

**Auf der Suche nach Katalysatormaterialien  
für die Selektivoxidation kurzkettiger  
Kohlenwasserstoffe**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Markus Weber**

aus Köln

Bonn 2023

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

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr. Robert Glaum

Gutachter: Prof. Dr. J. Christian Schön

Tag der Promotion: 26.04.2024

Erscheinungsjahr: 2024





## Danksagung

Viele haben dazu beigetragen, dass diese Arbeit entstehen konnte – mehr, als ich hier zum Ausdruck bringen könnte. Auch bei jenen Helfern, die nicht namentlich erwähnt werden, möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Robert Glaum, meinem wichtigsten akademischen Lehrer, der mich im 6. Semester in seine Arbeitsgruppe aufnahm und anschließend für viele Jahre ein stets hilfsbereiter, neugieriger und zuletzt auch geduldiger Unterstützer und Förderer meiner wissenschaftlichen Arbeit war.

Weiterhin danke ich den weiteren Mitgliedern meiner Prüfungskommission: Prof. Dr. Christian Schön für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Prof. Dr. Thomas Bredow und Prof. Dr. Ian Brock.

Zahlreiche Messungen fanden nur dank der Unterstützung einiger statt, denen ich ebenfalls danken möchte: Dr. Branimir Raguž für die Einarbeitung in die Bedienung des NMR-Spektrometers, Dominic Lahr und Dr. Willi Assenmacher für die TEM-Abbildungen, Volker Dittrich und Dr. Nils Kannengießer für die UVvis-Spektren, Dr. Jan Häbel und Dr. Alex Karbstein für die EDX-Messungen, Charlotte Rödde und Dr. Gregor Schnakenburg für die Einkristallbeugungsdaten. Außerdem danke ich den Kooperationspartnern von der hte in Heidelberg (Robert Müller, Dr. Sebastian Schäfer, Dr. Patricia Löser, Dr. Knut Wittich, Dr. Stephan Schunk) und vom BasCat in Berlin (Dr. Christian Schulz, Dr. Jingxiu Xie, Dr. Rhea Machado, Dr. Frank Rosowski) für die anregenden Diskussionen und die katalytischen Testergebnisse.

Meinen Kollegen vom AK Glaum danke ich für die vielfältige, kontinuierliche Unterstützung im Laboralltag – und die Auflockerung davon in den Mittagspausen und nach der Arbeit.

Meinen Eltern danke ich sehr für ihr anscheinend unerschütterliches Vertrauen, dass ich meinen Weg schon finden werde.

Am meisten von allen danke ich Sylvia.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Die quasibinären Systeme $\text{MoOPO}_4 - \text{MOPO}_4$ ( $M = \text{V, W}$ ).....	5
2.1	Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$ .....	8
2.1.1	Experimente zur Bildung von Mischkristallen $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$ auf der vanadiumreichen Seite .....	8
2.1.2	Experimente zur Bildung von Mischkristallen $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$ auf der molybdänreichen Seite .....	15
2.2	Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System $\text{MoOPO}_4 - \text{WOPO}_4$ .....	19
2.2.1	Experimente zur Bildung von Mischkristallen $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$ auf der molybdänreichen Seite ( $0,80 \leq x \leq 0,95$ ).....	19
2.2.2	Experimente zu Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System $\text{MoOPO}_4 - \text{WOPO}_4$ im geschlossenen System .....	23
3	Synthese und Charakterisierung von Platinmetall-Wolframphosphaten .....	26
3.1	$\text{ReO}_3$ -artige Wolframphosphate mit Platinmetallen .....	26
3.1.1	Wolframoxidphosphate mit Ruthenium und $\text{ReO}_3$ -artigem Pulverdiffraktogramm... ..	28
3.1.2	$\text{ReO}_3$ -artige Wolframphosphate weiterer Platinmetalle (Rh, Pd, Ir, Pt) .....	40
3.1.3	$\text{ReO}_3$ -artige Wolframphosphate mit Platinmetallen und Vanadium .....	42
3.2	Monophosphatwolframbronzen mit Platinmetallen .....	44
3.2.1	Monophosphatwolframbronzen mit Ruthenium.....	45
3.2.2	Monophosphatwolframbronzen mit Iridium oder Palladium .....	57
4	Rutil- und anatasartige Oxidphosphate .....	61
4.1	Einleitung.....	61
4.2	Übersicht der Experimente .....	63
4.3	Diskussion der Ergebnisse .....	69
5	Katalytische Testergebnisse .....	77
6	Zusammenfassung .....	79
7	Ausgangsverbindungen.....	82
8	Methoden und Geräte .....	84
8.1	Präparative Methoden und Geräte .....	84
8.1.1	Solution combustion synthesis.....	84
8.1.2	Synthese unter definiertem Sauerstoffpartialdruck mit der ZIROX-Anlage .....	84

8.1.3	Öfen .....	85
8.2	Analytische Methoden und Geräte.....	86
8.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	86
8.2.2	Röntgenbeugung am Einkristall.....	86
8.2.3	Kernspinresonanzspektroskopie.....	87
8.2.4	Elektronenmikroskopie .....	87
8.2.5	Elementaranalyse.....	87
8.2.6	Thermische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie.....	87
8.2.7	Katalytische Testung.....	87
9	Anhang .....	89
9.1	Indizierungstabellen.....	89
9.1.1	Indizierungstabellen zu Kapitel 2.....	89
9.1.2	Indizierungstabellen zu Kapitel 3.....	97
9.1.3	Indizierungstabellen zu Kapitel 4.....	118
9.2	Guinieraufnahmen .....	147
9.2.1	Guinieraufnahmen zu Kapitel 2.....	147
9.2.2	Guinieraufnahmen zu Kapitel 3 .....	158
9.2.3	Guinieraufnahmen zu Kapitel 4.....	167
9.3	Sonstige .....	199
10	Verzeichnisse .....	201
10.1	Abbildungsverzeichnis .....	201
10.2	Tabellenverzeichnis.....	208
11	Literatur .....	221





# 1 Einleitung

Kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind wichtige Rohstoffe für die Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie<sup>[1]</sup>. Dabei sind gesättigte, unfunktionalisierte Moleküle wie Ethan, Propan und Butan als Bestandteile von Erdgas bzw. Erdöl gut verfügbar. Sie weisen jedoch praktisch keine Reaktivität für die Knüpfung von C-C-, C-O- oder C-N-Bindungen zum Aufbau komplexerer Moleküle auf. Erst durch den gezielten Einbau funktioneller Gruppen wird dies ermöglicht<sup>[2]</sup>. Einen bedeutenden Zugang zu Funktionalisierungen bilden Selektivoxida-tionsreaktionen, üblicherweise mit Luftsauerstoff als allgemein verfügbarem Oxidations-mittel. Als Konkurrenzreaktion dazu kann jedoch auch die unerwünschte Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ablaufen, welche thermodynamisch gegenüber der Selektivoxidation immer begünstigt ist<sup>[3]</sup>. Um dennoch zum gewünschten Produkt zu gelangen, ist neben der Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen der Einsatz von Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Durch die Entwicklung neuer Katalysatormaterialien kann die Ausbeute von Selektivoxida-tionsprozessen erhöht werden, was sowohl in ökologischer als auch ökonomischer Hinsicht erstrebenswert ist<sup>[4]</sup>.

Beispiele für industriell bedeutsame, über Selektivoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe hergestellte Grundchemikalien sind Acrylnitril (weltweite Produktionskapazität in 2015: 7 Mio. t/a<sup>[5]</sup>), Acrylsäure (6 Mio. t/a) und Maleinsäureanhydrid (2 Mio. t/a). Die selektive (Amm)Oxidation von Propan zu Acrylnitril bzw. Acrylsäure wird bislang zweistufig durchgeführt.<sup>[6]</sup> Dabei wird zunächst Propan zu Propen dehydriert, welches im zweiten Schritt zum Zielprodukt oxidiert wird. Die direkte Umsetzung ohne Zwischenschritt könnte den Prozess effizienter machen, die dafür entwickelten Katalysatormaterialien<sup>[7]</sup> werden aber bisher nicht im industriellen Maßstab eingesetzt. Die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid ist somit das bislang einzige Beispiel eines industriellen Prozesses zur direkten Umwandlung eines kurzkettigen Alkans in ein Oxygenat. Ein geeignetes Katalysatormaterial auf Grundlage von (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurde bereits 1966 erstmalig beschrieben<sup>[8]</sup> und seitdem laufend verbessert<sup>[9]</sup>. Erzielt wurden diese Fortschritte durch die Zugabe von Promotoren, Verbesserungen der Synthese und die Verwendung geeigneter Träger-materialien<sup>[10]</sup>. Die Ausbeute an Maleinsäureanhydrid beträgt heute ca. 60% bezogen auf das eingesetzte *n*-Butan<sup>[9]</sup>.

Das theoretische Verständnis für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen ist nicht in gleichem Maße entwickelt wie für homogen katalysierte<sup>[3]</sup>. Allerdings wurden empirisch einige Konzepte ermittelt, die sich als hilfreich bei der Suche nach neuen Katalysatormaterialien erwiesen haben<sup>[11]</sup>. Zu nennen sind vor allem der MARS-VAN-KREVELEN-Mechanismus<sup>[12]</sup>, in dem der auf das Oxidationsprodukt übertragene Sauerstoff von der Oberfläche des Katalysators stammt, die in einem zweiten Schritt durch gasförmigen Sauerstoff reoxidiert wird. Ein weiteres Konzept sind GRASSELLIS „Sieben Säulen“ der heterogenen Selektivoxida-tionskatalyse<sup>[13]</sup>:

- **die Bedeutung des Gittersauerstoffs:** Der im Metalloxid des Katalysatormaterials gebundene Sauerstoff ist ein vielseitigeres und selektiveres Oxidationsmittel als gasförmiger Sauerstoff.
- **die M-O-Bindungsstärke:** Die M-O-Bindung zum aktiven Sauerstoffatom muss unter Reaktionsbedingungen mittelstark sein. Wenn sie zu stark ist, findet keine Reaktion statt. Wenn sie zu schwach ist, läuft eine Totaloxidation ab.
- **die Bedeutung der Wirtsstruktur:** Die Wirtsstruktur des Katalysators muss den aktiven Sauerstoff bereitstellen und nach dessen Übertragung Sauerstoffstellen unterbringen. Sie muss in der Lage sein, eine schnelle Elektronenübertragung sowie Sauerstoff- und Sauerstoffstellen-Diffusion zu ermöglichen.
- **das Redoxverhalten der Metallionen:** Die Metallionen des Metalloxids müssen in der Lage sein, mit ähnlicher Geschwindigkeit Sauerstoff sowohl an das Edukt abgeben als auch aus der Gasphase aufnehmen zu können. (Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit dem MARS-VAN-KREVELEN-Mechanismus<sup>[12]</sup>.)
- **die Multifunktionalität der aktiven Zentren:** Die aktiven Zentren des Katalysatormaterials müssen mehrere Funktionen gleichzeitig übernehmen und daher auch aus mehreren Atomen bestehen. Dies umfasst z. B. Chemisorption des Substrats, die Abstraktion eines oder mehrerer Wasserstoffatome vom Substrat, die Übertragung eines oder mehrerer Sauerstoffatome auf das Substrat und die Desorption des Produkts.
- **das „site isolation“-Konzept:** Die aktiven Zentren müssen räumlich voneinander getrennt sein, um eine Überoxidation zu vermeiden.
- **das Zusammenwirken mehrerer Phasen:** Die zuvor genannten Funktionen können anstatt von einer auch von mehreren Phasen bereitgestellt werden, die dafür auf atomarer Ebene vermengt sein müssen. Die Bereitstellung der Funktionen durch nur eine Phase ist jedoch vorzuziehen.

Darüber hinaus wurde Vanadium oft als entscheidender Bestandteil aktiver und selektiver Katalysatormaterialien angesehen<sup>[14]–[16]</sup>. Neuere Arbeiten von GODDARD et al.<sup>[17],[18]</sup> kommen jedoch auf Grundlage von DFT-Rechnungen zu dem Schluss, dass die C-H-Aktivierung als erster Schritt der selektiven Oxidation von *n*-Butan an Phosphatgruppen anstatt, wie bisher angenommen, an Vanadylgruppen stattfindet (Abb. 1, Schritt 1–2). Im weiteren Verlauf des vorgeschlagenen Mechanismus (Abb. 1, Schritte 5–8) findet die Oxidation von Butadien am Vanadylsauerstoff unter Bildung von Furan statt. Daraus folgt, dass sowohl Phosphat als auch die Vanadylgruppen entscheidend für den Ablauf dieser Reaktion sind.

Es ist jedoch denkbar, anstelle von Vanadium ein im Redoxverhalten ähnliches Metall einzusetzen, welches dessen Funktion übernehmen kann. Daher schien es vielversprechend, Vanadium in ausgewählten phosphathaltigen Wirtstrukturen teilweise oder vollständig durch andere redoxaktive Übergangsmetalle zu substituieren und dadurch gezielt multifunktionale und voneinander isolierte aktive Zentren für Selektivoxidationsreaktionen zu erzeugen. Dabei wurden drei verschiedene konzeptionelle Ansätze zur Entwicklung neuer Katalysatormaterialien verfolgt.

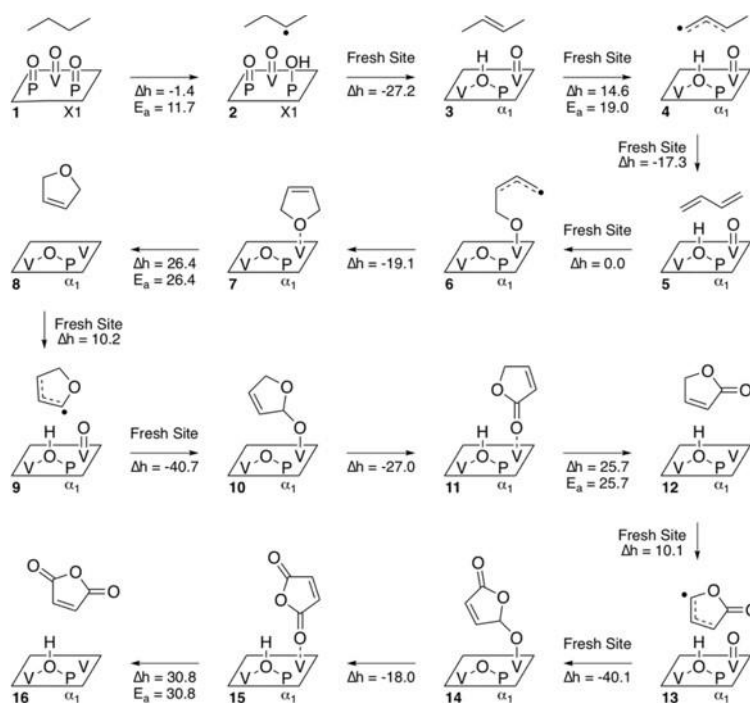


Abbildung 1: Zweiphasenmechanismus für die Gasphasenoxidation von *n*-Butan zu MSA mit VPO als Katalysator mit berechneten Energien ( $\Delta h$ ) und Energiebarrieren ( $E_a$ ) in kcal/mol. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [19]. Copyright 2023 American Chemical Society.

In **Kapitel 2** werden Experimente zu **Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen in den quasibinären Systemen  $MoOPO_4-MOPO_4$  ( $M = V, W$ )** beschrieben. Dabei soll durch Substitution von V bzw. Mo in  $VOPO_4$  bzw.  $MoOPO_4$  deren Oxidationsstufe und damit das Redoxverhalten sowie der Strukturtyp der erhaltenen Mischkristalle festgelegt werden. Die Substitution kann auch die mittlere *M*-O-Bindungsstärke variieren, was eine Optimierung der katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Substitutionsgrads erlaubt. Durch den Einbau von Elementen mit geringerer Redoxaktivität werden die katalytisch aktiven Zentren voneinander separiert, was zu einer Erhöhung der Selektivität führen kann. Zusätzlich werden Experimente zur Klärung der Phasenverhältnisse und des Redoxverhaltens unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt.

In **Kapitel 3** wird die **Synthese und Charakterisierung von Platinmetall-Wolframphosphaten** behandelt. Dabei werden mehrere Konzepte kombiniert. Zum einen ist eine Vielzahl von homogen katalysierten Reaktionen mit Platinmetallen als aktivem Zentrum bekannt, beispielsweise Olefinmetathesen<sup>[20]</sup>, Kreuzkupplungen<sup>[21]</sup> oder Hydroformylierungen<sup>[22]</sup>. Zudem sind einige Platinmetallkomplexe bekannt, die in konzentrierter Schwefelsäure die C-H-Aktivierung an Methan katalysieren<sup>[23]</sup>. Um diese Reaktivität in einen Feststoff einbinden und damit heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen durchführen zu können, sollen thermodynamisch metastabile Wolframphosphate mit  $ReO_3$ -artigem Röntgenbeugungsdiagramm<sup>[24],[25]</sup> als Wirtegitter verwendet werden. Diese konnten durch den Einbau von Vanadium bereits als aktive und selektive Katalysatormaterialien für die Oxidation von *n*-Butan identifiziert werden<sup>[26]</sup>. Der Einbau verschiedener Platinmetalle, mit und ohne zugesetztem Vanadium, und die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

soll untersucht werden. Zudem sollen die katalytischen Eigenschaften für verschiedene Zusammensetzungen getestet werden. Zusätzlich soll die Phasenbildung im thermodynamischen Gleichgewicht behandelt werden.

In **Kapitel 4** werden Untersuchungen zu **rutil- und anatasartigen Oxidphosphaten** vorgestellt. Nachdem Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigen Röntgenpulverdiffraktogrammen sich als vielseitige Wirtsgitter für den Einbau redoxaktiver Metallionen erwiesen haben<sup>[26]</sup>, sollen hier erste Untersuchungen zu neuen metastabilen Wirtsgitterstrukturen auf Grundlage der  $\text{TiO}_2$ -Polymorphe Rutil und Anatas diskutiert werden. Wie auch die  $\text{ReO}_3$ -Struktur sind die Kristallstrukturen von Rutil und Anatas aus verknüpften  $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut. Für den möglichen Einbau tetraedrischer Phosphateinheiten in solche Netzwerke sprach die Ähnlichkeit der Rutilstruktur zum  $\text{CrVO}_4$ -Typ<sup>[27]</sup> und die Erkenntnisse zur Änderung der photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  durch Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>[28],[29]</sup>. Durch den Einbau von Phosphat in das  $\text{TiO}_2$ -Wirtsgitter könnte – wie von GODDARD postuliert<sup>[17],[18]</sup> – die Aktivierung der C-H-Bindung ermöglicht werden. Durch den Einbau weiterer, redoxaktiver Metallionen neben Titan könnten so neuen Materialien mit katalytisch aktiven Zentren für die Selektivoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Auch der Einfluss des Einbaus verschiedener Elemente auf die Phasenbildung soll in diesem Kapitel untersucht werden.

## 2 Die quasibinären Systeme MoOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub> (M = V, W)

Das thermodynamische Redoxverhalten der binären Molybdän-, Vanadium- und Wolframoxide ist bereits gut untersucht (vgl. [30]). Anhand der thermodynamischen Daten können Zustandsbarogramme erstellt werden, die eine Vorhersage über das Redoxverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck erlauben (Abb. 5). Für ternäre Systeme liegen deutlich weniger Daten vor. Bei Phosphaten werden zur Abschätzung des Redoxverhaltens deshalb oft die Daten der Oxide herangezogen. Da jedoch weder „Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ noch „W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ bekannt sind, ist diese Vorgehensweise für MoOPO<sub>4</sub> und WOPO<sub>4</sub> nicht möglich, sondern lediglich eine Abschätzung anhand der Daten von MO<sub>2</sub>, MO<sub>3</sub> (M = Mo, W) und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das Redoxverhalten von Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-phosphat muss daher experimentell untersucht werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können beispielsweise genutzt werden, um eine gewünschte Oxidationsstufe bestimmter Elemente einzustellen und somit das thermodynamisch kontrollierte Redoxverhalten von Katalysatormaterialien gezielt zu beeinflussen.

Der Phasenbestand in den Dreistoffsystemen Mo/P/O<sup>[31],[32]</sup>, V/P/O<sup>[33],[34]</sup> und W/P/O<sup>[35]</sup> war bereits Gegenstand von Untersuchungen. Die dabei beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen sind in den Abb. 2 bis 4 graphisch dargestellt. Mehrere Arbeiten von ROY et al. <sup>[36]–[38]</sup> behandeln die Phasenverhältnisse entlang des quasibinären Schnitts VOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub>. Dabei wurden Mischkristalle (V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>)OPO<sub>4</sub> in drei verschiedenen Strukturtypen erhalten. Bei vanadiumreichen Zusammensetzungen (0,04 ≤ x ≤ 0,26) wurde sowohl über *solution combustion synthesis* (SCS, s. Kap. 8.1.1) als auch durch Umsetzung der Randphasen in evakuierten Kieselglasampullen der α-VOSO<sub>4</sub>-Strukturtyp erhalten. Auf der wolframreichen Seite des quasibinären Schnitts (x ≥ 0,67) wurde der Einbau von Vanadium in WOPO<sub>4</sub> beobachtet. Diese Mischkristalle wurden durch Reaktion der Randphasen bei 800 °C in geschlossenen Kieselglasampullen in Gegenwart geringer Mengen Chlor als Mineralisator erhalten. Auch die Synthese via *solution combustion synthesis* (s. Abschnitt 8.1.1), entweder mit anschließendem Tempern im Argonstrom (p(O<sub>2</sub>) ≈ 10 ppm) bei 800 °C, oder mit Reduktion des Verbrennungsrückstands im feuchten Wasserstoffstrom bei 550 °C und darauffolgender Equilibrierung bei 800 °C in geschlossenen Kieselglasampullen, gelang. Außerdem wurde ein quaternäres Ortho-pyrophosphat mit geringer Phasenbreite charakterisiert (0,60 ≤ x ≤ 0,67). An der oberen Phasengrenze (x = 0,67) wurde V<sup>III</sup>(W<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) durch Tempern des Verbrennungsrückstands der SCS bei 900 °C mit p(O<sub>2</sub>) = 20 ppm erhalten. Die untere Phasengrenze (x = 0,60) wurde durch Tempern bei 950 °C mit p(O<sub>2</sub>) = 1000 ppm mit der Zusammensetzung (V<sup>III</sup><sub>0,6</sub>V<sup>IV</sup><sub>0,4</sub>)(W<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>)<sub>1,8</sub>(V<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>)<sub>0,2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)PO<sub>4</sub> erhalten.

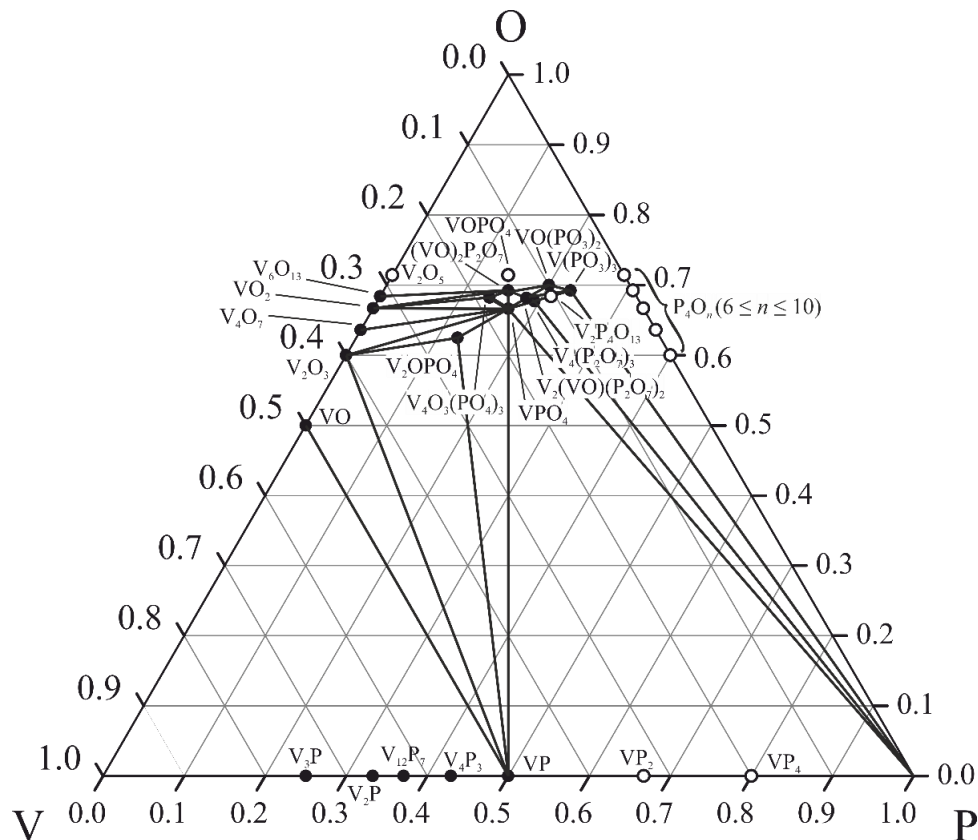


Abbildung 2: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem V/P/O bei 800°C (entnommen aus<sup>[33],[34]</sup>). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 800°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen.

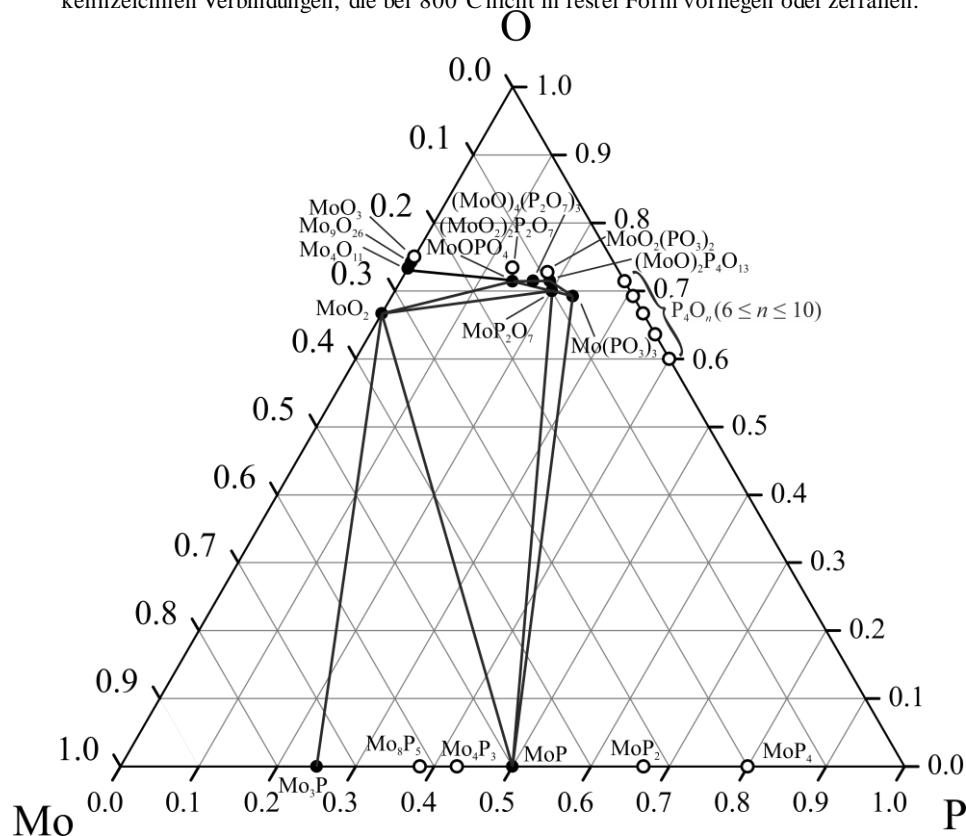


Abbildung 3: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Mo/P/O bei 800°C (entnommen aus<sup>[32]</sup>, ergänzt durch<sup>[39]</sup>). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 800°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen.

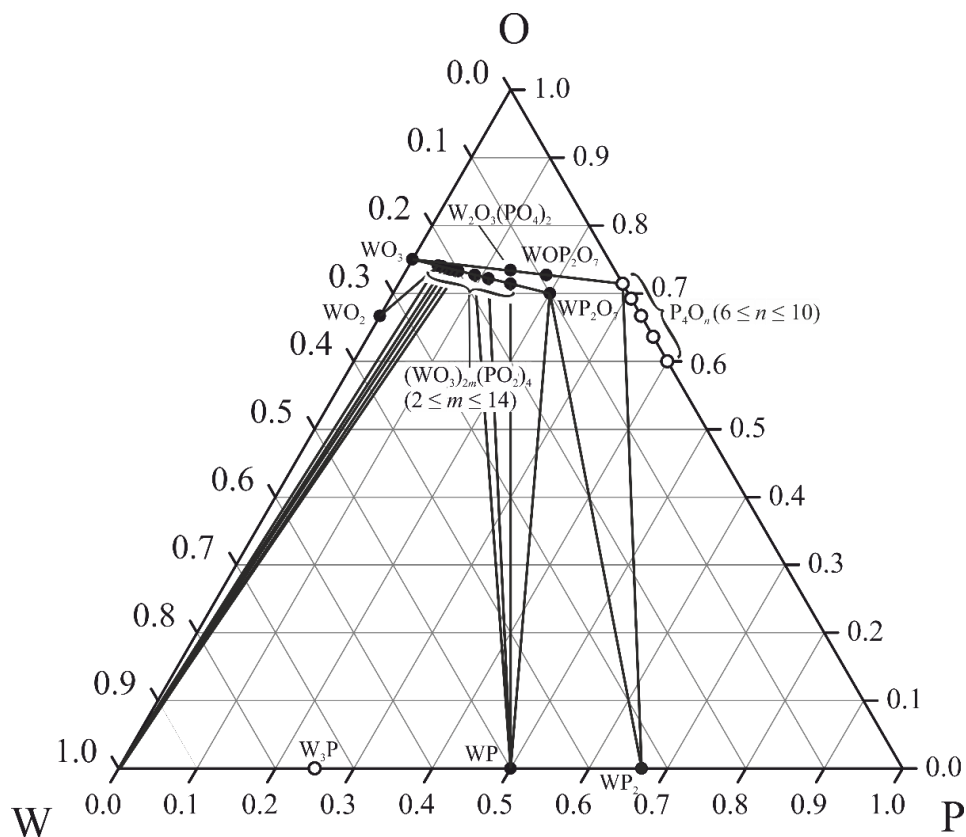


Abbildung 4: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem W/P/O bei 900°C (entnommen aus [35],[40]). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 900°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen.

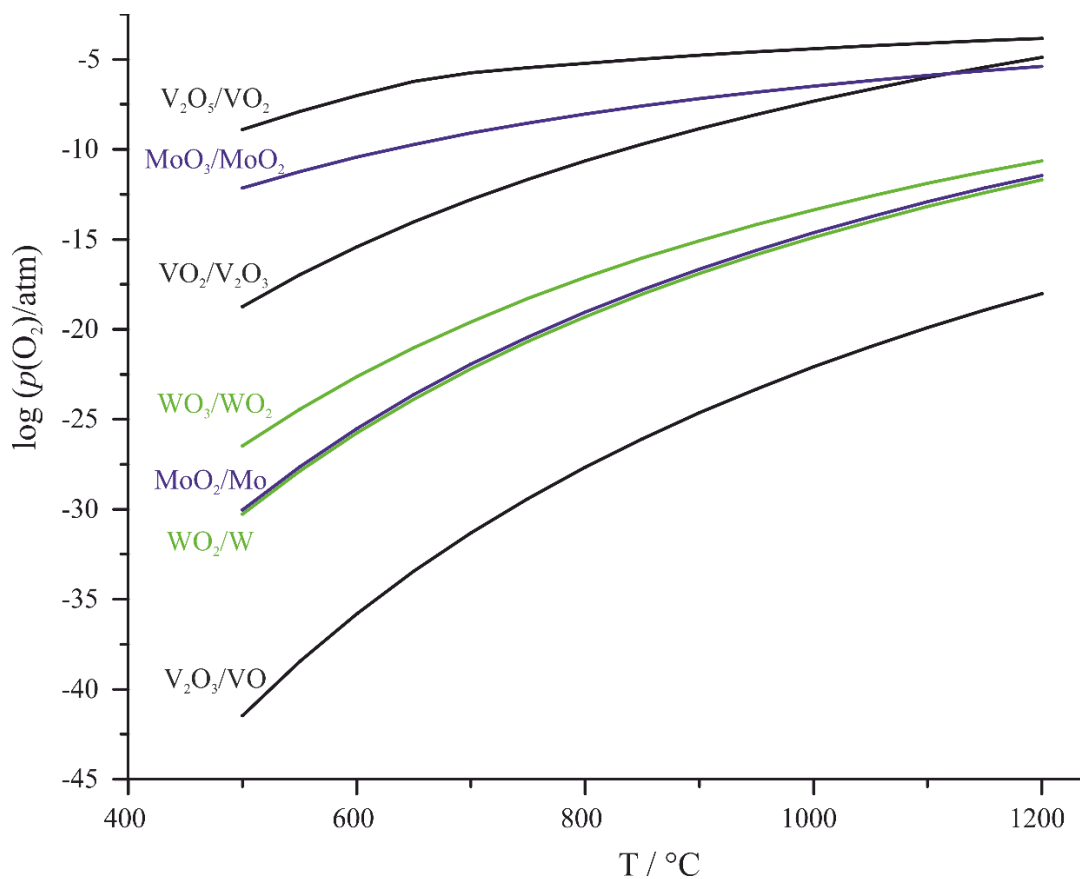


Abbildung 5: Gemeinsames Zustandsbarogramm der Systeme V/O, Mo/O und W/O, berechnet aus den Standarddaten der Oxide und Metalle<sup>[41]</sup> mit dem Programm CVTtrans<sup>[42]</sup>.

## 2.1 Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$

In Arbeiten zum Phasenbestand entlang des quasibinären Schnitts  $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$  wurde über Mischkristallbildung  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  für vanadiumreiche Proben via *solution combustion synthesis* berichtet<sup>[40]</sup>, sowie über die quaternären Verbindungen  $\alpha\text{-VO}(\text{Mo}_{0,07}\text{P}_{0,93}\text{O}_4)$ <sup>[43]</sup> und  $\epsilon\text{-V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  ( $x \leq 0,05$ )<sup>[44]</sup>. Ausführlicher wurde dieses System in der Masterarbeit behandelt<sup>[45]</sup>, die dieser Doktorarbeit vorausgegangen ist. Darin wurde ausgeführt, dass bei Reaktion der Randphasen in geschlossenen Kieselglasampullen bei 550 °C  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten werden. Diese beiden Phasen koexistieren im thermischen Gleichgewicht miteinander sowie mit jeweils einer der Randphasen.  $\text{Mo}^{5+}$  und  $\text{V}^{5+}$  können nicht nebeneinander vorliegen, sondern gehen eine Redoxreaktion unter Bildung von  $\text{Mo}^{6+}$  und  $\text{V}^{4+}$  ein. Es wurden keine Hinweise auf signifikante Mischbarkeit zwischen  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{MoOPO}_4$  oder  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{VOPO}_4$  unter Gleichgewichtsbedingungen gefunden. Die Bildung der thermodynamisch metastabilen Mischkristallreihe  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  für vanadiumreiche Proben via *solution combustion synthesis* konnte bestätigt werden. Dabei wurde nach Tempern an Luft bei 625 °C bis zu  $x \leq 0,30$  reproduzierbar guinierrein der  $\beta\text{-VOPO}_4$ -Strukturtyp erhalten. Bei höheren Molybdängehalten oder höheren Temperaturen schmolzen die erhaltenen Pulver teilweise auf. Zudem wurden für die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{OPO}_4$  bei 575 °C Mischkristalle im  $\gamma\text{-VOPO}_4$ -Strukturtyp erhalten. Die Synthese guinierreiner Proben dieser Phase war nur in einem engen Temperaturbereich möglich, da bei 550 °C noch andere Polymorphe von  $\text{VOPO}_4$  als Nebenphasen vorlagen und bei 600 °C die irreversible Umwandlung in die stabilere  $\beta$ -Form einsetzte. Aus diesen Beobachtungen und den Ergebnissen der Gleichgewichtsexperimente wurde geschlossen, dass alle erhaltenen Mischkristalle thermodynamisch metastabil sind. Basierend auf diesen bereits vorliegenden Ergebnissen sollten noch offene Fragen geklärt werden. Im quasibinären System  $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$  sollte die mögliche Phasenbreite der im  $\gamma\text{-VOPO}_4$ -Strukturtyp kristallisierenden festen Lösung untersucht werden. Zudem war die Mischkristallbildung auf der molybdänreichen Seite dieses Systems von Interesse.

### 2.1.1 Experimente zur Bildung von Mischkristallen $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$ auf der vanadiumreichen Seite

Alle Proben wurden via *solution combustion synthesis* mit anschließendem Tempern an Luft oder im Sauerstoffstrom hergestellt. Dazu wurden Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und Diammoniumhydrogenphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in entsprechenden Stoffmengenverhältnissen in einer minimalen Menge Wasser gelöst und mit Glycin als Treibstoff/Chelatbildner versetzt. Glycin wurde im dreifachen Überschuss relativ zur Stoffmenge der Metallionen eingesetzt. Der Lösung wurde konzentrierte Salpetersäure im Stoffmengenverhältnis 9:5 zu Glycin zugegeben und anschließend vorsichtig ( $\vartheta \leq 100$  °C) zur Trockenen eingedampft, um ein vorzeitiges Zünden zu vermeiden. Der gelartige Trockenrückstand wurde für 10 min bei 400 °C im Laborkammerofen erhitzt. Der schwammartige, nach Verreiben feinpulvrige



Verbrennungsrückstand wurde daraufhin schrittweise bei höheren Temperaturen getempert. Die Experimente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Guinieraufnahmen der Proben wurden die Pulver nicht, wie sonst üblich, verrieben, auf Mylar-Folie in Ethanol dispergiert und nach dessen Verdunstung gemessen, sondern direkt nach verkürztem Abkühlen (< 1 min) und Verreiben auf eine Klebefolie (Guinieraufnahme der Klebefolie s. Abb. 53) aufgebracht und pulverdiffraktometrisch untersucht. Dies war erforderlich, da die Proben an Laborluft zügig unter Bildung von Vanadyl(V)-phosphat-Dihydrat (VOPO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O) hydratisiert wurden (s. auch [46]). Die Aufnahme von Wasser wurde durch das Verreiben augenscheinlich beschleunigt, da dabei eine Farbveränderung von grün ins schmutzig gelbe auftrat. Der Kontakt der Proben mit Ethanol führte zu einer ähnlichen Farbänderung. Die starke Neigung zur Hydratisierung ist anhand der Kristallstruktur von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub> leicht nachvollziehbar. Da in dieser Struktur Vanadium-Ionen in quadratisch-pyramidaler Koordination vorliegen und somit über eine freie Koordinationsstelle verfügen, können Donormoleküle wie Wasser an Vanadium gebunden werden.

Tabelle 1: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der vanadiumreichen Seite (0,00 ≤ x ≤ 0,40). Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt.

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Atmosphäre	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme		
1.1	0,00	400	0,007	Luft	grau-grün	VOPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		
		500	0,167	Luft	-/-	-/-		
		575	2	Luft	schmutzig gelb	$\alpha_{I-} + \omega$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>		
		600	3	Luft	schmutzig gelb	$\alpha_{I-} + \alpha_{II-d)} + \omega$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		650	4	Luft	gelb	$\beta$ - + $\alpha_{II-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		700	11	Luft	gelb	$\beta$ -VOPO <sub>4</sub>		
		400	0,007	Luft	grau-grün	VOPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		
		500	0,167	O <sub>2</sub>	-/-	-/-		
		600	2	O <sub>2</sub>	schmutzig gelb	$\alpha_{I-} + \omega$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>		
		625	3	O <sub>2</sub>	gelb	$\alpha_{I-} + \omega$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>		
		650	4	O <sub>2</sub>	gelb	$\alpha_{I-} + \alpha_{II-d)} + \gamma$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup>		
		680	6	O <sub>2</sub>	gelb	$\beta$ - + $\gamma$ - <sup>d)</sup> + $\alpha_{II-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		1.2	0,03	400	0,007	Luft	-/-	-/-
				400	1	Luft	-/-	-/-
500	1			Luft	-/-	-/-		
575	3			Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\alpha_{I-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup>		
575	2			Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\alpha_{II-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
400	0,007			Luft	dunkelgrün	VOPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		
500	0,083			O <sub>2</sub>	-/-	-/-		
600	4			O <sub>2</sub>	hellgrün	$\gamma$ -VOPO <sub>4</sub>		
1.3	0,05			400	0,007	Luft	-/-	-/-
				400	1	Luft	-/-	-/-
		500	1	Luft	-/-	-/-		
		575	3	Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\varepsilon$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		575	2	Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\varepsilon$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		400	0,007	Luft	graugrün	VOPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		
		500	4	Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\alpha_{II-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		550	3	Luft	hellgrün	$\gamma$ - + $\alpha_{II-}$ VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>		
		400	0,007	Luft	graugrün	VOPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		
		500	0,167	O <sub>2</sub>	-/-	-/-		
		600	3	O <sub>2</sub>	hellgrün	$\gamma$ -VOPO <sub>4</sub>		

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Atmosphäre	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme
1.4	0,10	400	0,007	Luft	grauschwarz	amorph
		400	1	Luft	schmutzig gelb	$\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
		500	1	Luft	schmutzig gelb	$\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$
		575	4	Luft	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$
		650	4	Luft	grün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		400	0,007	Luft		-/-
		400	0,042	O <sub>2</sub>		-/-
		500	0,083	O <sub>2</sub>		-/-
		575	3	O <sub>2</sub>	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$
		575	10	Luft	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$
1.5	0,20	400	0,007	Luft		-/-
		400	3	Luft	schmutzig gelb	-/-
		550	2	Luft	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$
		550	2	Luft	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$
		600	11	I <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	grün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		400	0,007	Luft		-/-
		400	1	Luft		-/-
		500	1	Luft		-/-
		550	5	Luft	grün	$\gamma + \varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>d)</sup>
		575	2	Luft	grün	$\gamma + \varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>d)</sup>
		575	5	Luft	grün	$\gamma + \varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>d)</sup>
		600	2	Luft	grün	$\gamma + \varepsilon\text{-}^d + \beta\text{-VOPO}_4$ <sup>e)</sup>
		650	7	Luft	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		600	2	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		650	1	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		680	3	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		720	2	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		750	1	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		780	1	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$ <sup>a)</sup>
		400	0,007	Luft		-/-
		400	1	O <sub>2</sub>		-/-
		500	0,25	O <sub>2</sub>		-/-
		550	1	O <sub>2</sub>		-/-
600	2	O <sub>2</sub>	grün	$\gamma\text{-VOPO}_4$		
1.6	0,30	400	0,007	Luft		-/-
		400	0,25	O <sub>2</sub>		-/-
		500	1	O <sub>2</sub>		-/-
		600	3	O <sub>2</sub>		$\gamma\text{-VOPO}_4 + \text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>d)</sup>
		600	2	O <sub>2</sub>		$\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-}^c + \beta/\varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>e)</sup>
		625	4	O <sub>2</sub>	grün	$\gamma\text{-} (+ \beta/\varepsilon\text{-})\text{VOPO}_4$ <sup>e)</sup>
		400	0,007	Luft		-/-
		400	1	Luft		-/-
		500	5	Luft	gelbgrün	$\varepsilon + \gamma\text{-VOPO}_4$
		550	1	Luft	grün	$\varepsilon + \gamma\text{-VOPO}_4$
		600	9	Luft	grün	$\varepsilon + \beta\text{-VOPO}_4$
		625	7	Luft	dunkelgrün	$\beta\text{-VOPO}_4$
		400	0,007	Luft		-/-
		400	0,125	O <sub>2</sub>		-/-
		500	1	O <sub>2</sub>		-/-
		575	4	O <sub>2</sub>		$\omega + \gamma\text{-}^d + \varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>e)</sup>
600	4	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	$\gamma + \beta/\varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>e)</sup>		
575	2	Luft	dunkelgrün	$\gamma + \beta/\varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>e)</sup>		
600	3	Luft	dunkelgrün	$\gamma + \varepsilon\text{-VOPO}_4$ <sup>d)</sup>		

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Atmosphäre	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme
		400	0,007	Luft		-/-
		400	3	Luft		-/-
		500	4	Luft	grün	ω- + γ- <sup>d)</sup> + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		575	5	Luft	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
1.7	0,40	400	0,007	Luft		-/-
		400	1	Luft		-/-
		500	5	Luft	grün	ε- + ω- <sup>c)</sup> + γ-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		550	1	Luft	grün	ε- + γ- <sup>d)</sup> + ω-VOPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup>
		600	1	Luft	dunkelgrün	ε- + γ-VOPO <sub>4</sub> <sup>a), d)</sup>
		400	0,007	Luft		-/-
		400	0,25	O <sub>2</sub>		-/-
		500	3	O <sub>2</sub>		-/-
		550	3	O <sub>2</sub>	grünlich gelb	ω-VOPO <sub>4</sub>
		600	3	O <sub>2</sub>	hellgrün	ω- + γ-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		625	3	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>
		625	3	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>
		650	12	O <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	dunkelgrün	β-VOPO <sub>4</sub> <sup>a)</sup>
		400	0,007	Luft		-/-
		400	1	O <sub>2</sub>		-/-
		500	0,25	O <sub>2</sub>		-/-
		550	2	O <sub>2</sub>		-/-
		600	3	O <sub>2</sub>	grün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		625	1	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		625	2	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		630	3	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ- + ε-VOPO <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
		650	10	O <sub>2</sub>	dunkelgrün	γ-VOPO <sub>4</sub> <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> erstarrte (Teil-)Schmelze

<sup>b)</sup> in geschlossener, evakuierter Kieselglasampulle

<sup>c)</sup> Menge ähnlich zur Hauptphase

<sup>d)</sup> Menge geringer als Hauptphase

<sup>e)</sup> in Spuren vorhanden

Mischkristalle V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> im β-VOPO<sub>4</sub>- und im γ-VOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp konnten guinierrein erhalten werden. Dabei wurden die Parameter Zusammensetzung, Temperatur und Atmosphäre variiert und deren Einfluss auf die Phasenbildung untersucht.

