	77,04	77,02	0,04	124	206	2,3352
2 2 0	80,08	80,07	0,03	145	125	2,2499
0 0 2	88,61	88,57	0,11	92	66	2,0428
3 0 1	96,61	96,60	0,01	315	402	1,8826
1 1 2	97,85	97,83	0,06	238	245	1,8601
2 0 2	106,48	106,54	0,21	104	86	1,7190
3 2 1	113,54	113,57	0,09	97	200	1,6202
3 3 0	123,60	123,59	0,05	75	74	1,4999

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 26

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.72: (W_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,608(1)$ Å, $b = 5,281(1)$ Å, $c = 11,229(2)$ Å, $\beta = 90,25(2)$ °

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,03	31,10	0,08	78	106	5,7064
1 0 1	31,15	31,32	0,20	80	181	5,6845
0 0 2	31,54	31,60	0,07	538	431	5,6145
1 0 2	41,57	41,60	0,03	390	673	4,2695
1 1 0	43,04	43,18	0,22	1000	1000	4,1257
1 1 -1	45,85	45,75	0,16	417	400	3,8761
1 1 1	45,93	45,89	0,06	416	420	3,8692
0 1 2	46,20	45,99	0,35	75	123	3,8469
1 1 2	53,66	53,63	0,05	299	261	3,3203
1 0 3	54,83	54,83	0,00	151	142	3,2508
2 0 -2	62,65	62,64	0,01	51	41	2,8532
2 0 2	62,90	62,82	0,17	50	40	2,8422
1 1 3	64,62	64,62	0,00	87	84	2,7684
2 1 -1	65,79	65,78	0,03	206	272	2,7203
2 1 1	65,91	65,96	0,11	206	272	2,7155
0 2 0	67,84	67,90	0,15	218	267	2,6407
1 0 4	69,49	69,52	0,06	72	66	2,5797
2 1 -2	71,48	71,45	0,06	65	67	2,5103
2 1 2	71,70	71,73	0,10	65	50	2,5028
0 1 4	72,41	72,43	0,05	248	364	2,4788
1 2 2	80,23	80,30	0,20	18	39	2,2458
3 0 -1	83,43	83,46	0,10	28	41	2,1634
3 0 1	83,57	83,58	0,02	29	23	2,1599
2 2 -1	89,20	89,21	0,04	46	55	2,0299
2 2 1	89,29	89,35	0,19	48	52	2,0279
2 2 -2	93,67	93,66	0,02	88	100	1,9380
2 2 2	93,85	93,81	0,14	87	87	1,9346
2 0 5	98,21	98,16	0,17	86	113	1,8536
1 2 4	98,69	98,64	0,15	63	57	1,8453
2 2 3	101,07	101,06	0,04	124	87	1,8046
3 1 -3	101,97	101,96	0,06	137	126	1,7896
3 1 3	102,35	102,32	0,11	141	160	1,7835
0 1 6	103,56	103,51	0,16	117	109	1,7640
1 1 6	107,59	107,69	0,33	57	106	1,7026
3 2 -1	109,62	109,56	0,19	141	133	1,6735
3 2 1	109,73	109,70	0,11	143	146	1,6719
4 1 -1	118,15	118,19	0,13	28	40	1,5624
4 1 1	118,30	118,33	0,09	289	41	1,5606

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 3

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.73: (W_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,609(2)$ Å, $b = 5,280(2)$ Å, $c = 11,228(4)$ Å, $\beta = 90,26(2)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,03	31,10	0,08	86	81	5,7067
1 0 1	31,15	31,32	0,20	88	75	5,6840
0 0 2	31,55	31,60	0,07	546	448	5,6139
1 0 2	41,58	41,60	0,03	382	375	4,2690
1 1 0	43,05	43,14	0,14	1000	1000	4,1250
1 1 -1	45,86	45,69	0,27	384	250	3,8755
1 1 1	45,94	45,83	0,18	384	260	3,8684
0 1 2	46,21	45,95	0,44	90	150	3,8461
1 1 2	53,67	53,67	0,00	299	220	3,3196
1 0 3	54,83	54,85	0,03	139	125	3,2503
2 0 -2	62,65	62,66	0,04	50	32	2,8533
2 0 2	62,90	62,90	0,00	50	69	2,8420
1 1 3	64,63	64,64	0,02	87	90	2,7679
2 1 -1	65,80	65,76	0,09	211	137	2,7202
2 1 1	65,92	65,90	0,05	211	289	2,7153
0 2 0	67,86	67,92	0,15	218	252	2,6399
1 0 4	69,50	69,50	0,01	77	71	2,5793
2 1 -2	71,48	71,53	0,14	64	30	2,5102
2 1 2	71,71	71,71	0,02	64	53	2,5025
0 1 4	72,43	72,47	0,12	255	368	2,4785
1 2 2	80,25	80,32	0,20	21	21	2,2453
3 0 -1	83,42	83,46	0,11	32	32	2,1635
3 0 1	83,57	83,62	0,13	33	21	2,1598
2 2 -2	93,68	93,73	0,13	84	48	1,9378
2 2 2	93,87	93,91	0,12	83	67	1,9342
2 0 5	98,23	98,18	0,16	84	71	1,8534
1 2 4	98,71	98,66	0,16	66	71	1,8449
2 2 3	101,09	101,10	0,02	123	99	1,8042
3 1 -3	101,97	101,90	0,26	138	164	1,7896
3 1 3	102,36	102,39	0,12	141	64	1,7833
3 2 -1	109,63	109,60	0,08	140	89	1,6734
3 2 1	109,75	109,70	0,16	142	68	1,6716

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 5

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.74: (W_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,609(2)$ Å, $b = 5,280(2)$ Å, $c = 11,228(4)$ Å, $\beta = 90,26(2)$ Å°.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,13	31,04	0,10	101	100	5,6876
1 0 1	31,31	31,34	0,05	103	120	5,6565
0 0 2	31,58	31,50	0,08	564	400	5,6084
1 0 2	41,73	41,68	0,08	369	382	4,2536
1 1 0	43,24	43,28	0,06	1000	1000	4,1065
1 1 -1	46,03	45,82	0,36	332	300	3,8611
1 1 1	46,15	45,94	0,36	332	389	3,8513
0 1 2	46,33	46,08	0,44	119	78	3,8360
1 1 2	53,87	53,81	0,12	301	218	3,3071
1 0 3	54,99	55,09	0,21	121	75	3,2414
2 0 -2	62,86	62,89	0,06	49	60	2,8438
2 0 2	63,22	63,13	0,21	48	60	2,8282
1 1 3	64,84	64,86	0,06	89	90	2,7593
2 1 -1	66,09	66,00	0,20	220	183	2,7085
2 1 1	66,26	66,26	0,01	219	290	2,7017
0 2 0	68,14	68,16	0,05	219	278	2,6292
1 0 4	69,66	69,66	0,00	84	84	2,5735
2 1 -2	71,74	71,82	0,21	63	85	2,5014
2 1 2	72,05	72,12	0,16	62	66	2,4908
0 1 4	72,55	72,60	0,12	269	295	2,4744
3 0 -1	83,84	83,87	0,09	38	48	2,1534
3 0 1	84,04	84,11	0,18	39	55	2,1483
2 2 -2	94,06	94,13	0,23	77	58	1,9305
2 2 2	94,31	94,23	0,26	76	92	1,9256
2 0 5	98,56	98,57	0,04	82	70	1,8476
1 2 4	99,04	99,03	0,04	73	50	1,8391
2 2 3	101,54	101,54	0,01	121	131	1,7968
3 1 -3	102,35	102,38	0,11	138	95	1,7835
3 1 3	102,88	102,90	0,06	140	132	1,7748
3 2 -1	110,16	110,15	0,03	138	81	1,6659
3 2 1	110,33	110,41	0,29	139	129	1,6636
4 1 -1	118,78	118,72	0,23	34	54	1,5549
4 1 1	118,99	118,96	0,13	35	56	1,5524

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 5

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.75: (W_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,551(2)$ Å, $b = 5,243(3)$ Å, $c = 11,182(5)$ Å, $\beta = 90,28(4)$ Å°.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,26	31,16	0,12	108	105	5,6650
1 0 1	31,39	31,30	0,11	110	136	5,6408
0 0 2	31,68	31,68	0,01	570	390	5,5909
1 0 2	41,84	41,78	0,09	364	331	4,2426
1 1 0	43,38	43,36	0,03	1000	1000	4,0936
1 1 -1	46,19	46,00	0,32	311	174	3,8479
1 1 1	46,28	46,10	0,31	311	229	3,8403
0 1 2	46,48	46,22	0,44	133	395	3,8244
1 1 2	54,02	53,98	0,09	301	212	3,2981
1 0 3	55,14	55,12	0,03	114	103	3,2328
2 0 -2	63,12	63,06	0,13	49	45	2,8325
2 0 2	63,40	63,42	0,05	48	59	2,8204
1 1 3	65,02	65,06	0,10	90	105	2,7518
2 1 -1	66,33	66,26	0,17	223	138	2,6988
2 1 1	66,47	66,42	0,11	223	253	2,6936
0 2 0	68,35	68,34	0,02	219	225	2,6215
1 0 4	69,86	69,86	0,01	87	73	2,5666
2 1 -2	72,02	72,08	0,17	63	50	2,4921
2 1 2	72,26	72,24	0,06	62	67	2,4838
0 1 4	72,78	72,86	0,20	274	320	2,4667
3 0 -1	84,16	84,20	0,11	41	35	2,1454
3 0 1	84,33	84,40	0,22	42	34	2,1414
2 2 -2	94,40	94,44	0,13	74	75	1,9240
2 2 2	94,60	94,64	0,13	73	49	1,9201
1 2 4	99,34	99,28	0,19	75	80	1,8340
2 2 3	101,84	101,82	0,07	120	75	1,7918
3 1 -3	102,77	102,82	0,16	138	95	1,7766
3 1 3	103,19	103,14	0,18	140	104	1,7699
3 2 -1	110,56	110,54	0,08	137	106	1,6603
3 2 1	110,70	110,76	0,23	138	52	1,6584
4 1 -1	119,25	119,20	0,17	36	29	1,5494
4 1 1	119,41	119,42	0,02	37	39	1,5474

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 7

13.6. Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.76: (W_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,575(2)$ Å, $b = 5,254(3)$ Å, $c = 11,205(7)$ Å, $\beta = 90,21(3)$ °.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,18	31,16	0,02	114	120	5,6800
1 0 1	31,28	31,34	0,08	116	90	5,6619
0 0 2	31,61	31,62	0,01	574	403	5,6026
1 0 2	41,70	41,72	0,03	360	381	4,2568
1 1 0	43,26	43,30	0,06	1000	1000	4,1048
1 1 2	53,87	53,90	0,07	302	259	3,3076
1 0 3	54,97	54,96	0,01	107	80	3,2426
2 0 -2	62,95	62,88	0,15	48	43	2,8400
2 0 2	63,15	63,22	0,15	47	68	2,8310
1 1 3	64,83	64,90	0,15	91	83	2,7594
2 1 -1	66,14	66,12	0,04	227	158	2,7066
2 1 1	66,24	66,22	0,04	227	203	2,7027
0 2 0	68,19	68,18	0,03	220	189	2,6272
3 0 -1	83,87	83,84	0,09	43	28	2,1525
3 0 1	83,99	84,06	0,19	44	29	2,1495
1 2 4	99,07	99,10	0,09	78	52	1,8385
3 1 -3	102,49	102,54	0,18	138	124	1,7812
3 1 3	102,80	102,72	0,27	140	114	1,7762

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 5

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.77: (W_{0,8}Nb_{0,2})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,571(4)$ Å, $b = 5,243(4)$ Å, $c = 11,231(7)$ Å, $\beta = 90,20(5)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,17	31,16	0,01	126	72	5,6806
1 0 1	31,27	31,34	0,08	128	57	5,6632
0 0 2	31,53	31,62	0,10	588	265	5,6158
1 0 2	41,65	41,72	0,11	353	102	4,2618
1 1 0	43,33	43,52	0,31	1000	1000	4,0984
1 1 -1	46,13	46,06	0,12	261	277	3,8528
1 1 1	46,20	46,12	0,13	262	277	3,8474
0 1 2	46,38	46,24	0,24	170	160	3,8324
1 1 2	53,87	54,00	0,25	303	182	3,3071
2 1 -1	66,20	66,18	0,04	233	102	2,7043
2 1 1	66,29	66,40	0,26	233	109	2,7005
0 2 0	68,35	68,16	0,46	220	105	2,6215
0 1 4	72,52	72,56	0,10	289	322	2,4753
2 2 3	101,59	101,64	0,17	119	122	1,7959
3 1 -3	102,50	102,46	0,15	138	69	1,7810
3 1 3	102,80	102,74	0,22	141	112	1,7761
0 1 6	103,63	103,60	0,10	109	89	1,7629

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 3): 15

13.7 Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.78: (W_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,585(2)$ Å, $b = 5,260(2)$ Å, $c = 11,204(3)$ Å, $\beta = 90,27(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 1	31,28	31,23	0,06	136	100	5,6606
1 0 2	41,74	41,70	0,06	189	242	4,2528
1 1 0	43,21	43,22	0,02	100	1000	4,1100
1 1 -1	46,00	45,94	0,09	239	428	3,8638
1 1 1	46,12	46,08	0,07	239	269	3,8533
0 1 2	46,35	46,40	0,09	189	265	3,8347

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.78 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 2	53,87	53,86	0,02	302	538	3,3072
1 0 3	55,02	55,00	0,04	87	132	3,2392
2 0 -2	62,79	62,80	0,02	47	60	2,8469
2 0 2	63,17	63,20	0,07	46	66	2,8303
2 1 -1	66,01	66,10	0,22	238	130	2,7118
2 1 1	66,19	66,22	0,07	237	374	2,7046
0 2 0	68,12	68,17	0,14	221	231	2,6301
1 0 4	69,73	69,81	0,22	99	106	2,5713
2 1 -2	71,67	71,65	0,05	61	62	2,5038
2 1 2	72,01	71,95	0,14	60	62	2,4924
0 1 4	72,61	72,69	0,2	293	130	2,4723
1 2 1	75,36	75,36	0,01	29	42	2,3852
0 2 2	75,51	75,52	0,05	75	115	2,3808
1 2 2	80,57	80,67	0,3	42	43	2,2369
2 1 3	80,84	80,81	0,09	16	10	2,2295
3 0 -1	83,69	83,65	0,14	52	73	2,1568
3 0 1	83,92	83,95	0,09	53	40	2,1514
2 2 -1	89,53	89,51	0,06	37	35	2,0228
2 2 1	89,67	89,77	0,31	39	35	2,0198
2 2 -2	93,99	94,04	0,16	63	30	1,9319
2 2 2	94,26	94,24	0,07	64	99	1,9267
2 0 5	98,61	98,52	0,27	75	73	1,8467
2 2 3	101,51	101,51	0,02	16	140	1,7972
3 1 -3	102,24	102,19	0,15	13	125	1,7853
3 1 3	102,81	102,81	0,01	10	137	1,7761
0 1 6	103,83	103,85	0,04	17	67	1,7597
3 2 -1	110,03	110,00	0,09	15	83	1,6678
3 2 1	110,21	110,26	0,19	15	140	1,6652
4 1 -1	118,58	118,62	0,17	43	52	1,5573
1 0 7	118,95	118,92	0,11	19	30	1,5529

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

- a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$
- b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.
- c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 0 3): 9

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.79: (W_{0,5}Ta_{0,5})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,577(2)$ Å, $b = 5,259(2)$ Å, $c = 11,210(3)$ Å, $\beta = 90,34(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 0 2	31,60	31,65	0,06	589	566	5,6714
1 0 2	41,74	41,70	0,06	343	246	5,6137
1 1 0	43,24	43,26	0,04	1000	1000	4,2612
1 1 -1	46,03	45,92	0,18	240	276	4,1177
0 1 2	46,35	46,22	0,21	183	82	3,8712
1 1 2	53,88	53,94	0,13	302	280	3,8606
2 0 0	54,19	54,10	0,17	19	28	3,8423
1 0 3	55,01	54,92	0,17	88	128	3,3136
2 0 1	56,62	56,52	0,19	11	9	3,2458
2 0 -2	62,86	62,80	0,14	47	35	2,8526
2 0 2	63,21	63,16	0,12	46	37	2,8357
1 1 3	64,86	64,88	0,05	93	140	2,7170
2 1 -1	66,08	66,02	0,14	238	329	2,7097
2 1 1	66,25	66,20	0,12	237	88	2,6351
0 2 0	68,14	68,19	0,14	221	210	2,5765
1 0 4	69,70	69,83	0,34	100	151	2,5087
2 1 -2	71,74	71,87	0,34	61	73	2,4972
2 1 2	72,05	72,19	0,36	60	77	2,4774
0 1 4	72,59	72,71	0,31	240	94	2,3897
2 0 3	72,96	73,01	0,12	77	147	2,3853
0 2 2	75,52	75,56	0,12	75	96	2,2412
1 2 2	80,58	80,61	0,08	42	65	2,1610
3 0 -1	83,81	83,79	0,08	52	77	2,1554
3 0 1	84,02	84,05	0,08	53	54	2,0236
2 2 -2	94,06	94,14	0,27	64	107	1,9303
2 2 2	94,31	94,36	0,17	63	40	1,8504
2 0 -5	97,99	98,01	0,07	77	100	1,8007
1 2 4	99,06	99,06	0,00	86	98	1,7888
2 2 -3	101,19	101,10	0,31	118	110	1,7795
2 2 3	101,54	101,45	0,29	118	120	1,7634
1 0 6	101,69	101,69	0,00	17	58	1,6709
3 1 -3	102,35	102,51	0,56	138	169	1,6684
3 1 3	102,87	102,87	0,02	140	43	1,5603
1 1 6	107,90	107,95	0,17	55	62	1,5561
3 2 -1	110,14	110,16	0,08	134	193	1,5366
3 2 1	110,31	110,32	0,05	135	160	1,5353

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 0 4): 9

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.80: (W_{0,4}Ta_{0,6})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,582(2)$ Å, $b = 5,265(2)$ Å, $c = 11,212(3)$ Å, $\beta = 90,27(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 1	31,263	31,230	0,04	136	115	5,6642
0 0 2	31,591	31,591	0,00	588	487	5,6057
1 0 2	41,692	41,601	0,14	343	358	4,2576
1 1 0	43,192	43,122	0,11	1000	1000	4,1114
1 1 -1	45,997	45,904	0,16	240	225	3,8637
1 1 1	46,087	46,004	0,14	241	226	3,8563
0 1 2	46,314	46,244	0,12	188	158	3,8377
1 1 2	53,816	53,744	0,14	302	389	3,3106
1 0 3	54,956	54,984	0,06	88	112	3,2432
2 0 -2	62,858	62,820	0,09	47	67	2,8439
2 0 2	63,127	63,120	0,02	46	53	2,8321
1 1 3	64,789	64,818	0,07	93	107	2,7613
2 1 -1	66,037	66,037	0,00	238	218	2,7105
2 1 1	66,166	66,217	0,12	237	229	2,7054
0 2 0	68,054	68,094	0,10	221	231	2,6325
1 0 4	69,640	69,692	0,13	99	80	2,5743
2 1 -2	71,715	71,730	0,04	61	72	2,5022
2 1 2	71,954	71,929	0,06	60	73	2,4941
0 1 4	72,557	72,568	0,03	293	393	2,4741
1 2 1	75,294	75,344	0,13	28	41	2,3873
0 2 2	75,439	75,424	0,04	75	116	2,3828
1 2 2	80,485	80,554	0,19	41	41	2,2391
3 0 -1	83,769	83,607	0,47	53	63	2,1550
3 0 1	83,926	84,026	0,29	62	63	2,1511
2 2 -1	89,518	89,512	0,02	37	54	2,0230
2 2 1	89,618	89,692	0,23	39	24	2,0209
3 1 1	91,022	91,187	0,51	9	9	1,9913
2 1 4	91,889	91,885	0,01	31	55	1,9736
2 2 -2	93,990	93,919	0,23	64	69	1,9319
2 2 2	94,182	94,198	0,05	63	73	1,9282
2 0 5	98,480	98,425	0,18	76	51	1,8489
1 1 6	107,823	107,789	0,12	55	85	1,6992
1 3 0	108,062	108,088	0,09	104	118	1,6957
3 2 -1	110,043	109,941	0,37	134	102	1,6675

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (1 1 5): 9

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.81: (W_{0,3}Ta_{0,7})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,615(1)$ Å, $b = 5,284(1)$ Å, $c = 11,228(3)$ Å, $\beta = 90,21(2)^\circ$.

hkl	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,020	31,106	0,10	132,9	227,1	5,7082
1 0 1	31,119	31,246	0,15	135,4	227,3	5,6901
0 0 2	31,543	31,546	0,00	583,7	439,4	5,6142
1 0 -2	41,394	41,375	0,03	344,3	428,1	4,2879
1 0 2	41,543	41,535	0,01	343,0	448,7	4,2726
1 1 0	43,011	42,993	0,03	1000,0	1000,0	4,1285
1 1 -1	45,829	45,790	0,07	240,4	215,5	3,8777
1 1 1	45,897	45,850	0,08	241,2	215,6	3,8720
1 1 -2	53,503	53,460	0,08	305,1	382,2	3,3296
1 1 2	53,621	53,580	0,08	301,9	357,0	3,3224
1 0 -3	54,624	54,578	0,09	88,8	126	3,2625
1 0 3	54,797	54,798	0,00	88,0	88,7	3,2524
2 0 -2	62,628	62,587	0,09	46,6	60,4	2,8541
2 0 2	62,832	62,787	0,10	45,7	56,6	2,8451
1 1 -3	64,436	64,384	0,12	91,6	118,8	2,7760
1 1 3	64,585	64,564	0,05	92,3	112,1	2,7698
0 2 0	67,800	67,779	0,05	220,8	253,9	2,6420
1 0 -4	69,277	69,297	0,05	101,8	122,3	2,5874
1 0 4	69,463	69,457	0,02	98,9	103,8	2,5807
2 1 -2	71,449	71,533	0,22	60,7	103,1	2,5112
2 1 2	71,630	71,713	0,21	60,1	111,4	2,5050
0 1 4	72,409	72,432	0,06	291,8	427,3	2,4790
0 2 2	75,186	75,117	0,18	74,4	124,0	2,3906
1 2 -2	80,101	80,099	0,01	42,5	71,6	2,2493
1 2 2	80,184	80,199	0,04	41,2	57,8	2,2471
3 0 -1	83,364	83,333	0,09	52,1	68,9	2,1650
3 0 1	83,483	83,493	0,03	52,7	47,7	2,1620
2 2 -1	89,147	89,092	0,17	37,4	42,8	2,0310
2 2 1	89,223	89,262	0,12	39,0	40,3	2,0294

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.81 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2 2 -2	93,632	93,574	0,18	64,5	84,1	1,9388
2 2 2	93,777	93,734	0,14	63,4	50,3	1,9360
2 2 -3	100,786	100,799	0,04	117,7	147,8	1,8093
2 2 3	100,992	101,019	0,09	117,8	124,3	1,8058
3 1 -3	101,936	101,957	0,07	138,2	115,7	1,7902
3 1 3	102,243	102,176	0,23	140,6	183,1	1,7852
0 1 6	103,560	103,554	0,02	106,4	78,5	1,7640
3 2 1	109,637	109,620	0,06	134,7	119,6	1,6732
4 1 -1	118,056	118,041	0,05	43,1	46,1	1,5635
4 1 1	118,179	118,241	0,23	43,4	55,6	1,5621
0 3 4	124,328	124,386	0,22	79,5	106,4	1,4920

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 6

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.82: (W_{0,2}Ta_{0,8})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,611(1)$ Å, $b = 5,2788(7)$ Å, $c = 11,206(2)$ Å, $\beta = 90,27(1)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	31,036	31,086	0,06	132,7	169,4	5,7053
1 0 1	31,164	31,265	0,12	135,0	169,3	5,6820
0 0 2	31,607	31,585	0,03	582,1	569,1	5,6029
1 0 -2	41,431	41,474	0,07	344,5	345,0	4,2841
1 0 2	41,625	41,554	0,11	342,3	342,1	4,2644
1 1 0	43,048	43,032	0,03	1000,0	1000,0	4,1249
1 1 -1	45,865	45,789	0,13	241,0	416,8	3,8747
1 1 1	45,953	45,848	0,18	241,5	586	3,8674
1 1 -2	53,555	53,578	0,05	305,0	169,1	3,3264
1 1 2	53,707	53,718	0,02	301,3	369,1	3,3172
1 0 -3	54,692	54,657	0,07	88,9	234	3,2585
1 0 3	54,915	54,916	0,00	87,9	156	3,2456
2 0 -2	62,661	62,705	0,10	46,7	54,5	2,8526
2 0 2	62,924	62,905	0,04	45,6	53,3	2,8410
1 1 -3	64,513	64,522	0,02	91,5	118	2,7728
1 1 3	64,706	64,662	0,10	92,1	110,6	2,7648
2 1 1	65,920	65,920	0,00	237,2	237,8	2,7152
0 2 0	67,871	67,837	0,08	220,7	273,1	2,6394
1 0 -4	69,378	69,415	0,09	101,6	99,6	2,5837
1 0 4	69,619	69,654	0,09	98,5	117,2	2,5751
2 1 -2	71,495	71,511	0,04	60,7	149	2,5096
2 1 2	71,729	71,791	0,16	60,0	223	2,5017
0 1 4	72,543	72,550	0,02	291,0	273,6	2,4746
0 2 2	75,279	75,215	0,17	74,2	111,7	2,3877
1 2 -2	80,183	80,247	0,18	41,1	66,7	2,2471
1 2 2	80,290	80,356	0,19	42,4	67,2	2,2443
3 0 -1	83,404	83,371	0,10	52,0	56,2	2,1640
3 0 1	83,559	83,551	0,02	52,6	54,8	2,1602
2 2 -1	89,220	89,180	0,12	37,4	36,3	2,0295
2 2 1	89,318	89,340	0,07	39,0	36,3	2,0274
2 1 -4	91,338	91,316	0,07	33,5	39,5	1,9848

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.82 - Fortsetzung

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
2 1 4	91,720	91,775	0,17	31,1	55,9	1,9770
2 2 -2	93,709	93,692	0,06	64,6	43,4	1,9373
2 2 2	93,897	93,911	0,05	63,4	70,7	1,9337
2 2 -3	100,877	100,917	0,13	117,7	132,0	1,8077
2 2 3	101,144	101,157	0,04	117,6	107,8	1,8033
3 1 -3	101,998	102,035	0,12	138,3	107,8	1,7892
3 1 3	102,395	102,354	0,14	140,4	128,4	1,7827
0 1 6	103,771	103,751	0,07	106,1	141,3	1,7607
1 1 -6	107,547	107,523	0,08	54,1	100,3	1,7032
1 1 6	107,802	107,803	0,00	54,6	102,3	1,6995
3 2 -1	109,621	109,599	0,08	134,8	116,2	1,6734
3 2 1	109,747	109,739	0,03	135,2	151,7	1,6717
1 3 -2	112,978	112,992	0,05	45,2	57,2	1,6276
0 3 4	124,507	124,485	0,08	79,3	91,7	1,4900

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 6

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.83: (W_{0,1}Ta_{0,9})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,624(3)$ Å, $b = 5,277(3)$ Å, $c = 11,265(5)$ Å, $\beta = 90,27(3)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	30,959	30,950	0,01	133	100	5,7193
0 0 2	31,440	31,391	0,06	588	242	5,6324
1 0 2	41,445	41,421	0,04	346	387	4,2827
1 1 0	43,025	43,022	0,00	1000	1000	4,1272
1 1 -1	45,822	45,704	0,20	242	273	3,8783
1 1 1	45,894	45,924	0,05	243	163	3,8723
0 1 2	46,153	46,224	0,12	186	216	3,8509
1 0 3	54,647	54,724	0,15	89	75	3,2612
2 0 -2	62,503	62,400	0,23	47	62	2,8597
2 0 2	62,719	62,800	0,18	46	72	2,8501
1 1 3	64,481	64,458	0,05	93	164	2,7741
2 1 -1	65,700	65,657	0,10	238	198	2,7241
2 1 1	65,804	65,817	0,03	238	199	2,7199
0 2 0	67,896	67,835	0,15	220	262	2,6384
1 0 -4	69,060	69,133	0,18	103	176	2,5953
1 0 4	69,258	69,393	0,34	100	54	2,5881
2 1 2	71,553	71,570	0,04	60	103	2,5077
0 1 4	72,242	72,219	0,06	294	404	2,4845
2 0 3	72,408	72,369	0,10	78	47	2,4790
0 2 2	75,228	75,304	0,20	74	134	2,3893
2 1 3	80,309	80,215	0,27	16	10	2,2438
3 0 1	83,362	83,388	0,08	53	66	2,1651
2 2 1	89,243	89,173	0,22	39	35	2,0290
2 1 4	91,370	91,227	0,44	31	45	1,9842
1 1 -5	91,597	91,586	0,04	18	25	1,9795
2 2 -2	93,616	93,640	0,08	65	43	1,9391
1 2 4	98,555	98,624	0,23	86	124	1,8476
2 2 -3	100,724	100,697	0,09	118	124	1,8103
3 1 -3	101,765	101,813	0,16	138	207	1,7930
3 2 -1	109,501	109,463	0,14	135	125	1,6751
3 2 1	109,604	109,702	0,35	136	126	1,6737

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 0): 23

13.7. Der quasibinäre Schnitt TaOPO₄-WOPO₄

Tabelle 13.84: TaOPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 6,624(2)$ Å, $b = 5,827(1)$ Å, $c = 11,268(3)$ Å, $\beta = 90,23(2)^\circ$.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 0 -1	30,953	30,713	0,28	133	146	5,7206
1 0 1	31,063	31,073	0,01	135	152	5,7003
0 0 2	31,430	31,432	0,00	588	451	5,6342
1 0 2	41,440	41,403	0,06	342	331	4,2831
1 1 0	42,999	42,961	0,06	1000	1000	4,1296
1 1 -1	45,794	45,538	0,43	243	287	3,8806
1 1 1	45,870	45,838	0,05	243	289	3,8743
0 1 2	46,123	46,078	0,08	186	217	3,8533
1 1 2	53,550	53,569	0,04	306	330	3,3267
1 0 3	54,638	54,608	0,06	89	112	3,2617
2 0 -1	56,051	55,986	0,13	10	12	3,1811
2 0 1	56,177	56,126	0,10	11	13	3,1741
2 0 -2	62,489	62,457	0,07	47	55	2,8603
2 0 2	62,716	62,757	0,09	46	49	2,8502
1 1 3	64,457	64,475	0,04	92	111	2,7752
2 1 -1	65,677	65,653	0,06	238	252	2,7250
2 1 1	65,786	65,793	0,02	238	256	2,7206
0 2 0	67,832	67,830	0,01	221	241	2,6408
1 0 4	69,243	69,228	0,04	102	108	2,5886
2 1 -2	71,333	71,365	0,08	61	105	2,5151
2 1 2	71,535	71,584	0,13	60	106	2,5083
0 1 4	72,209	72,163	0,12	293	274	2,4856
1 2 1	75,003	74,959	0,12	28	19	2,3962
0 2 2	75,165	75,119	0,12	74	110	2,3912
1 2 2	80,155	80,170	0,04	41	53	2,2479
3 0 -1	83,226	83,165	0,17	52	63	2,1684
3 0 1	83,359	83,405	0,13	52	61	2,1651
2 2 0	87,613	87,658	0,14	22	22	2,0648
2 2 -1	89,107	89,115	0,02	38	31	2,0319
2 2 1	89,191	89,235	0,13	39	31	2,0301
2 2 -2	93,557	93,547	0,03	65	59	1,9403
2 2 2	93,719	93,786	0,21	64	59	1,9371
2 0 5	97,870	97,839	0,10	78	81	1,8597
1 2 4	98,497	98,577	0,27	87	93	1,8486
3 1 -3	101,733	101,791	0,19	139	136	1,7935
3 1 3	102,075	102,030	0,15	141	127	1,7879
0 1 6	103,215	103,208	0,02	108	94	1,7695

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 1 5): 9

13.8 Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.85: Einwaagen und Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen der Mischkristallreihe (V_{1-x}Nb_x)OPO₄ nach zehn Tagen unter Vakuum bei 700 °C getempert. Die Quantifizierungen der Phasenanteile wurden über das Programm *Match!* abgeschätzt.