Ohne Zugabe von Molybdän wurde die γ-Phase gar nicht (an Luft) bzw. nur als Minoritätskomponente erhalten (im O<sub>2</sub>-Strom). Stattdessen wurden andere Polymorphe von VOPO<sub>4</sub> erhalten, α<sub>I</sub>- und α<sub>II</sub>- sowie bei höheren Temperaturen β-VOPO<sub>4</sub>. Bei der bereits in der Literatur beschriebenen Syntheseroute für γ-VOPO<sub>4</sub> durch Erhitzen von VOHPO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O im trockenen Sauerstoffstrom bei 680 °C<sup>[47]</sup> wurden diese Nebenphasen ebenfalls beobachtet. Schon die Substitution von 3% des Vanadiums durch Molybdän führte zu einer deutlich veränderten Phasenbildung. Die γ-Phase trat bei tieferen Temperaturen (575 – 600 °C) und auch nach Tempern an Luft auf. Nach Tempern im O<sub>2</sub>-Strom wurde sie als Hauptphase erhalten, bei 5% Molybdändotierung auch guinierrein. Bei mittleren Molybdängehalten (x = 0,10, Exp. Nr. 1.4, und x = 0,20, Exp. Nr. 1.5) gelang die Synthese guinierreiner Proben der γ-Phase auch an Luft. Die teilweise Substitution des Vanadiums durch Molybdän scheint also die Bildung der γ-Form zu begünstigen. Die in der Literatur als „beinahe unmöglich“<sup>[48]</sup> beschriebene Synthese einphasiger Proben von γ-VOPO<sub>4</sub> wird durch Mo-Dotierung deutlich vereinfacht. Diese Veränderung der Phasenbildung deutet darauf hin, dass Molybdän tatsächlich in VOPO<sub>4</sub> eingebaut wird und nicht in einer amorphen Nebenphase vorliegt, deren Existenz aufgrund des

erhöhten Untergrunds in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (vgl. Abb. 6) vermutet werden kann. Das Tempern bei erhöhter Temperatur (625 – 650 °C) führte zu einer irreversiblen Umwandlung der  $\gamma$ - in die  $\beta$ -Phase. Diese Umwandlung fand ebenfalls durch Tempern bei 600 °C in einer geschlossenen Ampulle mit Iod ( $m = 41$  g) als Mineralisator statt. Daher ist der Mischkristall  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  im  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp thermodynamisch stabiler als im  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp.

Bei höherem Molybdängehalt ( $x = 0,30$ , Exp. Nr. 1.6) wurde nach Tempern im Sauerstoffstrom ebenfalls der  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp erhalten. In den Guinieraufnahmen zeigte sich ein schwacher zusätzlicher Reflex, welcher  $\beta$ - oder  $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub> zugeordnet werden kann. Die beiden Polymorphe sind eng verwandt und anhand dieses einen Reflexes nicht unterscheidbar. An Luft wurde ebenfalls  $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub> als Nebenphase erhalten. Der Anteil der Nebenphase war etwas höher als bei dem Experiment im Sauerstoffstrom. Um den Einfluss des Sauerstoffstroms auf die Phasenbildung zu untersuchen, wurde eine im Sauerstoffstrom hergestellte Probe anschließend an Luft nachgetempert. Dabei nahm der Anteil der Nebenphase im  $\beta$ -/ $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp zu, sodass der Mengenanteil der Phasen  $\gamma$ - und  $\beta$ -/ $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub> ähnlich der an Luft erhaltenen Probe wurde.

Proben mit noch höherem Molybdängehalt ( $x = 0,40$ , Exp. Nr. 1.7) enthielten neben der  $\gamma$ -Phase ebenfalls  $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub>, mit einem im Vergleich zu molybdänärmeren Zusammensetzungen größeren Anteil. Nach Tempern im Sauerstoffstrom wurde erneut ein geringerer Anteil von  $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub> erhalten als an Luft. Bei weiterem Erhitzen auf 600 °C an Luft bzw. 650 °C im Sauerstoffstrom schmolzen die Proben teilweise auf.

Es zeigte sich, dass die Bildung der  $\gamma$ -Phase bevorzugt mit nicht zu geringem Anteil an Molybdän, der keinen hinreichend großen Einfluss hat, aber auch nicht zu großen Mengen Molybdän, bei denen  $\varepsilon$ -VOPO<sub>4</sub> als Nebenphase erhalten wurde, abläuft. Die geeignete Synthesetemperatur liegt in einem schmalen Bereich von 550 – 600 °C an Luft bzw. 550 – 625 °C im Sauerstoffstrom. Bei niedrigeren Temperaturen steht nicht genügend Aktivierungsenergie zur vollständigen Umwandlung in die  $\gamma$ -Phase zur Verfügung. Oberhalb findet eine weitere Umwandlung in die  $\beta$ -Form statt oder die Proben schmelzen auf. Das Tempern im Sauerstoffstrom erhöht den Anteil der  $\gamma$ -Phase in der erhaltenen Phasengemenge. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Kinetik ihrer Bildung begünstigt ist, oder dass die Umwandlung in andere Polymorphe wie die  $\beta$ -Form gehemmt ist. Bei der Synthese im Sauerstoffstrom werden zwei Parameter in Vergleich zur Synthese im Laborkammerofen an Luft variiert, deren Einfluss mit dem gegebenen experimentellen Aufbau nicht separat betrachtet werden konnte: Zum einen ist der Sauerstoffpartialdruck mit 1 bar statt 0,2 bar leicht erhöht. Zum anderen enthält die Sauerstoffatmosphäre im Vergleich zu Luft deutlich weniger Wasser, was gerade beim Abkühlen zu einem Unterschied in der Phasenbildung führen könnte. Vergleichsexperimente in einem angefeuchteten Sauerstoffstrom oder getrockneten Luftstrom liegen nicht vor.

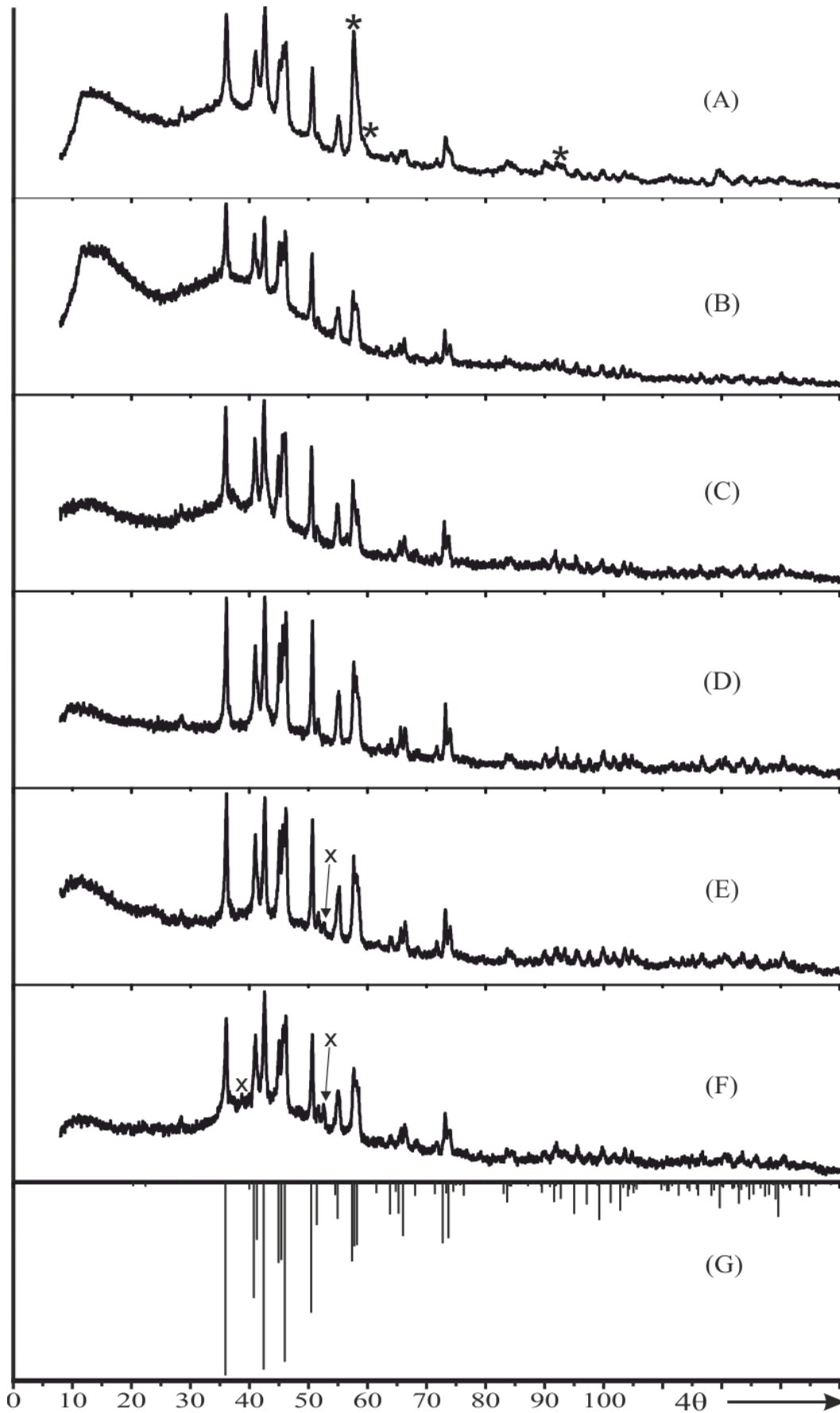


Abbildung 6: Guineraufnahmen zu den Experimenten 1.2-1.7, jeweils nach Tempern im Sauerstoffstrom bei  $600^\circ\text{C}$  (1.4:  $575^\circ\text{C}$ ; 1.6+1.7:  $625^\circ\text{C}$ ) (A-F); Simulation zu Exp. 1.6 von  $\gamma\text{-VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> mit angepassten Gitterparametern und Mo-Substitution auf der Lage V2 (8i) (G). Mit \* markierte Reflexe  $\alpha\text{-II-VOPO}_4$ -Typ; mit X markierte Reflexe  $\beta\text{-}/\epsilon\text{-VOPO}_4$ -Typ.

Alle erhaltenen Proben sind grün. Mit Erhöhung des Molybdängehalts tritt eine Intensivierung der grünen Farbe ein. Zur Erklärung wird angenommen, dass analog zur Mischkristallreihe  $(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$  ( $0,04 \leq x \leq 0,26$ )<sup>[36]</sup> der Einbau von Molybdän zur Reduktion entsprechender Mengen von Vanadium(V) zu Vanadium(IV) führt. Die Formel  $\text{V}^{\text{V}}_{1-2x}\text{Mo}^{\text{VI}}_x\text{V}^{\text{IV}}_x\text{OPO}_4$  beschreibt diesen Sachverhalt. Damit liegt bei höheren Molybdängehalten mehr vierwertiges Vanadium vor, und es kommt zu einer Intensivierung des IVCT  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ . Das Auftreten von  $\text{Mo}^{5+}$  neben  $\text{V}^{5+}$  wird aufgrund der Gleichgewichtsbeziehungen am quasibinären Schnitt  $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$  ausgeschlossen (vgl. auch <sup>[50]</sup>). Damit ist Vanadium(IV), das sonst an Luft zu Vanadium(V) oxidiert wird, im Mischkristall stabilisiert.

Bei der erhaltenen Mischkristallreihe ( $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp) wurde kein signifikanter Einfluss des Molybdängehalts oder der Reaktionsbedingungen (an Luft oder im Sauerstoffstrom) auf die Gitterparameter beobachtet (Abb. 7).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Mischkristalle  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  im  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp ( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ) und im  $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtypen ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ ) guinierrein erhalten werden konnten. Die Mischkristalle im  $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtypen bildeten sich bei tieferer Temperatur (550 bis 575 °C) und sind thermodynamisch weniger stabil als im  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp, die bei höherer Temperatur entstanden (600 bis 625 °C). Die Bildung der  $\gamma$ -Phase wurde durch Mo-Zugabe und das Tempern im Sauerstoffstrom statt an Luft begünstigt. Bei höherem Molybdängehalt ( $x > 0,30$ ) und höherer Temperatur ( $\vartheta > 625$  °C) schmolzen die Proben auf.

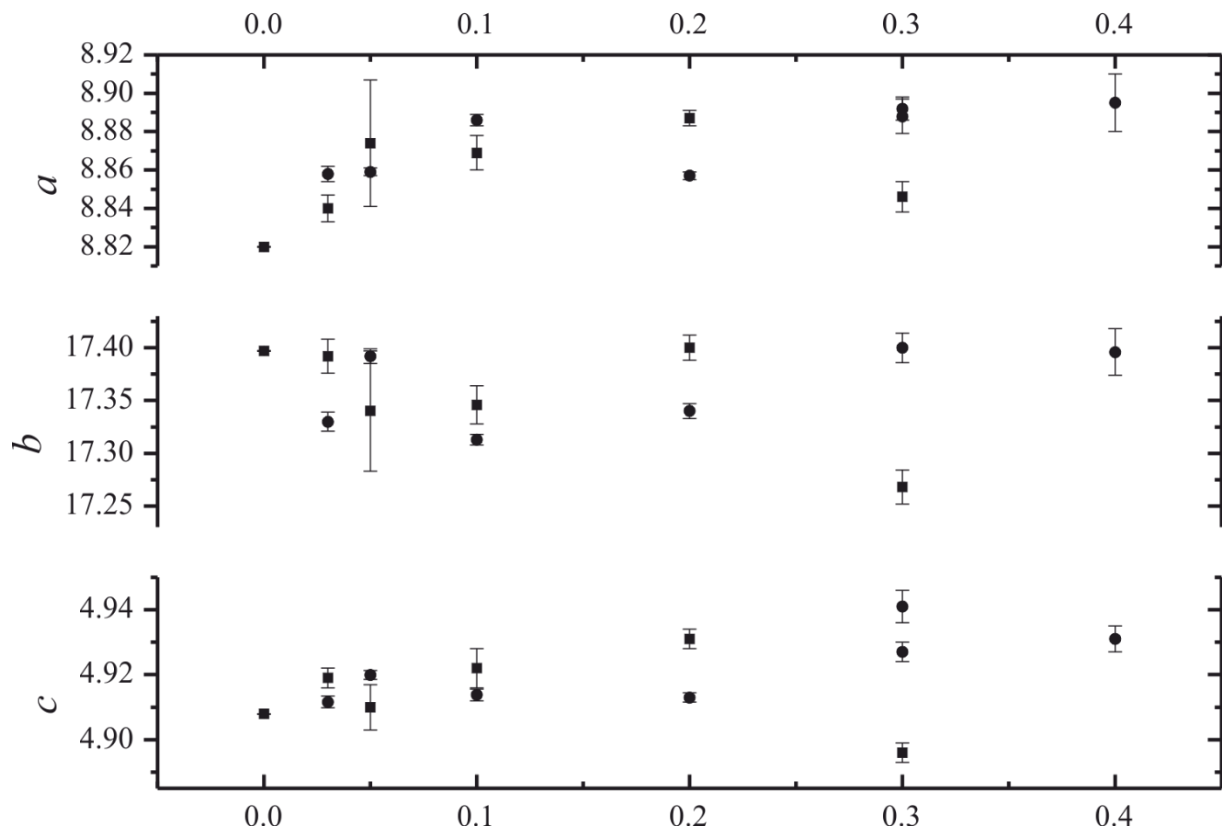


Abbildung 7: Gitterparameter der erhaltenen Phasen  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  ( $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp) in Abhängigkeit von  $x$ . ■ für an Luft, ● für im Sauerstoffstrom getemperte Proben. Werte bei  $x = 0,00$  aus <sup>[49]</sup>.

### 2.1.2 Experimente zur Bildung von Mischkristallen V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der molybdänreichen Seite

Die Synthesen wurden wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde der Verbrennungsrückstand der SCS nicht an Luft oder im Sauerstoffstrom, sondern im Argonstrom ( $p(\text{O}_2) \approx 10 \text{ ppm}$ ) schrittweise weitergetempert. Damit sollte die Oxidation von Molybdän(V) zu (VI) und die damit einhergehende Bildung einer Schmelze verhindert werden (vgl. dazu [45]). Die Experimente sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der molybdänreichen Seite ( $0,60 \leq x \leq 0,90$ ). Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt.

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Atmosphäre	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	
1.8	0,90	400	0,007	Luft	schwarz	-/-	
		400	1	Argon	schwarz	-/-	
		500	0,25	Argon	schwarz	-/-	
		550	1	Argon	dunkelgrau	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + ?^c$	
		600	1	Argon	dunkeloliv	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	
1.9	0,85	400	0,007	Luft	dunkelgrau	Keggin-Typ	
		500	1	Argon		-/-	
		600	1	Argon	grünlich grau	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	
1.10	0,80	400	0,007	Luft	dunkelgrau	-/-	
		400	1	Argon		-/-	
		500	1	Argon		-/-	
		550	3	Argon		-/-	
		600	2	Argon	grünbraun	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	
		800→650	9	Chlor <sup>a)</sup>	türkis	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + ?^c$ (QBK)	
					braun	-/- (SBK)	
		<hr/>					
		400	0,007	Luft	schwarz	-/-	
		400	3	Argon		-/-	
		500	0,333	Argon		-/-	
		550	1	Argon		-/-	
		600	2	Argon		$\alpha\text{-MoOPO}_4$	
1.11	0,70	400	0,007	Luft	schwarz	-/-	
		400	0,167	Argon		-/-	
		500	1	Argon		-/-	
		550	0,25	Argon		-/-	
		600	2	Argon	schwarz	$\text{MoO}_2 + \alpha\text{-MoOPO}_4^d$	
		600	2	Argon	schwarz	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + \text{MoO}_2^c$	
		625	1	Argon	schwarz	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + \text{MoO}_2^d$	
		625	2	Argon	grünlich grau	$\alpha\text{-MoOPO}_4$	
1.12	0,60	400	0,007	Luft	dunkelgrau	-/-	
		400	1	Argon		-/-	
		500	1	Argon		-/-	
		550	1	Argon		-/-	
		600	1	Argon		-/-	
		625	2	Argon	schwarz	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + \text{MoO}_2^d$	
		625	1	Argon	grünlich grau	$\alpha\text{-MoOPO}_4 + \text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2^d$	

<sup>a)</sup> in geschlossener, evakuierter Kieselglasampulle

<sup>b)</sup> Menge ähnlich zur Hauptphase

<sup>c)</sup> Menge geringer als Hauptphase

<sup>d)</sup> in Spuren vorhanden

In Experimenten zur Mischkristallbildung  $\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{OPO}_4$  auf der molybdänreichen Seite des quasibinären Schnitts  $\text{VOPO}_4 - \text{MoOPO}_4$  ( $0,60 \leq x \leq 1$ ) konnten guinierrein Proben mit  $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ -/ $\alpha$ - $\text{MoOPO}_4$ -Strukturtyp via SCS und weiterem Tempern im Argonstrom ( $p(\text{O}_2) \approx 10$  ppm) bis auf 600 bis 625°C erhalten werden. Als maximal möglicher Vanadiumgehalt wurde  $x \leq 0,67$  ermittelt. Dazu wurden die Gitterparameter  $a$  aller guinierrein erhaltenen Proben gegen die Zusammensetzung  $x$  aufgetragen und die Geradengleichung  $a(x)$  extrapoliert (Abb. 8). Zudem wurde der Gitterparameter  $a$  der Phase mit  $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ -/ $\alpha$ - $\text{MoOPO}_4$ -Strukturtyp einer weiteren Probe ( $x = 0,60$ , Exp. Nr. 1.12) bestimmt, die außerhalb des Homogenitätsgebiets der Mischkristallreihe liegt. Es wurde angenommen, dass die Phase mit der Struktur von  $\alpha$ - $\text{MoOPO}_4$  in dieser Phasengemenge den maximal möglichen Vanadiumgehalt aufwies. Der ermittelte Gitterparameter  $a$  dieser Phase wurde in die Geradengleichung  $a(x)$  eingesetzt, welche nach  $x$  aufgelöst wurde, um die Grenzzusammensetzung zu erhalten.

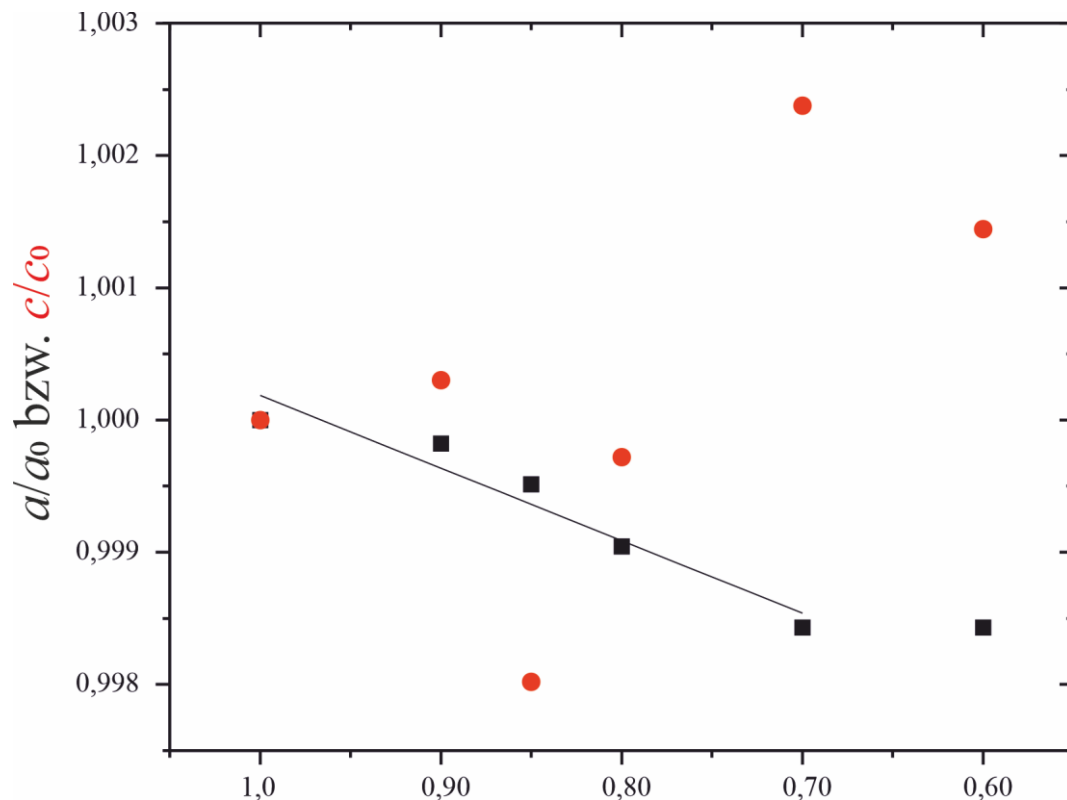


Abbildung 8: Normierte Gitterparameter der Mischkristallreihe  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  ( $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ -Strukturtyp) nach dem Tempern bei 600 °C ( $x = 0,70$  &  $0,60$ : 625 °C) in Abhängigkeit von  $x$ . Bei  $x = 0,60$  liegt  $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  in geringer Menge als Nebenphase vor.



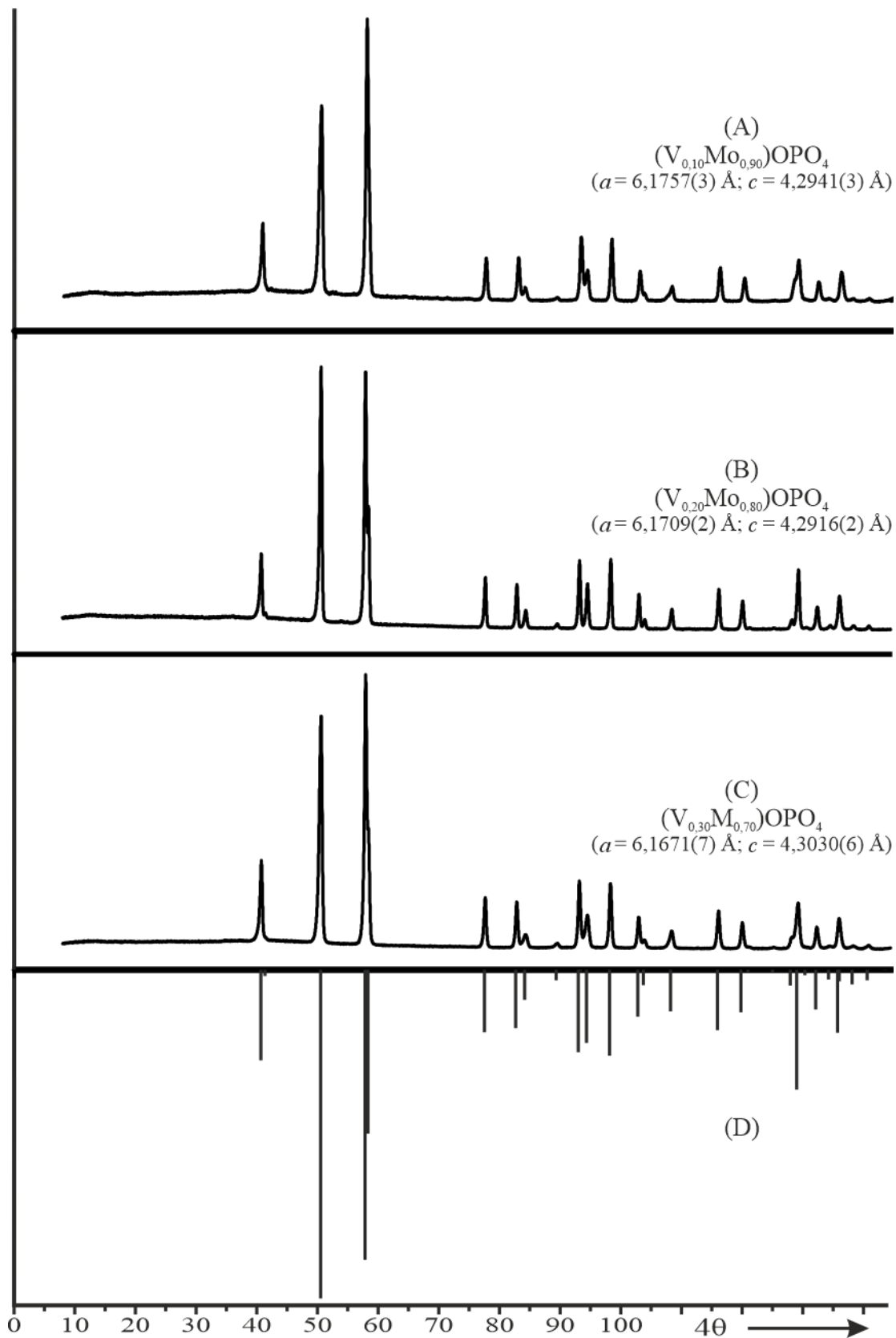


Abbildung 9: Guinieraufnahmen zu den Experimenten 1.8 (A), 1.10 (B) und 1.11 (C) nach dem letzten Temperschritt; Simulation zu Exp 1.10 von  $\alpha\text{-MoOPO}_4$ <sup>[51]</sup> mit angepassten Gitterparametern und Substitution von Mo durch V auf der Molybdänlage (D).

Der Gitterparameter  $a$  sinkt linear mit steigendem Vanadiumgehalt, was wahrscheinlich auf die kleineren Ionenradien von  $\text{Mo}^{6+}$  und  $\text{V}^{4+}$  im Vergleich zu  $\text{Mo}^{5+}$  zurückzuführen ist, welche dieses substituieren. Beim Gitterparameter  $c$  zeigt sich keine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung, sondern ein leichter Abfall bis  $x = 0,85$ , gefolgt von einem Anstieg bei höherem Vanadiumgehalt. Dieser Verlauf ist vermutlich auf die stärkere axiale Verzerrung der  $[(\text{O} \equiv \text{V}^{\text{IV}} \cdots \text{O})\text{O}_4]$ -Oktaeder im Vergleich zu den entsprechenden  $[(\text{O} \equiv \text{Mo}^{\text{V}} \cdots \text{O})\text{O}_4]$ - bzw.  $[(\text{O} \equiv \text{Mo}^{\text{VI}} \cdots \text{O})\text{O}_4]$ -Oktaedern zurückzuführen. Dabei liegen entlang  $c$  verkürzte V-O-Dreifachbindungen vor, während die dazu transständigen V-O-Bindungen deutlich verlängert sind. Bei den  $[\text{MoO}_6]$ -Oktaedern ist diese Verzerrung weniger stark ausgeprägt. Bei geringer Vanadiumsubstitution passt sich die lange axiale Bindung im  $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder der des  $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeders an. Bei höherem Vanadiumgehalt führt die stärkere Verzerrung der  $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder zu einer Zunahme des Gitterparameters  $c$ .

Im Pulverremissionsspektrum (Abb. 10) von  $\text{V}_{0,30}\text{Mo}_{0,70}\text{OPO}_4$  (Exp. Nr. 1.11) ist eine breite Absorptionsbande um  $11.000 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese wird dem Übergang des IVCT zwischen Molybdän(V) und Molybdän(VI) zugeordnet<sup>[36]</sup>. Dies bestätigt, dass Molybdän gemischtvalent in den Oxidationsstufen +V und +VI vorliegt. Die Formel  $\text{V}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Mo}^{\text{V}}_{2x-1}\text{Mo}^{\text{VI}}_{1-x}\text{OPO}_4$  beschreibt diesen Sachverhalt für  $0,67 \leq x \leq 0,90$ .

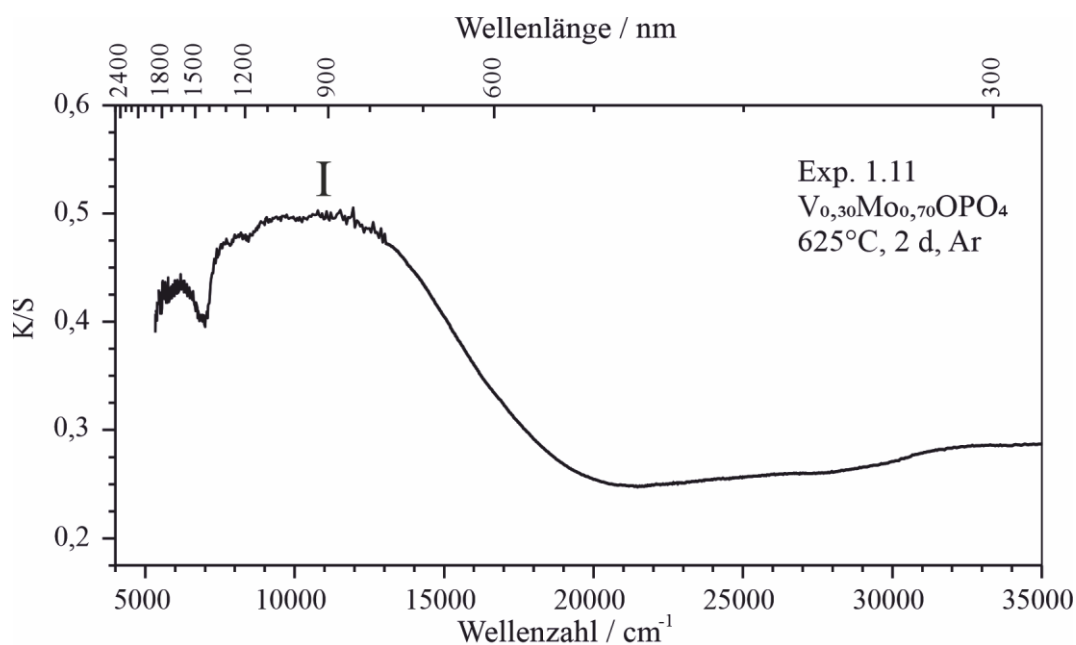


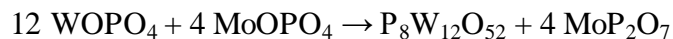
Abbildung 10: Pulverremissionsspektrum von  $\text{V}_{0,30}\text{Mo}_{0,70}\text{OPO}_4$  (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei  $625^\circ\text{C}$  für 2 d im Argonstrom. Die Beschriftung „I“ kennzeichnet den Übergang des IVCT  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ .

Für eine Probe der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{OPO}_4$  (Exp. Nr. 1.10) wurde versucht, Einkristalle über chemischen Gasphasentransport zu erhalten. Das Experiment wurde für neun Tage im Temperaturgradienten  $800 \rightarrow 650^\circ\text{C}$  mit Chlor als Transportmittel durchgeführt. Es wurden wenige transparente, braune Kristalle mit tafeligem Habitus erhalten. Die EDX-Analyse zeigte, dass in den Kristallen kein Vanadium enthalten war und Molybdän und Phosphor im Verhältnis 1:1 vorlagen. Es wurde also reines  $\text{MoOPO}_4$  transportiert. Die Versuche zur Gewinnung von Einkristallen des Mischkristalls über chemischen Gasphasentransport waren nicht erfolgreich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Mischkristalle V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> im α-MoOPO<sub>4</sub>-Strukturtyp (0,70 ≤ x ≤ 1,00) durch Tempern im Argonstrom bis zu 600 bis 625 °C guinierrein erhalten werden konnten. Bei höherem Vanadiumgehalt (x = 0,60) wurde V<sub>2</sub>(VO)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> in geringer Menge als Nebenphase erhalten. Aus dem linearen Abfall des Gitterparameters *a* mit steigendem Vanadiumgehalt wurde x = 0,67 als maximal mögliche Menge eingebauten Vanadiums ermittelt. Im Pulverremissionsspektrum zeigte sich der IVCT Mo<sup>5+</sup> → Mo<sup>6+</sup>, der den Einbau von Vanadium zusätzlich belegt.

## 2.2 Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System MoOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub>

Im quaternären System Mo/W/P/O waren zu Beginn dieser Arbeit die Verbindungen W<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x ≤ 1,25)<sup>[52]</sup> und Mo(WO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sup>[37]</sup> Gegenstand wissenschaftlicher Publikationen. Zudem wurde in der vorangegangenen Masterarbeit über erste Untersuchungen zur Mischkristallbildung in diesem System berichtet. Dabei wurden bei Umsetzung von MoOPO<sub>4</sub> und WOPO<sub>4</sub> in geschlossenen Kieselglasampullen bei 900 °C P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup>, MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und MoO<sub>2</sub> als Gleichgewichtsphasen erhalten. Diese Phasen koexistieren mit jeweils einer der Randphasen. Bei Betrachtung des zugehörigen Phasentetraeders fiel auf, dass der quasibinäre Schnitt MoOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub> die Koexistenzlinie P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub> - MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> schneidet; d.h., dass bei Reaktion von MoOPO<sub>4</sub> und WOPO<sub>4</sub> im Verhältnis 1:3 ein aus zwei Phasen bestehendes Produktgemenge erwartet würde.



Gleichung 1

Stattdessen wurde nach dieser Umsetzung zusätzlich zu den erwarteten Produkten MoO<sub>2</sub> und WOPO<sub>4</sub> erhalten. Aus diesem Ergebnis wurde abgeleitet, dass die Phasen nach der Umsetzung nicht in der angenommen (Ideal-)Zusammensetzung vorliegen, sondern in einer oder mehreren dieser Phasen eine teilweise Substitution zwischen Mo und W stattgefunden hat. Die Substitution von Mo durch W in MoOPO<sub>4</sub> ist in geringem Umfang möglich. Mittels *solution combustion synthesis*, Reduktion im Argonstrom (*p*(O<sub>2</sub>) ≈ 10 ppm) bei 700 °C und vorsichtiger Reoxidation unter *p*(O<sub>2</sub>) = 200 ppm bei 600 °C wurde die Substitution von 10% des Molybdäns in MoOPO<sub>4</sub> durch Wolfram erreicht. Am quasibinären Schnitt MoOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub> sollte die Zusammensetzung der bei Gleichgewichtsexperimenten erhaltenen Phasen und die Phasenbreite bezüglich des Einbaus von Wolfram in MoOPO<sub>4</sub> geklärt werden.

### 2.2.1 Experimente zur Bildung von Mischkristallen W<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der molybdänreichen Seite (0,80 ≤ x ≤ 0,95)

Die Synthese wurde zu Beginn durchgeführt wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Anstelle von NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> wurde Ammoniummetawolframat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>·x H<sub>2</sub>O) als Wolframquelle verwendet. Der Verbrennungsrückstand der SCS wurde schrittweise bei höheren Temperaturen getempert, zunächst, im Gegensatz zu Abschnitt 1.1, entweder im kommerziell erhältlichen Argon ohne Manipulation des Sauerstoffpartialdrucks oder in der ZIROX-Apparatur (jeweils

$p(\text{O}_2) = 10$  ppm), anschließend in der ZIROX-Apparatur bei etwas erhöhtem  $p(\text{O}_2)$ . Dieser Tempverlauf wurde gewählt, da zunächst sichergestellt werden musste, dass kein  $\text{Mo}^{6+}$  mehr in den Proben vorlag, welches den Schmelzpunkt in den Bereich der erforderlichen Reaktionstemperatur abgesenkt hätte. Nach vollständiger Reduktion des sechswertigen Molybdäns wurde der Sauerstoffpartialdruck wieder leicht erhöht, um eine mittlere Oxidationsstufe aller Kationen von +V einzustellen. Die Experimente sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  auf der molybdänreichen Seite. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt.

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Atmosphäre	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	
2.1	0,95	400	0,007	Luft		-/-	
		500	1	Argon	schwarz	-/-	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 20$ ppm	schwarz	-/-	
		625	2	$p(\text{O}_2) = 175$ ppm	dunkelgrün	$\text{MoOPO}_4 + ?^b)$	
		625	1	$p(\text{O}_2) = 200$ ppm	dunkelgrün	$\text{MoOPO}_4$	
2.2	0,90	400	0,007	Luft	schwarz	-/-	
		400	1	Luft	schwarz	Keggin-Typ + $\text{MoO}_2$	
		500	1	Argon	-/-	-/-	
		600	2	Argon	braun	$\text{MoOPO}_4$	
		650	2	Argon	dunkelbraun	$\text{MoOPO}_4$	
		<hr/>					
		400	0,007	Luft		-/-	
		400	1	Luft		-/-	
		500	1	Argon	schwarz	amorph	
		600	1	Argon	dunkelgrau	$\text{MoO}_2$	
		650	3	Argon	dunkelgrau	$\text{MoO}_2$	
		700	2	Argon	dunkelgrau	$\text{MoO}_2$	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 200$ ppm	dunkelbraun	$\text{MoOPO}_4$	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 200$ ppm	dunkeloliv	$\text{MoOPO}_4$	
2.3	0,80	400	0,007	Luft	schwarz	Keggin + $\text{MoO}_2$	
		500	1	$p(\text{O}_2) = 10$ ppm	schwarz	-/-	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 10$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>b)</sup>	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 50$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>b)</sup>	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 100$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>b)</sup>	
		625	1	$p(\text{O}_2) = 150$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{MoOPO}_4^b) + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>b)</sup>	
		625	3	$p(\text{O}_2) = 200$ ppm	~schwarz	$\text{MoOPO}_4 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>c)</sup>	
		<hr/>					
2.4	0,70	400	0,007	Luft	schwarz	-/-	
		500	1	$p(\text{O}_2) = 10$ ppm	schwarz	Keggin + $\text{ReO}_3$ -Typ	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 10$ ppm	schwarz	-/-	
		600	1	$p(\text{O}_2) = 100$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>a)</sup>	
		625	1	$p(\text{O}_2) = 150$ ppm	schwarz	$\text{MoO}_2 + \text{ReO}_3$ -Typ <sup>a)</sup>	
		625	1	$p(\text{O}_2) = 175$ ppm	schwarz	$\text{ReO}_3$ -Typ + $\text{MoOPO}_4^b)$	
		625	1	$p(\text{O}_2) = 150$ ppm	schwarz	$\text{MoOPO}_4 + (\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4^a)$	
		<hr/>					

a) Menge ähnlich zur Hauptphase

b) Menge geringer als Hauptphase

c) in Spuren vorhanden

In  $\text{MoOPO}_4$  konnten bis zu 10% des Molybdäns durch Wolfram substituiert werden. Dies zeigt sich anhand der Pulverdiffraktogramme, in denen nur eine Phase im  $\text{MoOPO}_4$ -Strukturtypen gefunden wurde, und den daraus ermittelten Gitterparametern, welche sich analog zur

Mischkristallreihe  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  entwickelten (vgl. dazu Abschn. 2.1.2). Mit zunehmendem Wolframgehalt wurde  $a$  größer und  $c$  kleiner. Bei höherem Wolframgehalt ( $x = 0,80$ , Exp. Nr. 2.3) wurde in geringer Menge eine wolframreiche Nebenphase, ein Wolframphosphat mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster (s. dazu Kap. 3), neben der Phase im  $\text{MoOPO}_4$ -Strukturtypen beobachtet. Diese wies zudem im Rahmen der Standardabweichungen die gleichen Gitterparameter auf wie die Phase mit  $x = 0,90$ . Daraus wurde geschlossen, dass  $\text{Mo}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{OPO}_4$  die Grenzzusammensetzung dieser Mischkristallreihe bildet. Möglich wäre auch eine geringfügig niedrigere Menge eingebauten Wolframs, was jedoch schwerlich nachzuweisen ist. Anhand der Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts  $\text{MoOPO}_4 - \text{WOPO}_4$  (s. Abschnitt 2.2.2) wird angenommen, dass im Mischkristall  $\text{W}^{6+}$  neben  $\text{Mo}^{5+}$  und  $\text{Mo}^{4+}$  vorliegt (z.B.:  $\text{Mo}_{0,10}^{\text{IV}}\text{Mo}_{0,80}^{\text{V}}\text{W}_{0,10}^{\text{VI}}\text{OPO}_4$ ).

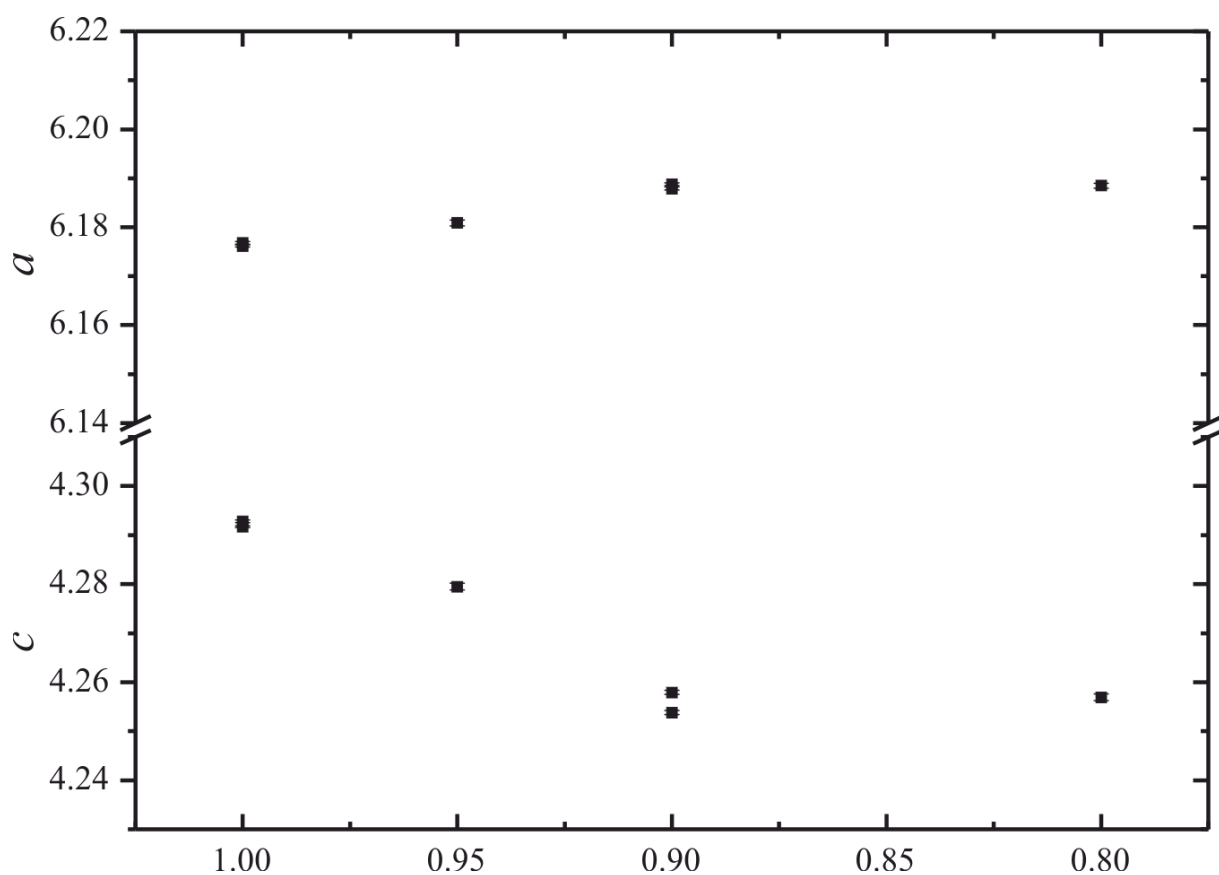


Abbildung 111: Gitterparameter der Mischkristallreihe  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  ( $0,90 \leq x \leq 1$ ) mit  $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ -Struktur in Abhängigkeit von  $x$ .

Auffällig ist eine systematische Verbreiterung aller Reflexe mit  $l = 2$  in den wolframhaltigen Proben. Dies könnte auf Stapelfehler oder den Habitus der in den Proben enthaltenen Kristallite zurückzuführen sein.

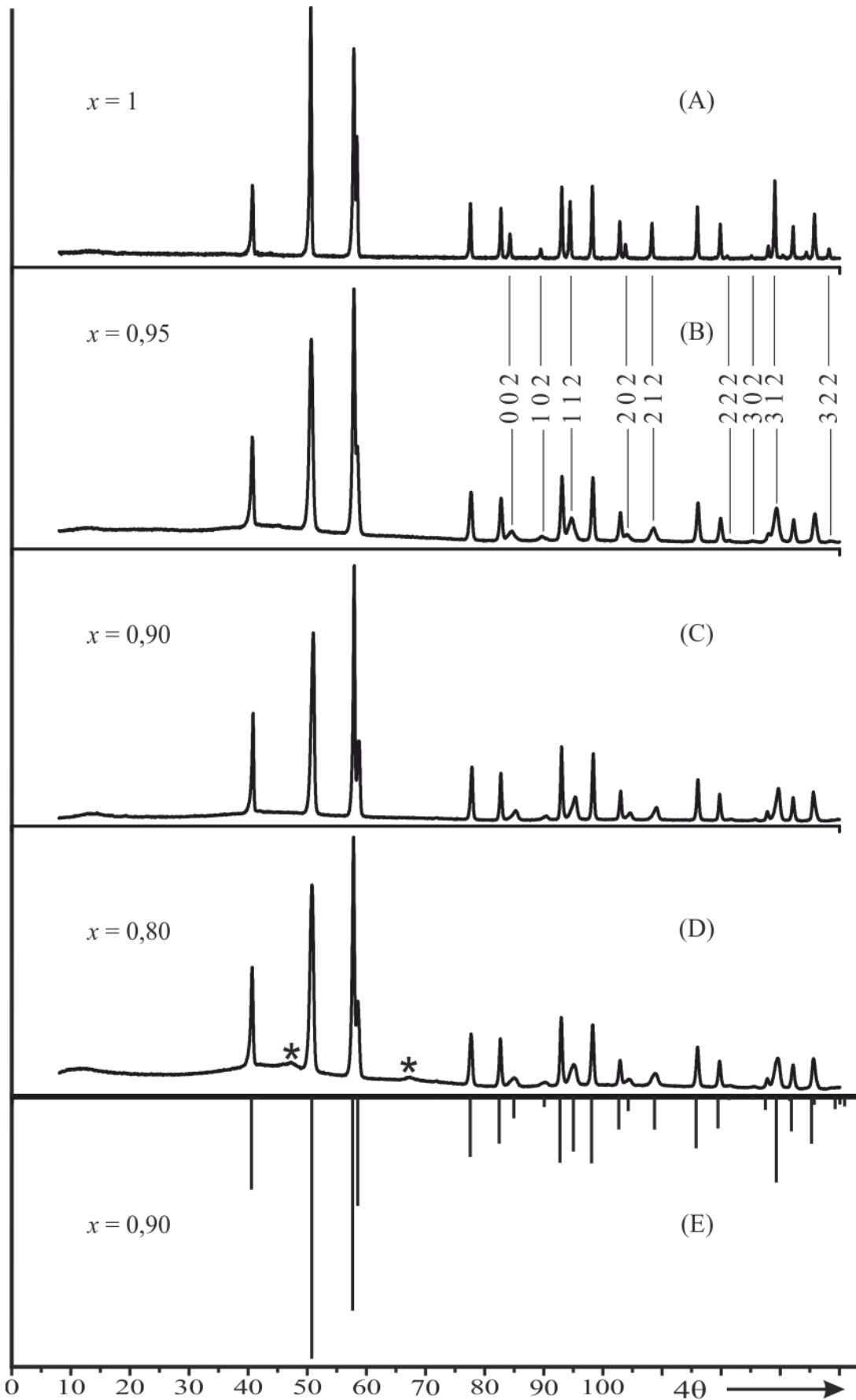


Abbildung 122: Guinieraufnahmen von  $\text{MoOPO}_4$  (A, s. Kap. Vorläuferverbindungen), zu den Experimenten 2.1 - 2.3 (B - D;  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$ ;) nach dem letzten Tempersschritt; Reflexe mit  $l=2$  sind indiziert. Simulation zu Exp 2.2 von  $\alpha\text{-MoOPO}_4$ <sup>[51]</sup> mit angepassten Gitterparametern und W-Substitution auf der Molybdänlage (E). Mit \* markierte Reflexe  $\text{ReO}_3$ -artige Phase.

## 2.2.2 Experimente zu Gleichgewichtsbeziehungen im quasibinären System MoOPO<sub>4</sub> – WOPO<sub>4</sub> im geschlossenen System

Alle Experimente wurden in evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. MoOPO<sub>4</sub> und WOPO<sub>4</sub> wurden als Ausgangsverbindungen eingesetzt und ihr Mengenverhältnis variiert. Eine Übersicht gibt Tabelle 4.

Tabelle 4: Übersicht der Gleichgewichtsexperimente W<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub>. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt.

Nr.	x	Temperatur / °C	Dauer / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme
2.4	0,10	800	9		-/-
		850	12		-/-
		900	7	schwarz	WOPO <sub>4</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoO <sub>2</sub>
2.5	0,25	800	6		-/-
		900	7	schwarz	MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + WOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub>
2.6	0,33	800	6		-/-
		900	8	schwarz	MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + WOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub>
		900 1000 → 900	1 9	schwarz schwarz	-/- MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (SBK Kristalle) P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + WOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (QBK)
2.7	0,40	900	17	schwarz	P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + MoO <sub>2</sub> + MoOPO <sub>4</sub>
2.8	0,50	400	1		-/-
		500	1	braun	-/-
		600	4	braun	-/-
		650	7	braun	WOPO <sub>4</sub> + MoOPO <sub>4</sub>
		700	6	braun	-/-
		750	7	braun	-/-
		800	10	dunkelbraun	WOPO <sub>4</sub> + MoOPO <sub>4</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoO <sub>2</sub>
		850	10	schwarz	WOPO <sub>4</sub> + MoOPO <sub>4</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoO <sub>2</sub>
		900	7	schwarz	P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + MoOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub>
		900 1000 → 900	11 14	schwarz braun grau-schwarz	-/- MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Kristalle SBK) P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + MoOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (QBK Pulver) MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoOPO <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (QBK Sinterkörper)
2.9	0,67	800	5		-/-
		850	14	dunkelbraun	MoOPO <sub>4</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + WOPO <sub>4</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + MoO <sub>2</sub>
		900	14	braun	MoOPO <sub>4</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + MoO <sub>2</sub>
2.10	0,90	800	9		-/-
		850	12		-/-
		900	7	braun	MoOPO <sub>4</sub> + MoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub>

Bei der Untersuchung zu Gleichgewichtsbeziehungen im geschlossenen System am quasibinären Schnitt WOPO<sub>4</sub> – MoOPO<sub>4</sub> wurde die Zusammensetzung, bei der die Randphasen vollständig umgesetzt werden, auf den Bereich  $0,33 \leq x \leq 0,40$  eingegrenzt. Gemäß der Reaktionsgleichung (Gl. 1, S. 20) unter Annahme, dass keine Substitution stattfindet, würde die vollständige Umsetzung bei  $x = 0,25$  erwartet. Es zeigt sich, dass mehr MoOPO<sub>4</sub> benötigt wird, um das eingesetzte WOPO<sub>4</sub> vollständig umzusetzen.

Bei zwei Zusammensetzungen ( $x = 0,33$  bzw.  $0,50$ ) wurde das Phasengemenge unter Gleichgewichtsbedingungen nach Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  mit ca. 40 mg Iod in einem Zweizonenofen im Temperaturgefälle  $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei wurde auf der Senkenseite der Ampulle große schwarze Kristalle abgeschieden, die anhand der Guinieraufnahmen als MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> identifiziert wurden. Die übrigen Gleichgewichtsphasen lagen weiterhin auf der Quellenseite vor. Im abgeschiedenen MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurde durch EDX die Substitution von ca. 20% des Molybdäns durch Wolfram nachgewiesen.

Tabelle 5: EDX-Messungen an bei den Experimenten 2.6 & 2.8 durch chemischen Gasphasentransport erhaltenen Kristallen.

Experiment	$x(\text{Mo})$	$x(\text{W})$	$x(\text{P})$	$x(\text{W})/(x(\text{Mo})+x(\text{W}))$	$x(\text{P})/(x(\text{Mo})+x(\text{W}))$
2.6 ( $x = 0,33$ )					
Kristall 1	0,315	0,071	0,614	0,183	1,591
Kristall 1	0,310	0,067	0,624	0,177	1,655
Kristall 2	0,308	0,079	0,614	0,204	1,587
Kristall 3	0,314	0,069	0,617	0,180	1,654
Kristall 3	0,317	0,065	0,618	0,170	1,618
Kristall 4	0,286	0,093	0,621	0,245	1,639
Kristall 4	0,301	0,094	0,605	0,238	1,532
2.8 ( $x = 0,50$ )					
Kristall 1	0,337	0,088	0,575	0,206	1,353
Kristall 2	0,329	0,095	0,576	0,224	1,358
Kristall 3	0,317	0,084	0,599	0,209	1,494
Kristall 4	0,299	0,094	0,607	0,238	1,545
Kristall 5	0,315	0,091	0,593	0,224	1,461

Unter Berücksichtigung dieser Mischkristallbildung ergibt sich folgende, modifizierte Reaktionsgleichung:



bzw.



Eine geschlossene Stoffbilanz ergibt sich so nur, wenn zusätzlich Sauerstoff freigesetzt wird. In einer geschlossenen Ampulle ( $V \approx 20 \text{ cm}^3$ ) mit 76 mg MoOPO<sub>4</sub> (Einwaage bei  $x = 0,25$ ) ergibt sich mit der idealen Gasgleichung ein Sauerstoffdruck von 17800 Pa (bei  $900^\circ\text{C}$ ) bzw. 4500 Pa (bei  $25^\circ\text{C}$ ). Der Druck bei  $25^\circ\text{C}$  ist beim Öffnen der Ampulle schwerlich bemerkbar. Der Sauerstoffdruck bei  $900^\circ\text{C}$  wäre aber vermutlich groß genug, um beispielsweise MoO<sub>2</sub> oxidieren zu können ( $p(\text{O}_2)$  über MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> bei  $900^\circ\text{C}$  ca.  $10^{-7}$  atm, s. Abb. 5). Außerdem ist das Verhältnis WOPO<sub>4</sub>/MoOPO<sub>4</sub>, bei dem gemäß Gl. 2 eine vollständige Umsetzung der Edukte erwartet würde, mit  $x = 0,28$  kleiner als der empirisch bestimmte Bereich mit  $0,33 \leq x \leq 0,40$ . Daher kann das erhaltene Phasengemenge nach Reaktion von MoOPO<sub>4</sub> und WOPO<sub>4</sub> nicht alleine durch die Substitution des Molybdäns in MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durch Wolfram erklärt werden.



Es ist auch möglich, dass nicht  $\text{Mo}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$ , sondern  $(\text{Mo}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{O})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (analog zu  $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ <sup>[32]</sup>) vorliegt. Dieses bildet eine Überstruktur der  $\text{MoP}_2\text{O}_7$ -Struktur und kann möglicherweise aufgrund der Mischbesetzung der Metalllagen und Fehlordnung nicht anhand des Pulverdiffraktogramms vom Aristotyp unterschieden werden. Dadurch könnte der überschüssige Sauerstoff zugeordnet werden und das Phosphor-/Metallverhältnis aus den EDX-Untersuchungen erklärt werden (vgl. Tabelle 5).

### 3 Synthese und Charakterisierung von Platinmetall-Wolframphosphaten

Das Dreistoffsystem W/P/O war bereits Gegenstand von Untersuchungen<sup>[35]</sup> (s. Abb. 4), ebenso das System Ru/W/O, in dem als einziges gemischtes Oxid die feste Lösung  $\text{Ru}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 0,13$ ) mit Rutilstruktur gefunden wurde<sup>[54]</sup>. Zudem wurden bislang einige wasserfreie Platinmetallphosphate kristallographisch charakterisiert (Tab. 6). Bei den quaternären Platinmetall-Wolframphosphaten waren bisher nur die drei isotypen Verbindungen  $M(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  mit  $M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$  bekannt<sup>[37]</sup>.

Tabelle 6: Übersicht der kristallographisch charakterisierten, wasserfreien Platinmetallphosphate.

Platinmetall	Verbindung	Raumgruppe	Referenz
Ru	$\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$	$P\bar{1}$	[55]
	$\text{Ru}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$ (B-Typ)	$P2_1/c$	[55]
	$\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ)	$P2_1/c$	[56]
	$\text{RuP}_2\text{O}_7$	$P\bar{1}$	[57]
Rh	$\text{RhPO}_4$	<i>Imma</i>	[58]
	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ)	<i>Cc</i>	[58]
	$\text{Rh}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$ (B-Typ)	$P2_1/c$	[59]
	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	$P\bar{1}$	[59]
Pd	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$C2/c$	[60]
	$\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	<i>Pmma</i>	[61]
Ir	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$	$P\bar{1}$	[62]
	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ)	<i>Cc</i>	[62]
Pt	$\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$	$R\bar{3}$ [63]	[64][65]
	$\text{PtP}_2\text{O}_7$	$P2_1/c$	[66]
	$\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$	<i>Pmma</i>	[65]

#### 3.1 $\text{ReO}_3$ -artige Wolframphosphate mit Platinmetallen

Zusätzlich zu den zuvor genannten Gleichgewichtsphasen wurden in den letzten Jahren metastabile, ternäre und multinäre Wolframphosphate untersucht, die über *solution combustion synthesis* hergestellt wurden und als gemeinsames Merkmal Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, die anhand der (nur theoretisch vorhergesagten) kubischen<sup>[67]</sup> oder tetragonalen<sup>[68]</sup> Modifikation von  $\text{WO}_3$  indiziert werden können<sup>[40],[69],[25],[24]</sup>. Die Summenformeln dieser Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Pulverdiffraktogramm werden in Anlehnung an  $\text{WO}_3$  in der Form  $(M_x\text{W}_y\text{P}_{1-x-y})\text{O}_{3-\delta}$  angegeben. Ihre Zusammensetzung kann über einen weiten Bereich variiert werden, sowohl bezüglich der eingebauten Elemente als auch bezüglich der Stoffmengenverhältnisse. Die ternären Phasen (mit  $x = 0$ ) wurden guinierrein im Bereich  $0,10 \leq y \leq 0,35$  erhalten<sup>[24]</sup>. Der Zusammensetzungsbereich für die kinetisch kontrollierte Bildung dieser Phasen im System  $\text{VO}_x/\text{WO}_3/\text{PO}_{2,5}$  wurde ebenfalls untersucht<sup>[24]</sup>. Zudem wurden guinierreine, multinäre Wolfram-oxid-phosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Pulverdiffraktogramm mit den Elementen  $M$ : Sc, V, Cr, Fe, Al, In<sup>[40]</sup>; Mo, Mn, As, Sb, Te<sup>[24]</sup> und Ti<sup>[70]</sup> nachgewiesen.

Zum Verständnis des Einbaus von  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern in ein Wirtsgitter aus  $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern wurden verschiedene Defektmodelle entwickelt. WITTICHs Modelle<sup>[24]</sup> gehen aus von der Substitution eines Wolframatoms durch ein Phosphoratom. Dadurch sinkt die Koordinationszahl von 6 auf 4 und eine negative Ladung bzw. ein halbes Sauerstoffatom muss entfernt werden. Durch die gleichzeitige Substitution von 2 Wolframatomen durch 2 Phosphoratome unter Bildung einer Sauerstofffehlstelle ergibt sich somit ein Defektcluster-Modell. Ein ähnliches Modell wurde bereits zur Veranschaulichung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{PO}_4$  entwickelt<sup>[71]</sup>.

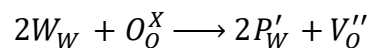
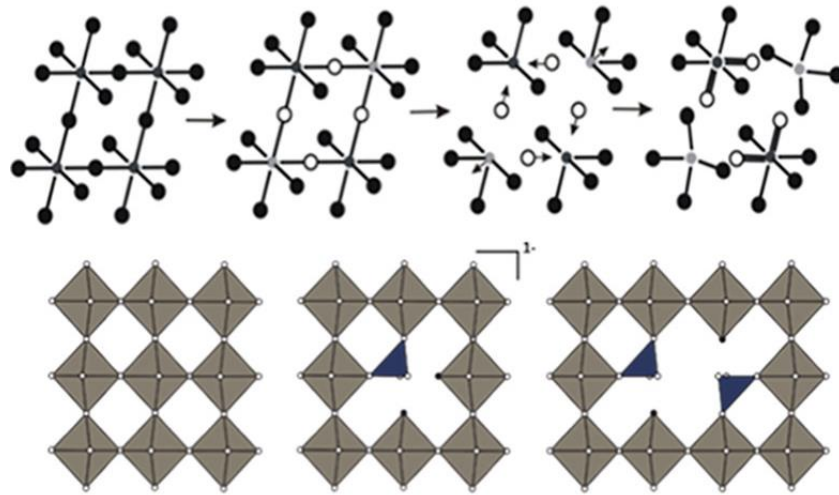


Abbildung 13: Modell zur Ableitung der Struktur von  $\text{ReO}_2\text{PO}_4$  ausgehend von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur (oben, vgl. <sup>[71]</sup>); Modell für den Einbau von Phosphor in tetragonales  $\text{WO}_3$  (unten links) als anionischer Punktdefekt (unten Mitte) und als neutraler Defektcluster (unten rechts). Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup>. Copyright 2023 American Chemical Society.

Basierend auf diesen Modellen wurde von STOCKHAUSEN ein erweiterter Ansatz zur Ableitung von Strukturmodellen entwickelt<sup>[25]</sup>. Dabei wurden ausgehend von einer Grundstruktur Superzellen mit ganzzahligen Besetzungsfaktoren aller Atome ermittelt und die möglichen Besetzungen aller Lagen permutiert. Ausgewählte Konfigurationen der Permutationen wurden anschließend mit DFT-Rechnungen strukturoptimiert und durch Vergleich der simulierten mit experimentellen Pulverdiffraktogramme bewertet. Auf diesem Wege erhaltene Strukturmodelle konnten gut mit experimentellen Daten (XRPD, NMR, IR, Dichtemessungen) in Einklang gebracht werden.

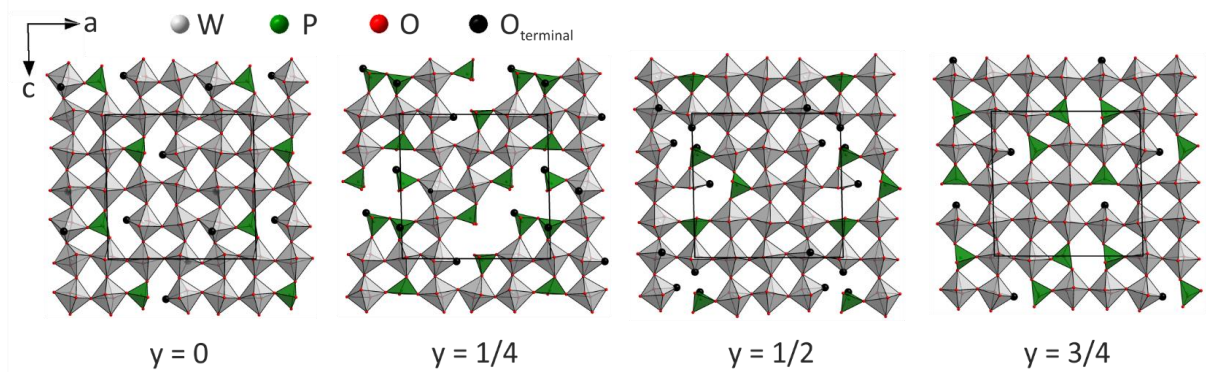


Abbildung 14: Durch DFT-Optimierung einer Superzelle erhaltenes Strukturmodell von  $W_{0,75}P_{0,25}O_{2,875}$ <sup>[25]</sup>. Experimentell nachgewiesene Struktur motive wie kondensierte Phosphatgruppen und terminale Sauerstoffatome sind enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob auch Platinmetalle in die entsprechenden Wolframphosphate eingebaut werden und ob die dabei erhaltenen Verbindungen als Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe geeignet sind.

### 3.1.1 Wolframoxidphosphate mit Ruthenium und $ReO_3$ -artigem Pulverdiffraktogramm

Alle Proben wurden via *solution combustion synthesis* mit anschließendem Tempern an Luft hergestellt (vgl. Abschnitt 8.1.1). Die maximale Ansatzgröße betrug 1 g, um die Bildung von elementarem Ruthenium oder  $RuO_2$  bei der Verbrennungsreaktion zu vermeiden. Ammoniummetawolframat  $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot x H_2O$ , Rutheniumnitrosylnitrat  $Ru(NO)(NO_3)_3$  und Diammoniumhydrogenphosphat  $(NH_4)_2HPO_4$  wurden in entsprechenden Mengenverhältnissen in einer minimalen Menge Wasser gelöst und mit Glycin als Treibstoff/Chelatbildner versetzt. Glycin wurde im dreifachen Überschuss relativ zur Menge an Metallionen eingesetzt. Der Lösung wurde konzentrierte Salpetersäure im Überschuss zugegeben und anschließend vorsichtig ( $\vartheta \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zur Trockene eingedampft, um ein vorzeitiges Zünden zu vermeiden. Der rotorange, gelartige Trockenrückstand wurde für 10 min bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  im Laborkammerofen erhitzt. Der schwammartige, nach Verreiben feinpulvrige Verbrennungsrückstand wurde daraufhin schrittweise bei höheren Temperaturen getempert. Die Experimente sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Ihre Einwaagen im quasiternären System  $RuO_x/WO_3/PO_{2,5}$  sind in Abbildung 16 dargestellt.

Tabelle 7: Übersicht der Experimente zur Synthese Ruthenium enthaltender  $ReO_3$ -artiger Wolframphosphate  $(Ru_xW_yP_{1-x-y})O_{3-\delta}$ . Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt.

Nr.	x	y	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	t / d	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter / Å	
						a	c
1.1	0,05	0,35	400	0,007	Keggin-Typ (Keggin-Typ) $o-W_2O_3(PO_4)_2 + c-WO_3^a)$ $o-W_2O_3(PO_4)_2 + c-WO_3^a)$		
			450	1			
			500	2			
			550	4			
1.2	0,05	0,50	400	0,007	amorph amorph $c-WO_3$	3,764(2)	
			450	1			
			500	2			

Nr.	x	y	$\theta / ^\circ\text{C}$	t / d	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter / Å	
						a	c
1.3	0,08	0,67	400 700	0,083 2	amorph <i>t</i> -WO <sub>3</sub>	5,349(2)	7,57(1)
1.4	0,10	0,30	400 400 500 550 600 700 900	0,007 5 2 4 2 2 3	-/ amorph ( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> ) <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	3,780(2)	
1.5	0,10	0,40	400 400 500 550 600 650 700 750 400 400 500 550 400 450 550 700 800 850 900	0,007 2 2 1 3 2 2 10 0,007 2 2 3 0,007 1 3 2 4 2 2	Keggin-Typ (Keggin-Typ) <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>o</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> -/ Keggin-Typ <i>t</i> -WO <sub>3</sub> + Keggin-Typ <i>t</i> -WO <sub>3</sub> Keggin-Typ amorph <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>o</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup> Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	3,7820(7) 5,343(1) 5,3417(9) 5,339(2) 5,336(2) 5,336(5)	7,562(7) 7,564(6) 7,57(1) 7,57(1) 7,625(12)
1.6	0,10	0,50	400 500 550 600 650	0,007 1 2 1 4	amorph amorph <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub>	3,775(2) 3,775(4) 3,776(2)	
1.7	0,10	0,70	400 500 550 600 400 450 600 700 800 850 900 950 1000 1100	0,007 2 4 2 0,007 2 2 3 2 2 3 3 4 5	-/ <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> (+ RuO <sub>2</sub> ?) <i>c</i> -WO <sub>3</sub> ( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> ) <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>c</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup> <i>m</i> -WO <sub>3</sub> + (WO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (WO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + <i>m</i> -WO <sub>3</sub> <sup>a)</sup> <i>m</i> -WO <sub>3</sub>	3,7682(9) 3,7886(1)	
1.8	0,10	0,80	400 400 500 550	0,007 1 3 4	<i>t</i> + <i>m</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> -/ <i>t</i> + <i>m</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> <i>t</i> + <i>m</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>		
1.9	0,11	0,55	400 400 500 600 700	0,007 1 4 2 2	-/ amorph <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> <i>t</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	5,333(4)	7,58(3)

Nr.	x	y	$\theta / ^\circ\text{C}$	t / d	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter / Å	
						a	c
1.10	0,15	0,60	400 500 550 600	0,007 1 1 1	amorph c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	3,780(1)	
1.11	0,17	0,33	400 500 550 600 650	0,007 4 3 1 4	(Keggin-Typ) (c-WO <sub>3</sub> ) c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> t-WO <sub>3</sub>	3,765(6) 3,776(5) 5,331(8)	7,64(7)
			400 400 500 600 700	0,007 1 4 2 2	amorph c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> t-WO <sub>3</sub>	3,7809(7)	
1.12	0,17	0,50	400 450 600 700	0,007 2 2 3	amorph (c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> ) c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		
1.13	0,20	0,20	400 400 500 550 600	0,007 5 2 4 2	amorph (c-WO <sub>3</sub> ) c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> (+ W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ?)	3,771(2)	
1.14	0,20	0,40	400 500 550 600 650 700	0,007 5 3 1 4 2	(Keggin-Typ) (c-WO <sub>3</sub> ) c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> t-WO <sub>3</sub> t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	3,770(5) 3,775(2) 5,345(2)	7,58(2)
1.15	0,20	0,50	400 400 500 550 600	0,007 5 2 4 2	(c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> ) c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>		
1.16	0,20	0,70	400 500 550	0,007 1 1	(c-WO <sub>3</sub> ) t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>		
1.17	0,25	0,25	400 450 600 700	0,007 2 2 3	amorph amorph (c-WO <sub>3</sub> ) (c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> )	3,778(4) 3,783(3)	
1.18	0,25	0,50	400 500	0,007 4	(RuO <sub>2</sub> ) c-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		
1.19	0,30	0,30	400 400 500 550 600	0,007 1 3 1 1	amorph -/ amorph amorph (c-WO <sub>3</sub> )	3,776(2)	
1.20	0,30	0,60	400 400 500 550	0,007 3 4 3	(c-WO <sub>3</sub> ) -/ t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		
1.21	0,35	0,40	400 500 550 600	0,007 3 1 1	amorph (t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> ) t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		

Nr.	x	y	$\theta / ^\circ\text{C}$	t / d	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter / Å	
						a	c
1.22	0,40	0,50	400	0,007	c-WO <sub>3</sub>		
			500	3	t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		
			550	1	t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		
			600	1	t-WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		

a) Menge ähnlich zur Hauptphase

b) Menge geringer als Hauptphase

c) in Spuren vorhanden

Ruthenium enthaltende, multinäre Wolframoxidphosphate  $(\text{Ru}_x\text{W}_y\text{P}_{1-x-y})\text{O}_{3-\delta}$  mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster wurden guinierrein erhalten. Die Pulverdiffraktogramme zeigen breite Reflexe und einen starken Untergrund aufgrund einer stark fehlgeordneten Struktur. Von dieser wird über Röntgenbeugung nur ein gemittelt Bild erhalten, wie bei den bereits in der Literatur beschriebenen Vertretern<sup>[24]</sup>. Die Phasenbildung mit steigender Temperatur wird beispielhaft für die Zusammensetzung „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ erläutert (s. Abb 15). Der rotorange Trockenrückstand nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung der Ausgangsverbindungen zeigte Reflexe eines Polyoxometallats des Keggin-Typs  $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  sowie einer nicht identifizierten Phase. Nach Zündung des Rückstands wurden nur noch die Reflexe der Verbindung mit Kegginanion beobachtet, welche nach weiterem Tempern bei 400 °C fast vollständig verschwanden, sodass ein nahezu amorphes Zwischenprodukt entstanden war. Bei 500 °C wurde die  $\text{ReO}_3$ -artige Phase erhalten, die bis 700 °C beständig war, bevor sie sich nach längerem Tempern bei 750 °C zu  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  in der metastabilen, orthorhombischen Modifikation und  $\text{RuO}_2$  umwandelte. Bei weiteren Experimenten wurden nach dem Tempern bei über 700 °C  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  und/oder Monophosphat-wolframbronzen (MPTB) ( $m = 4$  bzw. 6, s. dafür Abschnitt 3.2.1) erhalten. Bei 1100 °C entstand  $\text{WO}_3$  in der stabilen monoklinen Modifikation guinierrein. Die Farbe der pulverförmigen Probe änderte sich dabei von dunkelbraun/schwarz zu blass mintgrün, sodass angenommen werden kann, dass Ru und P als  $\text{RuO}_3$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gasförmig aus der Probe ausgetrieben wurden.

Die Zusammensetzung der Ruthenium enthaltenden Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster kann innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Zum einen führten hohe Gehalte an  $\text{RuO}_x$  ( $x(\text{RuO}_x) > 0,17$ ) zur Bildung von  $\text{RuO}_2$  als Nebenphase, sofern nicht auch größere Mengen an Phosphor ( $x+y \leq 0,60$ ) eingesetzt wurden. In Pulverdiffraktogrammen dieser Proben konnten alle Reflexe anhand von kubischem  $\text{WO}_3$  indiziert werden; jedoch war der Untergrund stärker und die Halbwertsbreite der Reflexe größer als bei Experimenten mit geringerem Phosphorgehalt. Dies könnte darauf hindeuten, dass eine amorphe Metaphosphatschmelze vorlag, in der vermutlich auch Teile des Rutheniums gelöst wären (vgl. <sup>[73]</sup>). Experimente mit sehr hohem Wolframgehalt (Verhältnis  $\text{W}/\text{P} > 7$ ) führten zur Bildung der monoklinen Modifikation von  $\text{WO}_3$ , in die vermutlich kein Phosphat eingebaut werden kann. Bei hohem Phosphor- und geringem Rutheniumgehalt ( $x < 0,10$ ;  $x+y < 0,65$ ) wird bereits bei 500°C  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  in der orthorhombischen Modifikation erhalten. Eine Einteilung der Phasenbildungsbereiche in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist in Abbildung 16 zu sehen, Guinieraufnahmen zu Beispielexperimenten der Phasenbildungsbereiche in Abbildung 17. Im Vergleich zu den vanadiumhaltigen  $\text{ReO}_3$ -artigen Wolframphosphaten<sup>[24]</sup> zeigt sich, dass höhere Phosphorgehalte möglich sind, ohne dass eine kristalline Nebenphase erhalten

wird. Zugleich ist der Einbau von  $\text{RuO}_x$  in die  $\text{ReO}_3$ -artige Phase nur in geringerem Umfang möglich als von  $\text{VO}_x$ .

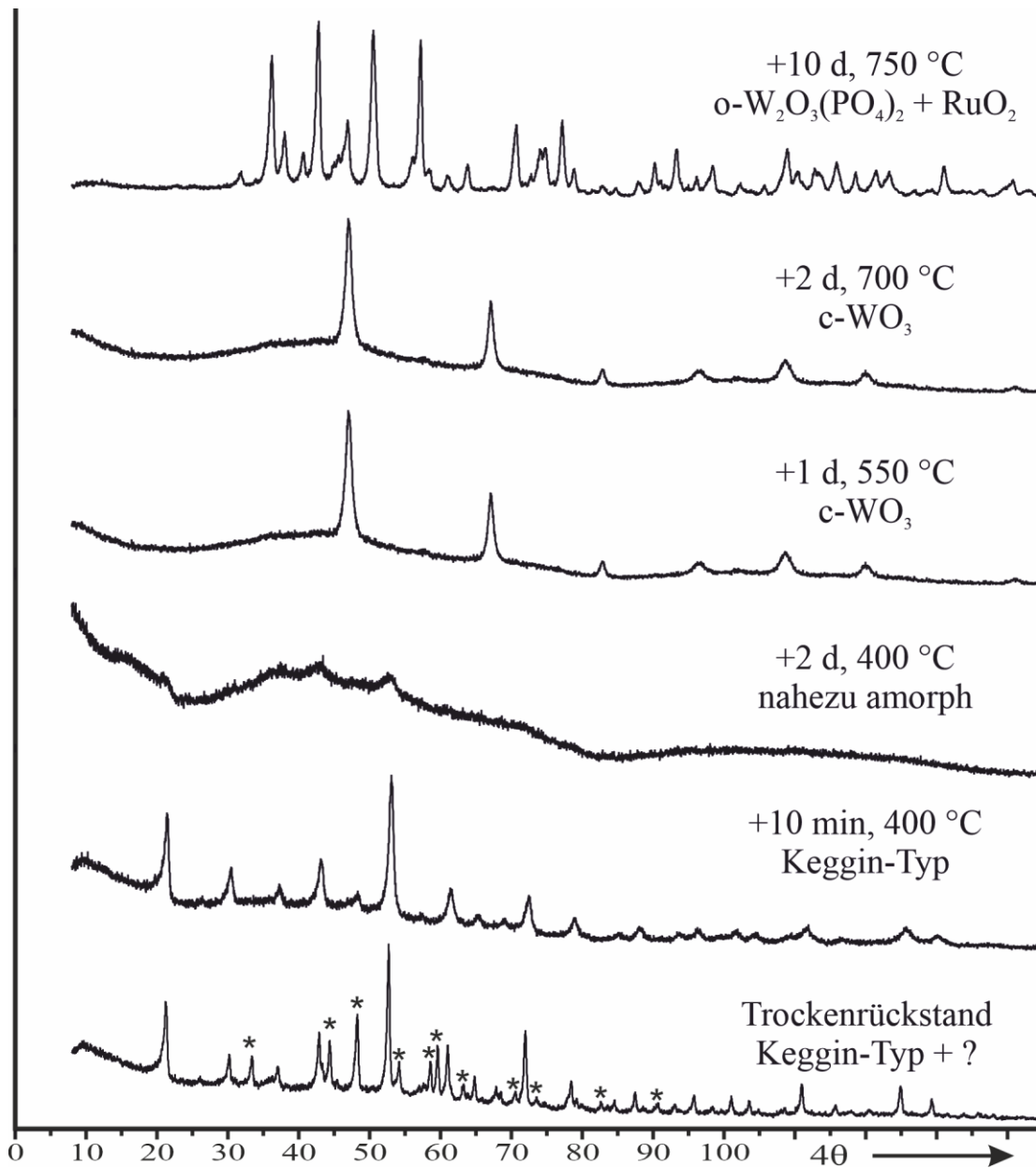


Abbildung 15: Guinieraufnahmen zur Phasenbildung bei einem Experiment „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ (Nr. 1.5) mit steigender Temperatur. „Keggin-Typ“:  $(\text{NH}_4)[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ; \* nicht zugeordnet.



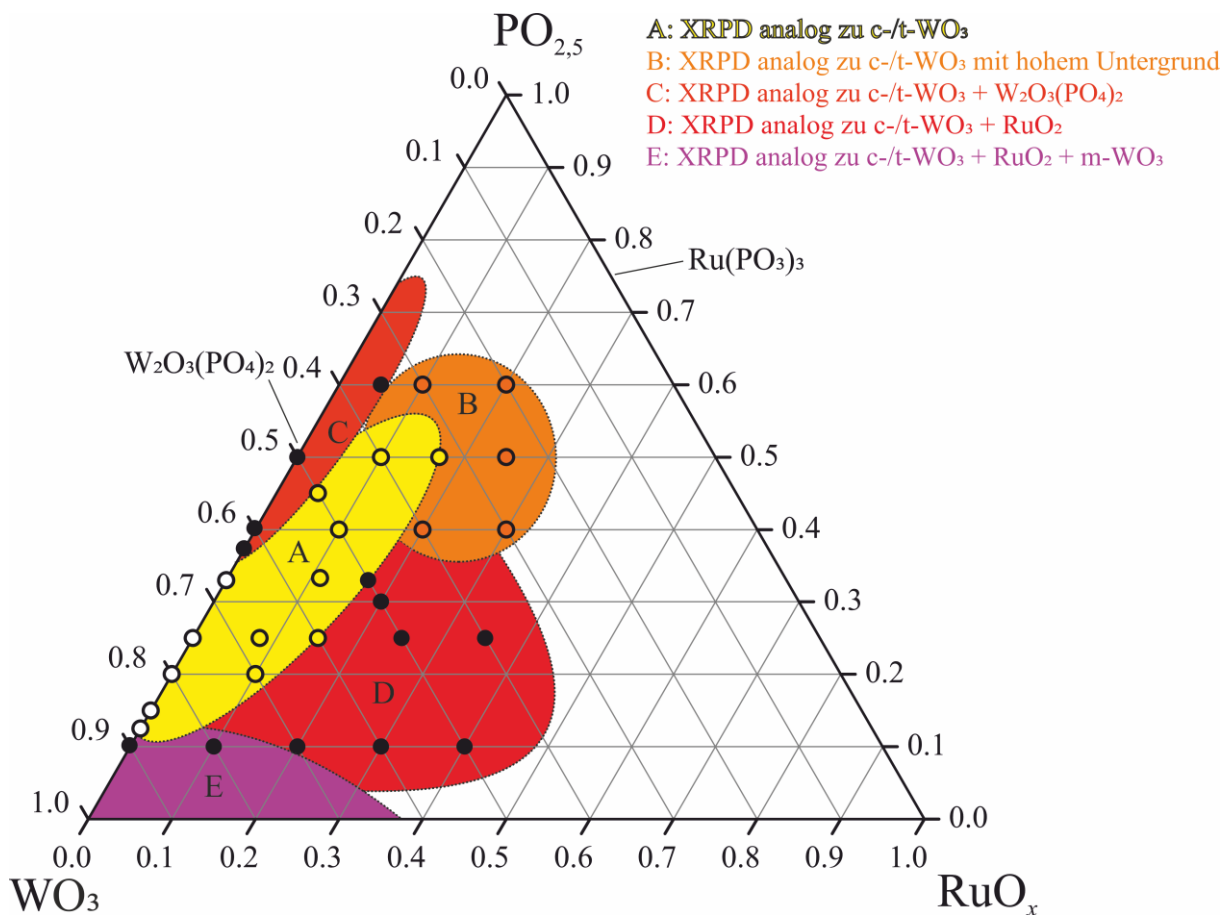


Abbildung 16: Bereiche für die kinetisch kontrollierte Phasenbildung metastabiler Wolframoxidphosphate mit WO<sub>3</sub>-artigen XRPD (gelb) und Nebenphasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung im quasiternären System WO<sub>3</sub>/RuO<sub>x</sub>/PO<sub>2,5</sub>.

Die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben konnten zum Teil besser anhand von kubischem<sup>[67]</sup>, zum Teil besser anhand von tetragonalem WO<sub>3</sub><sup>[68]</sup> indiziert werden. Die Zuordnung zur tetragonalen Form erfolgte, wenn der Reflex (1 0 1) bei ca. 28 - 29° in 2θ zu erkennen war oder einige Reflexe eine deutliche Aufspaltung zeigten, z.B. die Reflexe (1 0 0), (2 0 0) oder (2 0 1) der kubischen Form. Eine Tendenz, in Abhängigkeit von Zusammensetzung oder Temperatur bevorzugt in der einen oder anderen Modifikation aufzutreten, konnte nicht festgestellt werden. Anhand der Indizierungen wurden die Gitterparameter der Proben bestimmt. Dabei konnte keine Korrelation zwischen Gitterparametern und Zusammensetzung gefunden werden, wie bei den ternären ReO<sub>3</sub>-analogen Wolframphosphaten auch<sup>[25]</sup>.

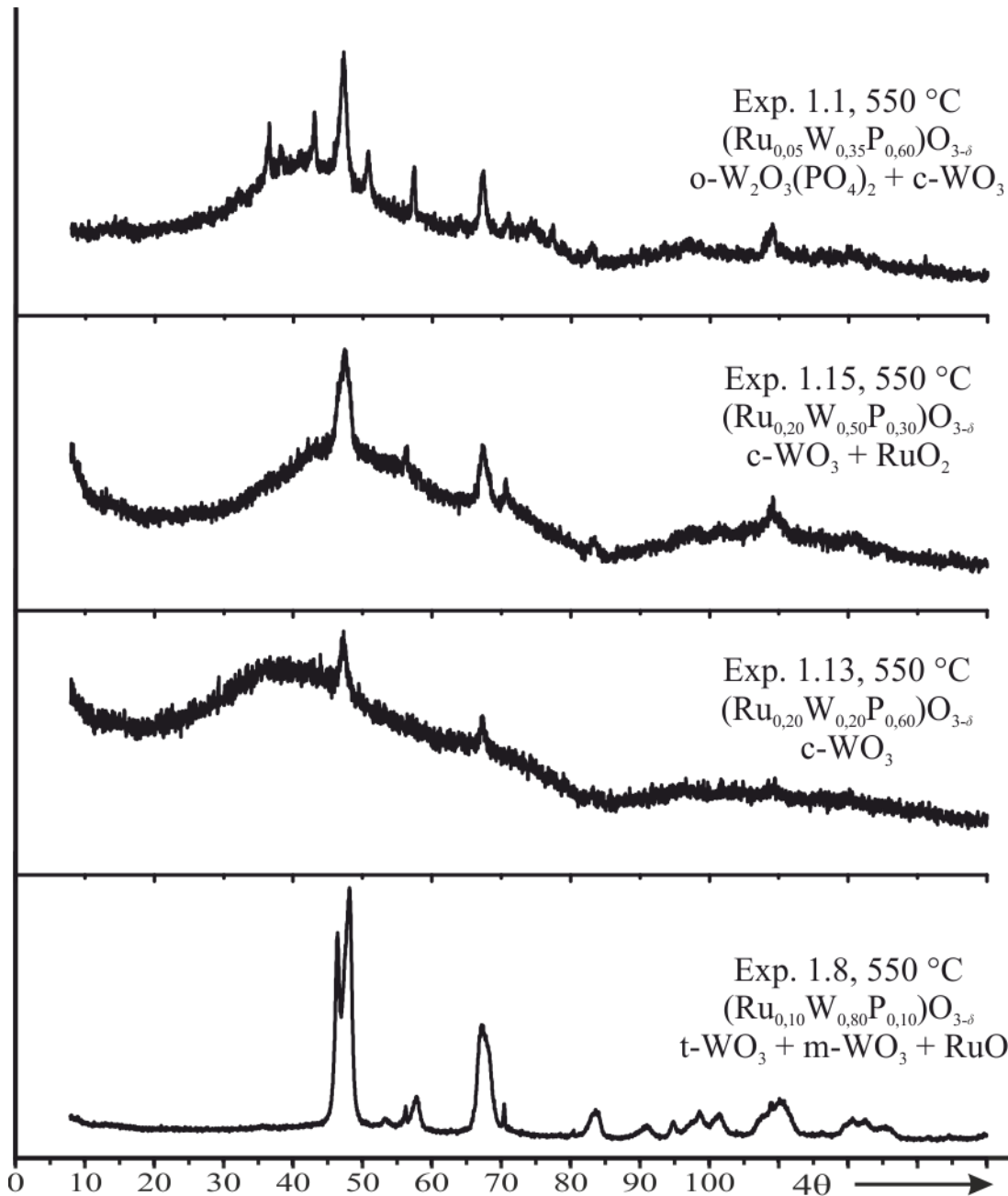


Abbildung 17: Guinieraufnahmen zu Beispielerperimenten der Phasenbildungsbereiche im quasiternären System  $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ .

Die erhaltenen Proben im Temperaturbereich 400 – 1000 °C waren allesamt dunkelbraun bis grauschwarz. Die bekannten Phosphate des dreiwertigen Rutheniums sind gelb-orange ( $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ )<sup>[55],[56]</sup>, gelb ( $\text{RuP}_3\text{SiO}_{11}$ )<sup>[74]</sup> oder bronzefarben ( $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ )<sup>[37]</sup>, über die Farbe des einzigen Phosphats des vierwertigen Rutheniums ( $\text{RuP}_2\text{O}_7$ ) wurde nichts berichtet<sup>[57]</sup>. Die gemischtvalenten Rutheniumphosphate  $\text{ARu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ) sind dunkelbraun<sup>[57]</sup>. Das Ruthenium liegt daher vermutlich in den Oxidationsstufen +III und +IV vor und die dunkle Farbe ergibt sich durch einen IVCT. Möglich wäre auch, dass Ruthenium in nur einer der Oxidationsstufen vorliegt und die dunkle Farbe durch Kohlenstoffrückstände aus der Verbrennung des Glycins, welche durch EDX nachgewiesen wurden, hervorgerufen wird. Es

gibt allerdings viele Beispiele für via SCS mit Glycin als Treibstoff hergestellte Proben, die bereits nach Tempern bei 400 bis 500 °C keine anhand der Färbung sichtbaren Kohlenstoffrückstände mehr enthielten.

Weitere Untersuchungen an fünf Proben der Zusammensetzung „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ einer Temperreihe (s. Tab 8, Abb. 18), jeweils vor und nach deren Verwendung in katalytischen Testmessungen (s. dazu Kap. 5), wurden am Fritz-Haber-Institut von Maria Dimitrakopoulou, Frank Girgsdies, Katarzyna Skorupska und Andrey Tarasov durchgeführt. Diese Ergebnisse, über die hier zur Ergänzung berichtet wird, sind bereits als Veröffentlichung erschienen<sup>[72]</sup>.

Tabelle 8: Übersicht der am Fritz-Haber-Institut untersuchten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ (Nr. 1.5) mit Ergebnissen der CHNS-Analyse.

<b><i>g, t</i></b>	<b>Ergebnis nach Guinieraufnahme</b>	<b>%N</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%S</b>
400°C, 10 min	Keggin-Typ	3,45	3,88	0,80	0,00
450°C, +1 d	nahezu amorph	1,10	1,38	0,66	0,00
550°C, +3 d	c-WO <sub>3</sub>	0,66	1,11	0,37	0,00
700°C, +2 d	c-WO <sub>3</sub>	0,00	0,85	0,61	0,00
900°C, +2 d	$\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7) + \text{m-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$	0,00	4,67	0,00	0,00

Über C, H, N, S-Elementaranalyse wurden Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff in den Proben nachgewiesen, welche wahrscheinlich vom eingesetzten Brennstoff Glycin, der Salpetersäure und den Ammoniumionen der für die SCS verwendeten Edukte stammten. Vor allem in der Probe direkt nach der SCS wurden signifikante Mengen gefunden, die jedoch mit fortschreitendem Tempern an Luft bei steigender Temperatur abnahmen. Dies wurde über DTA/TG/MS bestätigt. Die Messung zeigte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich einen Massenverlust unter Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub>. Bemerkenswert ist, dass, anders als bisher angenommen, größere Mengen des Kohlenstoffs erst bei 800 bis 900 °C als CO<sub>2</sub> von den Proben abgegeben werden. Es ist bisher nicht geklärt, ob auch andere ReO<sub>3</sub>-artige Wolframphosphate ohne Einbau von Platinmetallen nach längerem Tempern noch signifikante Mengen von Kohlenstoff enthalten. Ebenso wenig ist geklärt, wie der Kohlenstoff vorliegt, ob in elementarer Form als Ruß, als Carbonat oder als Carbid. Ruß in den nachgewiesenen Mengen könnte auch ein Grund für die dunkle Farbe der Proben sein.

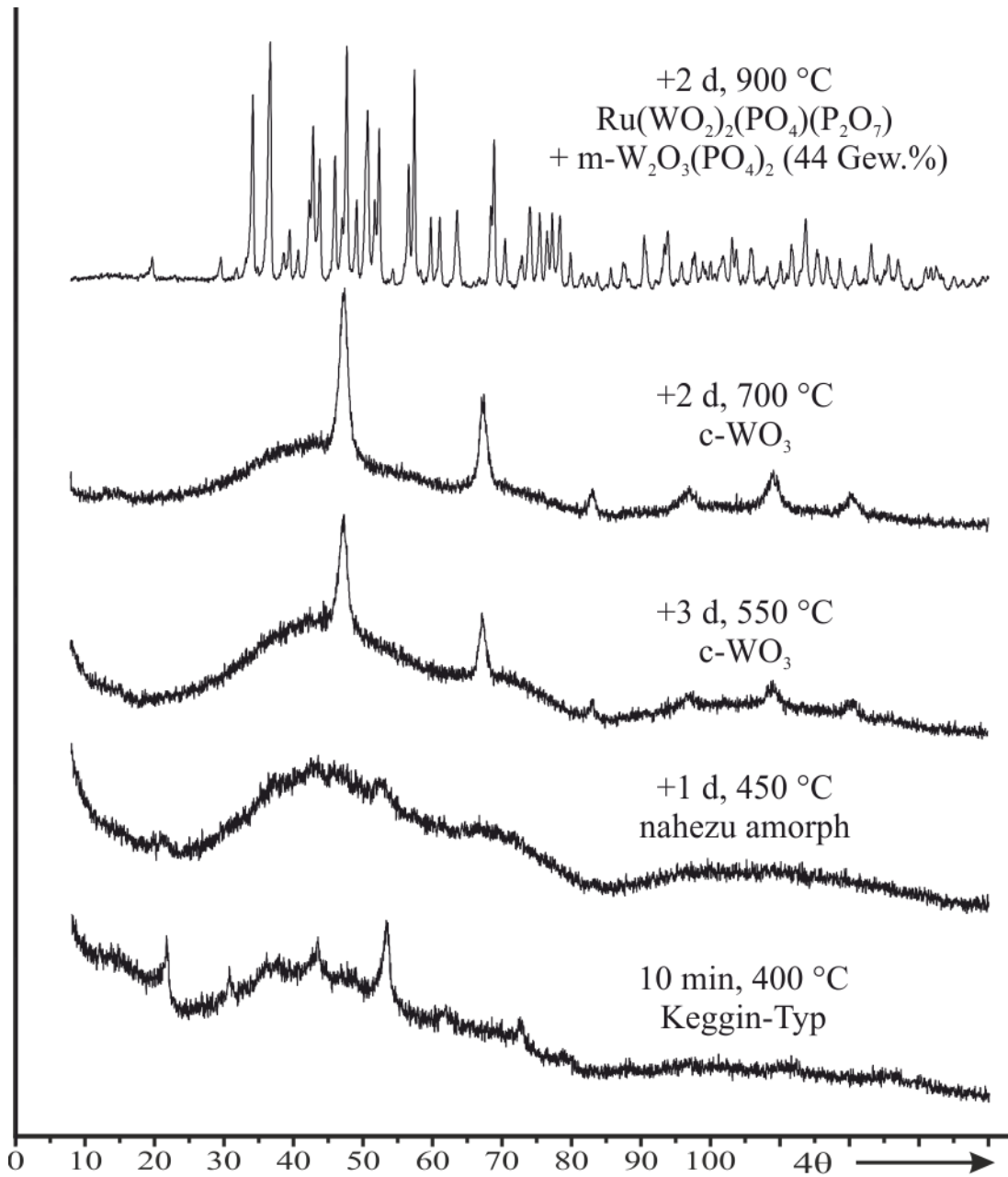


Abbildung 18: Guinieraufnahmen der am Fritz-Haber-Institut untersuchten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3,5}$ “ - „Keggin-Typ“:  $(\text{NH}_4)[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ .

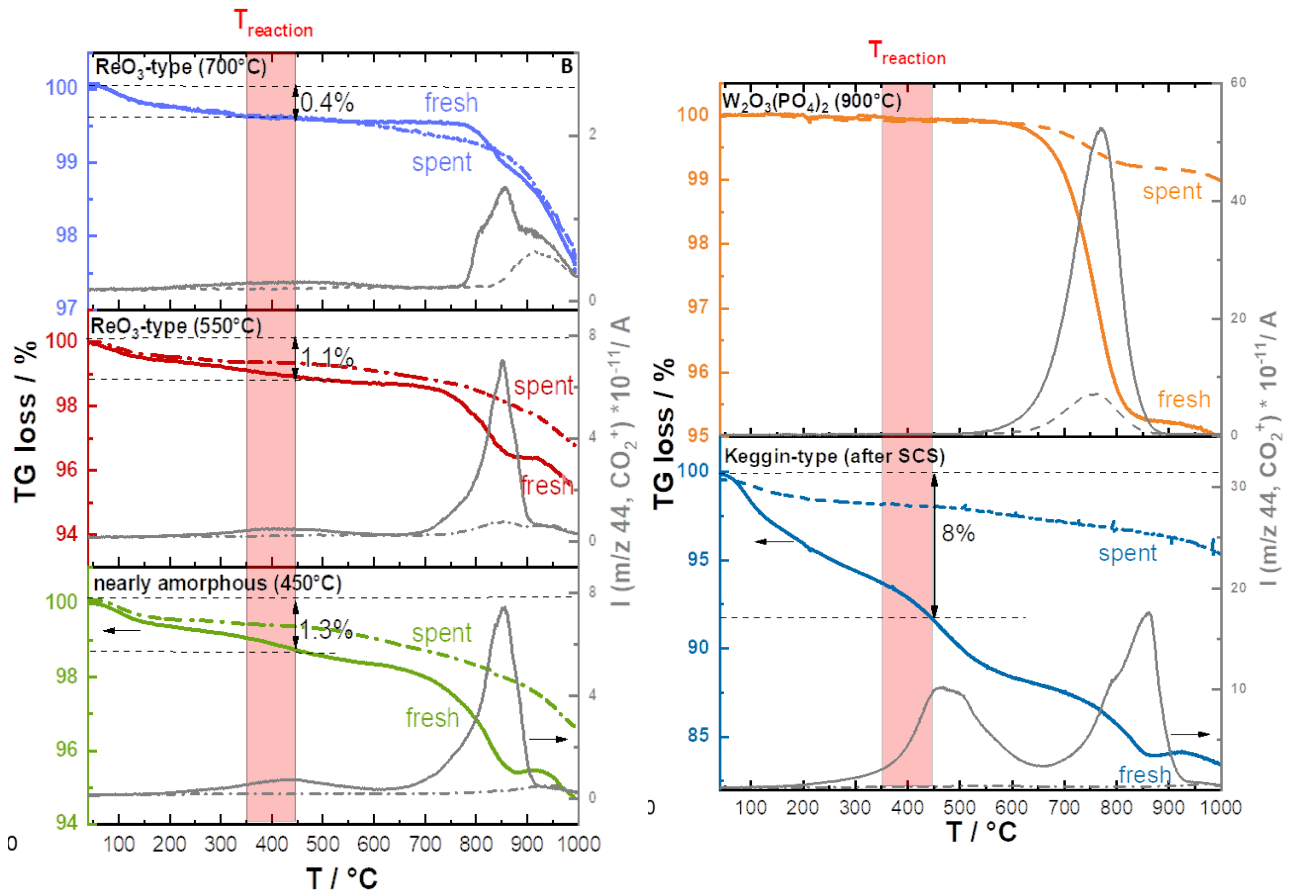


Abbildung 19: TG/MS-Analysen der Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [72]. Copyright 2023 American Chemical Society.

Zwei der Proben wurden zudem im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die für einen Tag bei 450 °C getemperte Probe, die ausweislich des Pulverdiffraktogramms quasi amorph war, zeigte in HRTEM-Aufnahmen kristalline Domänen in der Größe weniger Nanometer, die aufgrund der Netzebenenabstände dem Keggin-Typ (Abb. 20 a) oder einer  $\text{ReO}_3$ -artigen Struktur (Abb. 20 b-d) zugeordnet werden konnten. Aufgrund der geringen Kristallitgrößen können die breiten Buckel im Pulverdiffraktogramm (Abb. 18) als extrem verbreiterte Reflexe dieser Phasen identifiziert werden. Durch EDX-Mapping wurde die homogene Verteilung aller eingesetzten Elemente bestätigt (Abb. 21).

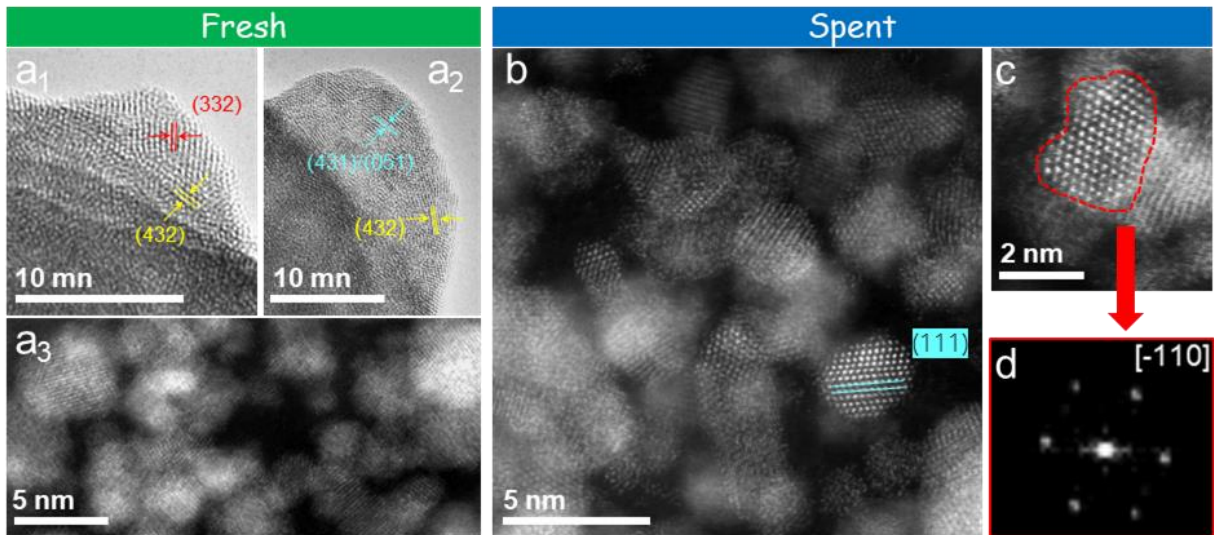


Abbildung 20: Transmissionselektronenmikroskopische Analyse der bei 450 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [72]. Copyright 2023 American Chemical Society.

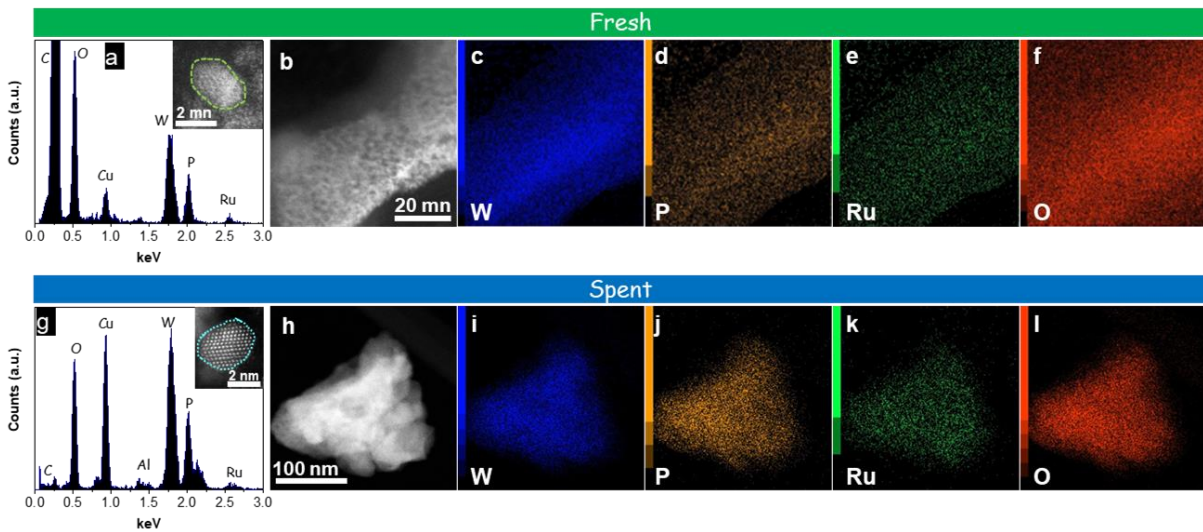


Abbildung 21: EDX-Mapping an bei 450 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testmessung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [72]. Copyright 2023 American Chemical Society.

Die bei 700 °C getemperte Probe, die das Pulverdiffraktogramm eines typischen  $\text{ReO}_3$ -artigen Wolfrumphosphats zeigte, wurde ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 22). Es zeigte sich ein polykristallines Material mit inhomogener Morphologie. Die kristallinen Domänen waren hier größer, teilweise im zweistelligen Nanometerbereich, jedoch immer noch so klein, dass die Kristallitgröße signifikant zur Reflexverbreiterung im Pulverdiffraktogramm beitragen sollte. Die über FFT berechneten Beugungsbilder zu den Aufnahmen konnten anhand von tetragonalem  $\text{WO}_3$  indiziert werden. Das EDX-Mapping zeigte erneut die homogene Verteilung aller eingesetzten Elemente (Abb. 23).

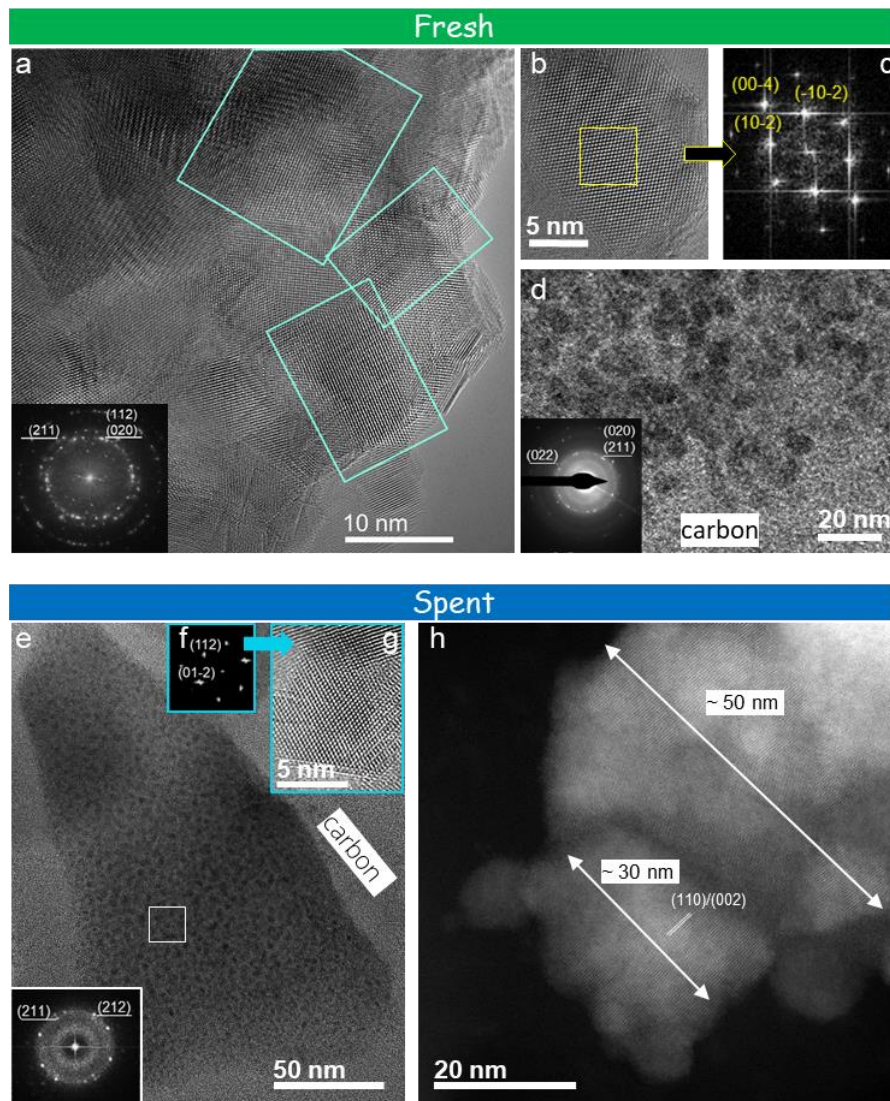


Abbildung 22: Transmissionselektronenmikroskopische Analyse der bei 700 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [72]. Copyright 2023 American Chemical Society.

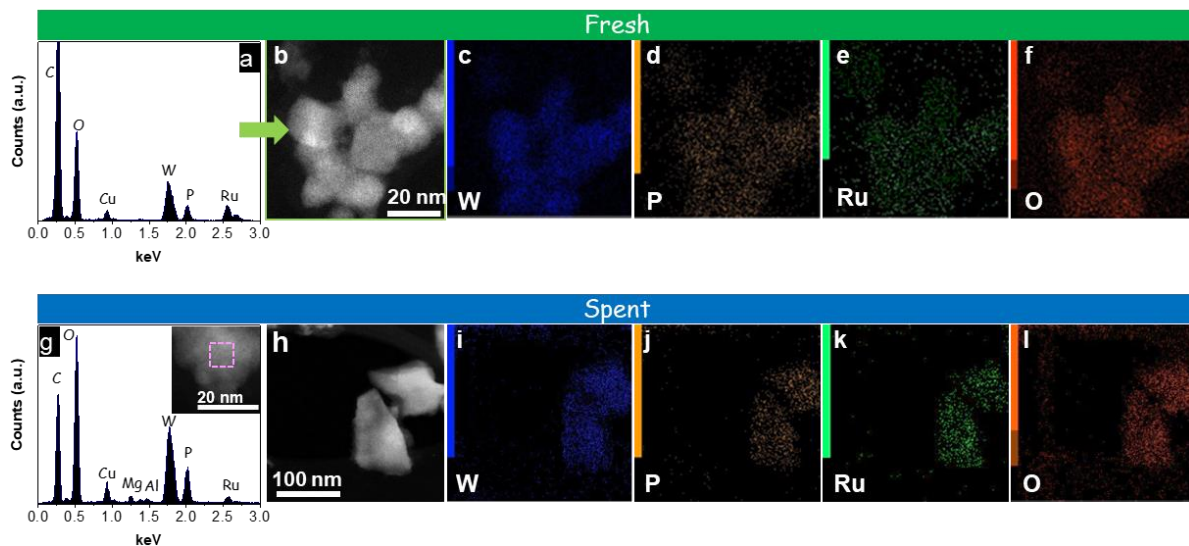


Abbildung 23: EDX-Mapping an bei 700 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testmessung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von [72]. Copyright 2023 American Chemical Society.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Ruthenium enthaltende Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster erhalten wurden. Der Zusammensetzungsbereich, in dem diese guinierrein erhalten werden können, wurde eingegrenzt. Dabei zeigte sich, dass im Vergleich zu den analogen Verbindungen mit Vanadium statt Ruthenium größere Anteile an  $\text{PO}_{2,5}$ , aber geringere Anteile an  $\text{RuO}_x$  eingesetzt werden können, ohne eine kristalline Nebenphase zu erhalten. Die Farben der Proben sprechen für gemischtvalent in den Oxidationsstufen +III und +IV vorliegendes Ruthenium. In elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden kristalline Domänen mit Netzebenenabständen wie bei  $\text{ReO}_3$ -artigen Strukturen gefunden. Im EDX-Mapping zeigte sich eine homogene Verteilung aller eingesetzten Elemente.

### 3.1.2 $\text{ReO}_3$ -artige Wolframphosphate weiterer Platinmetalle (Rh, Pd, Ir, Pt)

Die Synthesen erfolgten analog zu jenen der rutheniumhaltigen Verbindungen im vorigen Abschnitt. Statt  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  wurden als Platinmetallquellen  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  oder  $\text{PtCl}_2$  eingesetzt.  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  und  $\text{PtCl}_2$  wurden in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst, da sie in Wasser unlöslich sind. Weitere Untersuchungen zu  $\text{ReO}_3$ -artigen Wolframphosphaten mit Rhodium finden sich bei KARBSTEIN<sup>[75]</sup>.

Tabelle 9: Übersicht der Experimente zur Synthese  $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen ( $\text{PGM}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ). Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt.

Nr.	PGM	$\theta$ / °C	$t/d$	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
						$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
1.23	Pd	400	0,007	schwarz	Keggin-Typ	5,291(3)	7,701(5)
		400	3	schwarz	Keggin-Typ		
		500	2	schwarz	Keggin-Typ + $c\text{-WO}_3$		
		550	2	dunkelgrau	$t\text{-WO}_3 + \text{Pd}^{\text{b)}} + \text{Keggin-Typ}^{\text{c)}})$		
		600	3	blassorange	$t\text{-WO}_3$		
		400	0,007	schwarz	Pd + Keggin-Typ		
		400	1	schwarz	Pd + PdO		
		500	1	schwarz	PdO + $c\text{-WO}_3$		
		550	2	dunkelbraun	$c\text{-WO}_3 + \text{Pd}^{\text{c)}})$		
		600	2	rotbraun	$c\text{-WO}_3$		
1.24	Ir	400	0,007	schwarz	Keggin-Typ	3,766(3)	
		450	4	schwarz	(Keggin-Typ)		
		500	2	schwarz	(Keggin-Typ + $c\text{-WO}_3$ )		
		550	4	schwarz	$c\text{-WO}_3$		
		600	4	schwarz	$c\text{-WO}_3$		
		650	7	schwarz	$c\text{-WO}_3$		
		650	13	schwarz	$c\text{-WO}_3$		
		650	11	schwarz	$c\text{-WO}_3$		
1.25	Pt	400	0,007	schwarz	$t\text{-WO}_3 + \text{Pt}$		
		500	1	grau	$o\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + m\text{-WO}_3 + \text{Pt}$		
1.26	Rh	400	0,007		Keggin-Typ + $t\text{-WO}_3$	5,298(5)	7,687(12)
		500	3		$t\text{-WO}_3$ (+ Keggin-Typ)		
		600	9	braun	$t\text{-WO}_3$		

<sup>a)</sup> Menge ähnlich zur Hauptphase

<sup>b)</sup> Menge geringer als Hauptphase

<sup>c)</sup> in Spuren vorhanden



Mit Palladium, Rhodium und Iridium konnten guinierrein platinmetallhaltige Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -analogem Beugungsmuster erhalten werden. Bei palladiumhaltigen Proben wurden gelegentlich bei Zwischenschritten Reflexe gefunden, die Pd oder PdO zugeordnet wurden. Diese Nebenphasen wurden jedoch im Endprodukt nicht beobachtet. Die Guinieraufnahmen der iridiumhaltigen Proben zeigten auch nach wochenlangem Tempern besonders breite Reflexe und hohen Untergrund, selbst im Vergleich zu den bekanntermaßen schlecht kristallinen bzw. stark fehlgeordneten Vertretern der  $\text{ReO}_3$ -artigen Wolframphosphate mit anderen eingebauten Elementen.

Mit Platin wurde kein  $\text{ReO}_3$ -artiges Wolframphosphat erhalten. Stattdessen entstanden schon bei  $500\text{ °C}$  orthorhombisches  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , monoklines  $\text{WO}_3$  und elementares Platin. Dies ist insofern bemerkenswert, dass üblicherweise erst bei höheren Temperaturen die Kristallisation dieser Phasen einsetzt. Platin könnte also die Gleichgewichtseinstellung bzw. Kristallisation beschleunigen.

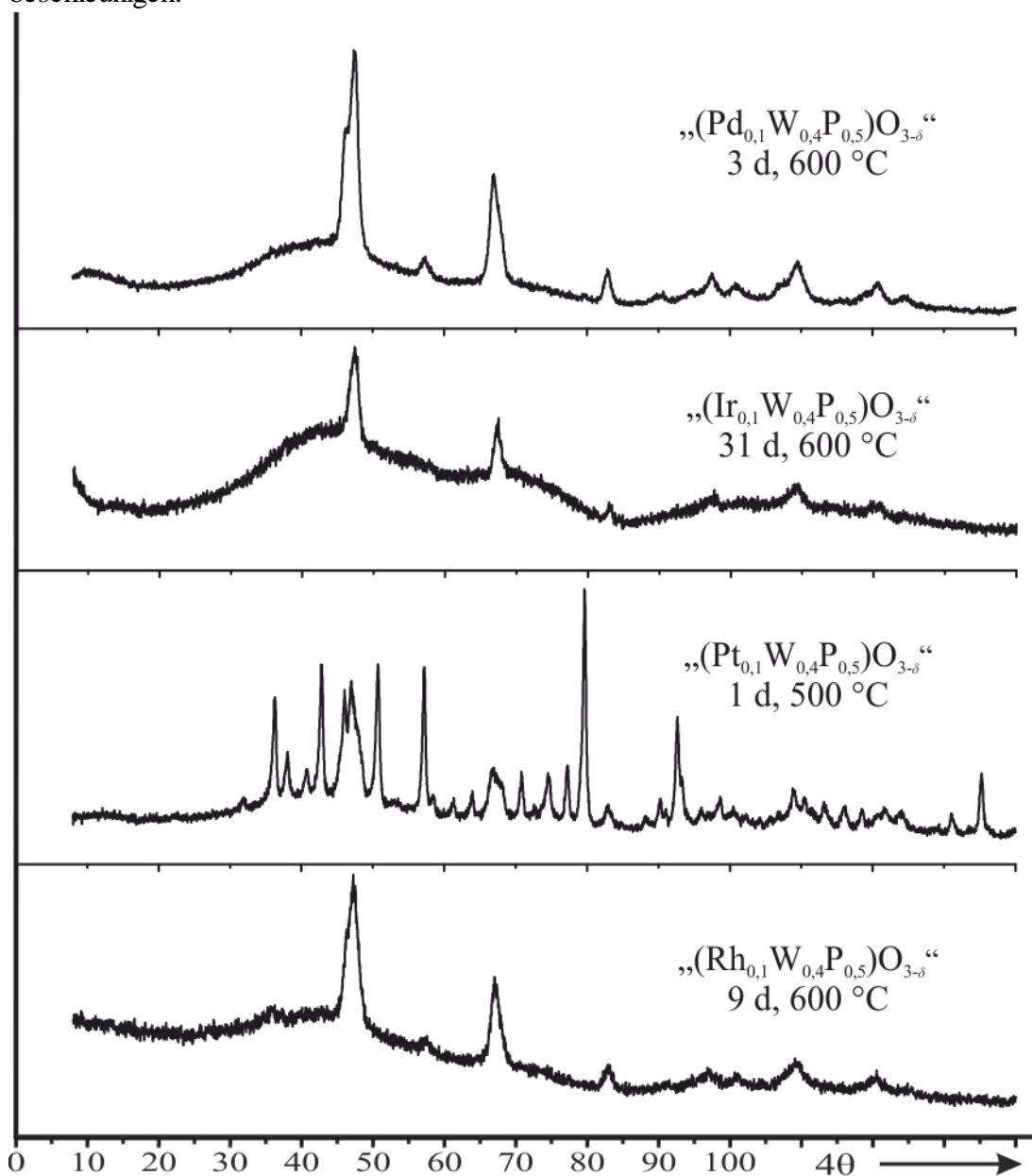


Abbildung 24: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese  $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen  $(\text{PGM}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{3-\delta}$ .

### 3.1.3 ReO<sub>3</sub>-artige Wolframphosphate mit Platinmetallen und Vanadium

Die Synthesen der mit Platinmetallen und Vanadium co-dotierten Wolframphosphate mit ReO<sub>3</sub>-artigem Pulverdiffraktogramm erfolgten analog zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten. Zusätzlich wurde NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> als Vanadiumquelle eingesetzt.

Tabelle 10: Übersicht der Experimente zur Synthese ReO<sub>3</sub>-artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen (PGM) und Vanadium (PGM<sub>x</sub>V<sub>0,2-x</sub>W<sub>0,3</sub>P<sub>0,5</sub>)O<sub>3-δ</sub>. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt.

Nr.	PGM	x	θ/°C	t/d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
1.27	Ru	0,10	400	0,007	braun	Keggin-Typ (Keggin-Typ) c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub> c-WO <sub>3</sub>	3,7689(4)	
			450	2	braun			
			500	1	braun			
			550	3	braun			
			600	9	dunkelbraun			
1.28	Pd	0,10	400	0,007	schwarz	-/-	5,305(2)	7,634(4)
			500	1	dunkelbraun	t-WO <sub>3</sub>		
			550	2	braun	t-WO <sub>3</sub>		
			600	4	braun	t-WO <sub>3</sub>		
1.29	Rh	0,10	400	0,007	schwarz	-/-	3,7693(15)	
			500	1	grau	c-WO <sub>3</sub>		
1.30	Pd	0,05	400	0,007	schwarz	-/-	5,303(7)	7,648(16)
			500	2	braun	t-WO <sub>3</sub>		
			600	4	braun	t-WO <sub>3</sub>		
1.31	Pd	0,15	400	0,007	schwarz	-/-		
			450	3	braun	Pd + Keggin-Typ		
			500	2	braun	c-WO <sub>3</sub> + Pd (+ Keggin)		
			600	2	braun	c-WO <sub>3</sub> + Pd		

<sup>a)</sup> Menge ähnlich zur Hauptphase

<sup>b)</sup> Menge geringer als Hauptphase

<sup>c)</sup> in Spuren vorhanden

Auch bei Proben, in denen Wolfram durch ein Platinmetall (Ru, Rh, Pd) und Vanadium substituiert wurde, wurden ReO<sub>3</sub>-artige Wolframphosphate guinierrein erhalten. Daher wurden die Platinmetalle vermutlich in die ReO<sub>3</sub>-artige Struktur eingebaut. Bei den palladiumhaltigen Proben wurde beobachtet, dass nur bis zu 25% des Wolframs durch Palladium ersetzt werden konnte. Mit größerem Palladiumgehalt wurde dieses elementar als Nebenphase erhalten.

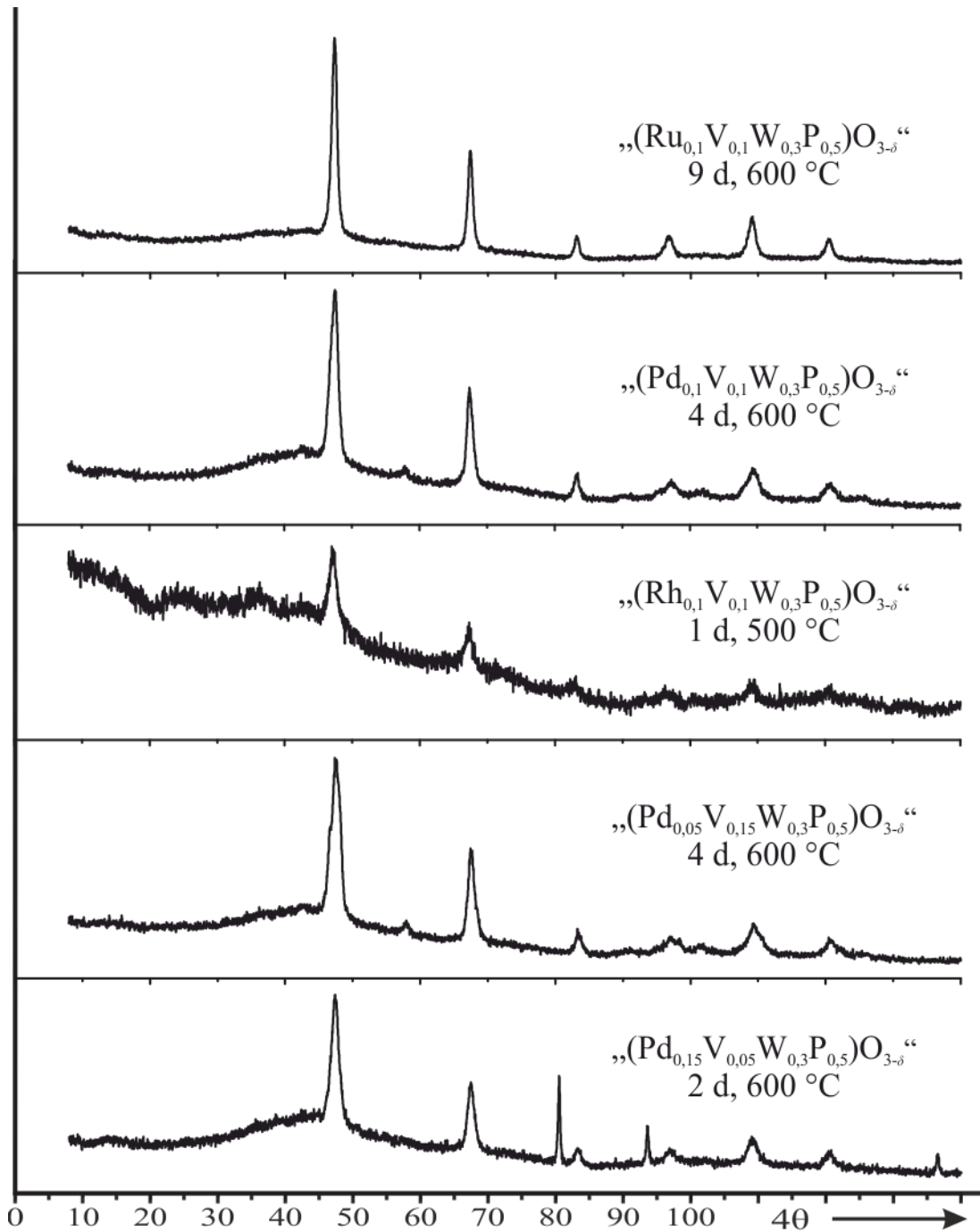


Abbildung 25: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese ReO<sub>3</sub>-artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen und Vanadium (PGM<sub>x</sub>V<sub>0,2-x</sub>W<sub>0,3</sub>P<sub>0,5</sub>)O<sub>3-δ</sub>.

### 3.2 Monophosphatwolframbronzen mit Platinmetallen

Die Monophosphatwolframbronzen  $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$  (MPTBs) bilden eine Serie von Verbindungen, in deren Kristallstrukturen  $\text{ReO}_3$ -artige Schichten aus  $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern vorliegen, die über Phosphattetraeder miteinander verknüpft sind. Die Variable  $m$  gibt die Dicke der  $\text{ReO}_3$ -artigen Schichten anhand der Zahl der verknüpften Oktaeder an. Es sind Vertreter mit  $2 \leq m \leq 14$  röntgenographisch charakterisiert worden; MPTBs mit größerem  $m$  wurden elektronenmikroskopisch nachgewiesen<sup>[76]</sup>.

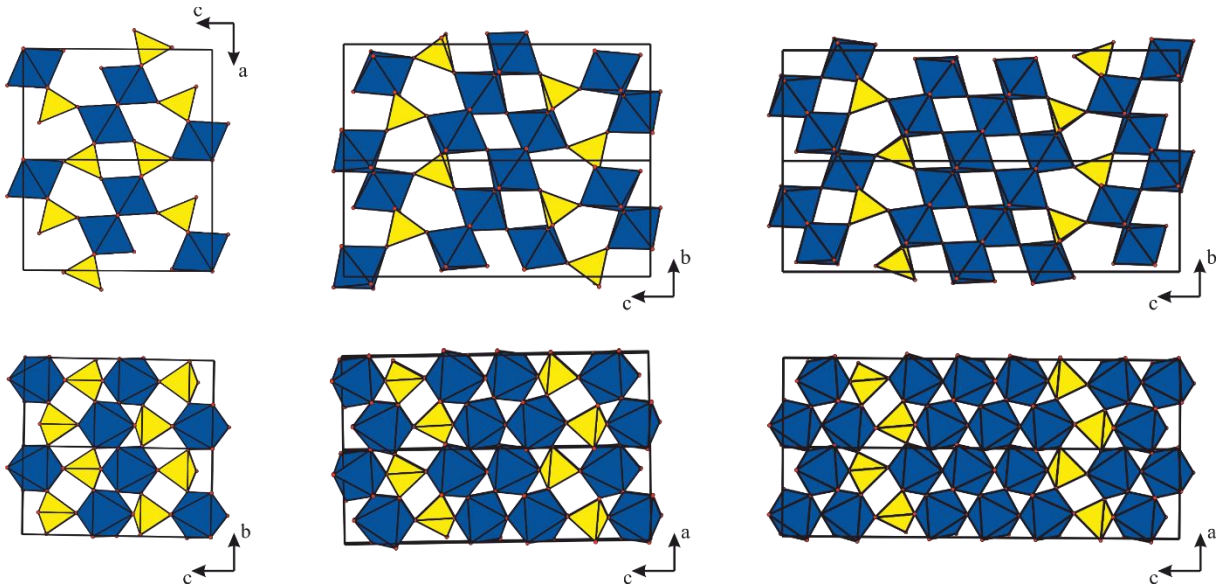


Abbildung 26: Kristallstrukturen der MPTBs  $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$  mit  $m = 2$ <sup>[38]</sup> (links),  $m = 4$ <sup>[77]</sup> (Mitte) und  $m = 6$ <sup>[78]</sup> (rechts).

Weiterhin sind MPTBs in der Literatur<sup>[38]</sup> beschrieben, in denen Wolfram zum Teil durch andere Kationen substituiert wurde, gemäß der allgemeinen Formel  $(\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ . Dabei wurde für  $m = 2$  und  $m = 4$  Wolfram durch V und Cr substituiert, bei  $m = 2$  außerdem durch Mo und Fe. Die substituierten MPTBs mit  $m = 2$  wandelten sich bei höheren Temperaturen in Verbindungen der Summenformel  $M(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  ( $M$ : V, Cr, Mo, Ru, Rh, Ir) um. Damit ergibt sich, ausgehend vom amorphen Ausgangsmaterial aus der SCS, eine Phasenentwicklung mit steigender Temperatur, die durch die fortschreitende Ausordnung der eingesetzten Kationen auf spezifisch für sie zugeschnittene Gitterplätze bestimmt ist (vgl. dazu auch Einleitung zu Abschnitt 3.1).



Da sowohl Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster als auch quaternäre Wolframorthopyrophosphate mit Platinmetallen bereits erhalten worden waren, sollten nun auch platinmetallhaltige MPTBs untersucht werden.

### 3.2.1 Monophosphatwolframbronzen mit Ruthenium

Die Synthese erfolgte zu Beginn wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Anders als dort wurden einige Proben nach der Zündung der SCS nicht nur an Luft weitergetempert, sondern einer mehrstufigen Synthese unterworfen. Der Verbrennungsrückstand der SCS wurde dazu im Argonstrom oder unter definiertem Sauerstoffpartialdruck in der ZIROX-Anlage (vgl. Abschnitt 8.1.2) weitergetempert. Einige der dadurch erhaltenen Proben wurden anschließend in einer evakuierten Kieselglasampulle kristallisiert. Durch diese Abfolge aus Bereitstellung eines auf atomarer Ebene homogen verteilten Ausgangsstoffs, Einstellung der Oxidationsstufen und Kristallisation konnten einige Phasen gezielt synthetisiert werden. Die Einwaagen erfolgten auf die Zielverbindungen mit  $m = 2, 4, 6$  oder  $8$ , jeweils einmal unter der Annahme dreiwertigen oder vierwertigen Rutheniums, da beide Oxidationsstufen vorliegen könnten.