Zusammensetzung	Einwaage [mg]	Ergebnisse der Guinieraufnahme vorher / nachher
(V _{0,9} Nb _{0,1})OPO ₄	161,40	MoOPO ₄ -Typ / β-VOPO ₄ (33 %), MoOPO ₄ -Typ (55 %), (VO) ₂ P ₂ O ₇ (12 %)
(V _{0,8} Nb _{0,2})OPO ₄	162,00	MoOPO ₄ -Typ/ MoOPO ₄ -Typ (40 %), β-VOPO ₄ (60 %)
(V _{0,7} Nb _{0,3})OPO ₄	165,46	MoOPO ₄ -Typ/ MoOPO ₄ -Typ (65 %), β-VOPO ₄ (25 %), VO(PO ₄) ₃ (10 %)
(V _{0,6} Nb _{0,4})OPO ₄	158,84	MoOPO ₄ -Typ/ MoOPO ₄ -Typ (57 %), β-VOPO ₄ (36 %), VO(PO ₄) ₃ (7 %)
(V _{0,5} Nb _{0,5})OPO ₄	172,66	MoOPO ₄ -Typ/ MoOPO ₄ -Typ (84 %), VO(PO ₄) ₃ (16 %)
(V _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄	165,46	MoOPO ₄ -Typ/ MoOPO ₄ -Typ (91 %), VO(PO ₄) ₃ (9 %)
(V _{0,3} Nb _{0,7})OPO ₄	165,89	MoOPO ₄ -Typ (86 %), MPTB-Typ (14 %) / MoOPO ₄ -Typ (87 %), MPTB-Typ (13 %)
(V _{0,2} Nb _{0,8})OPO ₄	165,89	MoOPO ₄ -Typ (91 %), MPTB-Typ (9 %) MoOPO ₄ -Typ (86 %), MPTB-Typ (14 %)
(V _{0,1} Nb _{0,9})OPO ₄	162,53	MoOPO ₄ -Typ (89 %), MPTB-Typ (11 %) MoOPO ₄ -Typ (90 %), MPTB-Typ (10 %)

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.86: Gemessenes und berechnetes IR- und Raman (kursiv) Schwingungsspektren von α_{II} -VOPO₄. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. Für die IR-Messung wurden erst die Schwingungsmoden ab 400 cm⁻¹ mit der Rechnung verglichen, da niedrigere Wellenzahlen nicht gemessen werden konnten.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Trans. [%] /Intens. [%]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intens. [%]	Zuordnung
<i>151</i>	<i>21</i>	<i>138</i>	<i>9</i>	} O-V-O/ O-P-O
		<i>175</i>	<i>12</i>	
		<i>190</i>	<i>4</i>	
		<i>194</i>	<i>2</i>	
		<i>216</i>	<i>5</i>	
		<i>287</i>	<i>42</i>	
<i>300</i>	<i>16</i>	<i>300</i>	<i>3</i>	
		<i>317</i>	<i>33</i>	
		<i>324</i>	<i>1</i>	
		<i>372</i>	<i>0</i>	
<i>403</i>	<i>22</i>	<i>372</i>	<i>42</i>	
		<i>412</i>	<i>32</i>	
		<i>412</i>	<i>0</i>	
<i>434</i>	<i>8</i>	<i>448</i>	<i>15</i>	} antisymm. P-O
<i>439</i>	<i>8</i>			
<i>467</i>	<i>20</i>	<i>466</i>	<i>41</i>	
<i>471</i>	<i>23</i>			
<i>589</i>	<i>3</i>	<i>595</i>	<i>5</i>	} ant. P-O ₄ , V-O-Streckschwingung
<i>5909</i>	<i>55</i>	<i>611</i>	<i>11</i>	
<i>620</i>	<i>3</i>	<i>631</i>	<i>7</i>	
<i>689</i>	<i>80</i>	<i>625</i>	<i>4</i>	
<i>946</i>	<i>100</i>	<i>987</i>	<i>100</i>	} as. P-O
<i>927</i>	<i>46</i>	<i>1007</i>	<i>100</i>	
<i>996</i>	<i>51</i>	<i>1012</i>	<i>91</i>	
<i>1057</i>	<i>66</i>	<i>1059</i>	<i>19</i>	} ant. P-O, V≡O
		<i>1062</i>	<i>0</i>	
		<i>1072</i>	<i>0</i>	
<i>1091</i>	<i>10</i>	<i>1107</i>	<i>24</i>	} sym. P-O
<i>1024</i>	<i>88</i>	<i>1187</i>	<i>8</i>	} as. P-O, V≡O

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.87: Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von α -NbOPO₄. Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert.

Exp. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Trans. [%] /Intens. [%]	Ber. $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intens. [%]	Zuordnung
		108	0	} O-Nb-O/ O-P-O
		108	0	
		143	0	
		165	0	
		201	3	
283	22	280	22	} ant. P-O-Def.
368	11	371	9	
462	12	446	6	} ant. P-O-Def., Nb-O
466	15	464	13	
599	32	584	6	} Nb≡O
612	9	607	3	
		629	12	} as. P-O
802	71	829	100	
802	38	830	63	} Nb≡O, as. P-O
898	27			
926	25			
963	46	1015	100	
985	100	1007	30	
1204	87	117	22	

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.88: (V_{0,9}Nb_{0,1})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, P4/n, Z = 2, a = 6,0415(8) Å, c = 4,4153(9) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
0 0 1	40,2	40,1	0,16	109	108	4,4153
1 1 0	41,6	41,5	0,11	82	82	4,2720
1 0 1	49,9	49,8	0,14	1000	1000	3,5648
1 1 1	58,1	58,1	0,08	637	758	3,0702
2 0 0	59,1	59,0	0,16	887	828	3,0207
2 1 1	78,1	78,1	0,10	104	112	2,3046
0 0 2	81,7	81,6	0,23	94	65	2,2077
2 2 0	84,6	84,5	0,17	110	90	2,1360
1 1 2	92,5	92,4	0,25	211	158	1,9613
3 1 0	95,1	95,1	0,16	180	143	1,9105
3 0 1	99,4	99,4	0,09	236	216	1,8322
3 1 1	104,2	104,2	0,04	137	130	1,7534
2 1 2	107,1	107,1	0,13	46	41	1,7095
3 2 1	117,8	117,8	0,06	96	72	1,5666
4 0 0	122,6	122,7	0,05	120	81	1,5104
3 1 2	128,9	128,9	0,21	302	249	1,4446
4 1 1	134,5	134,5	0,00	74	41	1,3907
4 2 0	139,0	139,0	0,09	133	86	1,3509
2 0 3	142,4	142,5	0,22	65	33	1,3231

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (4 0 2): 9

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.89: (V_{0,8}Nb_{0,2})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,056(1) Å, *c* = 4,380(2) Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
0 0 1	40,5	40,4	0,24	85	107	4.3801
1 1 0	41,4	41,1	0,47	108	127	4.2823
1 0 1	50,1	50,0	0,23	1000	1000	3.5491
1 1 1	58,3	58,2	0,16	581	962	3.0620
2 0 0	58,9	58,8	0,26	863	773	3.0281
2 0 1	72,1	72,1	0,01	4	15	2.4908
2 1 1	78,1	78,1	0,14	107	105	2.3036
2 2 0	84,3	84,3	0,06	114	87	2.1412
1 1 2	93,1	93,1	0,04	207	134	1.9499
3 1 0	94,9	94,8	0,06	182	130	1.9151
3 0 1	99,4	99,4	0,02	235	199	1.8334
3 1 1	104,2	104,2	0,06	128	113	1.7547
2 1 2	107,6	107,6	0,07	46	37	1.7030
3 2 1	117,7	117,7	0,01	103	62	1.5683
4 0 0	122,3	122,4	0,20	116	61	1.5140
3 1 2	129,2	129,2	0,08	290	246	1.4417
4 1 1	134,3	134,3	0,03	74	30	1.3926

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 0 3): 4

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.90: (V_{0,7}Nb_{0,3})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, P4/n, Z = 2, a = 6,001(2) Å, c = 4,333(4) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	41,1	41,1	0,02	135	198	4,3138
1 0 1	50,4	50,4	0,03	1000	1000	3,5327
1 1 1	58,4	58,4	0,04	538	873	3,0571
2 0 0	58,5	58,7	0,36	855	918	3,0503
2 1 1	78,0	78,1	0,29	110	116	2,3088
2 2 0	83,7	83,7	0,16	116	185	2,1569
3 0 1	98,9	99,0	0,23	230	223	1,8409
3 1 1	103,7	103,7	0,22	120	115	1,7624
2 1 2	108,0	108,1	0,29	44	44	1,6966
3 2 1	117,0	117,0	0,03	103	86	1,5761
4 0 0	121,3	121,4	0,41	112	89	1,5252
3 1 2	129,3	129,1	0,49	270	265	1,4408
4 2 0	137,5	137,4	0,60	125	90	1,3642

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 3

Tabelle 13.91: (V_{0,6}Nb_{0,4})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, P4/n, Z = 2, a = 6,197(4) Å, c = 4,259(5) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	40,5	40,4	0,09	142	170	4,3822
1 0 1	50,7	50,6	0,27	956	841	3,5103
2 0 0	57,6	57,50	0,10	1000	1000	3,0987
1 1 1	58,4	58,2	0,47	374	468	3,0544
2 0 1	71,6	71,8	0,44	13	95	2,5058
2 2 1	93,1	93,0	0,56	1	7	1,9484
1 1 2	94,8	94,9	0,11	216	90	1,9155
3 1 1	102,5	102,6	0,25	85	156	1,7804
3 2 1	115,6	115,6	0,10	88	48	1,5939
3 1 2	129,1	129,1	0,01	260	130	1,4421

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 1

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.92: (V_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,210(2)$ Å, $c = 4,248(3)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	40,4	40,4	0,06	173	221	4,3913
1 0 1	50,8	50,6	0,24	992	877	3,5063
2 0 0	57,4	57,4	0,05	1000	1000	3,1051
1 1 1	58,4	58,1	0,68	358	624	3,0533
2 1 1	77,4	77,4	0,04	44	89	2,3246
2 2 0	82,1	82,2	0,06	102	110	2,1956
0 0 2	85,0	85,0	0,11	107	43	2,1241
1 1 2	95,0	95,0	0,03	218	151	1,9122
3 0 1	97,8	97,8	0,08	290	235	1,8609
3 1 1	102,4	102,5	0,29	82	89	1,7826
2 0 2	104,3	104,2	0,34	58	24	1,7532
2 1 2	108,7	108,6	0,08	42	39	1,6872
3 2 1	115,4	115,5	0,23	96	78	1,5962
4 0 0	119,0	119,0	0,06	132	67	1,5525
3 1 2	129,1	129,2	0,10	260	186	1,4420
4 1 1	131,4	131,3	0,73	51	38	1,4196

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 1 2): 5

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.93: (V_{0,4}Nb_{0,6})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,251(1)$ Å, $c = 4,201(1)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	40,1	40,1	0,08	205	240	4,4198
1 0 1	51,1	50,9	0,23	999	859	3,4867
2 0 0	57,1	57,1	0,01	1000	1000	3,1253
1 1 1	58,6	58,4	0,34	336	418	3,0450
2 1 1	77,3	77,3	0,01	59	94	2,3272
2 2 0	81,6	81,6	0,04	108	103	2,2099
0 0 2	86,0	86,0	0,01	102	44	2,1006
3 1 0	91,7	91,7	0,02	168	149	1,9766
1 1 2	95,8	95,9	0,31	213	125	1,8972
3 0 1	97,5	97,5	0,06	292	250	1,8666
3 1 1	102,0	102,1	0,17	80	77	1,7885
2 0 2	104,9	104,9	0,03	60	22	1,7434
2 1 2	109,2	109,2	0,21	42	41	1,6793
3 2 1	114,9	114,9	0,01	104	89	1,6025
4 0 0	118,1	118,1	0,00	133	67	1,5626
3 1 2	129,4	129,4	0,02	256	214	1,4395

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 9

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.94: (V_{0,3}Nb_{0,7})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,283(2)$ Å, $c = 4,181(2)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,9	39,9	0,03	142	263	4,4424
1 0 1	51,1	51,1	0,16	957	687	3,4805
2 0 0	56,8	56,8	0,05	1000	1000	3,1413
1 1 1	58,6	58,5	0,23	374	273	3,0445
2 1 1	77,2	77,1	0,15	30	78	2,3319
2 2 0	81,2	81,0	0,39	95	112	2,2212
0 0 2	86,5	86,5	0,12	107	40	2,0903
3 1 0	91,2	91,2	0,12	149	161	1,9867
3 0 1	97,2	97,2	0,01	286	232	1,8724
3 1 1	101,7	101,7	0,04	85	63	1,7944
2 0 2	105,1	105,1	0,03	53	24	1,7402
2 1 2	109,4	109,3	0,11	41	31	1,6771
3 2 1	114,5	114,4	0,30	89	81	1,6084
4 0 0	117,5	117,4	0,20	133	71	1,5706
3 1 2	129,3	129,4	0,17	260	187	1,4401
4 2 0	133,0	133,2	0,60	76	42	1,4048

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 13

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.95: (V_{0,2}Nb_{0,8})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3145(6)$ Å, $c = 4,1549(8)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,7	39,7	0,03	262	270	4,4651
0 0 1	42,7	42,8	0,15	35	83	4,1549
1 0 1	51,3	51,3	0,05	1000	892	3,4709
2 0 0	56,5	56,5	0,06	970	1000	3,1573
1 1 1	58,7	58,6	0,14	295	330	3,0417
2 1 1	77,0	77,0	0,14	90	101	2,3356
2 2 0	80,7	80,7	0,11	116	121	2,2325
0 0 2	87,1	87,1	0,05	94	57	2,0774
3 1 0	90,8	90,7	0,03	180	176	1,9968
3 1 1	101,4	101,4	0,02	73	80	1,7998
2 0 2	105,4	105,4	0,05	65	38	1,7355
2 1 2	109,6	109,6	0,04	42	46	1,6734
3 2 1	114,0	114,0	0,07	116	104	1,6138
4 0 0	116,8	116,9	0,15	130	84	1,5786
3 3 0	124,7	124,7	0,07	52	34	1,4884

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 5

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.96: (V_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P*4/*n*, *Z* = 2, *a* = 6,371(6) Å, *c* = 4,111(6) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	39,4	39,3	0,05	294	276	4,5049
1 0 1	51,5	51,3	0,42	1000	918	3,4544
2 0 0	56,0	56,0	0,14	976	1000	3,1854
2 1 1	76,8	76,8	0,13	106	102	2,3418
2 2 0	80,0	80,2	0,62	123	125	2,2524
0 0 2	88,0	88,0	0,11	89	57	2,0556
3 1 0	89,9	90,2	0,92	190	171	2,0146
3 0 1	96,4	96,4	0,17	291	259	1,8868
3 1 1	100,8	100,9	0,37	72	73	1,8091
2 0 2	105,9	105,7	0,95	66	44	1,7272
3 2 1	113,3	113,5	0,56	124	113	1,6234
4 0 0	115,7	115,4	0,93	132	94	1,5927
3 1 2	129,5	129,2	0,93	239	222	1,4388

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 6

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.97: (V_{0,7}Nb_{0,3})O_{1-δ}PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,373(8) Å, *c* = 4,214(4) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	39,5	39,4	0,19	86	142	4,4868
0 0 1	42,2	41,9	0,51	80	125	4,2058
1 0 1	50,8	50,7	0,14	1000	586	3,5057
2 0 0	56,2	56,2	0,02	586	1000	3,1727
1 1 1	58,2	58,1	0,07	182	182	3,0685
2 0 1	70,8	70,8	0,01	8	92	2,5328
2 2 0	80,3	80,4	0,14	112	106	2,2434
3 1 0	90,3	90,3	0,15	146	140	2,0066
3 0 1	96,2	96,2	0,12	280	255	1,8896
3 2 1	113,3	113,2	0,18	65	63	1,6235
4 0 0	116,2	116,2	0,06	139	110	1,5863
3 1 2	128,2	128,2	0,26	240	125	1,4517

a) Δ = |sin²(Θ_{calc.}) - sin²(Θ_{obs.})| · 1000

b) Intensitäten sind normalisiert zu I_{max} = 1000.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 2): 21

Tabelle 13.98: (V_{0,6}Nb_{0,4})O_{1-δ}PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,345(2) Å, *c* = 4,206(3) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	39,4	39,3	0,09	180	130	4,5061
1 0 1	50,6	50,6	0,06	564	882	3,5149
2 0 0	56,0	55,9	0,06	1000	1000	3,1863
1 1 1	58,0	57,9	0,10	141	302	3,0777
2 2 0	80,0	80,0	0,08	81	57	2,2530
3 0 1	95,8	95,9	0,06	306	339	1,8968
3 2 1	112,8	112,8	0,10	85	57	1,6299
4 0 0	115,7	115,7	0,08	141	190	1,5931
4 2 0	130,9	130,8	0,16	73	56	1,4250

a) Δ = |sin²(Θ_{calc.}) - sin²(Θ_{obs.})| · 1000

b) Intensitäten sind normalisiert zu I_{max} = 1000.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 1 0): 40

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.99: (V_{0,4}Nb_{0,6})O_{1-δ}PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,3855(9) Å, *c* = 4,184(2) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	39,3	39,2	0,16	189	214	4,5153
1 0 1	50,9	50,9	0,01	951	517	3,4999
2 0 0	55,8	55,8	0,07	1000	1000	3,1928
2 2 0	79,8	79,7	0,25	118	150	2,2576
3 1 0	89,7	89,7	0,03	106	182	2,0193
3 2 1	112,7	112,7	0,03	69	95	1,6310
4 0 0	115,4	115,4	0,11	188	127	1,5964
3 3 0	123,1	123,2	0,09	75	50	1,5051
3 1 2	128,1	128,1	0,01	219	70	1,4529

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (0 0 2): 111

Tabelle 13.100: (V_{0,3}Nb_{0,7})O_{1-δ}PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,387(3) Å, *c* = 4,173(3) Å.

<i>hkl</i>	4Θ _{calc.}	4Θ _{obs.}	Δ ^(a)	I _{calc}	I _{obs}	d _{calc} [Å]
1 1 0	39,3	39,3	0,10	220	211	4,5162
1 0 1	50,9	50,9	0,09	985	514	3,4937
2 0 0	55,8	55,7	0,23	1000	1000	3,1935
1 1 1	58,2	58,1	0,26	235	177	3,0651
3 1 0	89,7	89,6	0,25	111	205	2,0197
1 1 2	96,0	95,9	0,25	256	321	1,8943
4 0 0	115,4	115,4	0,06	188	147	1,5967
3 1 2	128,2	128,3	0,34	220	205	1,4513

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (3 1 1): 31

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.101: (V_{0,2}Nb_{0,8})O_{1- δ} PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,381(2)$ Å, $c = 4,157(2)$ Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,3	39,1	0,26	82	244	4,5119
1 0 1	51,1	51,0	0,18	1000	727	3,4829
2 0 0	55,9	55,7	0,28	922	1000	3,1904
1 1 1	58,4	58,3	0,19	534	208	3,0571
2 1 1	76,4	76,4	0,16	120	93	2,3526
2 2 0	79,9	79,8	0,26	123	149	2,2559
0 0 2	87,0	87,1	0,19	74	67	2,0784
3 1 0	89,8	89,8	0,08	215	215	2,0178
3 0 1	96,0	96,0	0,02	294	359	1,8934
3 1 1	100,4	100,4	0,12	46	54	1,8152
2 0 2	105,0	105,1	0,22	18	38	1,7414
4 0 0	115,5	115,4	0,21	158	142	1,5952
3 1 2	128,6	128,5	0,26	265	216	1,4477
4 2 0	130,7	130,8	0,51	45	81	1,4268

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 0 1): 8

13.8. Der quasibinäre Schnitt VOPO₄-NbOPO₄

Tabelle 13.102: (V_{0,1}Nb_{0,9})O_{1-δ}PO₄. Zuordnung der hkl-Werte, *P4/n*, *Z* = 2, *a* = 6,3843(8) Å, *c* = 4,123(1) Å.

<i>hkl</i>	$4\Theta_{calc.}$	$4\Theta_{obs.}$	$\Delta^{(a)}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{calc} [Å]
1 1 0	39,3	39,3	0,04	313	264	4,5144
1 0 1	51,4	51,3	0,14	998	775	3,4638
2 0 0	55,9	55,8	0,09	1000	1000	3,1922
1 1 1	58,6	58,6	0,14	198	221	3,0445
2 2 0	79,8	79,8	0,07	153	139	2,2572
3 1 0	89,7	89,8	0,15	116	126	2,0189
3 0 1	96,1	96,2	0,03	333	188	1,8911
1 1 2	97,0	97,0	0,02	284	126	1,8754
3 1 1	100,6	100,5	0,02	28	49	1,8132
2 0 2	105,6	105,7	0,11	97	23	1,7319
3 2 1	113,0	113,0	0,06	85	89	1,6270
4 0 0	115,4	115,4	0,01	181	80	1,5961

a) $\Delta = |\sin^2(\Theta_{calc.}) - \sin^2(\Theta_{obs.})| \cdot 1000$

b) Intensitäten sind normalisiert zu $I_{max} = 1000$.

c) I_{calc} für den stärksten, nicht beobachteten Reflex (2 2 2): 16

Tabelle 13.103: Ergebnis der katalytischen Testungen (Aktivität und Selektivität) im Temperaturbereich 400-410 °C.

Katalysator	Selektivität <i>S</i> [%]	Umsatz <i>X</i> [%]	Quelle
VPP ^a	85,0	60,0	[95]
α_{II} -VOPO ₄			diese Arbeit
(V _{0,05} Nb _{0,95})OPO ₄	7,9	28,2	diese Arbeit
(V _{0,1} Nb _{0,9})OPO ₄	32,0	62,2	diese Arbeit
(V _{0,2} Nb _{0,8})OPO ₄	15,1	74,3	diese Arbeit
(V _{0,3} Nb _{0,7})OPO ₄	19,5	81,6	diese Arbeit
(V _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄	19,5	81,4	diese Arbeit
(V _{0,6} Nb _{0,4})OPO ₄	17,4	22,7	diese Arbeit
(V _{0,8} Nb _{0,2})OPO ₄	9,3	7,9	diese Arbeit

a) Angegeben für 450 °C.

13.8. Der quasibinäre Schnitt $\text{VOPO}_4\text{-NbOPO}_4$

Literaturverzeichnis

- [1] C. P. S. Ingolf V. Hertel, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Springer-Verlag GmbH, **2017**.
- [2] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2. Aufl., (Hrsg.: Wiley), Wiley, Chichester, **2009**.
- [3] I. Matsuura, N. Kimura, in *New Developments in Selective Oxidation II, Proceedings of the Second World Congress and Fourth European Workshop Meeting*, Elsevier, **1994**, 271–279.
- [4] Y. Garsany, M. B. Sassin, B. D. Gould, K. Swider-Lyons, *ECS Trans.* **2015**, *69*, 1243–1250.
- [5] M. Conte, *Science* **2006**, *313*, 1270–1273.
- [6] F. F. N. Al-Anazi, Dissertation, Cardiff University, Cardiff, **2016**.
- [7] G. He, W. H. Kan, A. Manthiram, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 682–688.
- [8] Z. Chen, Q. Chen, H. Wang, R. Zhang, H. Zhou, L. Chen, M. S. Whittingham, *Electrochem. commun.* **2014**, *46*, 67–70.
- [9] J. Gaubicher, T. L. Mercier, Y. Chabre, J. Angenault, M. Quarton, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4375–4379.
- [10] M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3362.
- [11] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, P. Venturaoli, G. Calestani, M. L. Granados, J. Fierro, *J. Catal.* **1996**, *160*, 52–64.

- [12] V. Guliants, J. Benziger, S. Sundaresan, I. Wachs, J.-M. Jehng, J. Roberts, *Catal. Today* **1996**, *28*, 275–295.
- [13] S. Böcklein, G. Mestl, S. V. Auras, J. Wintterlin, *Top. Catal.* **2017**, *60*, 1682–1697.
- [14] Q.-N. Xia, Q. Cuan, X.-H. Liu, X.-Q. Gong, G.-Z. Lu, Y.-Q. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9755–9760.
- [15] H. Zhao, X. Hu, J. Hao, N. Li, K. Zhi, R. He, Y. Wang, H. Zhou, Q. Liu, *Appl. Catal. A.: Gen.* **2020**, *591*, 117378.
- [16] N. Nurhazanah, Y. Sy, H. Husin, C. Rosnelly, A. Maulana, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *796*, 012048.
- [17] C. H. Mejía, D. Verbart, K. de Jong, *Catal. Today* **2021**, *369*, 77–87.
- [18] Y. Garsany, A. Epshteyn, K. L. More, K. E. Swider-Lyons, *ECS Electrochem. Lett.* **2013**, *2*, H46–H50.
- [19] Y. Xing, B. Yan, Z. Yuan, K. Sun, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59081–59090.
- [20] K. Lohbeck, H. H. ans Werner Fuhrmann, N. Fedtke, "Maleic and Fumaric Acids", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**.
- [21] C. Futter, S. Schunk, *Maleinsäureanhydrid* **2014**, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-13-00331>.
- [22] J. Burnett, R. Keppel, W. Robinson, *Catal. Today* **1987**, *1*, 537–586.
- [23] J. T. Gleaves, J. R. Ebner, T. C. Kuechler, *Catal. Rev.* **1988**, *30*, 49–116.
- [24] J. T. Cleaves, G. Centi, *Catal. Today* **1993**, *16*, 69–78.
- [25] W. A. Goddard, in *Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile*, Springer International Publishing, **2021**, 1235–1248.
- [26] Y. Zhanglin, M. Forissier, R. Sneed, J. Vedrine, J. Volta, *J. Catal.* **1994**, *145*, 256–266.

- [27] W. P. A. Jansen, M. Ruitenbeek, A. W. D. v.d. Gon, J. W. Geus, H. H. Brongersma, *J. Catal.* **2000**, *196*, 379–387.
- [28] L. Cornaglia, E. Lombardo, *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *127*, 125–138.
- [29] C. Heine, M. Hävecker, E. Stotz, F. Rosowski, A. Knop-Gericke, A. Trunschke, M. Eichelbaum, R. Schloegl, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20405–20412.
- [30] G. W. Coulston, *Science* **1997**, *275*, 191–193.
- [31] G. Centi, I. Manenti, A. Riva, F. Trifiro, *Appl. Catal.* **1984**, *9*, 177–190.
- [32] M.-J. Cheng, W. A. Goddard, R. Fu, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1171–1187.
- [33] P. A. Agaskar, L. D. Caul, R. K. Grasselli, *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 339–351.
- [34] W. C. O’Leary, W. A. Goddard, M.-J. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24069–24076.
- [35] B. K. Hodnett, *Catal. Rev. Sci.* **1985**, *27*, 373–424.
- [36] F. Richter, H. Papp, G. U. Wolf, T. Goetze, B. Kubias, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 150–153.
- [37] G. Mestl, D. Lesser, T. Turek, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1533–1544.
- [38] D. Lesser, G. Mestl, T. Turek, *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, *510*, 1–10.
- [39] E. W. Arnold, S. Sundaresan, *Appl. Catal.* **1988**, *41*, 225–239.
- [40] J. Ziokowski, *J. Catal.* **1990**, *122*, 126–150.
- [41] J. Frey, Y. S. Ooi, B. Thomas, V. R. Marthala, A. Bressel, T. Schoelkopf, T. Schleid, M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *35*, 130–137.
- [42] V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, A. I. Pyatnitskaya, G. A. Komashko, V. M. Belousov, *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, *96*, 135–150.
- [43] D. Ye, A. Satsuma, A. Hattori, T. Hattori, T. Murakami, *Catal. Today* **1993**, *16*, 113–121.
- [44] A. Caldarelli, Dissertation, Universität von Bologna, Bologna, **2012**.

- [45] B. He, L. Nan, Z. Li, B. Wen, J. Niu, R. Liu, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 662–669.
- [46] C. Schulz, S. Roy, K. Wittich, R. N. d'Alnoncourt, S. Linke, V. Stempel, B. Frank, R. Glaum, F. Rosowski, *Catal. Today* **2019**, *333*, 113–119.
- [47] S. C. Roy, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [48] R. Gopal, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 432.
- [49] F. Girgsdies, W.-S. Dong, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, T. Ressler, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 807–812.
- [50] B. Jordan, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2621–2625.
- [51] R. Gautier, R. Gautier, O. Hernandez, N. Audebrand, T. Bataille, C. Roiland, E. Elkaïm, L. L. Pollès, E. Furet, E. L. Fur, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8124.
- [52] F. Girgsdies, M. Schneider, A. Brückner, T. Ressler, R. Schlögl, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1258–1264.
- [53] F. Dornhaus, H. W. Lerner, M. Bolte, H. S. Horowitz, E. M. McCarron, J. W. jr. Richardson, B. H. Toby, VOPO₄, **2005**, private communication.
- [54] P. Amorós, M. D. Marcos, M. Roca, J. Alamo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1393–1399.
- [55] S. Islam, Dissertation, University of Bonn, **2012**.
- [56] S. E. Lister, V. J. Rixom, J. S. O. Evans, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5279–5289.
- [57] P. Kierkegaard, M. Westerlund, T. Reistad, D. R. Sparrow, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2217–2225.
- [58] J. M. Longo, P. Kierkegaard, G. H. Searle, K. Marøy, J. Brunvoll, E. Bunnberg, C. Djerassi, R. Records, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 72–78.
- [59] A. Leclaire, E. Chahboun, D. Groult, B. Raveau, *Z. Kristallogr.- Cryst. Mater.* **1986**, 177.

- [60] E. M. Levin, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 250–261.
- [61] J. Longo, J. Pierce, J. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1971**, *6*, 1157–1165.
- [62] H. Chahboun, D. Groult, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 331–342.
- [63] N. Kinomura, M. Hirose, N. Kumada, F. Muto, T. Ashida, *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 156–161.
- [64] S. C. Roy, R. Glaum, D. Abdullin, O. Schiemann, N. Q. Bac, K.-H. Lii, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 1876–1885.
- [65] Y. Piffard, S. Oyetola, A. Verbaere, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 81–85.
- [66] P. Kierkegaard, J. M. Longo, B.-O. Marinder, P. H. Nielsen, B. Sjöberg, E. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 763–764.
- [67] S. Boghosian, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, K. Nielsen, C. P. Tønseth, K. R. Seddon, L. Bao-Sheng, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 703–708.
- [68] J. M. Longo, R. J. Arnott, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 394–398.
- [69] U. Kaiser, G. Schmidt, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 113–120.
- [70] P. Roussel, O. Pérez, P. Labbé, *Acta Crystallogr. B: Struc. Sci.* **2001**, *57*, 603–632.
- [71] S. Roy, B. Raguž, W. Assenmacher, R. Glaum, *Solid State Sci.* **2015**, *49*, 18–28.
- [72] S. C. Roy, W. Assenmacher, T. Linden, L. Esser, W. Mader, R. Glaum, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 543–552.
- [73] T. G. Amos, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 230–238.
- [74] S. Wang, C. Wang, K. Lii, *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 298–302.
- [75] H. Mika, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.

- [76] D. L. Serra, S. J. Hwu, *Acta Cryst. C* **1992**, *48*, 733–735.
- [77] M. Y. Lu, F. Badway, J. R. Kim, G. G. Amatucci, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2949–2961.
- [78] A. Leclaire, E. Chahboun, D. Groult, B. Raveau, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1986**, 177.
- [79] T. Shimoda, T. Okuhara, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2163–2171.
- [80] H. Tietze, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2035–2038.
- [81] I. E. Grey, R. Stranger, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 331–339.
- [82] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [83] T. Bredow, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, H. Schilling, J. Pickardt, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1157–1162.
- [84] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [85] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [86] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [87] D. V. Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2364–2376.
- [88] J. Laun, D. V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 1285–1290.
- [89] J. Laun, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2021**, *42*, 1064–1072.
- [90] J. Laun, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 839–846.
- [91] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. L. Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.