Für Experimente in der ZIROX-Anlage wurde folgendes Aufheizprotokoll verwendet:

1. Aufheizen von Raumtemperatur auf  $700\text{ °C}$  innerhalb von  $2\text{ h}$  bei  $p(\text{O}_2) = 10\text{ ppm}$
2.  $30\text{ min}$  halten bei  $700\text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 10\text{ ppm}$
3. Aufheizen von  $700\text{ °C}$  auf  $800\text{ °C}$  innerhalb von  $30\text{ min}$  bei  $p(\text{O}_2) = 100\text{ ppm}$
4.  $30\text{ min}$  halten bei  $800\text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 100\text{ ppm}$
5. Aufheizen von  $800\text{ °C}$  auf Zieltemperatur innerhalb von  $30\text{ min}$  bei Ziel- $p(\text{O}_2)$

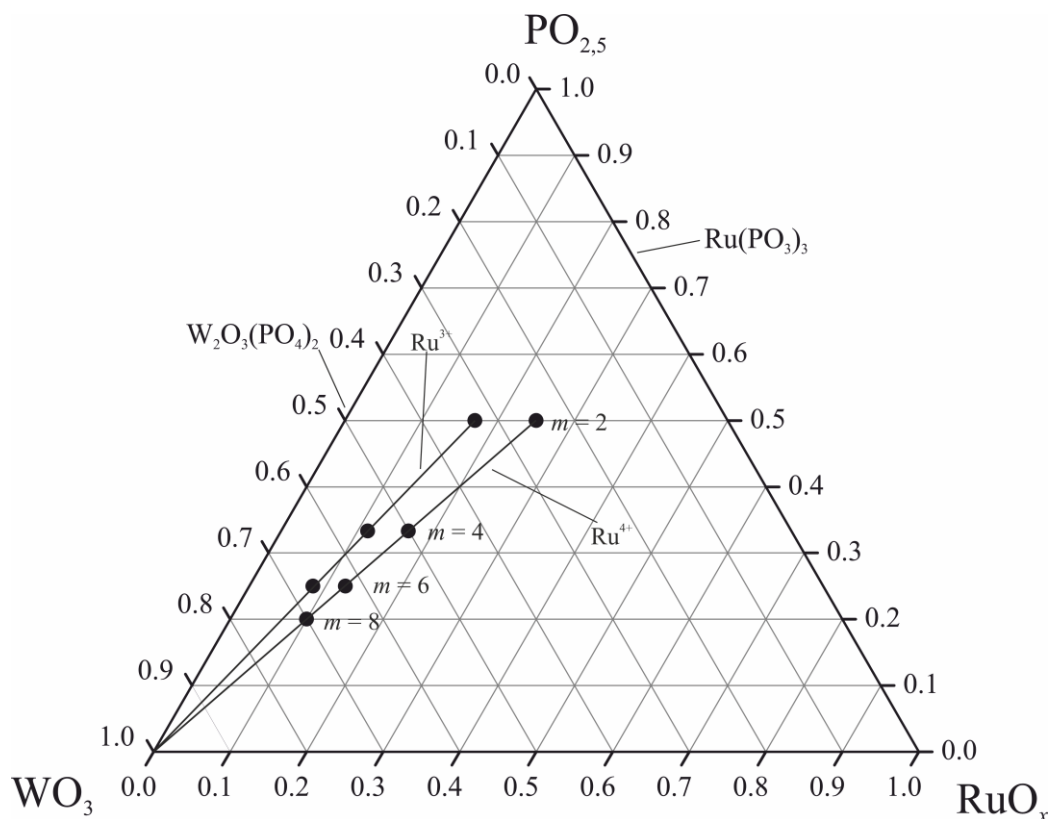


Abbildung 27: Einwaagen der Experimente zur Synthese von Monophosphatwolframbronzen mit Ruthenium im quasiternären System  $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ .

Tabelle 11: Übersicht der Experimente zur Synthese von rutheniumsubstituierten Monophosphatwolframbronzen. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt.

Nr.	Zielverbindung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{d}$	$p(\text{O}_2)$	Ergebnis nach Guinieraufnahme	
2.1	(Ru <sup>III</sup> <sub>1/3</sub> W <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> bzw. Ru <sup>III</sup> <sub>1/3</sub> W <sub>2/3</sub> OPO <sub>4</sub> ( $m = 2$ )	400	0,007	Luft	amorph	
		450	2	Luft	amorph	
		600	2	Luft	( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> )	
		700	3	Luft	( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> )	
		800	2	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	
		850	2	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>o</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		900	3	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>o</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		950	3	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		<hr/>				
		400	0,007	Luft	amorph	
		900	1	200 ppm	WOPO <sub>4</sub> + ? <sup>b)</sup>	
		<hr/>				
		400	0,125	Luft		
		850	3	500 ppm	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	
		850	10	geschl.	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		<hr/>				
		400	0,125	Luft		
		900	3	300 ppm	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		850	9	geschl.	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		800	2	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		850	3	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		900	2	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + <i>m</i> -W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		<hr/>				
		400	0,125	Luft		
		900	4	300 ppm	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		<hr/>				
		400	0,007	Luft	(Keggin)	
500	4	Luft	( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> )			
550	3	Luft	<i>c</i> -WO <sub>3</sub>			
600	1	Luft	<i>c</i> -WO <sub>3</sub>			
650	4	Luft	<i>t</i> -WO <sub>3</sub>			
700	2	Luft	<i>t</i> -WO <sub>3</sub>			
800	3	Argon	<i>t</i> -WO <sub>3</sub>			
850	2	Argon	<i>t</i> -WO <sub>3</sub> + Ru <sup>b)</sup>			
2.2	(Ru <sup>IV</sup> <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> bzw. Ru <sup>IV</sup> <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> OPO <sub>4</sub> ( $m = 2$ )	400	0,007	Luft	amorph	
		450	2	Luft	amorph	
		600	2	Luft	( <i>c</i> -WO <sub>3</sub> )	
		700	3	Luft	<i>c</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		800	2	Luft	<i>c</i> -WO <sub>3</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	
		850	2	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
		900	3	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		950	3	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		1000	4	Luft	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + RuO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
		<hr/>				
		2.3	(Ru <sup>III</sup> <sub>1/6</sub> W <sub>5/6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ( $m = 4$ )	400	0,083	Luft
900	2			300 ppm	(WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
800	2			Luft	(WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
850	3			Luft	(WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
900	2			Luft	(WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	
<hr/>						
400	0,007			Luft	(Keggin-Typ)	
900	1			300 ppm	((WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )	
1000 → 900	12			Cl <sub>2</sub> *	Pt + Ru (QBK)	
					P <sub>8</sub> W <sub>12</sub> O <sub>52</sub> + (WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>c)</sup> (SBK)	

Nr.	Zielverbindung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{d}$	$p(\text{O}_2)$	Ergebnis nach Guinieraufnahme
		400 400 500 600 700 800 900  1000	0,007 1 3 2 2 4 2  3	Luft Luft Luft Luft Luft Luft Luft  Luft	-/ amorph $t\text{-WO}_3$ $t\text{-WO}_3$ $t\text{-WO}_3 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + t\text{-WO}_3^{\text{a)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{b)}$ $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{a)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{b)}$ + $t\text{-WO}_3^{\text{b)}$ $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ + $m\text{-WO}_3^{\text{c)}$
		400 900 950 → 850	0,007 1 12	Luft 300 ppm $\text{Cl}_2^*$	-/ $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7) + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ (QBK) $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{\text{a)}$ + $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4^{\text{b)}$ (SBK)
2.4	$(\text{Ru}^{\text{IV}}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 4$ )	400 1000  400 700 900 950	0,007 1  0,007 4 2 9	Luft 500 ppm  Luft Luft Luft geschl.	amorph $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{\text{b)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{c)}$  amorph ( $t\text{-WO}_3 + \text{RuO}_2$ ) $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{a)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{c)}$ $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{b)}$
2.5	$(\text{Ru}^{\text{III}}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 6$ )	400 900 1000 → 900  400 900 1000  400 700 900 1000 1000 → 900  400 700 1000	1 h 1 11  0,125 1 7  0,083 2 2 9 12  0,083 2 9	Luft 300 ppm $\text{Cl}_2^*$  Luft 300 ppm geschl.  Luft Luft Luft geschl. $\text{Cl}_2^*$  Luft Luft geschl.	( $c\text{-WO}_3$ ) $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3^{\text{a)}$ $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{RuO}_2^{\text{a)}$ + Pt (QBK) $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3^{\text{b)}$ (SBK)  ( $\text{RuO}_2$ ) $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (+ $m\text{-WO}_3^?$ ) $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{c)}$  amorph $t\text{-WO}_3$ $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (+ $m\text{-WO}_3^?$ ) $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{c)}$ $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3^{\text{a)}$ (SBK)  amorph $t\text{-WO}_3$ $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{c)}$
2.6	$(\text{Ru}^{\text{IV}}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 6$ )	400 700 900 1000  400 700 1000	0,083 2 2 10  0,083 2 10	Luft Luft Luft geschl.  Luft Luft geschl.	( $\text{RuO}_2$ ) $t\text{-WO}_3 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + t\text{-WO}_3^{\text{a)}$ + $\text{RuO}_2^{\text{b)}$ $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$  ( $\text{RuO}_2$ ) $t\text{-WO}_3 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$ $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + \text{RuO}_2^{\text{b)}$
2.7	$(\text{Ru}^{\text{IV}}_{1/8}\text{W}_{7/8}\text{O}_3)_{16}(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 8$ )	400 450 600 700 800 850 900 950 1000 1100	0,007 2 2 3 2 2 3 3 4 5	Luft Luft Luft Luft Luft Luft Luft Luft Luft Luft	( $c\text{-WO}_3$ ) $c\text{-WO}_3$ $c\text{-WO}_3$ $t\text{-WO}_3$ $c\text{-WO}_3 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{c)}$ $c\text{-WO}_3 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{c)}$ $c\text{-WO}_3 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{c)}$ $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (+ $m\text{-WO}_3^?$ ) $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3^{\text{a)}$ $m\text{-WO}_3$

- a) Menge ähnlich zur Hauptphase  
 b) Menge geringer als Hauptphase  
 c) in Spuren vorhanden

Rutheniumhaltige MPTBs mit  $m = 2, 4$  und  $6$  konnten dargestellt werden. Dabei wurden bei Temperaturen bis  $800\text{ °C}$  zunächst die multinären Wolframoxidphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigen Pulverdiffraktogramm erhalten (s. Abschnitt 3.1.1), die anschließend zu den Zielverbindungen umgesetzt werden konnten. Hinweise auf MPTBs mit anderen  $m$ , wie z. B. mit  $m = 7$ , wurden, anders als bei Rhodium<sup>[75]</sup>, nicht gefunden. Alle unterhalb von  $1100\text{ °C}$  erhaltenen Proben waren schwarz.

Die (Ru, W)-MPTB bei  $m = 2$ ,  $(\text{Ru}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{OPO}_4$ , wurde nur in wenigen Experimenten erhalten. Die Synthese war kaum reproduzierbar. Das Produkt enthielt (mindestens) eine weitere, nicht identifizierte Phase. In den meisten Experimenten wurde stattdessen  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  gebildet, was daher vermutlich die stabilere Phase ist. Bei Synthesen an Luft wurde mit einer Einwaage unter der Annahme dreiwertigen Rutheniums („ $\text{Ru}^{\text{III}}_{0,33}\text{W}_{0,67}\text{OPO}_4$ “)  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  und  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  erhalten, unter der Annahme vierwertigen Rutheniums („ $\text{Ru}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{OPO}_4$ “)  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  und  $\text{RuO}_2$ . Daraus wurde geschlossen, dass Ruthenium gemischtvalent ( $\text{Ru}^{3+}$  neben  $\text{Ru}^{4+}$ ) vorliegen könnte. Daher wurde die Synthese für die Einwaage mit  $\text{Ru}^{3+}$  unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck wiederholt, um dadurch die tatsächliche Oxidationsstufe des Rutheniums im erhaltenen Produkt zu senken und eine möglichst phasenreine Probe zu erhalten. Nach dem Tempern im Argonstrom ( $p(\text{O}_2) \approx 5\text{ ppm}$ ) bei  $850\text{ °C}$  hatte sich elementares Ruthenium neben einem  $\text{ReO}_3$ -artigen Wolframphosphat gebildet; der vorgegebene Sauerstoffpartialdruck war also zu niedrig. Durch dessen leichte Erhöhung bei einem neuen Experiment in der ZIROX-Anlage ( $200 \leq p(\text{O}_2) \leq 500\text{ ppm}$ ) wurde  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  in deutlich höherer Reinheit erhalten (ca. 2 Gew.%  $\text{RuO}_2$  lt. halbquantitativer Phasenanalyse). Die rutheniumhaltige MPTB mit  $m = 2$  war nur in diesem Bereich des Sauerstoffpartialdrucks zugänglich.

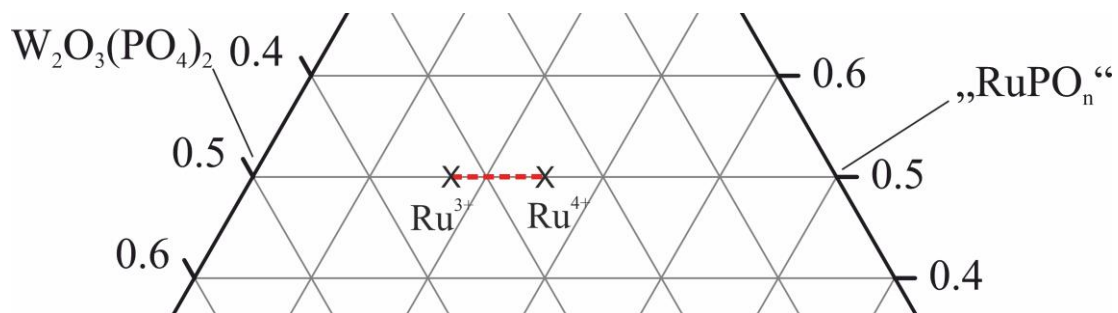


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm  $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$  mit dem experimentell ermittelten Bereich der Phasenbreite  $\text{Ru}(\text{Ru}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (rot gestrichelt,  $0 \leq x \leq 0,25$ ).



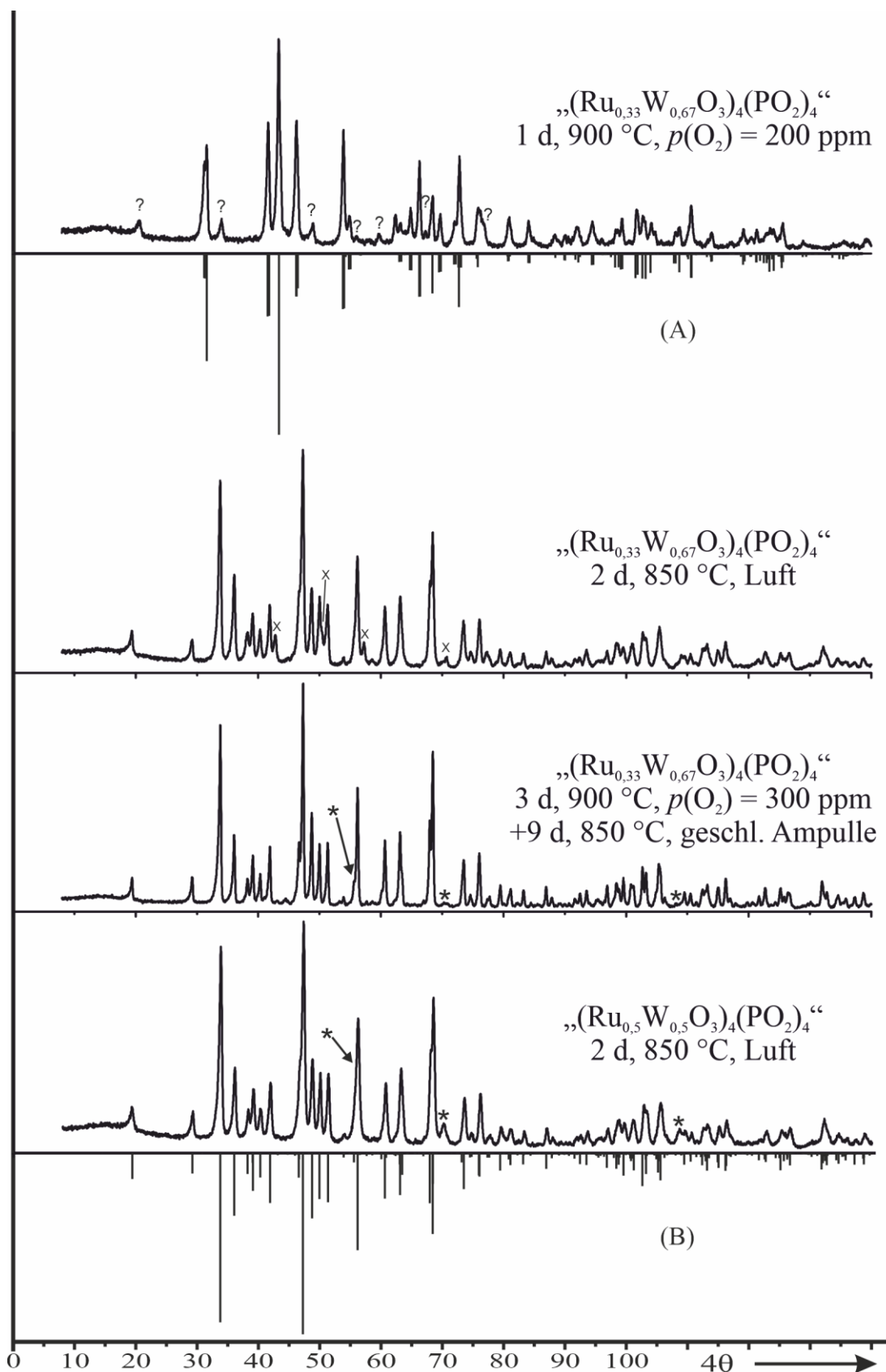
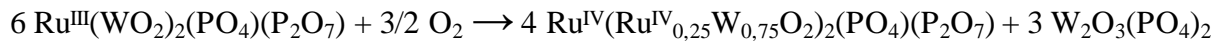
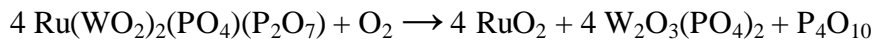


Abbildung 29: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese der rutheniumhaltigen MPTBs  $\text{„(Ru}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_3)_4(\text{PO}_4)_2\text{“}$  (Exp. Nr. 2.1) sowie  $\text{„(Ru}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3)_4(\text{PO}_4)_2\text{“}$  (Exp. Nr. 2.2, unten) mit  $m = 2$ . Simulationen zu  $\text{WOPO}_4$ <sup>[36]</sup> (A) und  $\text{Ru(WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ <sup>[37]</sup> (B). Markierte Nebenphasen: unbekannte Phase „?“;  $\text{o-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  „X“;  $\text{RuO}_2$  „\*“.

Aufgrund der vermuteten Gemischtvalenz  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$  erschien es zudem möglich, dass die erhaltenen Verbindungen  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  eine Phasenbreite aufweisen könnten, wie sie bei der analogen Verbindung mit Vanadium statt Ruthenium beobachtet wurde. Zur Überprüfung wurde eine unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck erhaltene Probe, welche vermutlich überwiegend bis ausschließlich  $\text{Ru}^{3+}$  enthielt, an Luft nachgetempert. Bei  $900^\circ\text{C}$  wurde  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  als weitere Phase erhalten. Dies könnte durch eine Oxidation des Rutheniums bedingt sein, welche zur Wahrung der Ladungsneutralität einen höheren Rutheniumgehalt im Ausgangsmaterial erforderlich machen würde, wie anhand folgender Reaktionsgleichung, unter der Annahme vollständiger Oxidation zu vierwertigem Ruthenium, ersichtlich wird:



Es könnte auch eine Zersetzung unter Abgabe von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  stattgefunden haben:



Ein Vergleich der Gitterparameter vor und nach der Reaktion an Luft zeigte keine signifikante Veränderung. Jedoch sind die Gitterparameter  $b$  und  $c$  bei der Probe mit Einwaage unter der Annahme vierwertigen Rutheniums signifikant kleiner als bei allen anderen Proben. Die in der Literatur angegebenen Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  für  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{[37]}$  sind ebenfalls signifikant kleiner als bei den anderen Proben. Aufgrund der Ionenradien<sup>[79]</sup> ( $\text{W}^{\text{VI}}$ :  $0,60 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ru}^{\text{III}}$ :  $0,68 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ :  $0,62 \text{ \AA}$ ; jeweils  $\text{KZ} = 6$ ) würde mit höherem Rutheniumgehalt keine signifikante Änderung der Gitterparameter erwartet.

Tabelle 12: Gitterparameter einiger Proben, deren Guinieraufnahmen anhand der Struktur von  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$  indiziert wurden.

Nr.	letzte Temperstufe(n)	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$
2.1	2 d, $850^\circ\text{C}$ , Luft	37,107(6)	12,818(2)	9,471(2)	102,21(2)
2.2	2 d, $850^\circ\text{C}$ , Luft	37,08(1)	12,803(3)	9,436(3)	102,19(2)
2.1	10 d, $850^\circ\text{C}$ , geschl. Ampulle	37,106(4)	12,820(1)	9,474(1)	102,23(1)
2.1	4 d, $900^\circ\text{C}$ , $p(\text{O}_2) = 300 \text{ ppm}$	37,099(4)	12,824(1)	9,473(1)	102,20(1)
2.1	3 d, $900^\circ\text{C}$ , $p(\text{O}_2) = 300 \text{ ppm}$	37,090(5)	12,822(2)	9,473(1)	102,19(1)
2.1	geschl. Ampulle nach vorigem Exp.	37,094(5)	12,821(1)	9,473(1)	102,17(1)
2.1	Luft nach vorigem Exp.	37,107(4)	12,822(1)	9,476(1)	102,14(1)
[37]		37,054(4)	12,807(1)	9,454(1)	102,14(1)

Die (Ru, W)-MPTB bei  $m = 4$  konnte gut reproduzierbar und nahezu guinierrein erhalten werden. Die besten Ergebnisse wurden aus Ansätzen unter der Annahme von dreiwertigem Ruthenium nach Tempern unter einem reduziertem Sauerstoffpartialdruck von  $p(\text{O}_2) = 300 \text{ ppm}$  erzielt, in denen als einzige Nebenphase  $\text{RuO}_2$  zu ca. 3 Gew.% vorlag. An Luft wurde die MPTB mit  $m = 4$  ebenfalls erhalten, allerdings mit einem größeren Anteil an  $\text{RuO}_2$  (5 Gew.%) und zusätzlich  $\text{WO}_3$  (13 Gew.%) in der monoklinen, thermodynamisch stabilen Modifikation. Dies deutet auf eine beginnende Zersetzung der MPTB hin. Wurde jedoch die unter definiertem Sauerstoffpartialdruck erhaltene Probe an Luft nachgetempert, wurde keine Zersetzung unter

Bildung zusätzlicher Phasen beobachtet. Der mittels halbquantitativer Phasenanalyse in Match! bestimmt Anteil von  $\text{RuO}_2$  war nach dem Tempern an Luft sogar geringer (vorher: 2,8 Gew.%; nachher: 1,5 Gew.%). Die Gitterparameter unterschieden sich nicht signifikant voneinander. In die MPTB eingebautes  $\text{Ru}^{3+}$  könnte also in dieser Oxidationsstufe stabilisiert oder gegen Oxidation inerte sein.

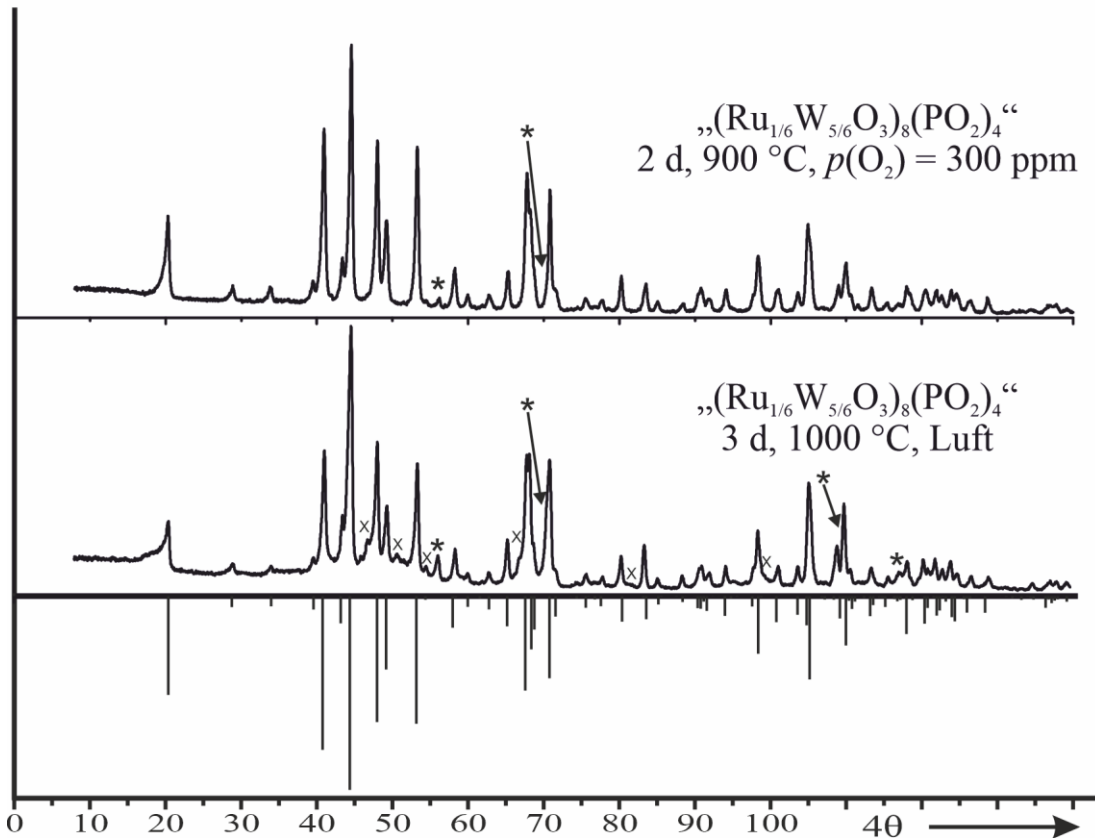
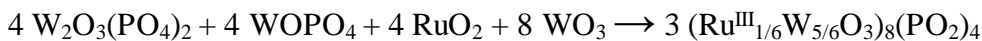


Abbildung 30: Guinieraufnahmen zu Experimenten Nr. 2.3 zur Synthese rutheniumhaltiger MPTBs mit  $m = 4$  (oben); Simulation zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  <sup>[diese Arbeit]</sup>. Markierte Nebenphasen:  $m\text{-WO}_3$  „X“;  $\text{RuO}_2$  „\*“.

Um weitere Aussagen zur thermodynamischen Stabilität der rutheniumhaltigen MPTBs mit  $m = 4$  machen zu können, wurde untersucht, ob diese auch über eine andere Syntheseroute ausgehend von Bodenkörpern definierter Zusammensetzung in geschlossenen Systemen zugänglich sind.



Nach Tempern bei 900 °C in Kieselglasampullen lagen alle Edukte noch vor. Bei Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C für 7 d in Kieselglasampullen wurde eine MPTB mit  $m = 4$  und zusätzlich  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zu ca. 9 Gew.% erhalten. Ein vergleichbares Experiment mit modifizierter Einwaage unter Annahme vierwertig vorliegenden Rutheniums führte nach Tempern bei 1000 °C für 12 d in einer evakuierten Kieselglasampulle ebenfalls zur Bildung einer MPTB mit  $m = 4$ ;  $\text{RuO}_2$  und  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  wurden als Nebenphasen erhalten.

Tabelle 13: Gitterparameter der rutheniumhaltigen MPTBs mit  $m = 4$ .

Nr.	letzte Temperstufe(n)	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
2.3	3 d, 1000 °C, Luft	5,265(1)	6,558(2)	17,335(5)
2.4	9 d, 950 °C, geschl. Ampulle	5,2589(8)	6,554(1)	17,341(3)
2.3	2 d, 900 °C, $p(\text{O}_2) = 300$ ppm	5,256(1)	6,549(2)	17,363(4)
2.3	2 d, 900 °C, Luft nach vorigem Exp.	5,2568(9)	6,551(2)	17,357(4)
2.4	1 d, 1000 °C, $p(\text{O}_2) = 500$ ppm	5,2628(5)	6,5599(7)	17,337(2)
	7 d, 1000 °C, geschl. Ampulle (aus $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{WOPO}_4$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{WO}_3$ )	5,2601(7)	6,561(1)	17,342(3)
	12 d, 1000 °C, geschl. Ampulle (aus $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{WO}_3$ )	5,257(1)	6,547(2)	17,350(4)
Literatur <sup>[77]</sup>		5,285(2)	6,569(1)	17,351(3)

Über chemischen Gasphasentransport wurde versucht, Einkristalle der rutheniumhaltigen MPTB mit  $m = 4$  zu erhalten. Dazu wurden Ausgangsbodenkörper eingesetzt, die mittels SCS und nachfolgendem Tempern bei 900 °C unter  $p(\text{O}_2) = 300$  ppm synthetisiert wurden. Als Transportmittel wurde Chlor verwendet, das durch Zersetzung von  $\text{PtCl}_2$  in situ erzeugt wurde. Nach Transport im Gradienten 1000  $\rightarrow$  900 °C für 12 d wurden rotbraune Kristalle auf der Senkenseite abgeschieden. Eine Guinieraufnahme einiger verriebener Kristalle zeigte, dass überwiegend  $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$  mit der MPTB mit  $m = 4$  als Nebenphase vorlag. Mittels EDX-Analyse an einigen Kristallen wurde kein Ruthenium nachgewiesen. Ein weiteres Transportexperiment im Gradienten 950  $\rightarrow$  850 °C für 12 d führte ausweislich der Guinieraufnahme zur Abscheidung der Zielverbindung  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  und eine MPTB mit  $m = 6$  wurden als Nebenphasen erhalten. Diese drei Phasen sollten im Gleichgewicht nicht nebeneinander vorliegen. Möglicherweise stammte das  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  von der Quellenseite und hatte den Senkenbodenkörper beim Öffnen der Ampulle kontaminiert. Keiner der für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählten Kristalle erwies sich als geeignet für weitere Untersuchungen.

Schließlich wurde für eine Messung geeigneter Kristall ausgehend von einem Ausgangsbodenkörper bestehend aus einer rutheniumhaltigen MPTB mit  $m = 6$  erhalten. Der Transport wurde für 12 d im Gradienten 1000  $\rightarrow$  900 °C durchgeführt. Danach lagen auf der Senkenseite größere schwarze neben wenigen kleineren, rotbraunen Kristallen vor. Gemäß der Guinieraufnahme wurden  $\text{WO}_3$  in der thermodynamisch stabilen, monoklinen Modifikation als Hauptphase mit der MPTB mit  $m = 4$  als Nebenphase abgeschieden. An einem der rotbraunen Kristalle konnte ein Datensatz für eine Einkristallstrukturanalyse gemessen werden. Die literaturbekannte Struktur der ternären MPTB in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ <sup>[77]</sup> wurde als Startmodell für die Strukturverfeinerung verwendet. Die Verfeinerung führte zu schlechten Gütefaktoren ( $R_1 = 0,104$ ;  $wR_2 = 0,228$ ). Dies ist vermutlich auf die schlechte Qualität des Kristalls und/oder Baufehler, Fehlordnungen wie z.B. Stapelfehler oder nicht berücksichtigte Verzwilligung zurückzuführen. Eine racemische Verzwilligung wurde mit etwa gleichen Anteilen beider Domänen berücksichtigt. Nur die Schweratome W und Ru konnten anisotrop verfeinert werden, da bei anisotroper Verfeinerung der leichteren Atome negative Werte für die Auslenkungsparameter erhalten wurden („NPD“). Auffällig waren die Maxima der Restelektronendichte nahe bei den Schweratomen bei  $z \pm 0,04$ . Eine Verfeinerung in  $P2_1$  führte zu keiner Verbesserung.

Nichtsdestotrotz bestätigt die erhaltene Verfeinerung den Einbau von Ruthenium in die MPTB. Zudem zeigte sich, dass Ru ausschließlich die Metallage W1 aus der literaturbekannten Struktur besetzt. Weiterhin wurde in der Verfeinerung ein etwas geringerer Rutheniumgehalt als erwartet gefunden. Dieser konnte durch EDX-Analyse an Kristallen des gleichen Ansatzes bestätigt werden (gefunden:  $\text{Ru}_{1,11}\text{W}_{6,89}\text{P}_4\text{O}_{32}$ ; erwartet:  $\text{Ru}_{1,33}\text{W}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{32}$ ). Sowohl die bevorzugte Substitution der Wolframlage W1 als auch der geringer als erwartete Platinmetallgehalt wurde bei der analogen Verbindung mit Rh statt Ru ebenfalls festgestellt.<sup>[75]</sup>

Der geringer als erwartete Rutheniumgehalt der Kristalle stellte aufgrund der Ladungsneutralität die Annahme infrage, dass Wolfram vollständig sechswertig vorliege. Die mittlere Oxidationsstufe des Wolframs bei der experimentell bestimmten Zusammensetzung müsste 5,81 betragen. Deshalb wurde zusätzlich ein Referenzexperiment durchgeführt, in dem eine Einwaage auf eine ternäre MPTB mit  $m = 4$   $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wurde wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten, mit einer finalen Temperstufe bei 900 °C und  $p(\text{O}_2) = 300$  ppm. Dabei wurde monoklines  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  und monoklines  $\text{WO}_3$  erhalten. Die grüne Farbe der Probe deutet darauf hin, dass Wolfram teilweise reduziert vorliegt. Allerdings kann anhand der Farbigkeit bei reduziertem  $\text{WO}_{3-x}$ <sup>[80]</sup> angenommen werden, dass der Reduktionsgrad klein ist ( $x \approx 0,01$  bis  $0,03$ ; mittlere Oxidationsstufe des Wolframs 5,94 bis 5,98). Die Annahme, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen fünfwertiges Wolfram in erheblichem Umfang vorliegen könnte, scheint aufgrund dieses Experiments fragwürdig.

Tabelle 14: Übersicht zu kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung von  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .

empirische Summenformel	$\text{Ru}_{1,33}\text{W}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{32}$
Strukturformel	$(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$
verfeinerte Strukturformel	$(\text{Ru}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$
molare Masse / g/mol	2014,63
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
$a / \text{Å}$	5,2485(12)
$b / \text{Å}$	6,5351(15)
$c / \text{Å}$	17,385(4)
Zellvolumen / $\text{Å}^3$	596,3(2)
$Z$	1
berechnete Dichte / $\text{g/cm}^3$	5,611
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,05x0,04x0,03
Kristallfarbe	Rotbraun
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha_1$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
Temperatur / K	296
Absorptionskorrektur	semiempirisch (multi-scan)
Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$	35,244
Extinktionskoeffizient	0,0019(5)
F (0 0 0)	922
gemessener Winkelbereich / °	3,330 – 35,940
gemessener Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ ; $-10 \leq k \leq 10$ ; $-28 \leq l \leq 28$

Zahl der gemessenen Reflexe	33149
Zahl der unabhängigen Reflexe	2801
Parameter	58
Constraints/Restraints	9 / 0
$R_{\text{int}}$	0,2237
$R_1$ ; $wR_2$ (für alle $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	0,104; 0,228
GooF	1,157
Restelektronendichte min; max	6,85; -5,17

Zur weiteren Absicherung des erhaltenen Strukturmodells wurde eine Probe am Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die gezeigte Hellfeldabbildung (Abb. 31) bestätigt dieses insoweit, dass die darübergelegte Kristallstrukturabbildung damit gut in Einklang zu bringen ist. Hinweise auf Fehlordnungen oder Verzwilligungen, die die schlechten Gütefaktoren der Einkristallstrukturverfeinerung erklären könnten, wurden in keiner der elektronenmikroskopischen Aufnahmen gefunden. Diese sind jedoch möglicherweise nicht repräsentativ für die gesamte Probe.

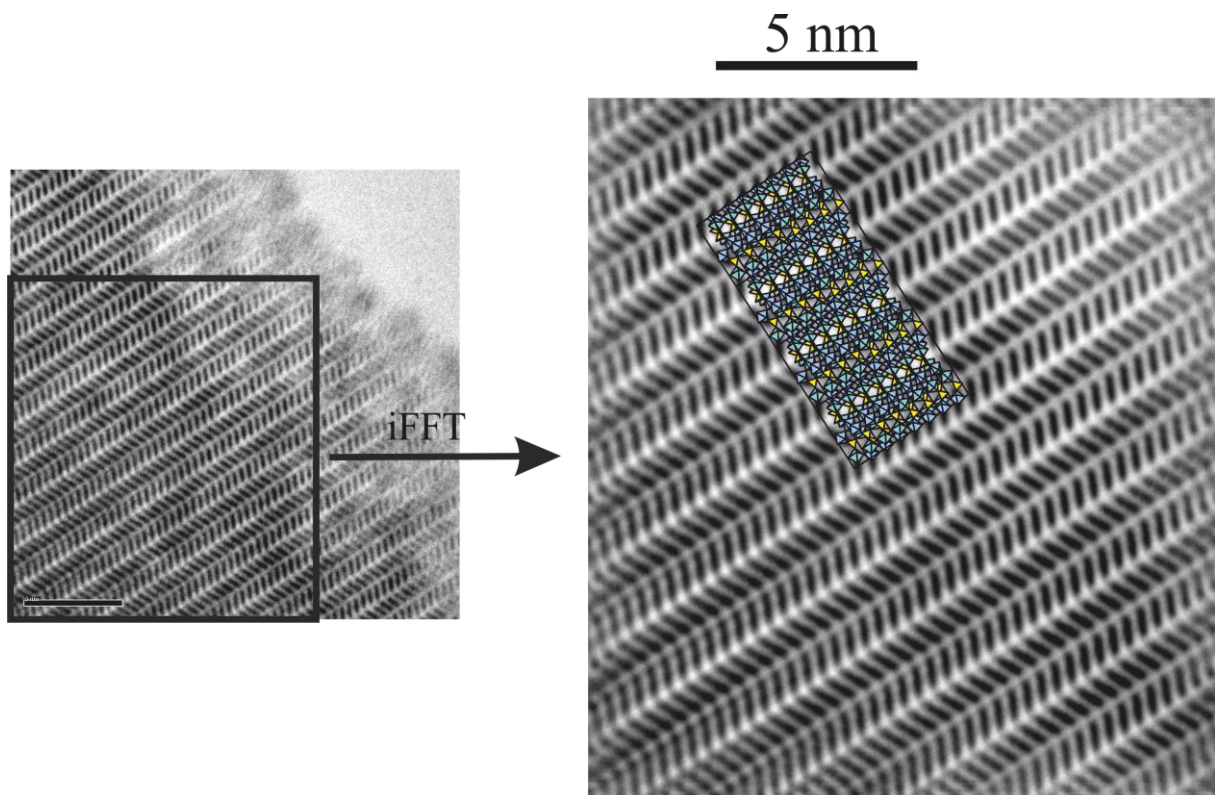


Abbildung 31: Hellfeldabbildung (links) und fouriergefilterte Hellfeldabbildung mit darübergelegter Kristallstrukturabbildung entlang [101] aus der zuvor beschriebenen Einkristallstrukturanalyse (rechts) von  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .

Die (Ru, W)-MPTB bei  $m = 6$  konnte aus Ansätzen unter der Annahme dreiwertigen Rutheniums mit geringen Verunreinigungen von  $\text{RuO}_2$  (1-2 Gew.%) erhalten werden. Dabei war es nicht entscheidend, ob die Synthese an Luft oder unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt wurde. Es musste jedoch bei höherer Temperatur als bei den MPTBs mit  $m = 2$  bzw. 4 getempert werden, um ein gut kristallines Produkt zu erhalten.

Nach dem Tempern bei 900 °C erhaltene Guinieraufnahmen wiesen stets breite Reflexe und einen starken Untergrund auf, sowie möglicherweise zusätzliche Reflexe, die WO<sub>3</sub> in der thermodynamisch stabilen, monoklinen Modifikation zugeordnet werden könnten. Erst nach weiterem Tempern in geschlossenen Kieselglasampullen bei 1000 °C für mehrere Tage wurden gut kristalline Produkte erhalten. Vermutlich ist eine größere Aktivierungsenergie als bei MPTBs mit kleinerem  $m$  erforderlich, um geordnete ReO<sub>3</sub>-artige Schichten in gleichmäßiger Dicke zu bilden. Bei Kristallisationsexperimenten mittels chemischen Gasphasentransports mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel wurde nicht die Zielverbindung auf der Senkenseite abgeschieden, sondern eine MPTB mit  $m = 4$  und monoklines WO<sub>3</sub>. Aus Ansätzen unter der Annahme verwertigen Rutheniums wurden eine MPTB mit  $m = 6$  und RuO<sub>2</sub> erhalten.

Die Gitterparameter der rutheniumhaltigen MPTBs mit  $m = 6$  sind kleiner als jene der entsprechenden ternären MPTB. Zudem ist der Gitterparameter  $a$  bei den Experimenten mit mehr Ruthenium (Nr. 2.6) etwas kleiner.

Tabelle 15: Gitterparameter der rutheniumhaltigen MPTBs mit  $m = 6$ .

Nr.	letzte Temperstufe(n)	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
2.5	7 d, 1000 °C, geschl. nach 1 d, 900 °C, 300 ppm	5,2885(7)	6,5560(13)	23,502(3)
2.5	9 d, 1000 °C, geschl. nach 2 d, 700 °C, Luft	5,2872(5)	6,5554(10)	23,492(2)
2.5	9 d, 1000 °C, geschl. nach 2 d, 900 °C, Luft	5,2878(8)	6,5564(14)	23,486(4)
2.6	10 d, 1000 °C, geschl. nach 2 d, 700 °C, Luft	5,2819(16)	6,557(2)	23,481(8)
2.6	10 d, 1000 °C, geschl. nach 2 d, 900 °C, Luft	5,2844(6)	6,5533(11)	23,492(3)
[78]		5,2927(7)	6,5604(7)	23,549(3)

Die (Ru, W)-MPTB bei  $m = 8$  wurde nicht beobachtet. Stattdessen wurden nach dem Tempern bei 950 °C eine MPTB mit  $m = 6$  und monoklines WO<sub>3</sub> erhalten. Weiteres Tempern bei 1000 °C an Luft führte nicht zur Bildung anderer Phasen. Bei 1100 °C verdampften RuO<sub>2</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und lediglich monoklines WO<sub>3</sub> blieb zurück.