- [92] R. Nelson, C. Ertural, J. George, V. L. Deringer, G. Hautier, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1931–1940.
- [93] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [94] Crystal Orbital Hamilton Populations: The Official Reference Page, www.cohp.de, 19.04.2022.
- [95] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 147–156.
- [96] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografiya* **1994**, *1*, 145–146.
- [97] V. V. Krasnikov, Z. Konstant, *Neorg. Mater.* **1979**, *15*, 2164–2167.
- [98] J. W. Johnson, D. C. Johnston, H. E. King, T. R. Halbert, J. F. Brody, D. P. Goshorn, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1646–1648.
- [99] E. Pachoud, J. Cumby, C. T. Lithgow, J. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 636–641.
- [100] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1989**, 91–93.
- [101] B. D. Jordan, C. Calvo, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2899–2900.
- [102] S.-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10402–10411.
- [103] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman, A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 1055–1063.
- [104] Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 369–379.
- [105] T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet, D. Johnston, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 124–131.
- [106] Y. Gorbunova, S. A. Linde, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, *245*, 584–588.
- [107] G. Rousse, C. Wurm, M. Morcrette, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, C. Masquelier, *Int. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 881–887.

- [108] E. Benser, R. Glaum, T. Dross, H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4341–4348.
- [109] S. Linde, Y. Gorbunova, A. Lavrov, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, *1*, 29–32.
- [110] N. Middlemiss, F. Hawthorne, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1673–1679.
- [111] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 41–47.
- [112] S. S. Fedotov, A. S. Samarin, V. A. Nikitina, K. J. Stevenson, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 12431–12440.
- [113] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, K. Schlesinger, G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 89–96.
- [114] R. Gautier, Dissertation, Université de Rennes, Rennes, **2010**.
- [115] O. Lapina, D. Khabibulin, A. Shubin, V. Bondareva, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *162*, 381–390.
- [116] F. B. Abdelouahab, *J. Catal.* **1992**, *134*, 151–167.
- [117] S. A. Ennacir, C. R’Kha, P. Barboux, J. Livage, J. Maquet, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 197–203.
- [118] J. C. Schoen, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [119] M. Jansen, J. C. Schoen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406–3412.
- [120] M. Jansen, I. V. Pentin, J. C. Schoen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *51*, 132–135.
- [121] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1755–1756.
- [122] A. L. E. Smalley, M. L. Jespersen, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2486–2490.
- [123] R. Kniep, H. J. Beister, D. Wald, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 966–980.
- [124] K. Snyder, B. Raguž, W. Hoffbauer, R. Glaum, H. Ehrenberg, M. Herklotz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 944–951.

- [125] B. Raguž, K. Wittich, R. Glaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2019, 1688–1696.
- [126] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188–1194.
- [127] Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5778–5786.
- [128] D. Weber, A. Stork, S. Nakhal, C. Wessel, C. Reimann, W. Hermes, A. Müller, T. Ressler, R. Pöttgen, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6762–6766.
- [129] T. Lüdtke, D. Weber, A. Schmidt, A. Müller, C. Reimann, N. Becker, T. Bredow, R. Dronskowski, T. Ressler, M. Lerch, *Cryst. Mat.* **2017**, 232.
- [130] J. E. Page, H. W. T. Morgan, D. Zeng, P. Manuel, J. E. McGrady, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 13577–13585.
- [131] S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 1496–1503.
- [132] M. Tachez, F. Theobald, E. Bordes, *J. Solid State Chem.* **1981**, 40, 280–283.
- [133] T. Droß, Dissertation, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2004**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-03770>.
- [134] R. Glaum, Habilitation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, **1999**, <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/1999/124/>.
- [135] W. Pies, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1975**, 79, 109–109.
- [136] K. Bakhmutsky, J. I. Alsous, R. J. Gorte, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 578–581.
- [137] A. Bronova, Bachelorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [138] ETCH Zürich, <https://wenku.baidu.com/view/11ac7528bd64783e09122b0a.html>., 2021-03-22.

- [139] E. Benser, Dissertation, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2007**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-13219>.
- [140] K. Lii, C. Li, C. Cheng, S. Wang, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 352–359.
- [141] B. N. F. Figgis, Hitchman, *Ligand Field Theory*, John Wiley & Sons, **1999**.
- [142] S. Umlauf, Dissertation, Universität Bonn, **geplant**.
- [143] S. Pellizzeri, T. M. Korter, J. Zubieta, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1003*, 21–30.
- [144] E. J. Baran, F. Muto, N. Kumada, N. Kinomura, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *8*, 1305–1306.
- [145] H. Numata, T. Ono, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *130*, 261–269.
- [146] M. Hanawa, H. Imoto, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 325–329.
- [147] W. L. Finger, *Year Book - Carnegie Institution of Washington* **1974**.
- [148] W. Milligan, D. Mullica, G. Beall, L. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 39–43.
- [149] G. Lohmüller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringer, *Acta Cryst. B* **1973**, *29*, 141–142.
- [150] J. Kendrick, A. D. Burnett, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1491–1504.
- [151] T. Amos, A. Yokochi, A. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 303–307.
- [152] S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, M. P. Crosnier, Y. Piffard, M. Tournoux, *ChemInform* **2010**, *22*, no–no.
- [153] S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard, M. Tournoux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 23.
- [154] C. Wodak, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [155] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [156] E. Bordes, P. Courtine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *0*, 294–296.

- [157] M. Sananes-Schulz, A. Tuel, G. Hutchings, J. Volta, *J. Catal.* **1997**, *166*, 388–392.
- [158] M. Casais, E. Gutiérrez-Puebla, M. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 261–266.
- [159] C. Börrnert, W. Carrillo-Cabrera, P. Simon, H. Langbein, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1038–1045.
- [160] A. Valentoni, P. Barra, N. Senes, G. Mulas, C. Pistidda, J. Bednarcik, F. Torre, S. Garroni, S. Enzo, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10986–10995.
- [161] B. Reitz, R. Gruehn, *Sci. Nat.* **1984**, *71*, 474–475.
- [162] B. Reitz, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *540*, 215–226.
- [163] S. Titlbach, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2012**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5n-36422>.
- [164] P. A. Agaskar, R. K. Grasseli, **1994**.
- [165] J. Zah-Letho, A. Verbaere, A. Jouanneaux, F. Taulelle, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 335–342.
- [166] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [167] M. G. Willinger, D. S. Su, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*.
- [168] D. Reinen, M. Atanasov, S.-L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *175*, 91–158.
- [169] E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 982–989.
- [170] G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi, *CRYSTAL UNITO Basis Sets Library* **2013**.
- [171] C. M. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V. R. Saunders, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1120–1127.
- [172] T. Bredow, K. Jug, R. A. Evarestov, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, R10–R12.

- [173] C. Pisani, E. Aprà, M. Causà, *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, *38*, 395–417.
- [174] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 409–420.
- [175] M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catal. Today* **2009**, *142*, 152–157.
- [176] B. Kinberger, J. Danielsen, A. Haaland, B. Jerslev, C. E. Schäffer, E. Sunde, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 320–328.
- [177] K. Kurbanov, *Kristallografia* **1987**, *32*, 1265–1267.
- [178] A. Jouanneaux, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard, S. Oyetola, A. N. Fitch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 755–765.
- [179] K. Kasahara, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 104–111.
- [180] B. A. Adair, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 451–454.
- [181] A. Verbaere, S. Oyetola, D. Guyomard, Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 217–224.
- [182] G. Meyer, J. Soose, Dissertation, Universität Gießen, **1980**.
- [183] A. Jouanneaux, A. Fitch, S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard, *Eur. J. Inorg.* **1993**, *30*, 125–137.
- [184] A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, D. Mezaoui, *Z. Kristallogr.- Cryst. Mater.* **1997**, *212*.
- [185] P. Schmidt, Habilitation, Technische Universität Dresden, Dresden, **2007**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1200397971615-40549>.
- [186] B. Domenges, M. Goreaud, P. Labbé, B. Raveau, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 1724–1728.
- [187] Y. NejatyJahromy, S. C. Roy, R. Glaum, O. Schiemann, *Appl. Magn. Reson.* **2021**, *52*, 169–175.
- [188] H. F. Mollet, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1440–1446.

- [189] R.-M. Peng, Y. Mei, W.-C. Zheng, C.-F. Wei, *Physica B Condens.* **2015**, *461*, 106–109.
- [190] S. Morandi, G. Ghiotti, A. Chiorino, E. Comini, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 74–80.
- [191] K. Brandenburg, *Match!*, Crystal Impact, **2015**.
- [192] S. Kunz, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2017**.
- [193] A.-D. Li, J.-Z. Kong, H.-F. Zhai, J.-B. Cheng, H. Li, D. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 1959–1965.
- [194] A. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, Gießen, **2002**.
- [195] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Manukyan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14493–14586.
- [196] A. Salunkhe, V. Khot, M. Phadatare, S. Pawar, *J. Alloys Compd.* **2012**, *514*, 91–96.
- [197] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, *Curr. Opin. Solid St. M.* **2008**, *12*, 44–50.
- [198] A. Franco, T. E. P. Alves, E. C. de Oliveira Lima, E. da Silva Nunes, V. Zapf, *Appl. Phys. A* **2008**, *94*, 131–137.
- [199] P. Ravindranathan, K. C. Patil, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1985**, *95*, 345–356.
- [200] J. J. Kingsley, K. C. Patil, *Mater. Lett.* **1988**, *6*, 427–432.
- [201] J. J. Moore, H. J. Feng, *Prog. Mater. Sci.* **1995**, *39*, 275–316.
- [202] M. Weber, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [203] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. auflage Aufl., (Hrsg.: Teubner-Verlag), Teubner, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, **2007**.
- [204] Isotopenmeßgeräte GmbH, *Programm AIDA: Advanced Image Data Analyser (AIDA)*., versoin 2.2 , raytest Aufl., **1999**.

- [205] ICDD, <https://www.icdd.com/pdf-2/>, 06.04.2022.
- [206] C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith, *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, *9*, 169–174.
- [207] OriginLab Corporation, *OriginPro 8G*, **2017**.
- [208] Gmelin-Institut, FIZ, Karlsruhe, *The International Centre for Diffraction Data*, find-it version 1.7.1 Aufl., **2010**.
- [209] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73–74.
- [210] R. Hübenthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, Gießen, **1991**.
- [211] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [212] R. G. Parr, in *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer Netherlands, **1980**, 5–15.
- [213] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [214] J. P. Perdew, in *AIP Conf. Proc.*, Bd. 577, AIP, Bd. 577.
- [215] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452.
- [216] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [217] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [218] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [219] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [220] B. Hardtke, *Vorlesungsskript*, Universität Kiel.
- [221] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *J. Theor. Comput. Chem.* **2020**.
- [222] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed., 5. reprint Aufl., Wiley-VCH, **2008**.

- [223] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664–675.
- [224] T. Bredow, A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5194–5201.
- [225] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [226] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. auflage Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, **1996**.
- [227] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [228] I. G. Trubach, A. I. Orlova, A. I. Beskrovnyi, A. K. Koryttseva, M. V. Zharinova, V. S. Kurazhkovskaya, E. V. Lipatova, *Kristallografiya* **2004**, *49*, 462–466.
- [229] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 98–106.
- [230] A. Leclaire, M.-M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 699–701.
- [231] A. Benabbas, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *Acta Cryst. C* **1991**, *47*, 849–850.
- [232] J. Xu, S. C. Chen, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 267–270.
- [233] R. S. Roth, A. D. Wadsley, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 643–647.
- [234] V. P. Nicolaev, G. G. Sadikov, A. V. Lavrov, M. A. P. Koshits, *Neorg. Mater.* **1986**, *22*, 1364–1368.
- [235] J. Zah-Letho, A. Jouanneaux, A. Fitch, A. Verbaere, M. Tournoux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 1309–1320.
- [236] J. J. Zah-Letho, A. Verbaere, A. Jouanneaux, F. Taulelle, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 335–342.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Oxidation von Benzol zu MA über V_2O_5 als Katalysator.	2
1.2	Oxidation von <i>n</i> -Butan zu MA über $(VO)_2P_2O_7$ als Katalysator. .	3
1.3	Intermediate der Umsetzung von <i>n</i> -Butan zu MSA.	3
1.4	Mögliche aktive Spezies unterschiedlicher VPO-Phasen bei der Katalyse von <i>n</i> -Butan zu Maleinsäureanhydrid.	4
1.5	Zweiphasenmechanismus für die Gasphasenoxidation von <i>n</i> -Butan zu MSA mit VPO als Katalysator.	6
2.1	Projektion der Kristallstruktur von β - $VOSO_4$	13
2.2	Projektionen der Kristallstruktur von $SbOPO_4$ entlang der kristallographischen Achsen <i>c</i> , <i>a</i> und <i>b</i> . Die Verkipfung und Verdrehung eines Oktaederstrangs von $SbOPO_4$ ist in Projektion entlang der <i>a</i> - und <i>b</i> -Achsen dargestellt (c). Bindungslängen im $[SbO_6]$ -Oktaeder (d). Die $[SbO_6]$ -Oktaeder sind grün, $[PO_4]$ -Tetraeder gelb, rot die Oxidionen. .	15
2.3	Vergleich der Kristallstrukturen von ϵ - $VOPO_4$ (a) und β - $VOPO_4$ (b). Die blaue Linie soll den Unterschied der Strukturen verdeutlichen. Unterstützend wurden die Oxid-Ionen vergrößert, welche aus der <i>ac</i> -Ebene in ϵ - und der <i>ba</i> -Ebene in β - $VOPO_4$ heraus zeigen. Grün sind die $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb $[PO_4]$ -Tetraeder.	15
2.4	Kristallstruktur von α - $MoOPO_4$ entlang der <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse (a), Bindungslängen der Vertreter des α - $MoOPO_4$ -Strukturtyp mit V, Mo und Nb (b). Grün sind die $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb die $[PO_4]$ -Tetraeder. . . .	16
2.5	Die Kristallstrukturen von $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ mit $m = 2$ (a) und $m = 6$ (b). Dunkelgrün eingezeichnet ist $[W1O_6]$, grün $[W2O_6]$, hellgrün $[W3O_6]$, hellblau $[W4O_6]$ und gelb $[PO_4]$	19

2.6	Projektion der Kristallstruktur von α_1 -VOPO ₄ entlang der kristallographischen <i>b</i> - und <i>c</i> -Achse. Die Koordination von Vanadium ist sowohl oktaedrisch als auch quadratisch-pyramidal eingezeichnet. [VO _{<i>x</i>}] grün, [PO ₄] gelb.	22
2.7	Kristallstruktur von ω -VOPO ₄ /X1-VOPO ₄ entlang der <i>c</i> -Achse und der kristallographischen <i>a</i> -Achse. In der Darstellung ist die gemittelte Position der Sauerstofflagen dargestellt (O1: Wyckoff-Lage <i>2b</i> anstelle <i>4m</i> ; O2: Wyckoff-Lage <i>8o</i> statt <i>16r</i>).	23
2.8	Kristallstruktur von VOPO ₄ · 2 H ₂ O entlang der kristallographischen <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse. Die blauen, vergrößerten Sauerstoffatome geben die Position des Wassers an, welches zwischen den Schichten eingelagert ist. Die in der Abbildung kleiner dargestellten blauen Wassermoleküle sind koordinativ an Vanadium gebunden ([V(=O)O ₄ (H ₂ O)]).	24
2.9	Kristallstruktur von α -TiOSO ₄ . Projektion entlang der <i>a</i> - und <i>b</i> -Achse. [Ti1O ₆]: grün; [Ti2O ₆]: blau; [PO ₄]: gelb.	25
2.10	Kristallstruktur von SbPO ₄ entlang der Achsen <i>a</i> (a), <i>b</i> (b) und <i>c</i> (c). Die Sb-Sb-Abstände sind in (d) und (e) eingezeichnet. Grau markiert in (d) sind die Sb-Atome in der hinteren Elementarzelle, grün in der vorderen. In (e) sind zusätzlich die Sb-O-Abstände der Koordinationspolyeder dargestellt.	26
2.11	Kristallstrukturen von SbOPO ₄ (SbOPO ₄ -Typ) (a) und NbOPO ₄ (SbOPO ₄ -Typ) (b) nach der Optimierung. [MoO ₆]-Oktaeder grün, [PO ₄] Tetraeder gelb.	30
2.12	Zusammenstellung berechneter interatomarer Abstände von $d(M\equiv O)$ und $d(M-O_{ax})$ vom α -MOPO ₄ -Typ, sowie des <i>c</i> -Gitterparameters für $M = V, Mo, Nb, W, Ta$ und Sb	30
2.13	[VO ₆]-Oktaeder von VOPO ₄ mit β -VOSO ₄ -Struktur (a) und mit hypothetischer MPTB-Struktur (b). Die angegebenen V-O _{eq} -Bindungslängen sind gemittelt.	31
2.14	Integrierte <i>M</i> -O-Bindungsstärken (kJ/mol) aller MOPO ₄ -Vertreter. Resultate der Berechnungen mit LOBSTER 4.0.0 [92]	32
2.15	Berechnete relative freien Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener VOPO ₄ -Polymorphe.	33