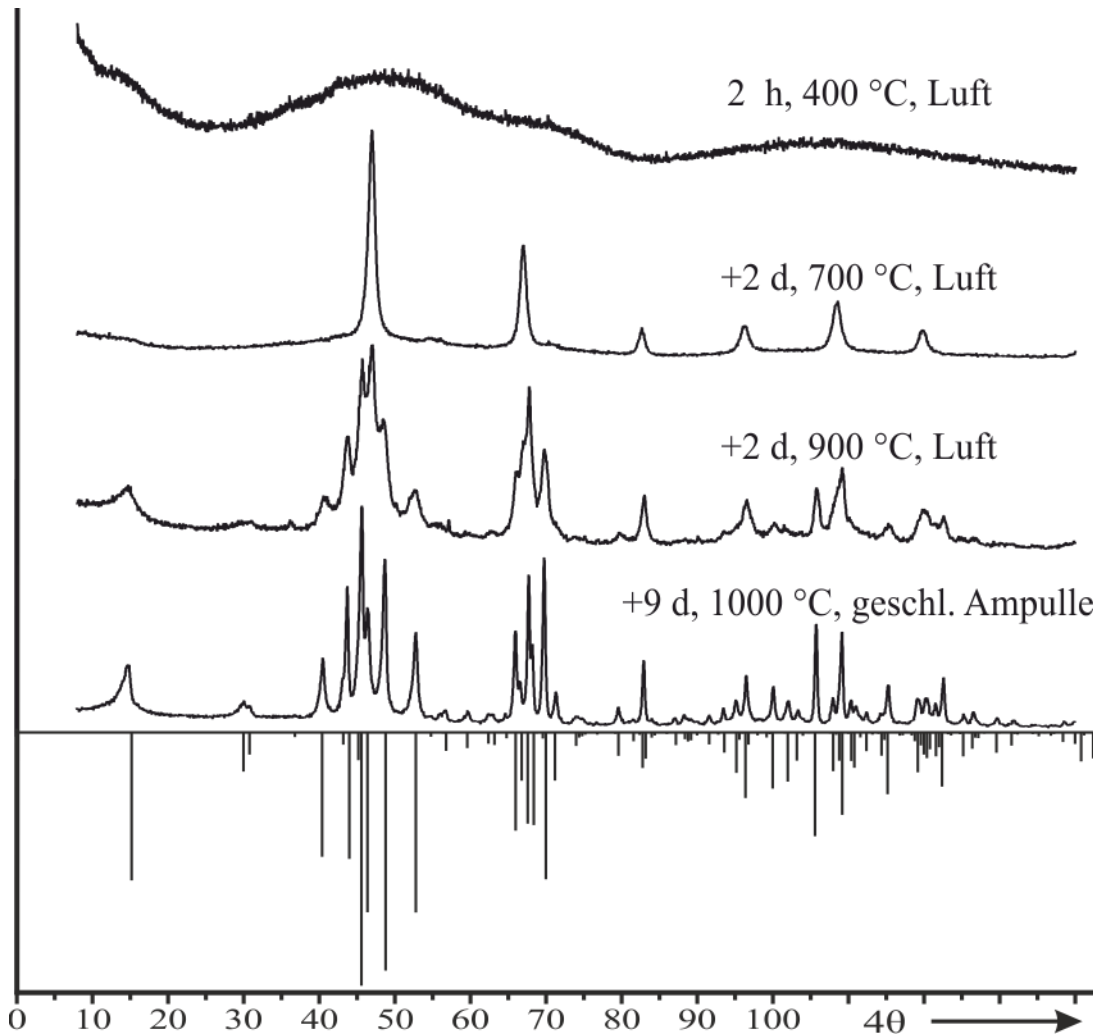


Abbildung 32: Guinieraufnahmen der Phasenbildung bei einem Experiment zur Synthese einer rutheniumhaltigen MPTB mit  $m = 6$  und Simulation basierend auf <sup>[78]</sup> mit Rutheniumsubstitution und angepassten Gitterparametern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass rutheniumhaltige MPTBs mit  $m = 2, 4$  und  $6$  erhalten wurden. Als geeignetster Weg, zu möglichst guinierreinen Proben zu kommen, erwies sich eine dreistufige Syntheseroute. Sie bestand aus der Bereitstellung eines reaktiven Vorläufers via SCS, der Einstellung der Oxidationsstufe des Rutheniums durch Tempern bei verringertem Sauerstoffpartialdruck ( $200 \leq p(\text{O}_2) \leq 500$  ppm) und der Kristallisation durch Tempern in einer geschlossenen Kieselglasampulle. Aus den Farben der erhaltenen Produkte und den in Abhängigkeit vom während der Synthesen eingestellten Sauerstoffpartialdruck erhaltenen Nebenphasen wurde geschlossen, dass Ruthenium in den Oxidationsstufen +III und +IV vorliegt. Für  $m = 4$  wurde über chemischen Gasphasentransport ein Einkristall erhalten. Die daran durchgeführte Röntgeneinkristallstrukturanalyse lieferte trotz schlechter Gütefaktoren ein Strukturmodell, welches den Einbau von Ruthenium in die MPTB-Struktur bestätigt. Hinweise auf rutheniumhaltige MPTBs mit anderen  $m$  wurden nicht gefunden.



### 3.2.2 Monophosphatwolframbronzen mit Iridium oder Palladium

Die Synthesen wurden wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben durchgeführt. Aufgrund der dort erläuterten experimentellen Ergebnisse wurden keine Versuche unternommen, platinhaltige MPTBs zu synthetisieren. Untersuchungen zu rhodiumhaltigen MPTBs ( $m = 4; 6; 7$ ) wurden von KARBSTEIN durchgeführt<sup>[75]</sup>.

Tabelle 16: Übersicht der Experimente zur Synthese iridium- oder palladiumhaltiger MPTBs. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt.

Nr.	Zielverbindung	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{d}$	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme
2.8	$(\text{Pd}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ bzw. $\text{Pd}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{OPO}_4$ ( $m = 2$ )	400	0,007	schwarz	Pd
		600	3		Pd + $c\text{-WO}_3^{\text{a)}$
		800	1	rotbraun	$m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Pd}^{\text{d)}$
2.9	$(\text{Pd}_{1/8}\text{W}_{7/8}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 4$ )	400	0,007	schwarz	(Pd)
		600	3		$t\text{-WO}_3$
		800	1	grün	$o/m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + m\text{-WO}_3^{\text{a)}$ + Pd <sup>b, d)</sup>
		900	2	grün	$m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 + m\text{-WO}_3^{\text{a)}$ + Pd <sup>b)</sup>
2.10	$(\text{Ir}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 2$ )	400	0,007	schwarz	-/-
		700	3	schwarz	$c\text{-WO}_3 + \text{IrO}_2^{\text{b)}$
		800	2	schwarz	$c\text{-WO}_3 + \text{IrO}_2^{\text{b)}$
		850	2	schwarz	$\text{Ir}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7) + o\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$
		900	10	schwarz	$\text{Ir}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7) + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$
		1000→900	12	schwarz orange	$\text{Ir}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (QBK) $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (SBK)
2.11	$(\text{Ir}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 4$ )	400	0,007	schwarz	amorph
		600	3	schwarz	( $c\text{-WO}_3$ )
		800	1	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{IrO}_2^{\text{c)}$
		900	2	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + \text{IrO}_2^{\text{c)}$
		1000	4	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$
		1100	2	schwarz	MPTBs $m = 8, 9, 10?$
		1150	2	gräulich grün	$m\text{-WO}_3 + \text{Ir}$
		400	0,007	schwarz	-/-
		700	3	schwarz	$c\text{-WO}_3 + \text{IrO}_2^{\text{c)}$
		800	2	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + o\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{a)}$ + $\text{IrO}_2^{\text{c)}$
		850	2	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + o\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{a)}$ + $\text{IrO}_2^{\text{c)}$
		900	10	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$
		900	3	schwarz	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$
		1000→900	11	schwarz orange	$(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4 + m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$ (QBK) $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (SBK)
2.12	$(\text{Ir}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ( $m = 6$ )	400	0,007	schwarz	amorph
		700	2	schwarz	$t\text{-WO}_3$
		900	4	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	2	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	6	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	5	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	6	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	4	schwarz	$(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4 + m\text{-WO}_3 + ?^{\text{e)}$
		1000	10	grau	$m\text{-WO}_3^{\text{e)}$

<sup>a)</sup> Menge ähnlich zur Hauptphase

<sup>b)</sup> Menge geringer als Hauptphase

<sup>c)</sup> in Spuren vorhanden

<sup>d)</sup> angeschmolzen

<sup>e)</sup> Reflexe stark verbreitert, Intensitäten abweichend

Palladiumhaltige MPTBs wurden nicht erhalten. Die Proben waren nach dem Tempern bei 800 °C angeschmolzen. Die Guinieraufnahmen zeigten  $W_2O_3(PO_4)_2$  und elementares Palladium (Abb. 76), beim Ansatz für  $m = 4$  zudem monoklines  $WO_3$  (Abb. 77). Beim Ansatz für die MPTB mit  $m = 2$  ist die relativ niedrige Schmelztemperatur aufgrund des großen Phosphatanteils, welcher zur Bildung einer Metaphosphatschmelze des überschüssigen, nicht mit  $WO_3$  reagierten Phosphats führen könnte, nachvollziehbar.

Hinweise auf eine iridiumhaltige MPTB mit  $m = 2$  wurden nicht gefunden. Stattdessen wurde, ausgehend von  $ReO_3$ -artigen Wolframphosphaten, ab 850 °C die bereits bekannte Verbindung  $Ir(WO_2)_2(PO_4)(P_2O_7)$  erhalten. Als Nebenphase lag  $W_2O_3(PO_4)_2$  vor (Abb. 78). Beim Versuch, über chemischen Gasphasentransport (1000 → 900 °C; Transportmittel: Chlor) Einkristalle der Verbindung zu erhalten, wurden orange Kristalle auf der Senkenseite abgeschieden. Dabei handelte es sich ausweislich der Guinieraufnahme um  $W_2O_3(PO_4)_2$ . Auf der Quellenseite lag nach dem Transport guinierreines  $Ir(WO_2)_2(PO_4)(P_2O_7)$  vor.

Eine iridiumhaltige MPTB mit  $m = 4$  konnte dagegen erhalten werden. Sie bildete sich bei 800 °C, wobei aufgrund eines zusätzlichen Reflexes vermutlich  $IrO_2$  als Nebenphase vorlag. Die relative Intensität dieses Reflexes nahm bei weiterem Tempern bei höheren Temperaturen ab, und nach dem Tempern bei 1000 °C war dieser nicht mehr zu erkennen (Abb. 33). Ob das verbliebene  $IrO_2$  reagiert hatte oder lediglich die Intensität des Reflexes relativ zu den Reflexen der MPTB aufgrund deren zunehmender Kristallinität abnahm, ist nicht geklärt. Bei weiterem Tempern bei 1100 °C zersetzte sich die MPTB unter Abgabe von  $P_4O_{10}$ . Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Abb. 79) deutet auf eine fehlgeordnete MPTB mit variabler Dicke der  $ReO_3$ -artigen Schichten im Bereich  $8 \leq m \leq 10$  oder ein Gemenge dieser MPTBs hin. Nach dem Tempern bei 1150 °C war sämtliches  $P_4O_{10}$  verdampft und es wurde monoklines  $WO_3$  und elementares Iridium erhalten. Aus einem weiteren Ansatz entstand eine Probe, die neben der MPTB mit  $m = 4$  noch  $W_2O_3(PO_4)_2$  enthielt. Mit dieser als Ausgangsbodenkörper wurde ein chemisches Gasphasentransportexperiment (1000 → 900 °C; Transportmittel: Chlor) durchgeführt. Dabei wurde erneut lediglich  $W_2O_3(PO_4)_2$  transportiert und in orangen Kristallen auf der Senkenseite abgeschieden, während die MPTB nach dem Transportexperiment auf der Quellenseite vorlag.

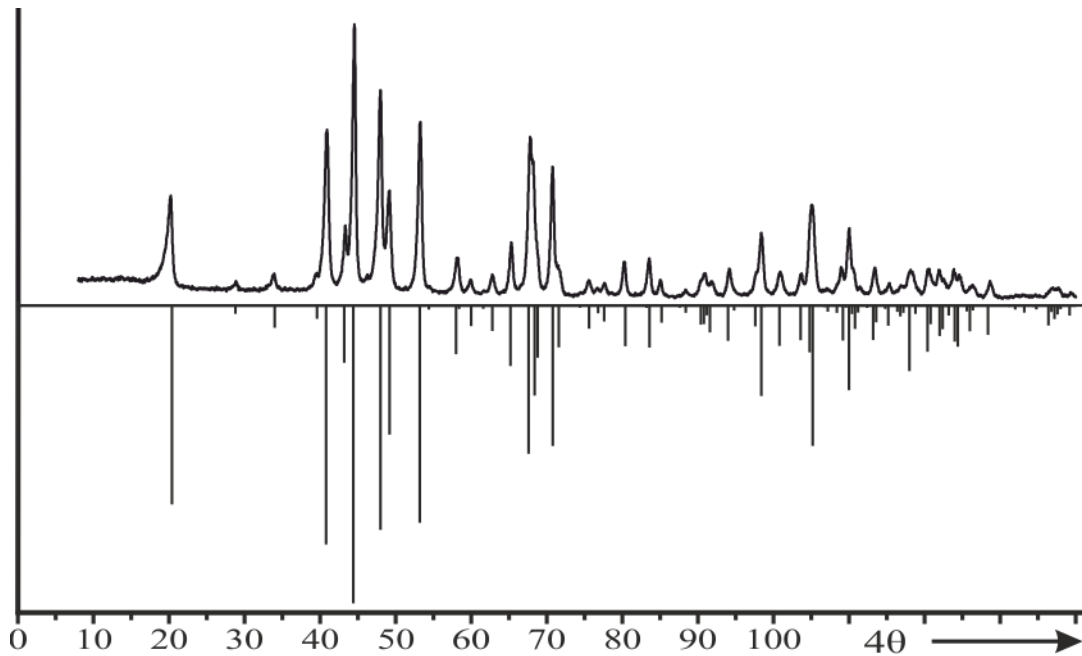


Abbildung 33: Guinieraufnahme zum Experiment 2.11  $(\text{Ir}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  nach dem Tempern bei  $1000\text{ °C}$  für 4 d (oben), Simulation auf Grundlage von  $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ <sup>[77]</sup> mit Ir-Substitution auf der Lage W1 und angepassten Gitterparametern  $a = 5,2576(15)\text{ Å}$ ,  $b = 6,538(3)\text{ Å}$ ,  $c = 17,332(8)\text{ Å}$ .

Eine iridiumhaltige MPTB mit  $m = 6$  wurde nicht erhalten. Das nach dem Tempern bei  $900\text{ °C}$  gemessene Pulverdiffraktogramm zeigte breite Reflexe, die bei für MPTBs und monoklines  $\text{WO}_3$  typischen Beugungswinkeln auftraten. Eine sichere Zuordnung zu einer oder mehreren bekannten Phasen war jedoch nicht möglich. Bei weiterem Tempern bei  $1000\text{ °C}$  über insgesamt mehrere Wochen wurde keine bessere Kristallisation beobachtet. Das Muster der Reflexe ähnelte jedoch mit fortschreitendem Tempern immer mehr jenem von monoklinem  $\text{WO}_3$  (Abb. 34).

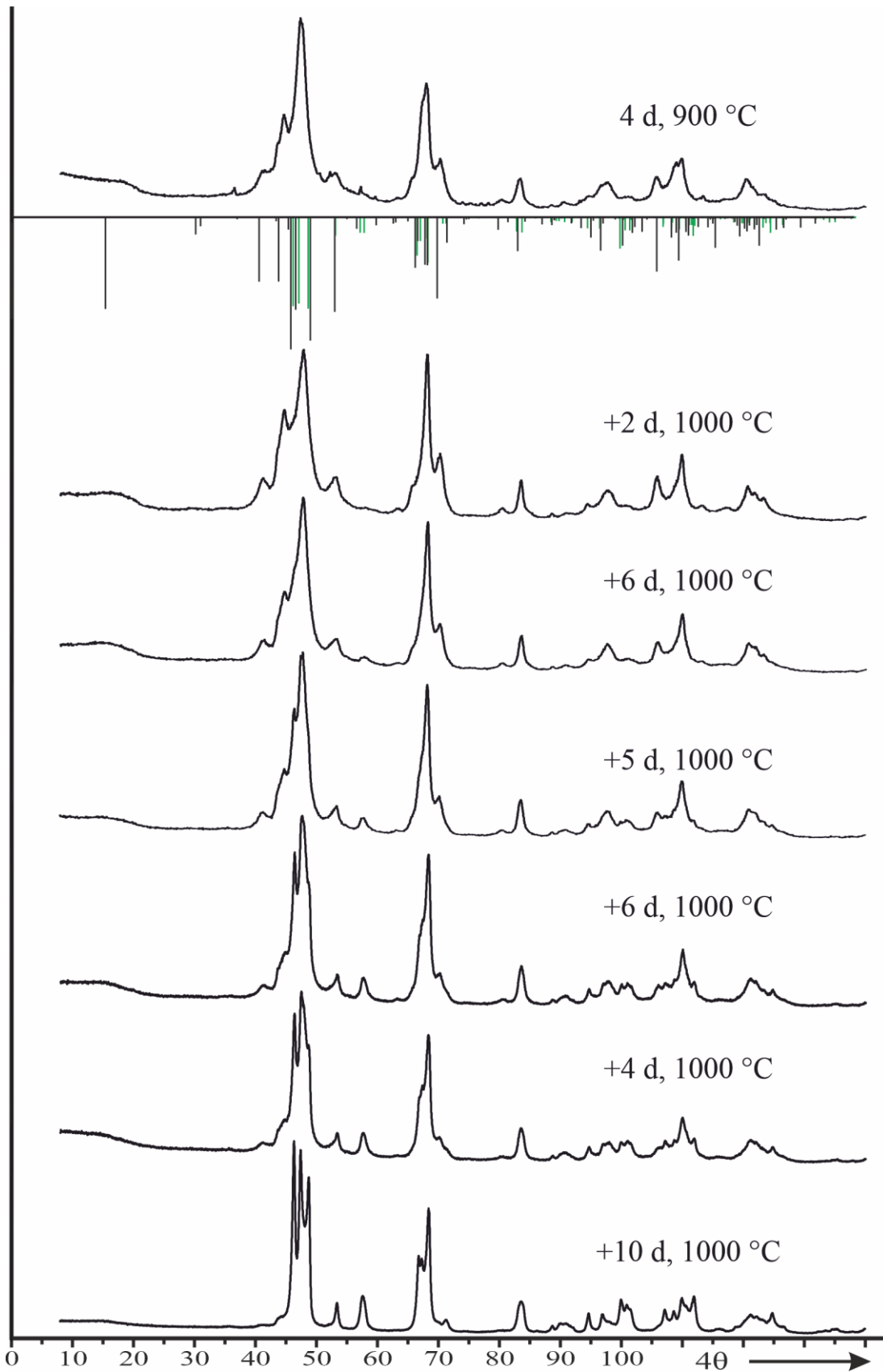


Abbildung 34: Guinieraufnahmen zum Experiment 2.12  $(\text{Ir}_{1.9}\text{W}_{8.9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  nach verschiedenen Temperstufen; Simulationen von  $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ <sup>[78]</sup> (schwarz) und  $m\text{-WO}_3$ <sup>[81]</sup> (grün).

## 4 Rutil- und anatasartige Oxidphosphate

### 4.1 Einleitung

Der Rutilstrukturtyp ist einer der am häufigsten auftretenden  $AB_2$ -Strukturtypen. Zahlreiche Dioxide (z.B. des Titans, Mangans und Rutheniums sowie der Elemente der Gruppen 5, 6 und 14) und mehrere Difluoride (z. B. des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks) sowie  $RhAsO_4$ <sup>[82]</sup> kristallisieren in diesem Strukturtyp. Von diesem Aristotyp können zahlreiche weitere Strukturtypen abgeleitet werden, wie von BAUR gezeigt wurde<sup>[83],[84]</sup>(Abb. 35).

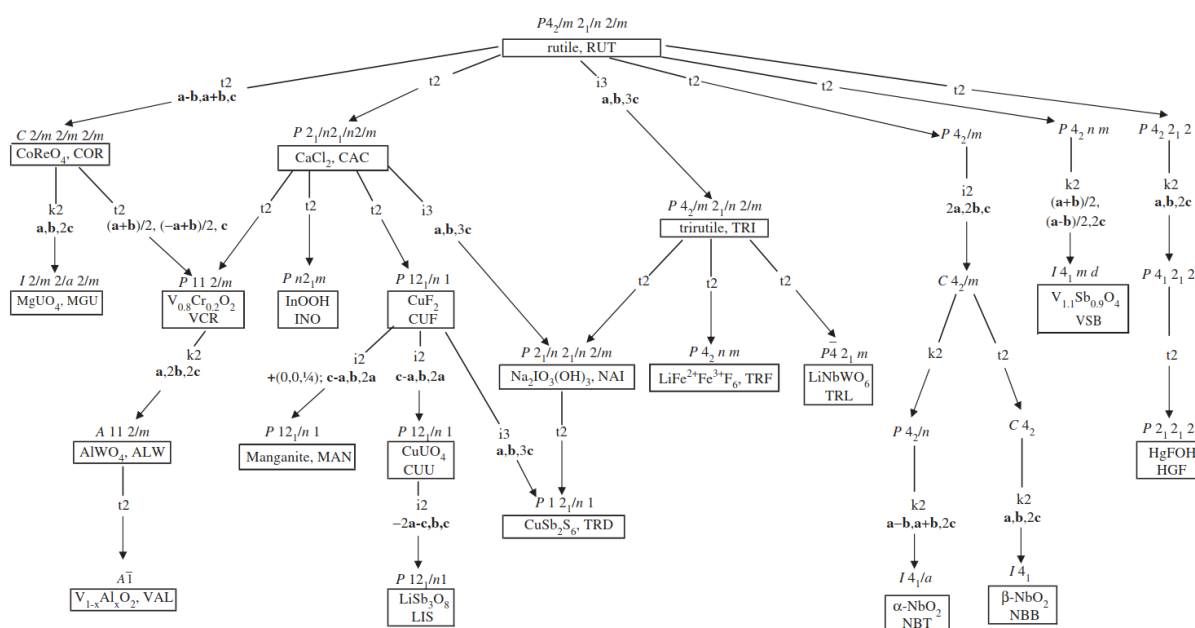


Abbildung 35: BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum zur Veranschaulichung von Symmetriebeziehungen zwischen der Rutilstruktur und davon abgeleiteten Kristallstrukturen. Mit freundlicher Genehmigung von <sup>[84]</sup>. Copyright 2023 Taylor & Francis.

Der Rutilstrukturtyp ist aus Strängen von kantenverknüpften  $[AB_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verlaufen. Untereinander sind diese Stränge über weitere Oktaederecken miteinander verknüpft. Alternativ kann die Struktur als verzerrte hexagonal dichteste Packung der  $B$ -Atome aufgefasst werden, in welcher die Hälfte der Oktaederlücken durch  $A$ -Atome besetzt ist. Der  $CrVO_4$ -Typ ähnelt dem Rutiltyp in vielerlei Hinsicht. Auch in diesem gibt es Stränge aus kantenverknüpften Oktaedern. Hier sind die Stränge jedoch über Tetraeder ( $VO_4^{3-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) untereinander verbunden. Die Tetraeder werden erhalten, indem die Zentralatome in jeder zweiten Oktaederkette der Rutilstruktur in Richtung benachbarter Ketten verschoben werden und zudem die Glieder der nicht verschobenen Kette leicht gegeneinander verkippt werden (s. Abb. 36). Mehrere Phosphate, Vanadate, Sulfate und Chromate kristallisieren im  $CrVO_4$ -Typ<sup>[85]</sup>.

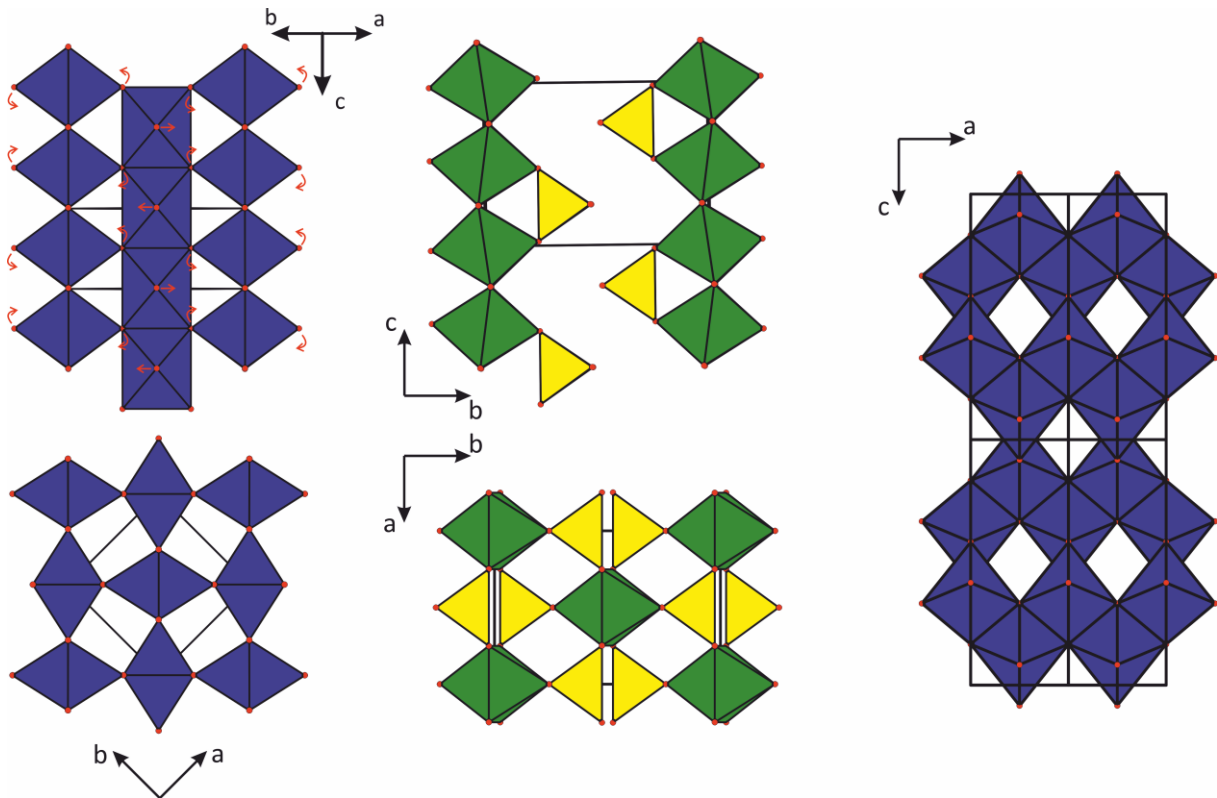


Abbildung 36: Kristallstruktur von Rutil<sup>[86]</sup> mit Veranschaulichung der erforderlichen Verschiebungen, um daraus die CrVO<sub>4</sub>-Struktur zu erhalten (links); Kristallstruktur von CrVO<sub>4</sub><sup>[87]</sup> (Mitte); Kristallstruktur von Anatas<sup>[88]</sup> (rechts).

Die Literatur zu dotierten Rutilphasen, vor allem dotiertem TiO<sub>2</sub>, ist aufgrund der möglichen technischen Anwendungen überaus umfangreich. In großer Zahl veröffentlicht wurden Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserspaltung<sup>[89]</sup>, Zersetzung organischer Schadstoffe<sup>[90]</sup> sowie zu Farbstoffsolarzellen<sup>[91]</sup>. (Ni, Sb, Ti)O<sub>2</sub>, (Cr, Sb, Ti)O<sub>2</sub> und (Mn, Sb, Ti)O<sub>2</sub> werden als Gelb-, Gelbbraun- bzw. Braunpigmente eingesetzt<sup>[92]</sup>. Weiterhin wird im Sumitomo-Deacon-Prozess zur HCl-Oxidation RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>[93]</sup> oder RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub><sup>[94]</sup> als Katalysator verwendet. Für die Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril wurden Katalysatormaterialien mit Rutilstruktur basierend auf VSbO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> oder VSbO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> als aktiv und selektiv identifiziert<sup>[95]</sup>. Die Berichte über den Einbau von Phosphor in die Rutilstruktur behandeln überwiegend die Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften von TiO<sub>2</sub><sup>[28],[29]</sup>. Dabei wurden jedoch meist intermediär Phasen in der Anatas-Struktur (s. Abb. 36), einer weiteren, unter Standardbedingungen metastabilen Modifikation von TiO<sub>2</sub>, erhalten. Diese kann als verzerrte kubisch dichteste Packung von Oxidionen beschreiben werden, in der die Hälfte der Oktaederlücken von Titanionen besetzt ist. Die [TiO<sub>6</sub>]-Oktaeder sind in dieser Struktur über jeweils drei Kanten untereinander verknüpft. TiO<sub>2</sub> kristallisiert gemäß der OSTWALD'schen Stufenregel üblicherweise zunächst in der Anatas-Struktur und wandelt sich dann bei höherer Temperatur in die thermodynamisch stabile Rutil-Form um. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 400 bis 1200 °C, in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Einflussfaktoren wie der Atmosphäre, der Partikelgröße oder der Gegenwart von Fremdionen<sup>[96],[97]</sup>. Dabei geht die Umwandlung von der pseudo-dichtest gepackten {112}-Ebene von Anatas aus, die zur {110}-Ebene in der Rutilstruktur wird. Dabei wird die

Phasenumwandlung durch P-Dotierung gehemmt, während andere Dotierelemente die Phasenumwandlung auch beschleunigen können<sup>[96],[98],[97]</sup>. Betrachtungen der strukturellen Konsequenzen des Einbaus von tetraedrischen Phosphatgruppen in die oktaedrischen Netzwerke der Rutil- bzw. Anatas-Struktur sind dagegen vergleichsweise selten und kommen zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen, wie der Abscheidung von Phosphat überwiegend auf den Partikeloberflächen<sup>[99]</sup>, der Substitution von  $Ti^{4+}$  durch  $P^{5+}$  (mit P mit einer Koordinationszahl  $> 4$ )<sup>[100],[101]</sup> oder der Bildung eines amorphen Titanphosphats<sup>[102]</sup>. Kodotierungen mit Phosphor und einem dreiwertigen Kation wurden bisher nur am Beispiel des quasibinären System  $TiO_2 - BPO_4$  untersucht<sup>[103]</sup>.

Angesichts der Ähnlichkeiten zwischen Rutil- und  $CrVO_4$ -Struktur und der Erkenntnisse über den Einbau von Phosphat in ein Netzwerk verknüpfter Oktaeder bei den  $ReO_3$ -artigen Wolframphosphaten (s. Kapitel 3) erschien es reizvoll, den Einbau von Phosphat in die Rutilstruktur zu untersuchen. Diese P-dotierten Rutilphasen sollten aufgrund der bereits bekannten Aktivität von Rutilphasen und der möglichen Relevanz von Phosphatgruppen für die C-H-Aktivierung<sup>[17],[18]</sup> als Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe getestet werden. Zusätzlich zum Phosphat wurden dreiwertige Kationen zum Ladungsausgleich zugegeben.

## 4.2 Übersicht der Experimente

Die Synthesen wurden via SCS durchgeführt (vgl. Abschn. 8.1.1). Als Edukte wurden Diammoniumhydrogenphosphat  $(NH_4)_2HPO_4$ , Titanylacetylacetonat  $TiO(acac)_2$ , Zinnperlen, Indiumperlen, Ammoniummetavanadat  $NH_4VO_3$ , Antimon(III)-oxid  $Sb_2O_3$ , Tellurpulver, Rutheniumnitrosylnitrat  $RuNO(NO_3)_3$ , Eisen(III)-acetylacetonat  $Fe(acac)_3$ , Iridium(III)-acetylacetonat  $Ir(acac)_3$  und Rhodium(III)-nitrat  $Rh(NO_3)_3$  verwendet. Zinn, Indium, Tellur, Antimon(III)-oxid und Iridium(III)-acetylacetonat wurden in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst, da sie in Wasser unlöslich sind.

Tabelle 17: Übersicht der Experimente zur Synthese rutil- bzw. anatasartiger Oxidphosphate „ $(M_{1-x-y-z}M'_xM''_yP_2)O_{2+\delta}$ “. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.3 zusammengestellt.

Nr.	$M$ $M'$ $M''$	$x$ $y$ $z$	$\vartheta$ / °C	$t$ / $d$	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							$a$ / Å	$c$ / Å
1	Ti	0 0 0	400	0,007	dunkelbraun	amorph		
			450	1	farblos	Anatas + Rutil <sup>f)</sup>	3,7850(8)	9,509(3)
			500	3	farblos	Anatas + Rutil <sup>f)</sup>	4,595(5)	2,956(8)
			550	2	farblos	Rutil + Anatas <sup>e)</sup>	3,7839(3)	9,5128(11)
			600	2	farblos	Rutil + Anatas <sup>f)</sup>	4,5934(9)	2,9600(8)
			700	3	farblos	Rutil	3,7832(5)	9,5196(19)
								4,5944(4)
2	Ti	0 0 0,20	400	0,007	dunkelgrau	amorph		
			450	1	braun	(Anatas)		
			500	3	blassorange	Anatas	3,7875(9)	9,479(3)
			550	2	farblos	Anatas	3,7863(13)	9,505(5)
			600	2	farblos	Anatas	3,7877(9)	9,501(3)
			700	3	farblos	Anatas + $TiP_2O_7$ <sup>f)</sup>	3,7841(8)	9,499(3)
			800	5	farblos	Anatas + $Ti_5P_4O_{20}$ <sup>f)</sup> + $TiP_2O_7$ <sup>g)</sup>	3,7846(4)	9,5286(15)
1000	4	farblos	Rutil + $Ti_5P_4O_{20}$	4,5962(4)	2,9609(3)			

Nr.	M M' M''	x y z	$\vartheta$ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
3	Sn	0 0 0	400	0,007	blassgelb	Rutil	4,739(3)	3,185(2)
			450	2	blassgelb	Rutil	4,7406(9)	3,1845(7)
			500	3	blassgelb	Rutil	4,7407(8)	3,1861(6)
			550	2	blassgelb	Rutil	4,7396(9)	3,1865(7)
			600	2	blassgelb	Rutil	4,7393(10)	3,1861(8)
			700	3	blassgelb	Rutil	4,7402(8)	3,1865(6)
			800	5	blassgelb	Rutil	4,7420(8)	3,1881(6)
4	Sn	0 0 0,20	400	0,007	dunkelgrau	(Rutil)	4,723(6)	3,188(7)
			450	2	farblos	Rutil	4,712(11)	3,193(14)
			500	3	farblos	Rutil	4,72(2)	3,19(2)
			550	2	farblos	Rutil	4,723(9)	3,195(11)
			600	2	farblos	Rutil	4,7338(17)	3,187(2)
			700	3	farblos	Rutil	4,740(7)	3,183(9)
			800	5	farblos	Rutil	4,740(3)	3,182(2)
			1000	4	farblos	Rutil + SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,7398(8)	3,1880(6)
5	Ti, In	0,10 0 0,10	400	0,007	dunkelbraun	amorph		
			400	1	hellbraun	amorph		
			450	3	farblos	Anatas	3,798(5)	9,473(19)
			500	1	farblos	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>	3,789(2)	9,481(7)
			550	1	farblos	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>	3,791(3)	9,485(11)
			600	1	farblos	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>	3,7928(14)	9,480(5)
			650	4	farblos	Anatas + Rutil <sup>f)</sup>	3,7898(19)	9,489(7)
			700	1	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>	3,787(2)	9,494(8)
			750	2	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Rutil <sup>f)</sup>		
			800	1	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Rutil <sup>f)</sup>		
			850	5	farblos	Rutil + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup>	4,5928(5)	2,9595(4)
			400	0,007	braun	-/-		
			450	1	farblos	(Anatas)		
			500	5	farblos	Anatas	3,7865(12)	9,516(4)
			600	14	farblos	Anatas	3,7901(10)	9,506(4)
600	14	farblos	Anatas	3,790(2)	9,501(7)			
6	Ti, In	0,10 0 0,15	400	0,007		amorph		
			500	1	farblos	Anatas	3,7962(12)	9,518(5)
			550	1	farblos	Anatas	3,790(4)	9,489(13)
			600	1	farblos	Anatas	3,794(3)	9,475(12)
			650	1	farblos	Anatas + $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>	3,7861(14)	9,495(5)
			700	3	farblos	-,-,-		
			750	1	farblos	-,-,-		
			800	1	farblos	-,-,-		
850	21	farblos	Rutil + $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup>	4,5921(4)	2,9583(3)			
7	Ti, In	0,15 0 0,10	400	0,007		amorph		
			500	1	farblos	Anatas	3,7902(14)	9,506(5)
			550	1	farblos	Anatas + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>	3,7901(8)	9,507(3)
			600	1	farblos	Anatas + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>	3,7864(12)	9,507(3)
			650	1	farblos	Anatas + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>		
			700	3	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>		
			750	1	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>		
			800	1	farblos	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> <sup>f)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>		
850	21	farblos	Rutil + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup>					
8	Ti, In	0,20 0 0,20	400	0,007		amorph		
			500	1	hellbraun	(Anatas)		
			550	1	blass hellgelb	Anatas	3,789(4)	9,502(13)
			600	1	farblos	Anatas	3,7872(7)	9,496(3)
			650	1	farblos	Anatas + $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>	3,787(2)	9,510(8)
			700	3	farblos	Anatas + $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>	3,7844(11)	9,517(4)
			750	1	farblos	Anatas + $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>		
			800	1	farblos	Anatas + $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> + Rutil <sup>f)</sup>		
850	21	farblos	$\alpha$ -InPO <sub>4</sub> + Rutil <sup>e)</sup>					



Nr.	M M' M''	x y z	$\vartheta$ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
			400 450 500 600 600	0,007 1 5 14 14	braun blass braun farblos farblos farblos	amorph amorph Anatas Anatas	3,7879(17)	9,464(9)
9	Ti, In	0,30 0 0,30	400 450 500 600 700 800 900	0,007 2 13 2 3 2 2	braun blassorange blassgelb blassgelb blassgelb gelblich gelblich	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> + Anatas <sup>e)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f)</sup> $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> +Anatas <sup>e)</sup> +In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> +Rutil <sup>g)</sup> $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> + Rutil <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup>		
10	Ti, In	0,40 0 0,40	400 450 500 600 700 800 900	0,007 2 13 2 3 2 2	braun blass braun blassgelb farblos farblos farblos farblos	(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) $\alpha$ -/ $\beta$ -InPO <sub>4</sub> + Anatas <sup>g)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> $\alpha$ InPO <sub>4</sub> +Anatas <sup>g)</sup> + $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> + Anatas <sup>g)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>		
11	Ti, In	0,45 0 0,45	400 450 500 600 700	0,007 3 2 2 3	hellbraun hellbraun farblos farblos	(Zirkon-Typ) (Zirkon-Typ) (Zirkon-Typ) $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> + Zirkon-Typ <sup>g)</sup> + $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> + $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>		
12	In	0,50 0 0,50	400 450 500 600 700 800	0,007 2 13 2 3 2	braun braun hellbraun farblos farblos farblos	Zirkon-Typ Zirkon-Typ Zirkon-Typ $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> + Zirkon-Typ <sup>f)</sup> + $\beta$ -InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> $\alpha$ -InPO <sub>4</sub> $\alpha$ -InPO <sub>4</sub>	6,619(6)	5,366(12)
13	Sn, In	0,10 0 0,10	400 450 500 600 700 750 800 850 900 950 1000 1050	0,007 3 2 2 3 1 1 21 2 2 3 2	grünlich grau blass hellgrau hellgelb blassgelb blass hellgelb blass hellgelb farblos farblos farblos farblos farblos farblos	(SnO <sub>2</sub> ) SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>	4,741(4) 4,743(4) 4,741(6) 4,737(4) 4,7443(8) 4,7430(8) 4,7422(18) 4,7416(13) 4,7415(9) 4,7404(9) 4,7395(10)	3,183(4) 3,175(3) 3,182(5) 3,188(3) 3,1871(6) 3,1869(7) 3,1874(14) 3,1875(10) 3,1890(7) 3,1889(7) 3,1879(7)
14	Sn, In	0,20 0 0,20	400 450 500 600 700	0,007 3 2 2 3	hellgrau hellgrau blass gelbbraun blassgelb	(SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f)</sup> SnO <sub>2</sub> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f)</sup>	4,753(2) 4,742(5) 4,758(8)	3,181(3) 3,189(6) 3,177(12)
15	Ti, V	0,10 0 0,10	400 450 500 550 600 700  400 500 550 600  400 450	0,007 1 3 2 2 3  0,125 <sup>a)</sup> 3 <sup>a)</sup> 2 <sup>a)</sup> 2 <sup>a)</sup>  0,007 2	braungelb  braungelb braun braun dunkelbraun  braun dunkelbraun dunkelbraun  hellbraun braun	(Anatas) Anatas Anatas + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> Anatas + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> Rutil + Anatas <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup>  -/ Anatas + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Anatas <sup>e)</sup> +Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup>  Anatas Anatas	3,7830(6) 3,7839(2)  3,7833(5)  3,793(5)	9,505(2) 9,5131(8)  9,506(2)  9,488(18)

Nr.	M M' M''	x y z	θ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
16	Ti, V	0,05 0 0,05	400	0,007		Anatas	3,7849(3)	9,4989(12)
			450	3	gelbbraun	Anatas		
			500	3	gelbbraun	Anatas		
17	Ti, V	0,05 0 0,15	400	0,007		Anatas	3,7853(15)	9,489(6)
			450	1	gelbbraun	Anatas		
			500	3	gelbbraun	Anatas		
			600	7	gelbbraun	Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup>		
18	Ti, V	0,15 0 0,05	400	0,007		(Anatas)	3,7849(4)	9,4940(17)
			450	1	braun	Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup>		
			500	3	braun	Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup>		
			600	7	braun	Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup>		
19	Ti, V	0,15 0 0,15	400	0,007		amorph		
			450	3	braun	Anatas + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup>		
			500	3	braun	Anatas + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup>		
			600	7	braun	Rutil + Anatas <sup>e)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>e)</sup>		
20	Sn, V	0,10 0 0,10	400	0,007	graugrün	SnO <sub>2</sub>	4,699(6)	3,195(9)
			450	1		SnO <sub>2</sub>		
			500	3	grün gelb	SnO <sub>2</sub>		
			550	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			600	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			700	3	gelb	SnO <sub>2</sub>		
21	Ti, Fe	0,10 0 0,10	400	0,007	graubraun	(Anatas)	3,791(4)	9,464(14)
			450	2	orange	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>		
			500	13	orange	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>		
			600	2	blassorange	Anatas + Rutil <sup>f)</sup>		
			700	3	blassorange	Anatas + Rutil <sup>e)</sup>		
			800	2	blassgelb	Rutil + FePO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>		
			900	2	hellgelb	Rutil + FePO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>		
			22	Sn, Fe	0,10 0 0,10	400		
450	2	blassgelb				SnO <sub>2</sub>		
500	13	blassgelb				SnO <sub>2</sub>		
600	2	leicht gelblich				SnO <sub>2</sub>		
700	3	blassgelb				SnO <sub>2</sub>		
800	2	blassgelb				SnO <sub>2</sub>		
900	2	blassgelb				SnO <sub>2</sub>		
23	Ti, Ru	0,10 0 0,10				400	0,007	schwarz
			450	2	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			500	3	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			550	2	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			600	5	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			700	2	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			800	2	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			900	3	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (+Anatas)		
			400	0,007	schwarz	Anatas+Rutil		
			400	1 <sup>a)</sup>		-/-		
			500	1 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			550	2 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			600	2 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			700	2 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
800	3 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas					
900	2 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (+ Anatas)					
24	Ti, Ru	0,10 0 0,20	400	0,007	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			450	3	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			500	2	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			400	0,007	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			500	2 <sup>a)</sup>	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		
			550	2 <sup>a)</sup>	schwarz	Rutil (TiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub> ) + Anatas		

Nr.	M M' M''	x y z	$\vartheta$ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
25	Sn, Ru	0,10 0 0,10	400	0,007	schwarz	SnO <sub>2</sub> + Ru <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	4,7265(17)	3,1792(13)
			450	2	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+Ru <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub> )		
			500	3	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+RuO <sub>2</sub> )		
			550	2	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+RuO <sub>2</sub> )		
			600	5	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+RuO <sub>2</sub> )		
			700	2	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+RuO <sub>2</sub> )		
			800	2	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> (+RuO <sub>2</sub> )		
			400	1 <sup>a)</sup>		-/-		
			500	1 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> + Ru <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub> + Ru		
			550	2 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> + Ru (+RuO <sub>2</sub> )		
600	4 <sup>a)</sup>	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> + Ru (+RuO <sub>2</sub> )					
26	Sn, Ru	0,10 0 0,20	400	0,007	schwarz	SnO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub>	4,745(11)	3,168(15)
			450	3	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub>		
			500	2	dunkelgrau	SnO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub>		
27	Ti, Ir	0,10 0 0,10	400	0,007		Anatas + Rutil		
			450	3	grau	Rutil (TiO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub> ) + Anatas		
28	Ti, Rh	0,10 0 0,10	400	0,007		Anatas + Rutil <sup>f)</sup>		
			450	3	grau	Anatas + Rutil <sup>f)</sup>		
			500	3	grau	Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>		
29	Ti, Sb	0,10 0 0,10	400	0,007		amorph	3,777(3)	9,449(13)
			450	2		Anatas		
			500	3	blassgelb	Anatas		
			550	2	blassgelb	Anatas		
			600	5	blassgelb	Anatas + Rutil <sup>g)</sup>		
			700	2	farblos	Rutil + Anatas <sup>e)</sup> + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>f)</sup>		
800	2	farblos	Rutil + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>f)</sup>					
30	Sn, Sb	0,10 0 0,10	400	0,007		SnO <sub>2</sub>	4,7265(15)	3,185(2)
			450	2		SnO <sub>2</sub>		
			500	3	olivgrün	SnO <sub>2</sub>		
			550	2	olivgrün	SnO <sub>2</sub>		
			600	5	olivgrün	SnO <sub>2</sub>		
			700	2	olivgrün	SnO <sub>2</sub>		
			800	2	olivgrün	SnO <sub>2</sub>		
31	V, In	0,10 0 0,10	400	0,007		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
			450	1		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + α-InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
			500	2	orange	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + α-InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
			550	4	orange	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + α-InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
			400	0,007		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
400	1 <sup>a)</sup>		-/-					
500	2 <sup>a)</sup>	orange	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + α-InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>					
32	V, In	0,20 0 0,20	400	0,007	braun	(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		
			500	2 <sup>a)</sup>	orange	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + InVO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
33	Ru, In	0,10 0 0,10	400	0,007	grau	Ru + β-InPO <sub>4</sub> + RuO <sub>2</sub>		
34	Ti, In, V	0,10 0,20 0,10	400	0,007		amorph	3,782(5)	9,52(2)
			450	1	schmutzig gelb	(Anatas)		
			500	2	braungelb	(Anatas)		
			550	2	braungelb	Anatas + In(P <sub>1-n</sub> V <sub>n</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>f)</sup>		
			600	2	braungelb	Anatas + In(P <sub>1-n</sub> V <sub>n</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>f)</sup>		
700	6	hellbraun	Anatas + In(P <sub>1-n</sub> V <sub>n</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>f)</sup>					
35	Ti, V, In	0,10 0,10 0,10	400	0,007	oliv	amorph	3,7830(2)	9,5082(9)
			450	1	grün-braun	(Anatas)		
			500	3	dunkelbraun	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
			550	2	braun	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>		
			600	2	braun	Anatas + Rutil <sup>e)</sup> + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>		
			700	3	dunkelbraun	Rutil + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		