2.16	Berechnete relative Freie Enthalpien ΔG (kJ/mol) verschiedener MoOPO ₄ -Polymorphe.	34
2.17	Berechnete relative Freien Enthalpien ΔG (kJ/mol) verschiedener NbOPO ₄ -Polymorphe.	35
2.18	Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener TaOPO ₄ -Polymorphe.	37
2.19	Berechnete relative Freien Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener WOPO ₄ -Polymorphe.	37
2.20	Berechnete relative Freie Enthalpie ΔG (kJ/mol) verschiedener SbOPO ₄ -Polymorphe.	38
3.1	Übersicht unterschiedlicher Synthesewege und Precursoren zur gezielten Darstellung der VOPO ₄ -Polymorphe [114].	44
3.2	Die Kristallstrukturen von VOPO ₄ · 2 H ₂ O (a) und α_{II} -VOPO ₄ (b) mit Projektionen entlang der kristallographischen <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse. Die blauen, vergrößerten Sauerstoffatome geben die Position des Wassers koordiniert an [VO ₅] sowie zwischen den Schichten an.	45
3.3	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) nach Tempern von VOPO ₄ · 2 H ₂ O in einer Kieselglashalbampulle im Kammerofen bei 700 °C für sechs Tage an Luft (a). Die unterlegten Simulationen sind VOPO ₄ · 2 H ₂ O (blau) und α_{II} -VOPO ₄ (schwarz) (b).	46
3.4	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von den Experimenten zur Darstellung von α_{II} -VOPO ₄ im Sauerstoffstrom nach drei Tagen bei 750 °C mit Heizrampe (a), ein Ansatz nach sechs und 13 Tagen im Sauerstoffstrom ohne Heizrampe (b), sowie die Synthese im Kammerofen auf einer Quarzglasplatte bei 700 °C an Luft für zwei Tage (c) mit den Simulationen von VOPO ₄ · 2 H ₂ O (blau), α_{II} -VOPO ₄ (schwarz), β -VOPO ₄ (rot) und γ -VOPO ₄ (violett).	48
3.5	Schematische Darstellung der Quarzglasplatte mit der Phasenverteilung der erhaltenen Produkte nach mehreren Reaktionsdurchgängen nach dem Abkühlen.	50
3.6	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von Proben aus einem Experiment zur Darstellung von α_{II} -VOPO ₄ auf einer Quarzglasplatte. Proben entnommen von der Mitte (a) und vom Rand (b).	50

3.7	^{31}P -NMR-Spektren von $\beta\text{-VOPO}_4$ (a) und $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ (b). Die Spektren sind relativ zu $\delta_{\text{iso}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal ist einer dauerhaften Verunreinigung des Rotors zuzuschreiben, das Signal bei 7,9 ppm kann $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden [117].	51
3.8	Barogramm des Systems VPO_n ($n = 0; 4; 4,5; 5$) mit den Sauerstoffpartialdrücken gängiger Reaktionsatmosphären.	56
3.9	Pulverdiffraktogramm (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) nach der Reduktion von VPO_{4-m1} bei 900°C für zwei Tage. Simulation für $\beta\text{-V}_2\text{OPO}_4$, die Sterne markieren Reflexe von V_2O_3	58
3.10	Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von VPO_{4-m1} vor der Gleichgewichtseinstellung (a) und nach isothermer Behandlung in einer evakuierten Ampulle bei 700°C für einen Tage mit Simulation von VPO_{4-Cmcm} (b).	59
3.11	Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) zur Synthese von VPO_{4-m1} (a-e) und $m2$ (f) ausgehend von 350 mg $\beta\text{-VOPO}_4$. Kreise markieren Reflexe, die einer monoklinen Zelle mit bisher unbekannter Kristallstruktur zugeordnet werden können ($a = 13,0989 \text{ \AA}$, $b = 5,3643 \text{ \AA}$, $c = 7,6210 \text{ \AA}$, $\beta = 93,508^\circ$).	60
3.12	Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) der Produkte aus der Re-Oxidation von VPO_{4-m1} (a) nach einem Tage bei 450°C (b) und zwei Tagen bei 450°C (c). Schwarz ist die Simulation von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, violett von $\beta\text{-VOPO}_4$	61
3.13	Vergleich der Kristallstrukturen von $\beta\text{-VOPO}_4$ (a), LiVOPO_4 [140] (b) und VPO_{4-m1} basierend auf $\beta\text{-VOPO}_4$ mit quadratisch-planaren $[\text{V}^{\text{III}}\text{O}_4]$ (c). Phosphatgruppen sind gelb, V^{5+} orange, V^{4+} blau, Li^+ grün, V^{3+} dunkelbraun (70% Besetzung) und hellbraun (30% Besetzung) dargestellt. S.O.F Site occupation factor.	62

3.14 Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von VPO ₄ -m1 (Aufnahmezeit 300 min) im Vergleich zu Simulationen nach verschiedenen Strukturmodellen. V1 ist voll besetzt (b), die Vanadiumlage in (c) ist gesplittet in V1 und V2. Strukturmodell nach DFT-Optimierung (d) mit gesplitteten Vanadiumlagen V1 und V2 (e) und nur mit Besetzung von V2 (VPO ₄ -m1') (f). Nicht zugeordnete Reflexe sind mit einem Kreis gekennzeichnet.	63
3.15 Kristallstruktur von VPO ₄ -m2.	64
3.16 Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) von VPO ₄ -m2 im Vergleich mit Simulationen verschiedener Strukturmodelle, (b) ist an das Experiment angepasst, (c) das Modell nach der DFT-Strukturoptimierung.	65
3.17 VPO ₄ -m1. Reziproke Suszeptibilität (grau) und effektives magnetisches Moment (schwarz) gegen die Temperatur. Der Curie-Weiss-Plot für den Temperaturbereich 200-300 K ist als gestrichelte Linie dargestellt.	66
3.18 Pulverremissionsspektrum im NIR/vis/UV-Bereich von VPO ₄ -m1 (oben) und VPO ₄ (CrVO ₄ -Typ, unten [142]).	66
3.19 IR (links) und Raman (rechts) von β -VOPO ₄ . In der Simulation von β -VOPO ₄ ist die VPO ₄ (CrVO ₄ -Typ), VPO ₄ -m1 und VPO ₄ -m2 im Vergleich zu den DFT-Rechnungen. Die Vanadylschwingung grün gefärbt . Die Spektren von VPO ₄ -m2 wurden ohne Intensitäten berechnet.	68
3.20 Kristallstruktur von VPO ₄ -m1" nach der DFT-Strukturoptimierung.	70
3.21 Kristallstruktur von VPO ₄ -m3 nach der DFT-Strukturoptimierung.	73
3.22 Kristallstruktur von VPO ₄ -m4 nach der DFT-Strukturoptimierung (Zirkon-Strukturtyp).	74
3.23 Kristallstruktur von VPO ₄ -m5.	75
3.24 Simulierte Pulverdiffraktogramme (Cu-K α_1) für VPO ₄ -m3 (a), VPO ₄ -m5 (b) und die thermodynamisch stabile Form von VPO ₄ (CrVO ₄ -Typ) (c).	76
4.1 Pulverremissionsspektren von α - und β -NbOPO ₄ .	80
4.2 PDOS der Niob- und Sauerstoffatome von α - und β -NbOPO ₄ .	81
4.3 IR- und Ramanspektren von α -NbOPO ₄ (a, b) und β -NbOPO ₄ mit berechneten Schwingungsfrequenzrechnungen (c, d).	83

- 4.4 DSC-Messung von β -TaOPO₄. Aufgetragen ist die Leistung gegen die Temperatur, Aufheizen (rot) und Abkühlen (schwarz); Enthalpie (J/g). 85
- 5.1 Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von den Proben der Zusammensetzung (V_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄ nach Tempern an Luft bei 800 °C (a) und bei 1000 °C (b) mit den Simulationen für (V_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄ basierend auf α -NbOPO₄ (blau) und von β -NbOPO₄ (rot). 89
- 5.2 Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Proben von (V_{1-x}Nb_x)OPO₄ nach Tempern bei 700 °C an Luft von $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,9$ und 1,0 mit den Simulationen im α -MoOPO₄-Typ (blau) und dem β -NbOPO₄-Strukturtyp (rot). Die Verschiebung der Reflexe mit der Zusammensetzung wird durch die gestrichelte Linie hervorgehoben. 91
- 5.3 Relative Änderung der Gitterparameter a und c sowie des Zellvolumens der Mischkristallreihe (V_{1-x}Nb_x)OPO₄ ($0, 1 \leq x \leq 1, 0$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bezogen auf α_{II} -VOPO₄. 92
- 5.4 Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) zu den Gleichgewichtsexperimenten mit den Zusammensetzungen $x = 0,2; 0,5; 0,8$ nach Tempern in evakuierten Kieselglasampullen bei 700 °C für zehn Tage. 92
- 5.5 Vergleich der IR- und Ramanspektrum von α -NbOPO₄ (a bis d), (V_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ (e, f) und α_{II} -VOPO₄ (g bis j) mit den berechneten Spektren. Rote Linien kennzeichnen die $M\equiv O$ -Streckschwingungen in den Simulationen, die Pfeile in den Messungen. 95
- 5.6 UV/vis Pulverremissionsspektren von β -VOPO₄ (blau), α_{II} -VOPO₄ (rot), (V_{0,7}Nb_{0,3})OPO₄ (grün), (V_{0,5}Nb_{0,5})OPO₄ (orange), (V_{0,1}Nb_{0,9})OPO₄ (violett) und α -NbOPO₄ (magenta). Alle Pulver, mit Ausnahme von NbOPO₄, zeigen eine leuchtend zitronengelbe Farbe. Die Nummerierung der Banden dient zur einfachen Beschreibung in der Diskussion. 96
- 5.7 Ketten aus [MO₆]-Oktaedern nach DFT-Strukturoptimierung (Superzelle, 2×2×2) ohne Symmetrie für die Zusammensetzungen (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄ (a), (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄ (b) sowie der Mischkristalle (V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄ (c) und (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄ (d); Abstände in Å. Blau ist Nb⁵⁺, orange V⁵⁺ und rot sind die Oxidionen. 99
- 5.8 PDOS der 2×2×2-Superzellen von (V_{16/16}Nb_{0/16})OPO₄, (V_{0/16}Nb_{16/16})OPO₄ sowie der Mischkristalle (V_{15/16}Nb_{1/16})OPO₄ und (V_{1/16}Nb_{15/16})OPO₄. 103

5.9	Umsatz von <i>n</i> -Butan (oben) und Selektivität für die Bildung von Maleinsäureanhydrid in Abhängigkeit der Temperatur und Zusammensetzung des Katalysators.	105
5.10	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) ausgewählter Proben, (V _{0,1} Nb _{0,9})OPO ₄ , (V _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄ , (V _{0,8} Nb _{0,2})OPO ₄ , vor und nach den katalytischen Tests. Die Sterne markieren die MPTB-Nebenphase.	106
6.1	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von SbPO ₄ /SbOPO ₄ nach dem Tempern bei 700 °C für einen Tag (a), 4 Tagen (b) und nach einem Tag bei 800 °C an Luft (c). Die Pfeile kennzeichnen die nicht zuzuordnenden Reflexe der Phasen <i>Sb1</i> und <i>Sb2</i>	112
6.2	³¹ P-NMR-Spektren von SbPO ₄ (600 °C an Luft, 96 h) (a), SbOPO ₄ neben geringen Mengen an SbPO ₄ (700 °C an Luft, 168 h) (b) und reinem SbOPO ₄ (900 °C an Luft, 24 h) (c) [75]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal (-11,8 ppm) ist auf eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors zurückzuführen.	113
6.3	Pulverremissionsspektren von SbPO ₄ (a) und SbOPO ₄ (b).	114
6.4	Vergleich der Kristallstruktur von SbPO ₄ mit Projektion entlang <i>c</i> -Achse (a) und der optimierten Struktur von SbOPO ₄ nach Volloxidation (in Raumgruppe <i>Pnm2</i> ₁) mit Projektion entlang der <i>a</i> -Achse (b) im Vergleich zu α_{II} -VOPO ₄ mit Projektion entlang der <i>b</i> -Achse (c).	115
6.5	Kristallstrukturen des Intermediats (Sb ^V O) _{0,5} Sb ^{III} _{0,5} PO ₄ nach den DFT-Strukturoptimierung entlang der Blickrichtungen [0 0 1] (1a), [0 1 0] (b) und [1 0 0] (c), sowie die des volloxidierten Polymorphs SbOPO ₄ (2a, b, c) entlang derselben Blickrichtungen.	116
6.6	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) von SbPO ₄ /SbOPO ₄ nach dem Tempern bei 700 °C für einen Tag (a), vier Tage (b) mit den Simulationen der berechneten Polymorphe von SbOPO ₄ (c). Die Pfeile kennzeichnen nicht zuzuordnende Reflexe der unbekannt Phasen <i>Sb1</i> und <i>Sb2</i>	118

6.7	(Sb _{1-x} Nb _x)OPO ₄ . Übersicht zum Gang der Phasenbildung bei SCS mit nachfolgendem Tempern. Die Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt. Die Temperzeit betrug 24 bis 96 h bei 600 bis 800 °C, 168 h bei 900 °C und 24 h bei 1000 °C; Abbildung nach [75] mit graphischen Anpassungen (Korrekturen).	120
6.8	(Sb _{1-x} Ta _x)OPO ₄ . Übersicht der Phasenbildung bei SCS mit nachfolgendem Tempern. Die Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt. Die Temperzeit betrug 24 bis 72 h bei 600 bis 800 °C, 24 h bei 1000 °C; Abbildung nach [75] mit graphischen Anpassungen (Korrekturen).	121
6.9	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-Kα ₁) des Experiments mit der Einwaage (Sb _{0,9} Nb _{0,1})OPO ₄ (600 °C, 1d) (a) mit Simulation von SbPO ₄ (b) [177].	122
6.10	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-Kα ₁) von den Proben der Zusammensetzung „(Sb _{0,5} Nb _{0,5})OPO ₄ “ nach vier Tagen bei 900 °C an Luft (a) mit der Simulation mit statistischer Besetzung der Metallagen (b), nach der Strukturoptimierung erhaltene Simulation mit Antimon auf der Metallage eins (Position des <i>cis</i> -verknüpfenden Oktaeders) (c) und zwei (Position des <i>trans</i> -verknüpfenden Oktaeders)(d). Die Pfeile kennzeichnen die enthaltene Nebenphase im MPTB-Strukturtyp. Die DFT-Strukturoptimierung wurde unter Freigabe der Atompositionen und Gitterparameter durchgeführt.	124
6.12	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-Kα ₁) der Probe mit der Einwaage (Sb _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄ (ϑ = 1000 °C) [75] (a) im Vergleich zu Simulationen von Mischkristall mit α-MoOPO ₄ -Strukturtyp nach [69] (blau) und SbPO ₄ (schwarz) nach [177].	126
6.11	³¹ P-NMR-Spektrum des Produkts aus dem Experiment mit der Einwaage (Sb _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄ nach Tempern an Luft (1000 °C, 24 h). Alle Spektren sind relativ zu δ _{iso} (H ₃ PO ₄) = 0 ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal (-11,8 ppm) stammt aus einer dauerhaften Verunreinigung des Rotors.	126

- 6.13 Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Experimenten im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-NbOPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von den Einwaagen $(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$ nach 700°C an Luft (a), nach 800°C an Luft (b), und $(\text{Sb}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$ nach 900°C nach 24 h (c) und 504 h (d). Die drei unterlegten Simulationen basieren auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ (blau) nach [69], dem WOPO_4 -Strukturtyp (rot) nach [72] (MPTB-Strukturtyp), sowie des $\alpha\text{-TiOSO}_4$ -Strukturtyp nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Nb für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter [75]. 128
- 6.14 ^{31}P -NMR-Spektrum der Einwaage $(\text{Sb}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})\text{OPO}_4$ nach Tempern an Luft bei 1000°C für 24 h. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal ($-11,8$ ppm) ist eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors. 130
- 6.15 Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts aus dem Experiment der Einwaage $(\text{Sb}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) nach 800°C für 24 h mit unbekannter Phase *X1*. Die drei unterlegten Simulationen basieren auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ (blau) nach [69], SbOPO_4 (violett) nach [65], sowie $\alpha\text{-TiOSO}_4$ nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Nb für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter [75]. 130
- 6.16 Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Experimenten im quasibinären System $\text{SbOPO}_4\text{-TaOPO}_4$ (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) mit den Einwaagen $(\text{Sb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$ (800°C , 24 h) (a), $(\text{Sb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{OPO}_4$ (800°C , 24 h) (b) $(\text{Sb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{OPO}_4$ und (900°C , 24 h) (c). Die unterlegten Simulationen basieren auf WOPO_4 [72] mit angepassten Gitterparametern (MPTB-Strukturtyp), SbOPO_4 [65] sowie $\alpha\text{-TiOSO}_4$ nach [81] unter Berücksichtigung der Substitution von Sb/Ta für Ti sowie P für S und der experimentell bestimmten Gitterparameter. Die mit einem Pfeil markierten Reflexe konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden [75]. 132
- 6.17 ^{31}P -NMR-Spektrum der Einwaage des Experiments $(\text{Sb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$ nach Tempern an Luft bei 1000°C für 24 h [75]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil (1) markierte Signal ($-11,8$ ppm) ist eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors, das Signal (2) ist eine Schulter, die SbOPO_4 zugeordnet wurde. 134

6.18	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Reaktionsprodukte aus dem Experiment der Einwaage „(Sb _{0,6} Ta _{0,4})OPO ₄ “ von nach 504 Stunden bei 900 °C (a) und nach 24 h bei 1000 °C (b).	135
6.19	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) des Reaktionsprodukts von der Einwaage (Sb _{0,9} Ta _{0,1})OPO ₄ (900 °C, 24 h) mit der nicht zugeordneten Phase <i>Sb1</i> [75]. Die unterlegten Simulationen basieren auf WOPO ₄ [72] mit angepassten Gitterparametern (MPTB-Strukturtyp) und SbOPO ₄ [65].	136
6.20	Graphische Übersicht zu den bekannten Verbindungen im quaternären System W/Nb/P/O.	138
6.21	Phasenbildung nach SCS und Tempern an Luft im quasibinären System WOPO ₄ -NbOPO ₄ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur. Bei den Reaktionen bei 1350 °C wurden die Proben in geschlossenen Platinampullen getempert, um einen Verlust von P ₄ O ₁₀ zu verhindern. Die jeweiligen Phasenanteile wurden auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme geschätzt.	140
6.22	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu-K α_1) der Proben mit den Einwaagen (Nb _{0,9} W _{0,1})OPO ₄ nach 1000 °C (a) und 1350 °C (b) und (Nb _{0,5} W _{0,5})OPO ₄ nach 1000 °C (c). Die Simulationen basieren auf WOPO ₄ (MPTB-Typ [72], rot) und α -NbOPO ₄ (α -MoOPO ₄ -Typ [69], blau) mit angepassten Besetzungsfaktoren und Gitterparametern.	141
6.23	Relative Änderungen $l/\Delta l$ der Gitterparameter in den Mischkristallreihen (Nb _{1-x} W _x)OPO ₄ mit α -MoOPO ₄ -Struktur (a) und MPTB-Typ (b) verglichen mit den Gitterparametern von α - und β -NbOPO ₄ . Grenzzusammensetzung bei $x \approx 0,3$ durch gestrichelte Linie angedeutet [69, 75].	142
6.24	Pulverdiffraktogramm (Guinier, Cu-K α_1) des Produktgemenges nach der Reaktion bei 1000 °C für 5 Tage von 0,2 α -NbOPO ₄ mit 0,8 β -WOPO ₄	143
6.25	UV/vis-Spektren von (Nb _{0,9} W _{0,1})OPO ₄ mit α -MoOPO ₄ -Typ (braun) und β -NbOPO ₄ -Typ (blau). Die Aufspaltung der <i>d</i> -Orbitale von W ⁵⁺ im Mischkristall mit α -MoOPO ₄ -Typ ist rechts dargestellt. .	144

6.26	Tiefemperatur-EPR-Spektrum (30 K, X-Band) von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ (α - MoOPO_4 -Strukturtyp). Rot eingezeichnet ist die numerische Simulation der Messung.	145
6.27	HRTEM-Aufnahme (CM30 T) von $(\text{Nb}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ (b) mit Strukturmodell des MPTB-Typs (a), sowie ein Elektronenbeugungsbild (SAED) in der $[0\ 1\ 0]$ -Zonenachse (c). Grün $[\text{Nb}/\text{WO}_6]$, gelb $[\text{PO}_4]$	146
6.28	Phasenbildung nach SCS und Tempern an Luft bei 900 und 1000 °C im quasibinären System TaOPO_4 - WOPO_4 mit einem Überschuss an Phosphat im System in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur.	148
6.29	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu- $\text{K}\alpha_1$) von den Proben „ $(\text{Ta}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ “ nach einem Tag bei 900 °C (a) und nach sieben Tagen bei 1000 °C (b). Die Zusammensetzung „ $(\text{Ta}_{0,4}\text{W}_{0,6})\text{OPO}_4$ “ nach einem Tag bei 900 °C (c) und nach sieben Tagen bei 1000 °C. Die unterlegten Simulationen basieren auf $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ (NASICON, schwarz), dem MPTB-Strukturtyp (rot) und $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Typ, orange) mit angepassten Gitterparametern.	150
6.30	Pulverdiffraktogramme (Guinier, Cu- $\text{K}\alpha_1$) der Proben mit den Zusammensetzungen $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$ (a), $(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (b) und $(\text{Nb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (c) nach Tempern an Luft bei 1000 °C. Die Simulationen sind dem MPTB-Strukturtyp (rot) und α - NbOPO_4 (blau) zuzuordnen.	153
6.31	UV/vis-Spektren von β - TaOPO_4 (violett), $(\text{Nb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (rot), $(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (hellblau), „ $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$ “ (dunkelblau) und β - NbOPO_4 (grün). Die Einwaage „ $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$ “ enthielt Verunreinigungen des MoOPO_4 -Strukturtyps ($\omega = 20\%$).	154
6.32	Die Vertreter der Mischkristallreihe $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{OPO}_4$ (mit $x = 0,8; 0,5; 0,1$) sowie β - TaOPO_4 und α - NbOPO_4 bei Sonnenlicht (oben) und UV-Licht ($\lambda = 254\text{ nm}$; unten). β - TaOPO_4 (a), $(\text{Nb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (b), $(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (c), $(\text{Nb}_{0,875}\text{Ta}_{0,125})\text{OPO}_4$ (d) und α - NbOPO_4 (e). Die Abbildungen wurden bearbeitet, um den visuellen Eindruck bestmöglich wiederzugeben. Im Fall von $(\text{Nb}_{0,875}\text{Ta}_{0,125})\text{OPO}_4$ liegt α - NbOPO_4 als Nebenphase vor. Die Abbildung wurde von WODAK übernommen [154].	155

6.33	^{31}P -NMR-Spektren von $\beta\text{-TaOPO}_4$ (a), $(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (b) und $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{OPO}_4$ (c) [154]. Alle Spektren sind relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm dargestellt. Das mit einem Pfeil markierte Signal (-11,8 ppm) ist auf eine dauerhafte Verunreinigung des Rotors zurückzuführen.	156
7.1	Eingesetztes Edukt $(\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2})\text{OPO}_4$ mit Simulation (a). Phasengemenge aus $(\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2})\text{OPO}_4$ und $\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_{1-\delta}\text{PO}_4$ (R-1) (b). $\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_{1-\delta}\text{PO}_4$ (R-1) mit angepasster Simulation (c). Bildung von $(\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2})\text{O}_{1-\delta'}\text{PO}_4$ (R-2) (d).	160
7.2	Guinieraufnahme von $(\text{V}_{0,76}\text{W}_{0,24})\text{OPO}_4$ mit Simulation. Experiment V74V26_1 nach zwei Tagen unter feuchtem Wasserstoff bei 400°C mit angepasster Simulation von $(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{O}_{1-\delta}\text{PO}_4$ (R-1) (b). Experiment V74V26_1 nach drei Tagen unter feuchtem Wasserstoff bei 450°C mit angepasster Simulation von $(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{O}_{1-\delta'}\text{PO}_4$ (R-2).	161
7.3	Das eingesetzte Edukt mit der Simulation von $(\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2})\text{OPO}_4$ (a). Experiment V8W2_1 nach der Reduktion für einen Tag unter feuchtem Wasserstoff mit angepasster Simulation (b). Re-oxidierte Phase mit $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp nach Oxidation an Luft für einen Tag bei 400°C (c).	162
7.4	Eingesetztes Edukt $(\text{V}_{0,76}\text{W}_{0,24})\text{OPO}_4$ mit ca. 2%Gew. $\beta\text{-VOPO}_4$ (a). Experiment V74V26_2 mit angepasster Simulation von Phase 1 (b). $(\text{V}_{0,76}\text{W}_{0,24})\text{OPO}_4$ nach Re-Oxidation für einen Tag bei 400°C an Luft (c).	163
7.5	Experiment V8W2_3 nach Reduktion unter feuchtem Wasserstoff für zwei Tage bei 400°C mit angepasster Simulation (a). Phasengemenge nach isothermen Tempern von Phase 1 in einer geschlossenen Kieselglasampulle für zwölf Tage bei 600°C mit den Simulationen von VPO_4 (schwarz) und $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (grün). Der Stern markiert Reflexe, die vermutlich WO_3 zuzuordnen sind.	164
7.6	Pulverdiffraktogramme (Guinier, $\text{Cu-K}\alpha_1$) der Experimente mit den Zusammensetzungen $(\text{V}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})\text{OPO}_4$ (a) und $(\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ (b) nach Reduktion, Re-Oxidation und Gleichgewichtseinstellung der reduzierten Phase.	167

7.7	Relative Änderung der Gitterparameter des Mischkristalls $(V_{1-x}Nb_x)O_{1-\delta}PO_4$ im Vergleich zu den vollständig oxidierten Phasen.	168
7.8	Schematischer Ablauf der Reduktion von $(V_{1-x}M_x)OPO_4$. Grün eingezeichnet sind die $[VO_x]$ -Polyeder, blau eingefärbt die $[MO_6]$ -Oktaeder und gelb sind die $[PO_4]$ -Tetraeder. Die Sauerstoffanionen haben eine rote Farbe. Es ist darauf hinzuweisen, dass eine Differenzierung der Metallagen nicht möglich ist. Dieses Bild soll nur der Veranschaulichung des Reduktionsvorganges dienen und hat nicht den Anspruch, die reale Zusammensetzung der Struktur wiederzugeben.	170
9.1	Guinieraufnahmen ($CuK\alpha_1$) von α -NbOPO ₄ nach Tempern an Luft bei (a) 800 °C für 4 Tage mit <i>hkl</i> -Indices und (b) nach dem Tempern derselben Probe bei 1000 °C für 2 Tage verglichen mit der Simulation von α -NbOPO ₄ [69] (b). Pulverdiffraktogramm nach Bragg-Brentano ($Co-K\alpha$) von β -NbOPO ₄ mit angepasster Simulation basierend auf der Indizierung von WOPO ₄ [47] (c). . .	177
9.2	Guinieraufnahme ($Cu K\alpha_1$) von β -TaOPO ₄ nach einem Tag bei 900 °C an Luft mit angepasster Simulation basierend auf WOPO ₄ [72].	179
9.3	Guinieraufnahmen von SbPO ₄ nach einem Tag bei 600 °C an Luft mit Simulation (a) und SbOPO ₄ nach einem Tag bei 900 °C an Luft mit Simulation (b).	180
10.1	Schematischer Aufbau der eingesetzten Vakuumapparatur [194].	182
10.2	Skizze des Temperaturverlauf im Zweizonenofen [163].	183
10.3	Schematischer Syntheseablauf einer SCS-Reaktion [202].	184
11.1	Schematischer Strahlengang einer Guinierkamera.	188
11.2	Aufbau der Messzelle des Spektralphotometers. Ansicht von oben. . .	191
12.1	Vertikaler Übergang bei Schwingungsanregung nach dem Franck-Condon-Prinzip. Abbildung nach [226].	207

Tabellenverzeichnis

2.1	In der Literatur bekannte Strukturtypen von Oxidphosphaten $MOPO_4$ (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit der bekannten Nomenklatur. Der Stern markiert die thermodynamisch stabilen Polymorphe im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck.	12
2.2	Experimentelle Strukturparameter von β - $VOSO_4$, β - $VOPO_4$ und β_I - $MoOPO_4$. Vergleich der Abstände $d(M-O)$ in den verzerrten $[MO_6]$ -Oktaedern und der Gitterparameter (alle β - $VOSO_4$ -Typ, Raumgruppe $Pnma$).	13
2.3	Vergleich der experimentellen Strukturdaten von $SbOPO_4$, ϵ - $VOPO_4$ und β - $MoOPO_4$	14
2.4	Vergleich der Abstände $d(M-O)$ und Gitterparameter in verschiedenen Vertretern (V, Mo, Nb, Ta) des α - $MoOPO_4$ -Typs	18
2.5	Interatomare Abstände der MO_6 -Oktaeder verschiedener Elemente im MPTB-Typ.	19
2.6	Literaturübersicht der publizierten Elementarzellen vom MPTB-Typ.	21
2.7	In der Literatur publizierte Strukturtypen der $MOPO_4$ -Vertreter (M : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit bekannter Nomenklatur. Stern: thermodynamisch stabil im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck; Häkchen: metastabil; Kreuze: Übergangszustand.	39
3.1	Übersicht aller in der Literatur bekannten Phosphate des Vanadiums.	42
3.2	Beispiele metastabiler, kristalliner Feststoffe.	53
3.3	Thermodynamische Daten von VPO_n ($n = 5; 4,5; 4; 0$).	54
3.4	Atomkoordinaten für das Strukturmodell VPO_4-m1	62
3.5	Berechnete Atomkoordinaten für metastabiles VPO_4-m1	69
3.6	Atomkoordinaten berechnet mit PW1PW für metastabiles VPO_4-m1	71

3.7	Strukturmodell für VPO_4 - <i>m2</i>	72
3.8	DFT-optimiertes Strukturmodell für VPO_4 - <i>m3</i>	73
3.9	Vorhergesagte Kristallstruktur VPO_4 - <i>m4</i>	74
3.10	Atomkoordinaten für VPO_4 - <i>m5</i> sowie dessen Startstruktur.	75
3.11	Auf eine Formeleinheit normierte Energiedifferenz der VPO_4 -Polymorphe.	76
4.1	Übersicht aller in der Literatur bekannten Phosphate des Tantal.	84
5.1	Berechnete Bindungslängen von $d(M\equiv O)$ - und $d(M-O_{ax})$ sowie den Gitterparametern der Superzellen ($2\times 2\times 2$ berechnet ohne Symmetrieregeln in <i>P1</i>) aus DFT-Rechnungen.	100
6.1	Übersicht der bekannten Antimonphosphate	110
6.2	Beugungswinkel der unbekannt Nebenphasen <i>Sb1</i> und <i>Sb2</i>	113
6.3	Vergleich der experimentell bestimmten Gitterparameter von $SbOPO_4$ in Abhängigkeit des Reaktionsgefäßes.	113
6.4	Vergleich der Gitterparameter des optimierten $SbOPO_4$ -Polymorphs.	115
6.5	Die Gitterparameter des Intermediats $(Sb^V O)_{0,5}Sb^{III}_{0,5}PO_4$ und der volloxidierten Phase.	116
6.6	Relative Energien der drei $SbOPO_4$ -Polymorphe in den verschiedenen Strukturtypen.	117
6.7	Gitterparameter sowie relative Energie der relaxierten Strukturen des Mischkristalls $(Sb_{0,5}Nb_{0,5})OPO_4$	123
6.8	Experimentell bestimmte Gitterparameter der Mischkristallreihe $SbOPO_4$ - $NbOPO_4$ (α - $TiOSO_4$ -Typ).	125
6.9	Gemessene Gitterparameter für Vertreter von Vertretern der Mischkristallreihe mit MPTB-Struktur im System $SbOPO_4$ - $NbOPO_4$	127
6.10	Gemessene Gitterparameter für Vertreter der Mischkristallreihe mit α - $MoOPO_4$ -Struktur im System $SbOPO_4$ - $NbOPO_4$	129
6.11	Gitterparameter der Mischkristallreihe im System $SbOPO_4$ - $TaOPO_4$ mit MPTB-Struktur.	131
6.12	Gitterparameter von zwei Vertretern der Mischkristallreihe mit α - $TiOSO_4$ -Strukturtyp im System $SbOPO_4$ - $TaOPO_4$	135
6.13	Redox-Gleichgewichte ausgehend von den Oxiden WO_3 , Nb_2O_5 und WO_3 mit dem Gleichgewichtsdruck Obergrenze des Sauerstoffpartialdrucks bei 1000 K.	138