Nr.	M M' M''	x y z	θ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
			400 450 500 550 600	0,125 <sup>a)</sup> 0,125 <sup>a)</sup> 3 <sup>a)</sup> 2 <sup>a)</sup> 2 <sup>a)</sup>	dunkelbraun dunkelbraun dunkelbraun	(Anatas) Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup> + Rutil <sup>f)</sup> Rutil + Anatas <sup>e)</sup> + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
36	Sn, V, In	0,10 0,10 0,10	400 450 500 550 600 700	0,007 1 3 2 2 3	schmutzig gelb blassgelb gelb gelborange gelborange gelborange	SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>	4,749(19) 4,751(8) 4,75(2) 4,747(5) 4,743(5)	3,20(2) 3,190(10) 3,19(2) 3,205(8) 3,181(4)
37	Ti, Sb, In	0,10 0,20 0,10	400 400 500 600	0,007 1 3 3	graubraun blassgelb blassgelb	amorph amorph amorph In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Rutil <sup>e)</sup> + Anatas <sup>e)</sup>		
38	Ti, Sb, In	0,10 0,20 0,20	400 450 500 550 600 700	0,007 1 3 2 2 3	hellbraun blassgelb blassgelb blassgelb blassgelb	amorph amorph amorph (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Rutil <sup>e)</sup> + Anatas <sup>f)</sup> Rutil + α-/β-InPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> + Anatas <sup>g)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>		
39	Ti, In, Sb	0,10 0,10 0,20	400 450 500 550 600 700 800	0,007 1 2 4 2 2 4	hellbraun blass braun blassgelb blassgelb blassgelb hellgelb	amorph amorph amorph (Anatas + Rutil) Anatas + Rutil <sup>e)</sup> + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup> Rutil + α-/β-InPO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> + Anatas <sup>e)</sup> Rutil + α-/β-InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
40	Sn, In Sb	0,10 0,10 0,20	400 450 500 550 600 700 800	0,007 2 4 2 2 3 3	dunkelbraun blass beige blassgelb blassgelb blassgelb blassgelb gräulich mintgrün	SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub>	4,725(3) 4,738(9) 4,761(15) 4,75(3) 4,749(19) 4,749(7)	3,197(4) 3,198(10) 3,194(18) 3,19(3) 3,20(2) 3,188(6)
41	Ti, V, Sb	0,10 0,10 0,10	400 450 500 550 600 700 400 500	0,007 1 3 2 2 3 0,007 3 <sup>a)</sup>	hellbraun hellbraun hellbraun braun dunkelbraun dunkelbraun hellbraun	amorph Anatas + Rutil <sup>g)</sup> Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Anatas <sup>e)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup> + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup> Anatas + Rutil <sup>f)</sup>	3,7923(11) 3,7943(11)	9,498(4) 9,526(4)
42	Ti, V, Sb	0,10 0,10 0,20	400 450 500 550 600 700	0,007 2 4 2 2 3	schmutzig blassgelb schmutzig gelb hellbraun graubraun dunkelbraun	amorph (Anatas) Rutil + Anatas <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>g)</sup> + Anatas <sup>g)</sup> Rutil + TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>f)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup>		
43	Sn, V, Sb	0,10 0,10 0,10	400 450 500 550 600 700	0,007 1 3 2 2 3	olivgrün blassgelb graugrün graugrün graugrün	SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub>	4,7194(16) 4,749(10) 4,70(3) 4,742(8) 4,736(4)	3,1794(19) 3,170(12) 3,20(3) 3,192(10) 3,179(4)

Nr.	M M' M''	x y z	θ / °C	t / d	Farbe	Ergebnis nach Guinieraufnahme	Gitterparameter	
							a / Å	c / Å
44	Sn, V, Sb	0,10 0,10 0,20	400	0,007	blassgelb	SnO <sub>2</sub>	4,75(2) 4,771(11) 4,748(5) 4,756(9) 4,7119(4)	3,16(2) 3,170(12) 3,169(5) 3,160(10) 3,1677(6)
			450	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			500	4	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			550	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			600	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			700	3	blassgrün	SnO <sub>2</sub>		
800	3	grünlich braun	SnO <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>f)</sup>					
45	Ti, Te, In	0,10 0,20 0,20	400	0,007	braun	(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
			400	1		(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
			500	3		(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
			600	3		InPO <sub>4</sub> + Rutil <sup>e)</sup> + TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup>		
46	Ti, Te, In	0,10 0,10 0,10	400	0,007	hellbraun	amorph	3,7833(12)	9,505(4)
			450	1	blassgelb	amorph		
			500	3	blassgelb	(Anatas)		
			550	2	blassgelb	Anatas + InPO <sub>4</sub> <sup>g)</sup>		
			600	2	schmutzig weiß	Rutil + TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>e)</sup> + Anatas <sup>e)</sup> + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
			700	3	schmutzig weiß	Rutil + TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>f)</sup> + InPO <sub>4</sub> <sup>f)</sup>		
47	Ti, V, Te	0,10 0,10 0,10	400	0,007	hellbraun	Anatas	3,7865(11)	9,500(4)
			450	3	braun	Anatas + Rutil <sup>f)</sup> + VTi <sub>6</sub> P <sub>9</sub> O <sub>37</sub> <sup>g)</sup>		
			500	2	braun	Rutil + VTi <sub>6</sub> P <sub>9</sub> O <sub>37</sub> <sup>g)</sup> + X1 <sup>b, g)</sup>		
			550	4	braun	Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup> + TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>g)</sup>		
			600	21	dunkelbraun	+Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup> + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup>		
48	Ti, V, Te	0,10 0,10 0,20	400	0,007	hellbraun	(Anatas)	3,7859(5)	9,506(2)
			450	3	hellbraun	Anatas + VTi <sub>6</sub> P <sub>9</sub> O <sub>37</sub> <sup>g)</sup> +		
			500	2	graubraun	Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> + Rutil <sup>g)</sup>		
			550	4	braun	Rutil + Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>f)</sup> +		
			600	21	dunkelbraun	Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>g)</sup> + X2 <sup>c, g)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup> + Anatas <sup>g)</sup> + X2 <sup>c, g)</sup> Rutil + Ti <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>20</sub> <sup>f)</sup> + X2 <sup>c, g)</sup>		
49	Sn, V, Te	0,10 0,10 0,20	400	0,007	gelb	SnO <sub>2</sub>	4,670(14) 4,75(3) 4,715(4) 4,7298(9)	3,219(18) 3,19(3) 3,180(4) 3,1803(10)
			450	3	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			500	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			550	4	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			600	21	gelb-braun	SnO <sub>2</sub> + SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>f)</sup> + X3 <sup>d, f)</sup>		
50	Sn, V, Te	0,10 0,10 0,10	400	0,007	gelb	SnO <sub>2</sub>	4,723(11) 4,70(3) 4,73(3) 4,7302(13)	3,194(13) 3,18(3) 3,16(4) 3,1800(11)
			450	3	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			500	2	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			550	4	gelb	SnO <sub>2</sub>		
			600	21	gelb-braun	SnO <sub>2</sub> + SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>g)</sup> + X3 <sup>d, g)</sup>		

a) im Argonstrom getempert

b) unbekannte Phase(n): Reflexe bei 39, 44, 56 und 59° 4θ

c) unbekannte Phase(n): Reflexe bei 40, 44 und 60° 4θ

d) unbekannte Phase(n): Reflexe bei 40, 41, 56, 58 und 59° 4θ

e) Menge ähnlich zur Hauptphase

f) Menge geringer als Hauptphase

g) in Spuren vorhanden

### 4.3 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst wurde der Einfluss der Phosphatzugabe ohne weitere Kodotierung auf die Phasenbildung von TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> untersucht. Dabei wurde bei reinem TiO<sub>2</sub> ohne Phosphat nach dem Tempern des Verbrennungsrückstands der SCS bei 450 °C Anatas als Hauptphase und Rutil als Nebenphase erhalten. Bei weiterem Tempern mit schrittweise erhöhten Temperaturen stieg der Anteil von Rutil kontinuierlich an, bis bei 700 °C kein Anatas mehr nachweisbar war. Durch Phosphatzugabe änderte sich die Phasenbildung deutlich und es wurde nach dem Tempern bis zu 600 °C guinierrein Anatas erhalten. Bei 700 °C bildete sich zusätzlich

$\text{TiP}_2\text{O}_7$ , welches bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  reagierte, bevor bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  die Umwandlung von Anatas zu Rutil stattfand. Damit wurde bestätigt, dass die Umwandlung von Anatas zu Rutil durch Phosphat gehemmt wird, wie bereits in der Literatur beschrieben<sup>[100]</sup>. Aufgrund der mittels halbquantitativer Phasenanalyse aus den Pulverdiffraktogrammen bestimmten Anteile der Phasen nach dem Tempern bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2(\text{Rutil}):\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  theoretisch 0,92:0,08; experimentell 0,91:0,09) kann davon ausgegangen werden, dass kein Phosphor als  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gasförmig aus der Probe ausgetrieben wurde. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-MAS-Spektrum nach dem Tempern bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt eine breite Resonanz bzw. eine Überlagerung vieler Resonanzen, die im Bereich der literaturbekannten chemischen Verschiebungen von  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[104]</sup> liegen, während Resonanzen im Bereich  $\delta_{\text{iso}} < -40\text{ ppm}$  wie bei  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ <sup>[105]</sup> nicht zu beobachten sind. Die  $a$ -Gitterparameter der Anatas-Phasen bei  $500$  bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mit Phosphatzugabe unterschieden sich signifikant von jenen der Proben ohne Phosphat (Anatas Lit.:  $a = 3,7840(7)\text{ \AA}$ ,  $c = 9,500(2)\text{ \AA}$ <sup>[88]</sup>; Exp. bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ohne  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :  $a = 3,7840(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 9,519(2)\text{ \AA}$ ; mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :  $a = 3,7877(9)\text{ \AA}$ ,  $c = 9,501(3)\text{ \AA}$ ).

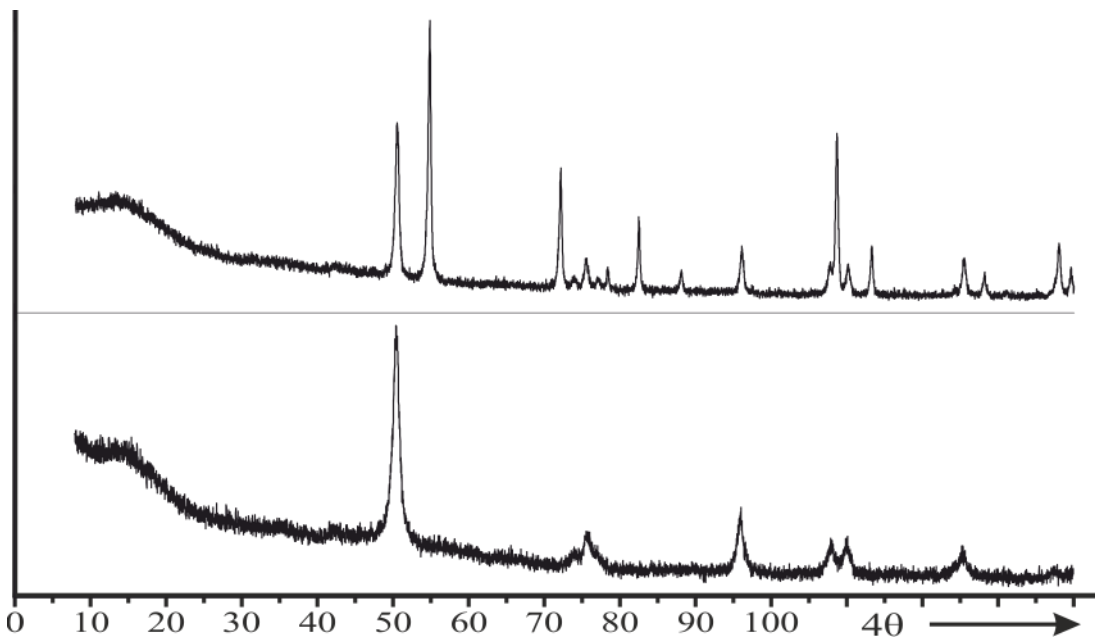


Abbildung 37: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 1 ( $\text{TiO}_2$  (Rutil neben Anatas), oben) und Nr. 2 ( $(\square_{0,05}\text{Ti}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$  (Anatas), unten), jeweils nach dem Tempern bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

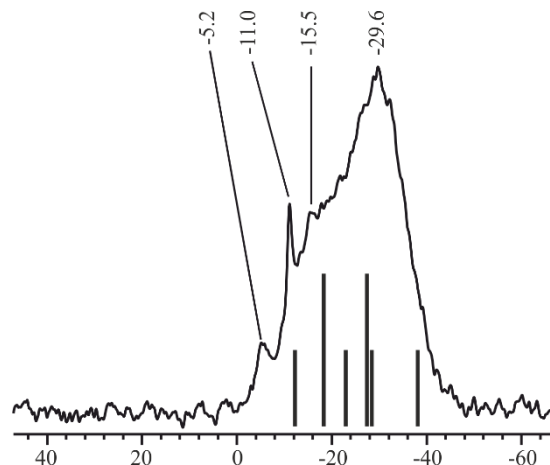


Abbildung 38:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum zum Experiment Nr. 2 ( $(\square_{0,05}\text{Ti}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mit schematischer Darstellung des Spektrums von  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[104]</sup>.

Bei phosphatdotiertem  $\text{SnO}_2$  wurde keine Änderung der Phasenbildung beobachtet. In den Pulverdiffraktogrammen wurden jedoch deutlich breitere Reflexe beobachtet als bei  $\text{SnO}_2$  ohne  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Zusatz. Dies könnte auf Fehlordnung oder eine geringere Kristallitgröße zurückzuführen sein. Erst bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  wurden ähnlich schmale Reflexe wie ohne Zusatz von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  erhalten und es bildete sich zusätzlich  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Die Gitterparameter der Proben mit und ohne Phosphat unterschieden sich nicht signifikant voneinander. Allerdings sind die Fehler aufgrund der Breite der Reflexe beträchtlich.

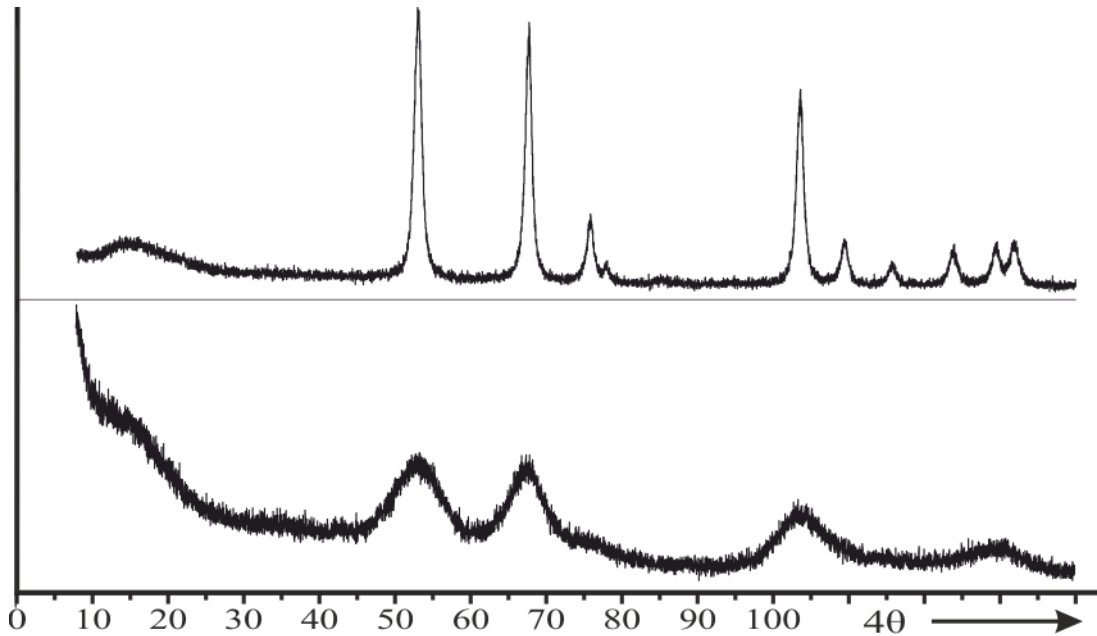


Abbildung 39: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 3 ( $\text{SnO}_2$ , oben) und Nr. 4 ( $(\square_{0,05}\text{Sn}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach dem Tempern bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mit  $\text{In}^{3+}$  als zusätzlichem Dotierelement gemäß der Formel  $(\text{Ti}_{1-x-z}\text{In}_x\text{P}_z)\text{O}_2$  wurde bis zu  $x = z = 0,20$  („Co-Dotierung“) eine Phase mit Anatasstruktur bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  guinierrein erhalten. Mit höherem Indiumgehalt wurde  $\text{In}_2\text{O}_3$  als Nebenphase erhalten; ebenso, wenn mehr Indium als Phosphor zugegeben wurde. Ab  $650\text{ }^\circ\text{C}$  entstand  $\text{InPO}_4$  als Nebenphase. Bei weiterem Tempern wandelte sich Anatas in Rutil um. Mit hohem Indium- und Phosphorgehalt ( $x = z \geq 0,45$ ) wurde bei tiefen Temperaturen eine Phase erhalten, die sich anhand von  $\text{ScPO}_4$  (Zirkon-Typ) indizieren ließ. Es handelt sich vermutlich um ein metastabiles Polymorph von  $\text{InPO}_4$ , welches bisher nur unter Hochdruck erhalten wurde<sup>[106]</sup>. In den  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren zeigte sich jeweils ein breites Signal im Bereich von  $+5 \geq \delta_{\text{iso}} \geq -20\text{ ppm}$ , was zwischen den Resonanzfrequenzen für  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  (s. Abb. 38) und  $\text{InPO}_4$  ( $\delta_{\text{iso}} = -5,1\text{ ppm}$ ) liegt. Der Gitterparameter  $a$  war größer und  $c$  kleiner als bei reinem Anatas, jedoch nur teilweise signifikant.

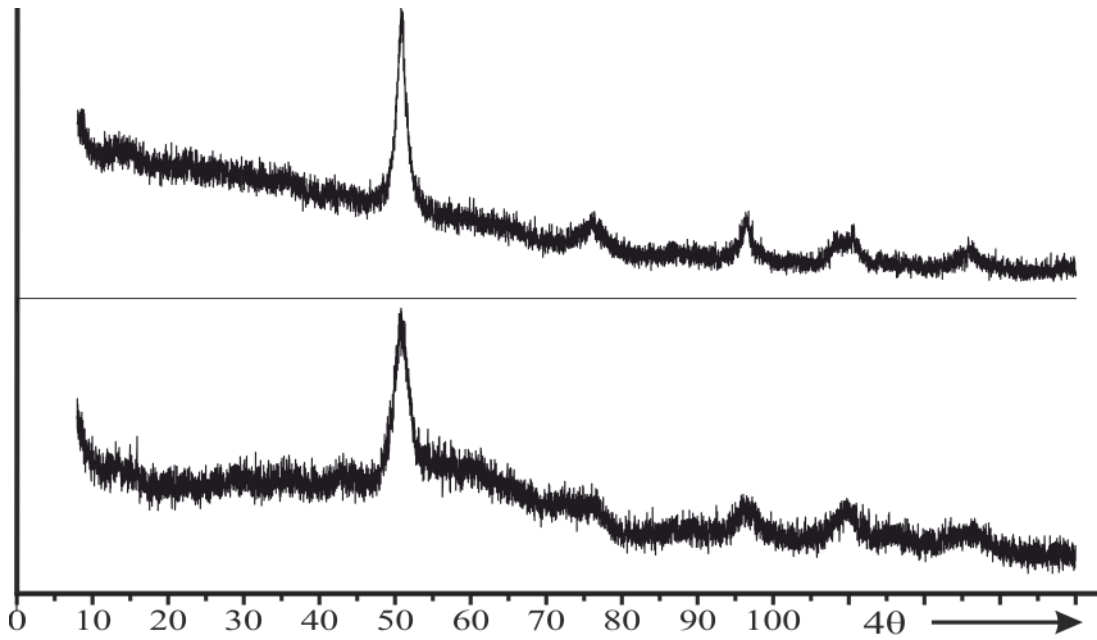


Abbildung 40: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 5 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ , oben) und 8 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach Tempern bei 600 °C für insgesamt 28 Tage.

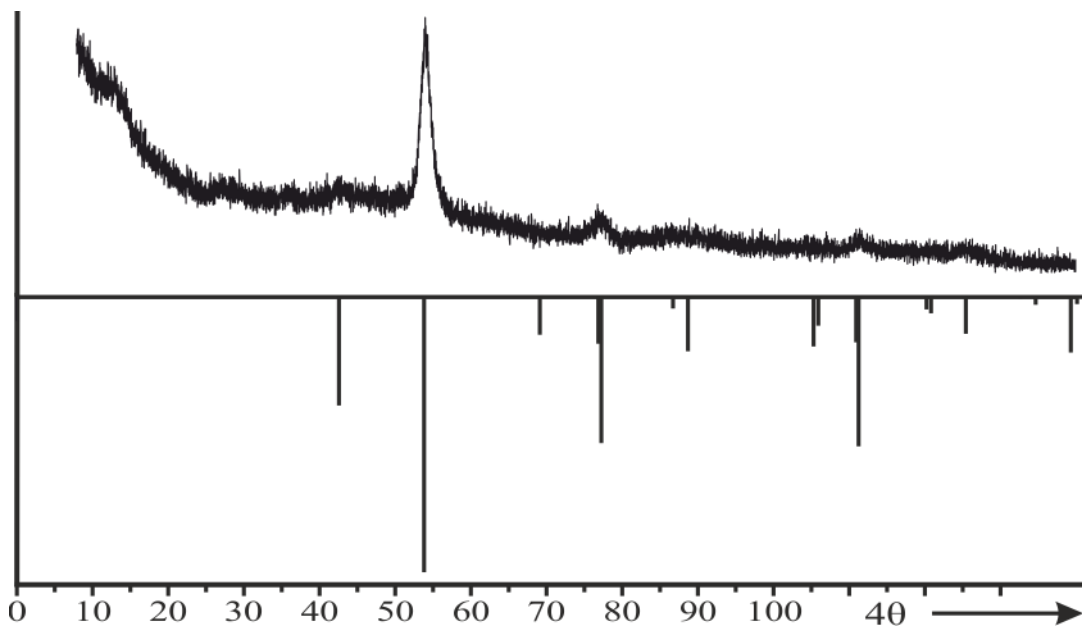


Abbildung 41: Guinieraufnahme zum Experiment Nr. 12 ( $(\text{Ti}_{0,00}\text{In}_{0,50}\text{P}_{0,50})\text{O}_2$ ) nach der SCS-Zündung (oben), Simulation basierend auf  $\text{ScPO}_4$ <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern (unten).



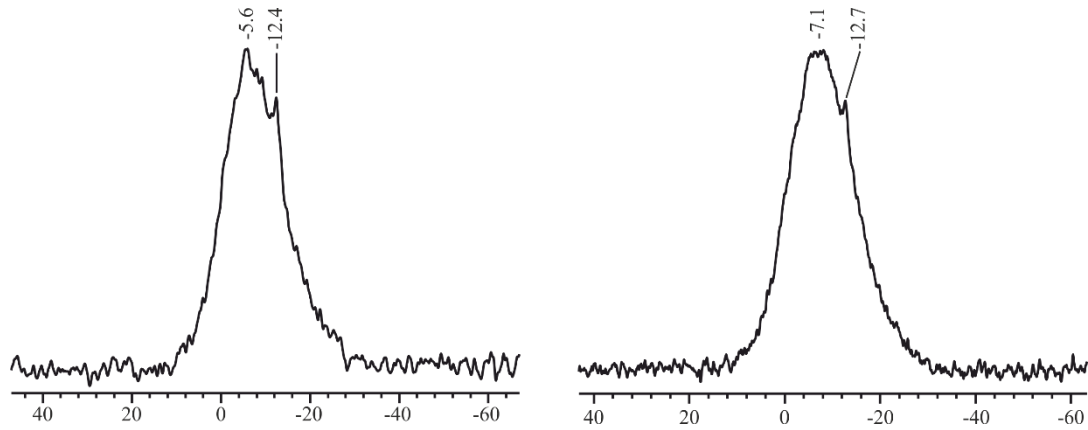


Abbildung 42:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren zu den Experimenten Nr. 5 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ , oben) und 8 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach Tempern bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für insgesamt 28 Tage.

Mit der Zusammensetzung  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Experiment 13) wurde ein Phasengemenge aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Reflexposition bei ca.  $60^\circ 4\theta$ ) erhalten. Bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bildete sich  $\text{InPO}_4$  als Nebenphase. Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Resonanzen liegen in einem ähnlichen Bereich wie für  $\text{InPO}_4$ , sind aber deutlich breiter. Die schwächere Resonanz bei ca.  $-21\text{ ppm}$  kann nicht zugeordnet werden. Die Resonanzen von  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  liegen im Bereich  $-29$  bis  $-47\text{ ppm}$ <sup>[108]</sup>, für  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  wurden keine Referenzwerte gefunden. Eine signifikante Abweichung der Gitterparameter im Vergleich zu reinem  $\text{SnO}_2$  wurde nicht beobachtet.

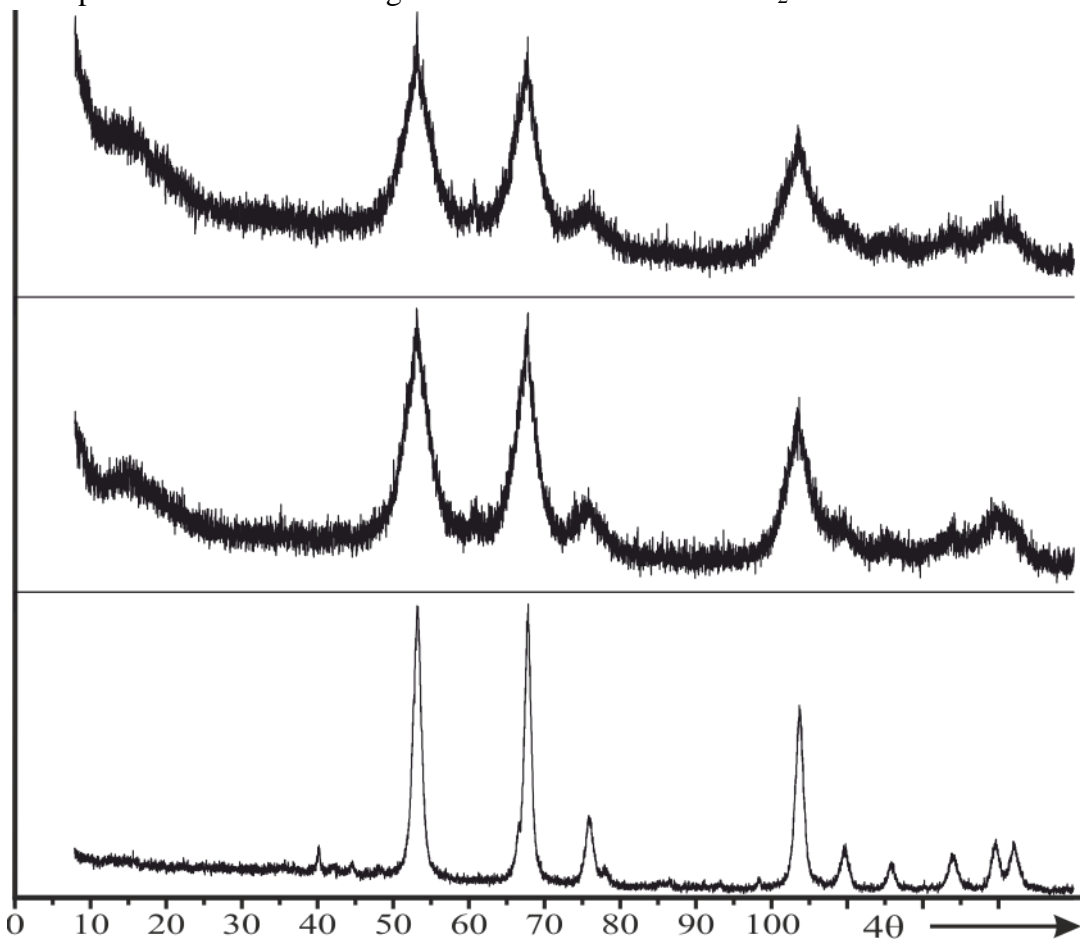


Abbildung 43: Guinieraufnahmen zu Experiment Nr. 13 ( $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei  $500$  (oben),  $700$  (Mitte) und  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  (unten). Die Hauptphase wurde im Rutilstrukturtyp erhalten. Die Reflexe in der Abbildung unten an den Positionen  $40^\circ 4\theta$  und  $45^\circ 4\theta$  können  $\text{InPO}_4$  zugeordnet werden.

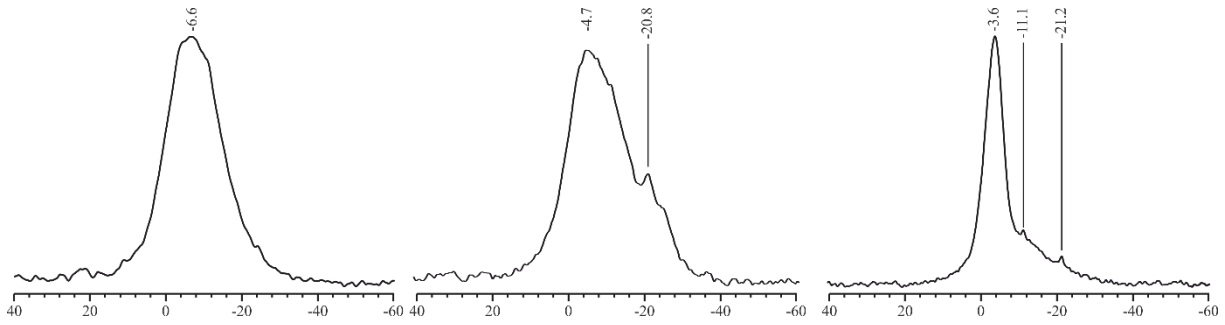


Abbildung 44: <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren zu Experiment Nr. 13 ((Sn<sub>0,80</sub>In<sub>0,10</sub>P<sub>0,10</sub>)O<sub>2</sub>) nach dem Tempern bei 500 (links), 700 (Mitte) und 1050 °C (rechts).

Die Untersuchung der Proben bezüglich möglicherweise vorliegender amorpher Nebenphasen lieferte keine belastbaren Ergebnisse, da auch bei Proben, die nicht guinierrein waren, mittels EDX homogene Elementverteilungen detektiert wurden (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 18: EDX-Messungen zu den Experimenten 5, 8, 13 und 14.

Experiment	x(Ti) oder x(Sn)	x(In)	x(P)
5 ((Ti <sub>0,80</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ), 600 °C, 28 d			
Fläche	0,827	0,094	0,079
Spot 1	0,819	0,098	0,083
Spot 2	0,828	0,100	0,072
8 ((Ti <sub>0,60</sub> In <sub>0,20</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ), 600 °C, 28 d			
Fläche	0,653	0,205	0,138
Spot 1	0,678	0,188	0,131
Spot 2	0,636	0,221	0,143
13 ((Sn <sub>0,80</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ), 700 °C, 3 d			
Fläche	0,811	0,123	0,067
Spot 1	0,805	0,130	0,065
Spot 2	0,800	0,113	0,088
14 ((Sn <sub>0,60</sub> In <sub>0,20</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ), 700 °C, 3 d			
Fläche	0,647	0,222	0,131
Spot 1	0,657	0,209	0,134
Spot 2	0,642	0,216	0,143

Mit der Zusammensetzung (Ti<sub>1-x-z</sub>V<sub>x</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> wurde nur mit einem geringem Vanadiumgehalt ( $x = 0,05$ ) eine guinierreine Anatasphase erhalten. Ansonsten trat Ti(P<sub>1-m</sub>V<sub>m</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[109],[104]</sup> als zusätzliche Phase auf. Wenn das Tempern im Argonstrom anstatt an Luft durchgeführt wurde, beschleunigte sich die Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen TiO<sub>2</sub> (Rutil) und Ti<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Mit Zinn statt Titan wurde keine kristalline Nebenphase beobachtet und der Gitterparameter  $a$  war signifikant kleiner als bei reinem SnO<sub>2</sub>. Mit  $M' = \text{Sb}$  wurden bis 550 °C ( $M = \text{Ti}$ ) bzw. 800 °C ( $M = \text{Sn}$ ) guinierreine Proben erhalten, mit  $M' = \text{Fe}$  nur mit Zinn, während mit Titan bereits bei tiefen Temperaturen Phasengemenge aus Anatas und Rutil entstanden. Mit den Platinmetallen Ru, Ir und Rh wurden ebenfalls keine guinierreinen Proben erhalten, sondern zusätzlich zur rutil- bzw. anatasartigen Phase ein Oxid des jeweiligen Platinmetalls (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> oder Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Als weitere mögliche Wirtsgitter wurden  $\text{VO}_2$  und  $\text{RuO}_2$  getestet. Von beiden wurde jedoch direkt nach der SCS nicht das jeweilige Dioxid erhalten, sondern  $\text{V}_2\text{O}_5$  bzw. elementares Ruthenium. Mit Vanadium setzte die Zündung der SCS zudem bereits beim Eindampfen der Lösung der Edukte ein, selbst bei weiter verminderter Ansatzgröße ( $\sim 300$  mg) und Eindampftemperatur ( $60 - 70^\circ\text{C}$ ) sowie verringertem Vanadiumanteil ( $x = z = 0,20$ ).

Bei Versuchen, Ti in  $\text{TiO}_2$  durch Phosphor und zwei weitere Elemente zu substituieren, wurden in keinem Versuch guinierreine Proben erhalten. Mit Sn statt Ti wurde dagegen stets guinierreines  $\text{SnO}_2$  mit den bereits beschriebenen sehr breiten Reflexen erhalten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zugabe von Fremdionen die Phasenbildung beeinflusst. Mit  $\text{TiO}_2$  als Wirtsgitter wird bevorzugt Anatas anstatt Rutil gebildet und die Umwandlung der Anatasform in die Rutilform findet bei höheren Temperaturen statt. Einphasige Proben, die in Gegenwart der Fremdionen nur die Rutilform enthielten, wurden nie erhalten, guinierreine Proben der Anatasform nur mit In, Sb und V. Es kann anhand der Ergebnisse nicht eindeutig festgestellt werden, ob und welchem Umfang eine Dotierung in sowohl Rutil als auch Anatas, in nur eine der beiden Formen, oder gar nicht stattgefunden hat. Die Veränderung der Phasenbildung könnte auch durch amorphe Phasen oder Abscheidung auf Partikeloberflächen hervorgerufen sein. Die Gitterparameter können hierbei keine belastbaren Hinweise geben. Die Ergebnisse im System  $(\text{Ti}_{1-x-z}\text{In}_x\text{P}_z)\text{O}_2$  könnten jedoch auf eine erfolgte Dotierung hindeuten, da mit der Zusammensetzung  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  guinierrein die Anatasform erhalten wurde, bei der Zusammensetzung  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  allerdings gezeigt wurde, dass schon ein geringer Überschuss von Indium als Nebenphase in der Guinieraufnahme nachweisbar ist. Als Erklärung für dieses Verhalten könnte außer dem gemeinsamen Einbau von In und P in Anatas nur angenommen werden, dass ein amorphes Indiumphosphat mit einem Verhältnis In/P von 1/1 vorliegt.

Während der mögliche Einbau tetraedrischer Phosphatgruppen in die Rutilstruktur anhand der Ähnlichkeit zur  $\text{CrVO}_4$ -Struktur nachvollzogen werden kann, fehlt ein solches Modell für den entsprechenden Einbau in die Anatasstruktur. Die Lage der Tetraederlücken in der Anatasstruktur kann durch Symmetrieabstieg ausgehend von der kubisch dichtesten Kugelpackung, die beispielsweise der  $\text{NaCl}$ -Struktur zugrunde liegt, abgeleitet werden. Es zeigt sich, dass die Tetraederlücken flächenverknüpft zu benachbarten Oktaederlücken sind. Flächenverknüpfungen von Phosphattetraedern mit  $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern sind bisher unbekannt und können aufgrund der großen dabei auftretenden elektrostatischen Abstoßung praktisch ausgeschlossen werden.

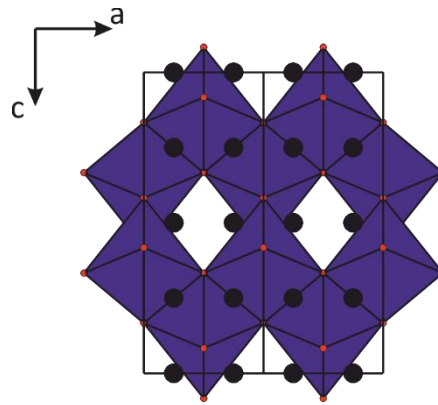


Abbildung 45: Kristallstruktur von Anatas<sup>[88]</sup> mit durch schwarze Kugeln symbolisierten Tetraederlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung.

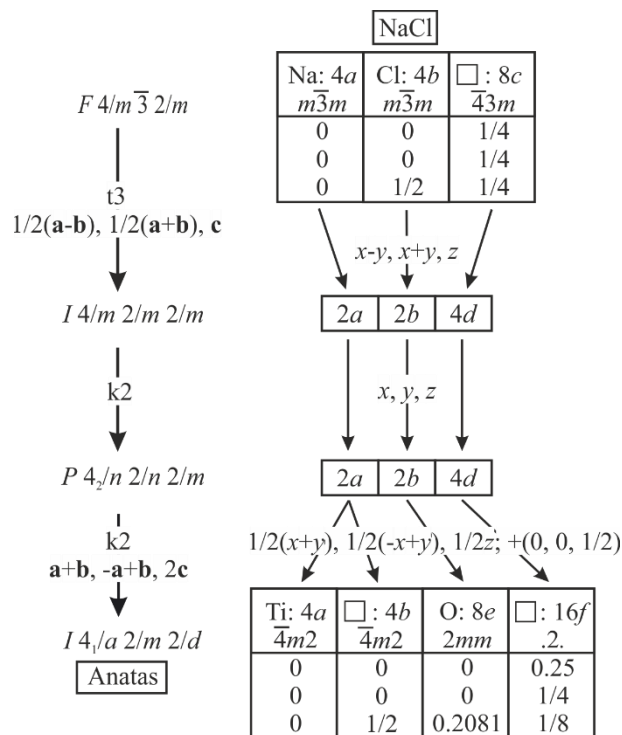


Abbildung 46: BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum zur Ableitung der Tetraederlücken in der Anatasstruktur ausgehend von der NaCl-Struktur.

Mit  $\text{SnO}_2$  als Wirtsgitter wurden immer (außer mit In und Ru) guinierreine Proben erhalten. Die Halbwertsbreiten der Reflexe waren dabei durchgängig sehr groß im Vergleich zu reinem  $\text{SnO}_2$ . Dies könnte durch eine mit dem Einbau der Fremdkationen verbundenen Fehlordnung, eine Verringerung der Kristallitgrößen oder einer Kombination beider Effekte erklärt werden. Auch hier können die Gitterparameter keine belastbaren Hinweise geben. Es ist nicht geklärt, warum mit Sn statt Ti bei deutlich mehr Elementkombinationen guinierreine Proben erhalten werden können. Ursächlich könnte eine bessere strukturelle Verträglichkeit der Rutilform im Vergleich zur Anatasform oder eines mit  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen anstatt mit  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen aufgebauten Wirtsgitters mit dem Einbau von Fremdionen bzw tetraedrischen Phosphatgruppen sein. Es ist aber auch möglich, dass aufgrund der breiten Reflexe und des großen Atomformfaktors des Zinns eventuell vorhandene Nebenphasen schlechter detektiert werden können.

## 5 Katalytische Testergebnisse

Einige der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden als Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation von Propan bzw. *n*-Butan getestet. Diese Untersuchungen wurden am BasCat in Berlin (*n*-Butan) oder bei der hte GmbH in Heidelberg (Propan) durchgeführt. Zur Beurteilung der katalytischen Eigenschaften wurden der Umsatz  $X$  und die Selektivität  $S$  ermittelt. Die Ausbeute  $Y$  der Reaktion ergibt sich als Produkt dieser beiden Größen. Zudem wurde die Stabilität des Katalysatormaterials unter Reaktionsbedingungen durch pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Ausbauproben untersucht.

Zum Mischkristall  $V_{0,80}Mo_{0,20}OPO_4$  lagen bereits katalytische Testergebnisse vor<sup>[110]</sup>. Es wurden sowohl mit  $\beta$ - als auch mit  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub>-Struktur schlechte Umsätze und Ausbeuten ( $\leq 5\%$ ) für die selektive Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid gefunden. Der im Rahmen dieser Arbeit hergestellte molybdänreiche Mischkristall  $V_{0,20}Mo_{0,80}OPO_4$  (Kap. 2, Exp. Nr. 1.10) wurde ebenfalls getestet und zeigte ähnliche katalytische Eigenschaften wie die vanadiumreicheren Proben.

Bei den Platinmetall-Wolframphosphaten wurden mehrere Proben für die selektive Oxidation von *n*-Butan getestet. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse der katalytischen Testmessungen an ausgewählten Platinmetall-Wolframphosphaten für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid bei 450 °C.