6.14 Gitterparameter der Mischkristallreihe mit MPTB-Struktur im System TaOPO ₄ -WOPO ₄	149
6.15 Gitterparameter der Mischkristalle mit MPTB-Struktur.	153
7.1 Übersicht ausgewählter Experimente zur Reduktion von (V _{0,8} W _{0,2})OPO ₄ und (V _{0,74} W _{0,26})OPO ₄ (α -MoOPO ₄ -Strukturtyp).	158
7.2 Gitterparameter des α -MoOPO ₄ -Strukturtyps von VOPO ₄ , (V _{0,8} W _{0,2})OPO ₄ , (V _{0,8} W _{0,2})O _{1-δ} PO ₄ (R-1), (V _{0,8} W _{0,2})O _{1-δ'} PO ₄ (R-2), (V _{0,76} W _{0,24})OPO ₄ , (V _{0,74} W _{0,26})O _{1-δ} PO ₄ (R-1) und (V _{0,76} W _{0,26})O _{1-δ'} PO ₄ (R-2).	159
7.3 Re-Oxidationsexperimente von der Mischkristallreihe (V _{1-x} Nb _x)OPO ₄	168
8.1 In der Literatur publizierte Strukturtypen der MOPO ₄ -Vertreter (<i>M</i> : V, Mo, Nb, Ta, W, Sb) mit bekannter Nomenklatur. Stern: thermodynamisch stabil im Temperaturbereich 700-900 °C unter Normaldruck; Häkchen: metastabil; Kreuze: Übergangszustand.	171
9.1 Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen.	175
13.1 Gewählte Parameter für die Strukturoptimierungen der MOPO ₄ -Polymorphe.	213
13.2 Berechnete Gitterparameter der ausgewählten Strukturtypen mit den jeweiligen Vertretern.	215
13.3 Atompositionen von β -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	216
13.4 Atompositionen von MoOPO ₄ basierend auf β_I -MoOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung	216
13.5 Atompositionen von NbOPO ₄ basierend auf β -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	217
13.6 Atompositionen von WOPO ₄ basierend auf β -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	217
13.7 Atompositionen von TaOPO ₄ basierend auf β -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	217
13.8 Atompositionen von SbOPO ₄ basierend auf β -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	218
13.9 Atompositionen von ϵ -VOPO ₄ nach DFT-Strukturoptimierung.	218
13.10 Atompositionen von VOPO ₄ basierend auf SbOPO ₄ optimiert in <i>P1</i>	218

13.11	Atompositionen von NbOPO_4 basierend auf SbOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung.	219
13.12	Atompositionen von MoOPO_4 basierend auf $\epsilon\text{-VOPO}_4$	219
13.13	Atompositionen von MoOPO_4 basierend auf SbOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung.	219
13.14	Atompositionen von TaOPO_4 basierend auf SbOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung.	220
13.15	Atompositionen von WOPO_4 basierend auf SbOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung.	220
13.16	Atompositionen von SbOPO_4 nach DFT-Strukturoptimierung.	220
13.17	Atompositionen von VOPO_4 basierend auf dem $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp nach DFT-Strukturoptimierung.	221
13.18	Atompositionen von MoOPO_4 basierend auf $\alpha\text{-MoOPO}_4$ -Strukturtyp nach DFT-Strukturoptimierung.	221
13.19	Atompositionen von $\alpha\text{-NbOPO}_4$ nach DFT-Strukturoptimierung.	221
13.20	Atompositionen von WOPO_4 basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ nach DFT-Strukturoptimierung.	222
13.21	Atompositionen von TaOPO_4 basierend auf dem $\alpha\text{-NbOPO}_4$ nach DFT-Strukturoptimierung.	222
13.22	Atompositionen von SbOPO_4 basierend auf basierend auf $\alpha\text{-NbOPO}_4$ nach DFT-Strukturoptimierung.	222
13.23	Atompositionen von VOPO_4 basierend auf WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	223
13.24	Atompositionen von MoOPO_4 basierend auf WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	223
13.25	Atompositionen von NbOPO_4 basierend auf WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	224
13.26	Atompositionen von TaOPO_4 basierend auf WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	224
13.27	Atompositionen von WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	225
13.28	Atompositionen von SbOPO_4 basierend auf WOPO_4 (MPTB-Strukturtyp) nach DFT-Strukturoptimierung.	225
13.29	Berechneten Abstände $d(M\text{-O})$ im MPTB-Strukturtyp.	228

13.30	Zuordnung des Röntgenpulverdiffraktogramms von VPO_{4-m1} . . .	228
13.31	Zuordnung des Röntgenpulverdiffraktogramms von VPO_{4-m2} . . .	231
13.32	Interatomare Bindungsabstände der Strukturmodelle VPO_{4-m1} , - $m1$ ", - $m3$, - $m4$ und - $m5$	232
13.33	Ausgewählte interatomare Abstände von VPO_{4-m2} nach DFT- Strukturoptimierung.	233
13.34	Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von beta- $VOPO_4$	233
13.35	Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von beta- $VOPO_4$	235
13.36	Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von VPO_4	236
13.37	Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von VPO_4	236
13.38	Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von VPO_{4-m1}	237
13.39	Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von VPO_{4-m1}	238
13.40	Vollständige Übersicht der bekannten Niobphosphate.	240
13.41	Gemessenes und berechnetes IR-Schwingungsspektren von $NbOPO_4$ (MPTB).	241
13.42	Atompositionen des Startmodells von $SbOPO_4$ nach der Volloxidation.	242
13.43	Atompositionen von $SbOPO_4$ -Struktur nach DFT-Optimierung.	243
13.44	Atompositionen von $SbOPO_4$ -Struktur nach DFT-Optimierung.	243
13.45	Atompositionen des Startmodells von $SbOPO_4$ nach der Halboxi- dation.	244
13.46	Atompositionen der optimierten Struktur $(SbO)_{0,5}Sb_{0,5}PO_4$	244
13.47	Atompositionen der optimierten Struktur nach Oxidation von $(SbO)_{0,5}Sb_{0,5}PO_4$	245
13.48	Nicht identifizierte Phasen $X1$, 2 und 3 im System $SbOPO_4$ - $NbOPO_4$	246
13.49	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$	247
13.50	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,1}Nb_{0,9})OPO_4$ (MPTB).	248
13.51	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,2}Nb_{0,8})OPO_4$	249
13.52	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,2}Nb_{0,8})OPO_4$ (MPTB).	249
13.53	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,3}Nb_{0,7})OPO_4$	252
13.54	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,8}Nb_{0,2})OPO_4$ (α - $TiOSO_4$ -Typ).	253
13.55	Zuordnung der hkl-Werte von $(Sb_{0,7}Nb_{0,3})OPO_4$ (α - $TiOSO_4$ -Typ).	254

Tabellenverzeichnis

13.56	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ).	255
13.57	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ).	256
13.58	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,4}\text{Nb}_{0,6})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ).	257
13.59	Nicht identifizierte Phasen X6 und 7 im System SbOPO_4 - TaOPO_4 .	258
13.60	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (MPTB).	259
13.61	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (MPTB).	261
13.62	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$ (MPTB).	262
13.63	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$ (MPTB).	264
13.64	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$ (MPTB).	266
13.65	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ).	269
13.66	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{Sb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3})\text{OPO}_4$ (α - TiOSO_4 -Typ).	270
13.67	Experimentell bestimmte Gitterparameter des MoOPO_4 und MPTB- Strukturtyps.	271
13.68	Zuordnung der hkl-Werte von α - NbOPO_4 .	272
13.69	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$.	273
13.70	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,2}\text{Nb}_{0,8})\text{OPO}_4$.	273
13.71	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$.	274
13.72	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})\text{OPO}_4$ (MPTB).	275
13.73	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,2}\text{Nb}_{0,8})\text{OPO}_4$ (MPTB).	276
13.74	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$ (MPTB).	277
13.75	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{OPO}_4$ (MPTB).	278
13.76	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{OPO}_4$ (MPTB).	279
13.77	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{OPO}_4$ (MPTB).	280
13.78	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})\text{OPO}_4$ (MPTB).	280
13.79	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{OPO}_4$ (MPTB).	283
13.80	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,4}\text{Ta}_{0,6})\text{OPO}_4$ (MPTB).	284
13.81	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,3}\text{Ta}_{0,7})\text{OPO}_4$ (MPTB).	285
13.82	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,2}\text{Ta}_{0,8})\text{OPO}_4$ (MPTB).	287
13.83	Zuordnung der hkl-Werte von $(\text{W}_{0,1}\text{Ta}_{0,9})\text{OPO}_4$ (MPTB).	289
13.84	Zuordnung der hkl-Werte von TaOPO_4 (MPTB).	290
13.85	Einwaagen und Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen der Mischkristallreihe $(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{OPO}_4$ nach zehn Tagen unter Vakuum bei 700 °C getempert. Die Quantifizierungen der Phasenanteile wurden über das Programm <i>Match!</i> abgeschätzt.	291

13.86 Gemessenes und berechnetes IR- und Raman (kursiv) Schwingungsspektren von α_{II} -VOPO ₄ . Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert. Für die IR-Messung wurden erst die Schwingungsmoden ab 400 cm ⁻¹ mit der Rechnung verglichen, da niedrigere Wellenzahlen nicht gemessen werden konnten.	292
13.87 Gemessenes und berechnetes Raman-Schwingungsspektren von α -NbOPO ₄ . Die berechnete Intensität wurde auf die stärkste Schwingung der Rechnung normiert.	293
13.88 (V _{0,9} Nb _{0,1})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,0415(8)$ Å, $c = 4,4153(9)$ Å.	294
13.89 (V _{0,8} Nb _{0,2})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,056(1)$ Å, $c = 4,380(2)$ Å.	295
13.90 (V _{0,7} Nb _{0,3})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,001(2)$ Å, $c = 4,333(4)$ Å.	296
13.91 (V _{0,6} Nb _{0,4})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,197(4)$ Å, $c = 4,259(5)$ Å.	296
13.92 (V _{0,5} Nb _{0,5})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,210(2)$ Å, $c = 4,248(3)$ Å.	297
13.93 (V _{0,4} Nb _{0,6})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,251(1)$ Å, $c = 4,201(1)$ Å.	298
13.94 (V _{0,3} Nb _{0,7})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,283(2)$ Å, $c = 4,181(2)$ Å.	299
13.95 (V _{0,2} Nb _{0,8})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3145(6)$ Å, $c = 4,1549(8)$ Å.	300
13.96 (V _{0,1} Nb _{0,9})OPO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,371(6)$ Å, $c = 4,111(6)$ Å.	301
13.97 (V _{0,7} Nb _{0,3})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,373(8)$ Å, $c = 4,214(4)$ Å.	302
13.98 (V _{0,6} Nb _{0,4})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,345(2)$ Å, $c = 4,206(3)$ Å.	302
13.99 (V _{0,4} Nb _{0,6})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,3855(9)$ Å, $c = 4,184(2)$ Å.	303
13.10 (V _{0,3} Nb _{0,7})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, $P4/n$, $Z = 2$, $a = 6,387(3)$ Å, $c = 4,173(3)$ Å.	303

Tabellenverzeichnis

13.10(V _{0,2} Nb _{0,8})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, <i>P4/n</i> , <i>Z</i> = 2, <i>a</i> = 6,381(2) Å, <i>c</i> = 4,157(2) Å.	304
13.10(V _{0,1} Nb _{0,9})O _{1-δ} PO ₄ . Zuordnung der hkl-Werte, <i>P4/n</i> , <i>Z</i> = 2, <i>a</i> = 6,3843(8) Å, <i>c</i> = 4,123(1) Å.	305
13.10Ergebnis der katalytischen Testungen.	305

Danksagung

Wie schon so vielen Doktoranden vor mir wäre es unmöglich gewesen, diese Arbeit anzufertigen, geschweige denn zu Ende zu bringen ohne die Hilfe von vielen, vielen Leuten.

Zuallererst danke ich meinem Betreuer, Herrn Professor Glaum, für seine Unterstützung und seine Ratschläge- auch dass er mir wieder eine neue Idee in den Kopf gesetzt hat...

Ganz besonders danke ich Herrn Professor Bredow für die zahlreichen Stunden seiner Zeit, die er mit meinen Problemen verbracht hat und noch immer verbringt. Besonders möchte ich ihm für die noch andauernde Kooperation danken. Ich bin mir sicher, dass das manchmal nicht so leicht ist...

Ich danke auch meinen weiteren Prüfern, Herrn Professor Lützen und Herrn Professor Wolter-von dem Knesebeck für die Übernahme des Prüfungsbesitzes.

Nun zu den Leuten, die nichts mit meiner Promotionsprüfung zu tun haben - zumindest nicht offiziell. Da wäre vor allem meine Familie. Meine Familie hat mich während der ganzen langen Zeit ertragen, mich ermutigt und intensiv unterstützt. Dabei war es eigentlich egal, worum es gerade ging. Ich bin sehr dankbar, dass ihr immer für mich da ward und mir geholfen habt. Das war nicht einfach und dafür liebe ich euch.

Nun zu Markus. Ich weiß, du bist kein Freund der großen Worte. Deswegen wird es dir entgegen kommen, wenn ich dir sage, dass ich nicht die richtigen Worte finde um zu beschreiben, was du mir bedeutest, wie sehr du mir geholfen hast und hilfst - du verstehst mich schon...

Ich danke allen meinen Freundinnen und Freunden, die hier nicht

alle Erwähnung finden können, aber trotzdem sollt ihr wissen, dass ich an euch gedacht habe. Einige Namen möchte ich aber hervorheben. Da wäre Marie, die eine sehr gute Freundin geworden ist und eine große Hilfe war - auch wissenschaftlich. Dann wären da noch Helen und Lotte, die sich - aus welchem Grund auch immer - dazu entschieden haben, ihre Masterarbeit bei mir zu schreiben. Ich hatte viel Spaß mit euch und viele neue Ergebnisse. Ich danke Leopold, dass er seine Bachelorarbeit bei mir geschrieben hat und Achim, dass er mich und Leopold dabei unterstützt hat. Vielleicht schaffen wir die Publikation ja noch... Als nächstes möchte ich Max erwähnen, der mir sehr viel im Praktikum geholfen hat und Spaß daran hatte, in den Antestaten Student*Innen richtig auszufragen. Tobi danke ich für seine Hilfe bei den IR-Messungen - ja, im Nachhinein hätte ich das besser selbst gemacht. Ebenso danke ich Sven, der mir, ohne es zu wissen, gezeigt hat, dass Einwaagefehler auch ihre positiven Seiten haben können... Alex für die vielen Diskussionen und Dominic für die Hilfe beim Elektronenmikroskop und den Synthesen. Willi danke ich für die persönliche Unterstützung.

Ich danke zudem hte und allen Mitarbeitern, die mich während meines Praktikums betreut haben.

Ich danke auch Frank Rosowski, Stefan Schunk, Frederik und Rhea für die gute Kooperationsarbeit. Zuletzt danke ich meiner alten Gruppe für die vielen schönen Erinnerungen. Ich hoffe, mein Wagen wird kein Feuerball... Aber ich rechne fast damit. Egal, wenn es so ist - es sei euch verziehen. Nun hoffe ich, dass ich niemanden vergessen habe...