Substanz	Exp.Nr.	$\theta/^\circ\text{C}$ , $t/d$	$X/\%$	$S/\%$	Guinieraufnahme der Ausbauprobe
$(Ru_{0,10}W_{0,40}P_{0,50})O_3$	3.1.5	400, 0,007	32	20	amorph
		450, 1	49	25	amorph
		550, 3	45	25	c-WO <sub>3</sub>
		700, 2	46	27	c-WO <sub>3</sub>
		900, 2	9	22	Ru(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) + m-W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
$(Ru_{0,05}W_{0,50}P_{0,45})O_3$	3.1.2	500, 2	48	27	c-WO <sub>3</sub>
$(Ru_{0,10}V_{0,10}W_{0,30}P_{0,50})O_3$	3.1.27	600, 9	48	20	c-WO <sub>3</sub>
$(Rh_{0,10}W_{0,40}P_{0,50})O_3$	3.1.26	600, 9	41	7	t-WO <sub>3</sub>
$(Rh_{0,10}V_{0,10}W_{0,30}P_{0,50})O_3$	3.1.29	500, 1	36	4	c-WO <sub>3</sub>
$(Pd_{0,10}W_{0,40}P_{0,50})O_3$	3.1.23	600, 2	33	16	c-WO <sub>3</sub>
$(Pd_{0,10}V_{0,10}W_{0,30}P_{0,50})O_3$	3.1.28	600, 4	31	20	t-WO <sub>3</sub>
$(Pd_{0,15}V_{0,05}W_{0,30}P_{0,50})O_3$	3.1.31	600, 2	23	19	c-WO <sub>3</sub> + Pd
$(Pd_{0,05}V_{0,15}W_{0,30}P_{0,50})O_3$	3.1.30	600, 2	2	4	t-WO <sub>3</sub>
$(V_{0,17}W_{0,33}P_{0,50})O_3$ <sup>[24]</sup>			30	52	
$(VO)_2P_2O_7$ <sup>[9]</sup>			85	60	

Es wurden mehrere selektive und aktive Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation von *n*-Butan gefunden. Am selektivsten waren rutheniumhaltige Proben mit Selektivitäten um 25 %. Auch mit Palladium wurden passable Selektivitäten im Bereich 15 – 20 % gemessen. Die rhodiumhaltigen Phasen waren aktiv, aber unselektiv und katalysierten vor allem die Verbrennung des Butans zu CO/CO<sub>2</sub>. Die Zugabe von Vanadium führte für palladiumhaltige Proben zu einer Steigerung der Selektivität, bei den anderen jedoch nicht. Für die Zusammensetzung (Ru<sub>0,10</sub>W<sub>0,40</sub>P<sub>0,50</sub>)O<sub>3-δ</sub> wurden Proben nach verschiedenen Temperstufen getestet. Dabei war die Selektivität nach allen Temperstufen ähnlich groß. Die Aktivität war bei der ungetemperten, unmittelbar aus der SCS stammenden Probe geringer, möglicherweise wegen der noch enthaltenen organischen Verbrennungsrückstände. Die Aktivität der bei 900 °C getemperten Probe war ebenfalls geringer, was vermutlich auf die durch Sintern verringerte spezifische Oberfläche der Probe sowie das Vorliegen von m-W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als katalytisch inaktive Nebenphase hervorgerufen wurde. Das katalytische Verhalten dieser Probe ist dennoch bemerkenswert, denn sie weist eine geordnetere, besser definierte Struktur als die anderen hier aufgeführten Proben auf und könnte sich somit als Modellsystem für Untersuchungen über die Beschaffenheit des katalytisch aktiven Zentrums eignen. Es wurden hiermit erstmalig vanadiumfreie Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation von *n*-Butan entdeckt. Die bisher angenommene Rolle von Vanadium als Schlüsselement für selektive Katalysatoren<sup>[14],[16]</sup> konnte damit widerlegt werden.

Einige rutil- und anatasartigen Oxidphosphate wurden für die Selektivoxidation von Propan getestet. Es wurde dabei kein Acrolein oder Acrylsäure als Reaktionsprodukt gefunden. Allerdings katalysieren einige der getesteten Proben bei mäßigen Selektivitäten die oxidative Dehydrogenierung zu Propen.

Tabelle 20: Ergebnisse der katalytischen Testmessung an rutil- und anatasartigen Oxidphosphaten für die oxidative Dehydrogenierung von Propan zu Propen bei 300 °C.

Substanz	Exp.Nr.	<i>g, t</i>	<i>X</i> / %	<i>S</i> / %	Guinieraufnahme der Ausbauprobe
(Ti <sub>0,80</sub> V <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.15	450 °C, 2 d	19	23	Anatas
(Ti <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.35	450 °C, 2 d	16	5	Anatas
(Ti <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> Sb <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.41	450 °C, 2 d	18	21	Anatas + Rutil
(Sn <sub>0,80</sub> V <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.20	450 °C, 2 d	12	6	SnO <sub>2</sub>
(Sn <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.36	450 °C, 2 d	10	8	SnO <sub>2</sub>
(Sn <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> Sb <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>	4.43	450 °C, 2 d	< 5	< 5	SnO <sub>2</sub>

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung neuer Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe. Dabei wurden drei verschiedene konzeptionelle Ansätze verfolgt.

In Kapitel 2 wurden Experimente zu **Mischkristallbildung und Gleichgewichtsbeziehungen in den quasibinären Systemen  $\text{MoOPO}_4 - \text{VOPO}_4$  ( $M = \text{V}, \text{W}$ )** beschrieben. Dabei konnten Mischkristalle  $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  im  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp im Bereich  $0,00 \leq x \leq 0,30$  und im  $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtyp im Bereich  $0,05 \leq x \leq 0,30$  guinierrein erhalten werden. Entscheidend für die gezielte Synthese der  $\gamma$ -Form war neben der Zusammensetzung die Synthesetemperatur ( $550 \leq \vartheta \leq 625$  °C), welche einerseits hoch genug für die Bildung der  $\gamma$ -Form sein musste, jedoch andererseits nicht zu hoch gewählt werden durfte, um das Schmelzen der Proben oder die Umwandlung in die thermodynamisch günstigere  $\beta$ -Typ zu vermeiden. Zudem zeigte sich, dass die Bildung der  $\gamma$ -Phase beim Tempern im Sauerstoffstrom im Vergleich zur Synthese an Luft begünstigt ist. Auf der molybdänreichen Seite des quasibinären Schnitts  $\text{VOPO}_4 - \text{MoOPO}_4$  konnten im Bereich  $0,67 \leq x \leq 1$  guinierrein Mischkristalle im  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$ -Strukturtypen über SCS und weiteres Tempern im Argonstrom bis auf  $600 - 625^\circ\text{C}$  erhalten werden. Über die gleiche Syntheseroute konnten Mischkristalle  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{OPO}_4$  ( $0,90 \leq x \leq 1$ ) dargestellt werden.

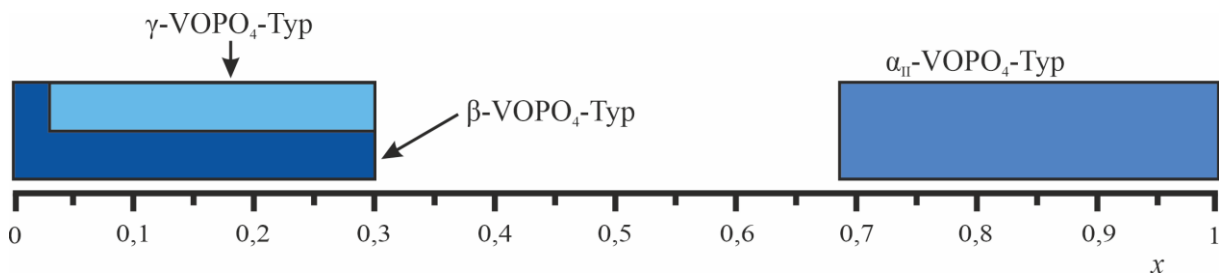


Abbildung 47: Zusammensetzungsbereiche und Strukturtypen der guinierrein erhaltenen Mischkristalle  $\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{OPO}_4$ .

In Kapitel 3 wurde die **Synthese und Charakterisierung von Platinmetall-Wolframphosphaten** behandelt. Dabei wurden platinmetallhaltige Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsdiagramm mit den Platinmetallen Ru, Rh, Ir und Pd erhalten. Für die rutheniumhaltigen Verbindungen wurde der Zusammensetzungsbereich für die kinetisch kontrollierte Bildung einphasiger  $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate eingegrenzt. Auch eine Kodotierung  $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate mit einem Platinmetall und Vanadium war möglich.

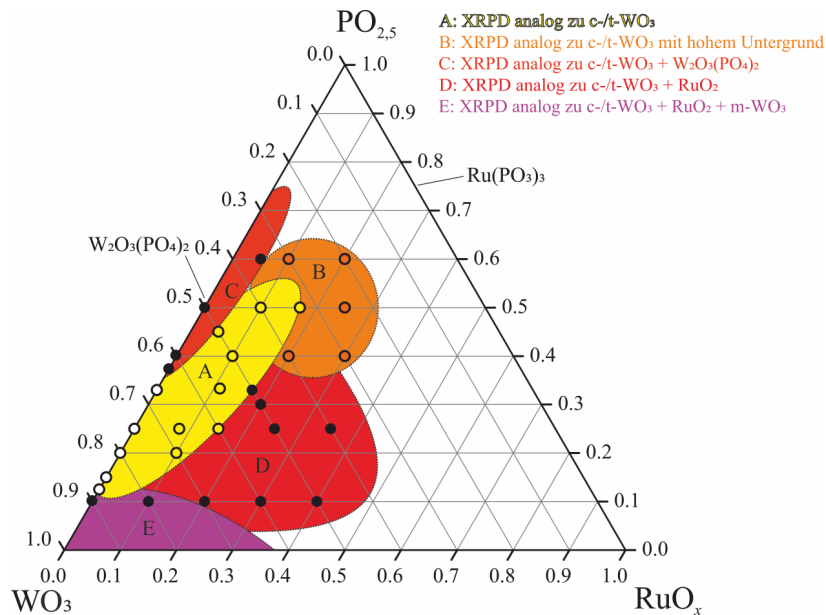


Abbildung 48: Bereiche für die kinetisch kontrollierte Phasenbildung metastabiler Wolframoxidphosphate mit  $\text{WO}_3$ -artigen XRPD (gelb) und Nebenphasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung im quasiternären System  $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2.5}$ .

Bei weiterer thermischer Behandlung der platinmetallhaltigen Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsdiagramm unter geeigneten Reaktionsbedingungen ( $850 \leq \vartheta \leq 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , z.T. verminderter  $p(\text{O}_2)$ ) wurden platinmetallsubstituierte Monophosphatwolframbronzen  $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$  (MPTBs) mit  $m = 2, 4$  und  $6$  erhalten. Für rutheniumhaltige MPTBs deuten die experimentellen Befunde auf eine Gemischvalenz  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$  hin. Von  $(\text{Ru}_{0.17}\text{W}_{0.83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  ( $m = 4$ ) konnte mittels chemischen Gasphasentransports ( $\text{Cl}_2$ ,  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ein Einkristall gewonnen und mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden. Das daraus abgeleitete Strukturmodell stützt trotz schlechter Gütefaktoren die Annahme des Einbaus von Ruthenium in die MPTB-Struktur und ist konsistent mit der analogen Verbindung mit Rh statt Ru.

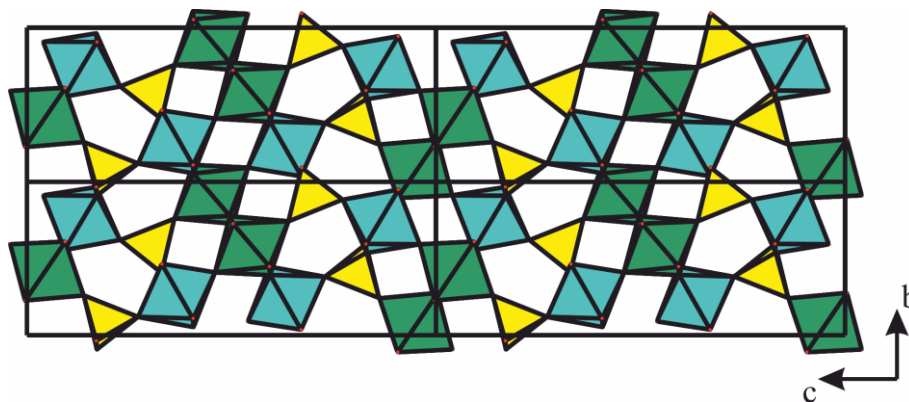


Abbildung 49: Kristallstruktur von  $(\text{Ru}_{0.17}\text{W}_{0.83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  entlang  $a$ -Achse nach Verfeinerung der durch Röntgenbeugung am Einkristall erhaltenen Daten.  $[\text{W1}/\text{RuO}_6]$ -Oktäeder in grün,  $[\text{W2O}_6]$ -Oktäeder in türkis,  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb.

In **Kapitel 4** wurden Untersuchungen zu **rutil- und anatasartigen Oxidphosphaten** vorgestellt. Dabei konnten durch Substitution von Ti in  $\text{TiO}_2$  bzw. von Sn in  $\text{SnO}_2$  guinierreine Proben mit rutil- bzw. anatasartigem Beugungsdiagramm erhalten werden. Die weitere Charakterisierung über  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie und Analyse der Gitterparameter lieferte keine klaren Belege für den Einbau der Fremdionen in das  $\text{TiO}_2$ - bzw.  $\text{SnO}_2$ -Wirtsgitter.



In **Kapitel 5** wurden die **Ergebnisse katalytischer Tests** zur Selektivoxidation von Propan und *n*-Butan an ausgewählten Beispielverbindungen zusammengestellt. Die in den Kapiteln 2 und 4 beschriebenen Verbindungen wiesen dabei schlechte Umsätze und Ausbeuten auf. Die in Kapitel 3 beschriebenen platinmetallhaltige Wolframphosphate mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsdiagramm zeigten jedoch in einigen Fällen bemerkenswerte katalytische Eigenschaften für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid, vor allem rutheniumhaltige Proben mit einer Selektivität von bis zu 27% bei 48% Umsatz. Auch palladiumhaltige Proben zeigten beachtliche Selektivität. Damit konnten erstmals vanadiumfreie Katalysatormaterialien für die Selektivoxidation von *n*-Butan entwickelt werden.

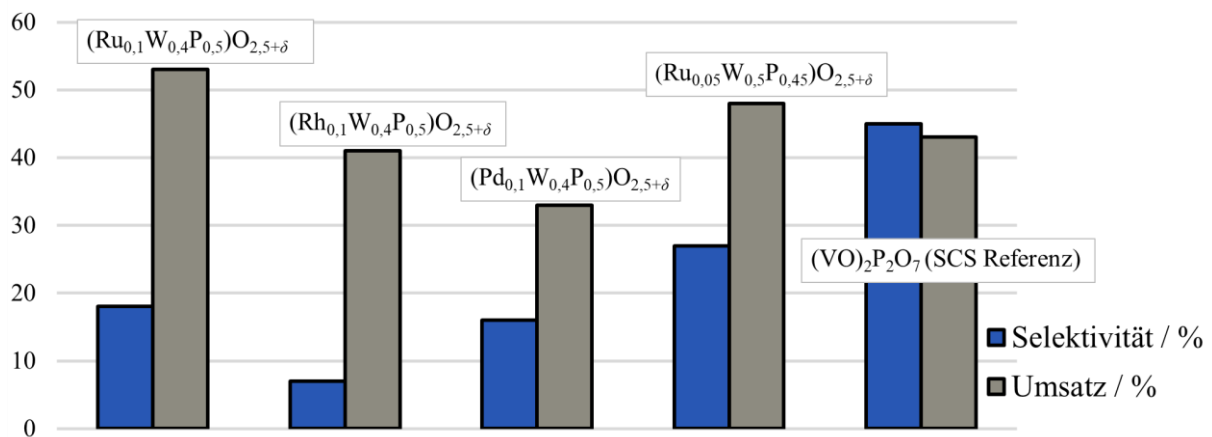


Abbildung 50: Selektivitäten und Umsätze mit Platinmetall-Wolframphosphaten mit  $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster als Katalysatormaterialien bei der Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid.

## 7 Ausgangsverbindungen

Tabelle 21: Käuflich erworbene Ausgangsverbindungen.

Name	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carl Roth, Karlsruhe	$\geq 30,5 \%$ , reinst
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Carl Roth, Karlsruhe	$\geq 99 \%$ , reinst
Ammoniummetavanadat	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Chempur, Karlsruhe	99+ %
Ammoniummetawolframat	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, Karlsruhe	p.a.
Antimon(III)-oxid	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	ThermoFisher, Kandel	99 %
Argon	Ar	Praxair, Düsseldorf	99,996 %
Diammoniumhydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	AppliChem, Darmstadt	p.a.
Eisen(III)-acetylacetonat	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Merck Schuchardt, Hohenbrunn	$\geq 99 \%$
Glycin	$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$	Labochem, Einhausen	p.a.
Indium	In	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,9 %
Iod	$\text{I}_2$	Grüssing, Filsun	99,5 %
Iridiumacetylacetonat	$\text{Ir}(\text{acac})_3$	Umicore, Hanau	
Palladiumnitrat	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Umicore, Hanau	40,44 % Pd
Rhodiumnitrat	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	Umicore, Hanau	35,28 % Rh
roter Phosphor	P	Clariant, Hürth	6N
Rutheniumnitrosylnitrat	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	Umicore, Hanau	10,4 % Ru
Salpetersäure (konz., 65 %)	$\text{HNO}_3$	VWR Prolabo, Langenfeld	p.a.
Sauerstoff	$\text{O}_2$	Air Liquide, Düsseldorf	99,9 %
Tellur	Te	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,998 %
Titanylacetylacetonat	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	abcr, Karlsruhe	95 %
Urotropin	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	Acros Organics, Geel BE	99 %
Wolframtrioxid	$\text{WO}_3$	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99 %
Zinn	Sn	ThermoFisher, Kandel	99 %

**MoOPO<sub>4</sub>** wurde via *solution combustion synthesis* und anschließendes Tempern im Argonstrom hergestellt. Dazu wurden Diammoniumhydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und Glycin in wenig Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Die Suspension wurde vorsichtig ( $\vartheta \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zur Trockne eingedampft und anschließend für 10 min bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Laborkammerofen erhitzt, wobei ein feinkörniges, grauschwarzes Pulver entstand. Dieses wurde im Argonstrom schrittweise bis auf  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Zielprodukt wurde guinierrein als braunes Pulver erhalten.

Die käuflich erworbene **Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**-Lösung enthielt Natrium in nicht unerheblichen Mengen (EDX-Analyse des Trockenrückstands:  $n(\text{Na})/n(\text{Ru}) \approx 1/8$ ). Zur Aufarbeitung wurde eine Urotropinfällung durchgeführt<sup>[111]</sup>. Dazu wurde die Lösung im Verhältnis 1:2 mit deionisiertem Wasser verdünnt und durch Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 5-6 abgestumpft. Anschließend wurde Urotropin zugegeben und die Lösung für ca. 10 min aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und gründlich mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde einer weiteren Urotropinfällung unterzogen. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis keine nennenswerten Mengen Feststoff mehr ausgefällt werden konnten. Die Filtrerrückstände wurden vereinigt und in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst. Bei der EDX-Analyse des Trockenrückstands der aufgearbeiteten Lösung konnte kein Natrium mehr nachgewiesen werden. Aus Sicherheitsgründen sollte vor der Durchführung der beschriebenen Aufarbeitung das Sicherheitsdatenblatt von Ru(NO)NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gründlich gelesen werden. Zudem ist zu beachten, dass bei der Durchführung große Mengen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> entstehen.

**WOPO<sub>4</sub>** wurde nach literaturbekannter Vorschrift<sup>[36]</sup> durch Reduktion eines Gemenges von Wolfram(VI)-oxid (WO<sub>3</sub>) und Wolfram(VI)-oxidorthosphat (W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) mit rotem Phosphor dargestellt. Dazu wurden die Edukte in einer evakuierten Kieselglasampulle für einen Tag bei 800 °C und für 10 Tage bei 1000 °C getempert. Das Zielprodukt wurde guinierrein als schwarzes Pulver erhalten.

Platindichlorid (PtCl<sub>2</sub>) und Wolfram(VI)-oxidorthosphat (W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) wurden weder selbst hergestellt noch käuflich erworben und entstammten den Beständen der Arbeitsgruppe.

## 8 Methoden und Geräte

### 8.1 Präparative Methoden und Geräte

#### 8.1.1 Solution combustion synthesis

Die Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen wird maßgeblich durch Diffusion kontrolliert. Zur Überwindung der Diffusionsbarriere werden in der klassischen (keramischen) Festkörpersynthese hohe Temperaturen, wiederholtes Mahlen und die Anfertigung von Presslingen genutzt<sup>[112]</sup>. Diese Methode ist jedoch oft zeitintensiv und bietet schlechten Zugang zu metastabilen Phasen.

Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen bietet die *solution combustion synthesis* (SCS)<sup>[113]</sup>. Hierbei werden die Edukte mit einem organischen Komplexbildner als Brennstoff und einem Oxidationsmittel in Wasser gelöst. Nach Verdampfen des Wassers verbleibt ein gelartiges Koordinationspolymer als Rückstand, in dem die Reaktanden homogen verteilt vorliegen. Das Gel wird bei Temperaturen von 400 bis 500 °C gezündet, wobei der Komplexbildner und das Oxidationsmittel innerhalb von 2 bis 3 Minuten unter großer Hitzeentwicklung und Bildung gasförmiger Produkte abreagieren und ein überwiegend amorpher Feststoff zurückbleibt. Dieser verfügt über eine geringe Partikelgröße und große spezifische Oberfläche und ist daher reaktiver. Dadurch kann die Weiterreaktion bei niedrigeren Temperaturen mit kürzeren Reaktionszeiten erfolgen, was die Bildung metastabiler Phasen begünstigt. Zudem bleibt die homogene Verteilung der Komponenten aus dem Gel nach Zündung weitgehend erhalten. Durch nachfolgendes Tempern kann eine sukzessive Ausordnung der eingesetzten Elemente erreicht werden.

Die Menge des Komplexbildners ergibt sich aus der Menge des eingesetzten Metalls. Sie wird so gewählt, dass alle Metallionen nach Verdampfen des Wassers komplexiert vorliegen. Beispielsweise werden bei einer bevorzugten Koordinationszahl von  $KZ = 6$  des Metallions drei Äquivalente eines zweizähligen Liganden wie z.B. Glycin eingesetzt.

#### 8.1.2 Synthese unter definiertem Sauerstoffpartialdruck mit der ZIROX-Anlage<sup>[114]</sup>

Für das in dieser Arbeit verwendete Argon wird vom Hersteller ein Sauerstoffgehalt  $p(\text{O}_2) \leq 5$  ppm angegeben<sup>[115]</sup>. Zur genaueren und gezielteren Einstellung des Sauerstoffgehalts der Gasphase über der Probe sowie zur Messung der von der Probe abgegebenen oder aufgenommenen Sauerstoffmenge wurde stattdessen eine sog. ZIROX-Apparatur verwendet, deren schematischer Aufbau in Abb. 51 dargestellt ist.

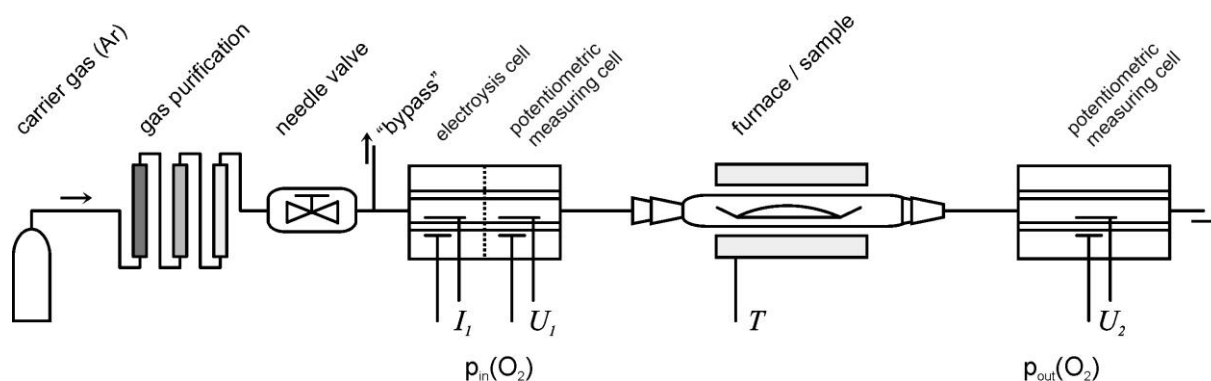


Abbildung 51: Schematischer Aufbau der ZIROX-Anlage<sup>[116]</sup>.

Das kommerziell erworbene Argon wird zunächst durch eine Trocknungsanlage geleitet, die aus vier Trockentürmen besteht, welche mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (3 Å) und Phosphorpentoxid befüllt sind. Über ein Nadelventil wird die Durchflussrate des gereinigten Argons auf ca. 10 l/h eingestellt. In der darauffolgenden Kombizelle (Firma *ZIROX*, Typ *SGM5-EL*) wird dem Trägergas elektrolytisch Sauerstoff entzogen oder zugesetzt sowie der Sauerstoffgehalt potentiometrisch gemessen. Über eine Regelelektronik wird so der vom Nutzer vorgegebene Sauerstoffpartialdruck eingestellt. Das Gasgemisch wird über die Probe im Reaktionsrohr geleitet, welches sich in einem Röhrenofen befindet. In einer zweiten Messzelle (Firma *ZIROX*, Typ *SGM7*) wird der Sauerstoffgehalt des ausströmenden Gases potentiometrisch bestimmt. Aus dem Unterschied zwischen der Sauerstoffmenge im einströmenden und ausströmenden Gas kann abgelesen werden, ob die Probe Sauerstoff aufnimmt oder abgibt. Durch Aufzeichnung der Sauerstoffpartialdrucke in beiden Messzellen kann bei Kenntnis der Reaktionszeit und des Volumenstroms zudem die Menge an abgegebenem oder aufgenommenem Sauerstoff berechnet werden.

### 8.1.3 Öfen

Zum Erhitzen der Proben an Luft wurden Muffelöfen der Firma *Nabertherm* des Typs *L 5/12* genutzt. Durch die integrierten Controller des Typs *B 170* oder *B 180* kann die Temperatur auf  $\pm 1$  °C genau eingestellt werden. Die Temperaturverteilung im Ofen schwankt jedoch um ca.  $\pm 30$  °C. Geschlossene, evakuierte Ampullen wurden in Zweizonenöfen der Firma *HTM Reetz* (Typ *LOBA 1200-45-600-2*) mit Controllern der Firma *Eurotherm* (Typ *3216*) getempert. Die Öfen der *ZIROX*-Anlage waren Eigenbaugeräte aus dem Institutsbestand. Sie wurden mit Controllern der Firma *Eurotherm* (Typ *2416*) geregelt.

## 8.2 Analytische Methoden und Geräte

### 8.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Pulverdiffraktogramme in dieser Arbeit wurden mit einer Guinierkamera der Firma *Huber* des Typs *G670* aufgenommen. Dabei wurde  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ) verwendet, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV bei 30 mA erzeugt wurde. Ein konvex geschliffener Germaniumeinkristall wurde als Monochromator verwendet. Eine *imaging plate* aus europiumdotiertem BaFBr wurde als Detektor verwendet. Das zu untersuchende Pulver wurde fein verrieben auf einen Probenträger, eine in einem Metallring eingespannte röntgenamorphe Mylar-Folie (Firma *Fluxana GmbH & Co. KG*, Typ *TF-160*), aufgebracht und in zwei bis drei Tropfen Ethanol dispergiert, sodass nach Verdunstung des Ethanols ein dünner Film mit unterschiedlich orientierten Kristalliten entstand.

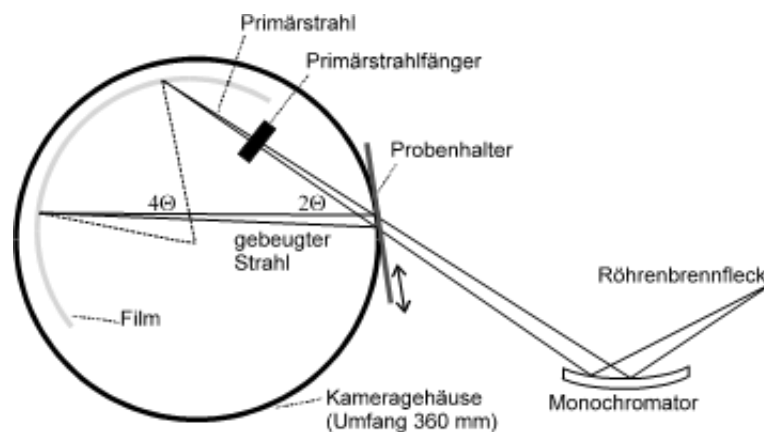


Abbildung 52: Schematischer Strahlengang in einer Guinier-Kamera<sup>[117]</sup>.

Zur Kalibrierung der Messdaten wurde Tiefquarz ( $\alpha$ -Quarz) verwendet, dessen Beugungswinkel mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung bekannt sind. Die Messdaten konnten mit dem Programm *Match!*<sup>[118]</sup> durch Auftragung der gemessenen Intensitäten gegen den Beugungswinkel  $2\theta$  graphisch dargestellt werden. Sie konnten mit in der Datenbank *PDF-2*<sup>[119]</sup> hinterlegten oder simulierten Pulverdiffraktogrammen verglichen werden. Simulationen von Pulverdiffraktogrammen wurden mit *LAZY-PULVERIX*<sup>[120]</sup> berechnet und anschließend mit *GINA*<sup>[121]</sup> gezeichnet. Die dafür benötigten Kristallstrukturdaten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*<sup>[122]</sup> entnommen. Mit dem Programmpaket *SOS*<sup>[123]</sup> konnten aus den Reflexpositionen der untersuchten Probe und des Tiefquarz-Standards die Gitterparameter der vermessenen Verbindung berechnet werden, wofür die Kenntnis des Kristallsystems und eine Indizierung der Reflexe erforderlich war.

### 8.2.2 Röntgenbeugung am Einkristall

Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen wurden an einem *Bruker APEX II*-Diffraktometer mit CCD-Detektor durchgeführt. Es wurde  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) verwendet. Aus dem gemessenen Datensatz wurde mit dem Programm *SHELXT*<sup>[124]</sup> ein Startmodell für die Strukturverfeinerung mit *SHELXL 2014*<sup>[125]</sup> ermittelt. Für beide Programme wurde *WinGX*<sup>[126]</sup> als graphische Benutzeroberfläche (GUI) verwendet.

### 8.2.3 Kernspinresonanzspektroskopie

Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren in dieser Arbeit wurden an einem *Infinity+*-Spektrometer der Firma *Varian* bei 162,534 MHz gemessen. Die  $90^\circ$ -Pulsdauer betrug  $1,8 \mu\text{s}$ , die MAS-Rotationsfrequenz 20 kHz. Es wurde eine Spin-Echo-Pulssequenz verwendet<sup>[127]</sup>. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu 85%iger Phosphorsäure angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mithilfe des Programms SPINSIGHT (Version 4.3.2)<sup>[128]</sup>.

### 8.2.4 Elektronenmikroskopie

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Proben auf eine Kohlenstoffolie aufgebracht und mit Kohlenstoff oder Gold bedampft. Die Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop *DSM 940* der Firma *Zeiss* mit einer beheizten Wolframkathode und einem stickstoffgekühlten EDX-Detektor *PV77-80050ME* der Firma *EDAX* durchgeführt. Als Transmissionselektronenmikroskop stand ein *FEI CM30T* der Firma *Philips* mit  $\text{LaB}_6$ -Kathode zur Verfügung. Als Detektoren wurden ein CCD-Chip der Firma *Gatan* und ein stickstoffgekühlter  $\text{Si(Li)}$ -Nanotrace-EDX-Detektor von *ThermoFisher* eingesetzt. Als Probenträger wurde ein mit Graphitfolie bespanntes Kupfernetz (*Cu-Quantifoil*) verwendet.

Die Untersuchungen am Fritz-Haber-Institut wurden an Transmissionselektronenmikroskopen des Typs *FEI Talos F200X* sowie *JEOL JEM-ARM200F* durchgeführt.

### 8.2.5 Elementaranalyse

Die CHNS-Analyse am Fritz-Haber-Institut wurde mit einem *Thermo FlashEA 1112 Organic Elemental Analyzer* nach der *dynamic flash combustion*-Methode bei  $1020^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 8.2.6 Thermische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie

Die simultane Thermoanalyse wurde am Fritz-Haber-Institut mit einer *STA 449C Jupiter* der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Gasatmosphäre aus  $\text{Ar}/\text{O}_2$  im Verhältnis 79/21 wurde mit einem Flussregler *EL-Flow* der Firma *Bronkhorst* bereitgestellt. Die entstandenen Gase wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer *QMS200 Omnistar* von *Pfeiffer Vacuum* analysiert.

### 8.2.7 Katalytische Testung

Die katalytischen Testungen zur Selektivoxidation von *n*-Butan wurden am BasCat in Berlin mit einem *high throughput* Setup der *hte GmbH* aus acht parallelen Festbettreaktoren durchgeführt<sup>[110]</sup>. Jeder Reaktor wurde mit 1 mL Katalysatormaterial befüllt, das übrige Volumen des Reaktors wurde mit Korund gefüllt. Die Katalysatoren wurden zunächst bei 1 bar und  $300^\circ\text{C}$  für 2 h in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch ( $19/1$ ,  $2000 \text{ h}^{-1}$ ) konditioniert, bevor die Reaktandenmischung ( $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{N}_2 = 2/20/3/2/73$ ,  $2000 \text{ h}^{-1}$ ) für 16 h hindurchgeströmt wurde. Als Reaktionstemperatur wurde zunächst  $375^\circ\text{C}$  eingestellt, wurde

dann in 25 °C-Schritten (2 °C/min) auf 450 °C erhöht und anschließend bei gleichbleibenden Schritten wieder auf 350 °C abgesenkt. Schließlich wurden die Reaktoren im Konditionierungsgasgemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert.

Die katalytischen Testungen zur Selektivoxidation von Propan und Propen wurden bei der hte GmbH in einem *high throughput*-Aufbau aus 48 parallelen Reaktoren durchgeführt<sup>[129]</sup>. Jeder Reaktor wurde mit 1 mL Katalysatormaterial befüllt, das übrige Volumen des Reaktors wurde mit Korund gefüllt. Die Testung erfolgte zwischen 200 und 400 °C in 50 °C-Schritten bei 3 bar und einem Reaktandengasgemisch aus 1 Vol.% Propan/Propen, 15 Vol.% O<sub>2</sub>, 3 Vol.% H<sub>2</sub>O, 3 Vol.% Ar und 78 Vol.% N<sub>2</sub> (GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>).



## 9 Anhang

### 9.1 Indizierungstabellen

$$\Delta = (\sin^2 \theta_{\text{obs}} - \sin^2 \theta_{\text{calc}}) \cdot 1000$$

#### 9.1.1 Indizierungstabellen zu Kapitel 2

Tabelle 22: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,97</sub>Mo<sub>0,03</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( $a = 8,840(7) \text{ \AA}$ ;  $b = 17,392(16) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,919(3) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 1	36,03	36,06	0,03
1 3 0	36,57	36,74	0,23
0 4 0	40,82	40,85	0,05
2 1 0	41,43	41,39	0,07
1 1 1	42,55	42,46	0,13
2 2 0	45,09	45,08	0,02
1 4 0	45,55	45,58	0,05
1 2 1	46,12	46,13	0,02
2 3 0	50,63	50,54	0,17
1 5 1	66,20	66,16	0,09
0 0 2	73,00	73,01	0,02
3 2 1	74,00	74,04	0,11

Tabelle 23: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,97</sub>Mo<sub>0,03</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,858(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 17,330(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,9116(18) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,57	28,55	0,03
0 0 1	36,09	36,06	0,04
0 4 0	40,96	41,02	0,08
1 1 1	42,59	42,59	0,01
2 2 0	45,05	45,09	0,06
1 4 0	45,66	45,69	0,05
1 2 1	46,18	46,13	0,09
2 3 0	50,64	50,63	0,02
1 3 1	51,65	51,55	0,20
3 2 0	63,99	63,97	0,05
2 5 0	65,57	65,57	0,01
1 5 1	66,37	66,37	0,00
3 1 1	71,66	71,68	0,05
0 0 2	73,12	73,14	0,07

Tabelle 24: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,95</sub>Mo<sub>0,05</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 550 °C an Luft ( $a = 8,87(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 17,34(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,910(7) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,54	28,63	0,09
0 0 1	36,11	36,06	0,06
0 4 0	40,94	41,08	0,36
1 1 1	42,58	42,51	0,10
2 2 0	44,98	45,03	0,08
1 4 0	45,62	45,41	0,36
1 2 1	46,17	45,93	0,41
2 3 0	50,57	50,63	0,11
0 0 2	73,15	73,20	0,14

Tabelle 25: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,95</sub>Mo<sub>0,05</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,859(2)$  Å;  $b = 17,392(7)$  Å;  $c = 4,9199(14)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,52	28,41	0,12
0 0 1	36,03	36,02	0,01
1 3 0	36,55	36,60	0,07
0 4 0	40,82	40,86	0,06
2 1 0	41,35	41,32	0,05
1 1 1	42,52	42,51	0,01
2 2 0	45,01	45,01	0,00
1 4 0	45,53	45,53	0,01
1 2 1	46,10	46,03	0,12
2 3 0	50,56	50,57	0,01
1 3 1	51,54	51,55	0,01
2 4 0	57,49	57,54	0,10
3 2 0	63,96	63,97	0,03
2 5 0	65,41	65,39	0,05
1 5 1	66,19	66,17	0,04
0 0 2	72,99	73,00	0,03
3 4 0	73,52	73,50	0,04
3 2 1	73,89	73,90	0,03

Tabelle 26: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,90</sub>Mo<sub>0,10</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( $a = 8,869(9)$  Å;  $b = 17,346(18)$  Å;  $c = 4,922(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,54	28,60	0,06
0 0 1	36,01	36,08	0,09
0 4 0	40,93	41,03	0,16
2 1 0	41,31	41,25	0,10
1 1 1	42,50	42,56	0,09
2 2 0	45,00	45,00	0,00
1 4 0	45,62	45,64	0,04
1 2 1	46,10	46,08	0,04
2 3 0	50,58	50,61	0,05
2 4 0	57,54	57,53	0,02
2 2 1	57,93	57,97	0,08
1 4 1	58,42	58,31	0,23

Tabelle 27: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,90</sub>Mo<sub>0,10</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 575 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,886(3)$  Å;  $b = 17,313(5)$  Å;  $c = 4,9138(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,54	28,53	0,01
0 0 1	36,07	36,03	0,06
0 4 0	41,00	40,99	0,03
1 1 1	42,54	42,53	0,03
2 2 0	44,95	44,98	0,06
1 4 0	45,67	45,66	0,01
1 2 1	46,15	46,12	0,04
2 3 0	50,55	50,58	0,05
1 3 1	51,63	51,50	0,25
2 4 0	57,54	57,58	0,07
2 2 1	57,93	57,90	0,07
1 4 1	58,50	58,42	0,18
3 2 0	63,81	63,81	0,00
2 5 0	65,52	65,55	0,06
1 5 1	66,38	66,33	0,12
3 1 1	71,49	71,51	0,05

0 0 2	73,08	73,04	0,10
3 2 1	73,78	73,76	0,05
2 7 0	83,52	83,54	0,03
1 7 1	84,22	84,32	0,27
4 4 0	91,75	91,79	0,12
2 8 0	93,29	93,29	0,00
3 6 1	95,39	95,28	0,33
4 5 0	97,31	97,28	0,09
2 5 2	99,77	99,80	0,11
3 3 2	101,52	101,58	0,19
2 9 0	103,48	103,48	0,01

Tabelle 28: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,80</sub>Mo<sub>0,20</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C an Luft ( $a = 8,887(4)$  Å;  $b = 17,400(12)$  Å;  $c = 4,931(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,47	28,42	0,05
0 0 1	35,94	35,85	0,13
1 3 0	36,50	36,43	0,10
0 4 0	40,80	40,80	0,01
2 1 0	41,23	41,10	0,19
1 1 1	42,42	42,34	0,12
2 2 0	44,90	44,80	0,17
1 4 0	45,48	45,50	0,03
1 2 1	46,00	45,92	0,14
2 3 0	50,45	50,41	0,08
1 3 1	51,44	51,41	0,07
0 4 1	54,63	54,64	0,03
2 1 1	54,96	54,86	0,19
2 4 0	57,39	57,44	0,11
2 2 1	57,81	57,72	0,19
3 2 0	63,77	63,77	0,00
2 5 0	65,31	65,37	0,13
1 5 1	66,10	66,05	0,12
3 1 1	71,41	71,46	0,14
0 0 2	72,81	72,88	0,17
3 4 0	73,35	73,38	0,09
3 2 1	73,68	73,72	0,09

Tabelle 29: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,80</sub>Mo<sub>0,20</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,857(2)$  Å;  $b = 17,340(7)$  Å;  $c = 4,9310(14)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,57	28,54	0,03
0 0 1	36,08	36,07	0,02
1 3 0	36,63	36,65	0,03
0 4 0	40,94	40,94	0,00
2 1 0	41,37	41,38	0,02
1 1 1	42,58	42,56	0,03
2 2 0	45,05	45,06	0,01
1 4 0	45,64	45,63	0,01
1 2 1	46,17	46,15	0,03
2 3 0	50,63	50,63	0,00
1 3 1	51,63	51,59	0,09
2 4 0	57,59	57,62	0,05
2 2 1	58,02	58,04	0,04
1 4 1	58,48	58,49	0,02
3 2 0	63,99	63,96	0,07
1 5 1	66,34	66,30	0,10

3 1 1	71,66	71,65	0,02
0 0 2	73,09	73,13	0,08
3 4 0	73,60	73,66	0,17
3 2 1	73,94	73,90	0,11

Tabelle 30: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,70</sub>Mo<sub>0,30</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( $a = 8,853(9)$  Å;  $b = 17,239(18)$  Å;  $c = 4,895(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,66	28,73	0,07
0 0 1	36,21	36,29	0,10
0 4 0	41,18	41,32	0,21
1 1 1	42,71	42,80	0,14
2 2 0	45,12	45,25	0,22
1 4 0	45,86	45,89	0,05
1 2 1	46,33	46,29	0,07
2 3 0	50,75	50,84	0,16
2 1 1	55,27	55,33	0,13
2 5 0	65,80	65,77	0,07
1 5 1	66,66	66,59	0,17
0 0 2	73,37	73,38	0,02
3 2 1	74,07	74,00	0,20

Tabelle 31: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,70</sub>Mo<sub>0,30</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 625 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,892(6)$  Å;  $b = 17,400(14)$  Å;  $c = 4,927(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,46	28,24	0,24
0 0 1	35,98	35,85	0,17
0 4 0	40,80	40,76	0,05
2 1 0	41,20	41,10	0,15
1 1 1	42,44	42,36	0,13
2 2 0	44,88	44,84	0,06
1 4 0	45,48	45,42	0,10
1 2 1	46,02	45,94	0,14
2 3 0	50,43	50,41	0,05
1 3 1	51,46	51,47	0,01
2 4 0	57,37	57,40	0,06
2 2 1	57,81	57,76	0,11
1 4 1	58,29	58,22	0,14
2 5 0	65,30	65,41	0,26
1 5 1	66,11	66,11	0,01
3 1 1	71,39	71,40	0,03
0 0 2	72,88	72,94	0,15
3 2 1	73,67	73,70	0,08

Tabelle 32: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,70</sub>Mo<sub>0,30</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 600 °C an Luft ( $a = 8,888(9)$  Å;  $b = 17,450(14)$  Å;  $c = 4,941(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,43	28,55	0,13
0 0 1	35,88	35,93	0,07
0 4 0	40,68	40,76	0,12
2 1 0	41,21	41,12	0,14
1 1 1	42,35	42,38	0,04
2 2 0	44,86	44,93	0,11
1 4 0	45,37	45,39	0,03
1 2 1	45,92	45,89	0,05

2 3 0	50,39	50,42	0,05
1 3 1	51,34	51,38	0,07
2 5 0	65,19	65,17	0,04
1 5 1	65,94	65,89	0,12

Tabelle 33: Indizierung zu  $\gamma$ -(V<sub>0,60</sub>Mo<sub>0,40</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 625 °C im Sauerstoffstrom ( $a = 8,895(15)$  Å;  $b = 17,40(2)$  Å;  $c = 4,931(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 2 0	28,46	28,26	0,21
0 0 1	35,95	35,39	0,16
0 4 0	40,81	40,78	0,04
1 1 1	42,42	42,30	0,18
2 2 0	44,87	44,76	0,18
1 4 0	45,48	45,50	0,02
1 2 1	46,00	45,92	0,14
2 3 0	50,43	50,39	0,07
2 4 0	57,37	57,40	0,06
2 2 1	57,79	57,84	0,11
2 5 0	65,30	65,41	0,26
1 5 1	66,11	66,03	0,19
0 0 2	72,83	72,88	0,14

Tabelle 34: Indizierung zu  $\alpha$ -(V<sub>0,10</sub>Mo<sub>0,90</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.8) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( $a = 6,1757(3)$  Å;  $c = 4,2941(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,64	40,66	0,03
1 0 1	50,48	50,45	0,05
2 0 0	57,78	57,79	0,02
1 1 1	58,28	58,23	0,11
2 1 1	77,46	77,46	0,02
2 2 0	82,63	82,58	0,13
0 0 2	84,09	84,06	0,10
1 0 2	89,29	89,29	0,01
1 1 2	94,25	94,23	0,07
3 0 1	98,06	98,04	0,07
3 1 1	102,71	102,71	0,02
2 0 2	103,64	103,65	0,04
2 1 2	108,11	108,10	0,03
3 2 1	115,83	115,82	0,04
4 0 0	119,71	119,73	0,08
2 2 2	120,83	120,89	0,21
3 0 2	124,89	124,92	0,09
3 3 0	127,80	127,83	0,13
4 1 1	132,00	131,96	0,16
1 0 3	134,12	134,05	0,28
4 2 0	135,61	135,63	0,08
1 1 3	137,97	137,96	0,02
3 2 2	140,47	140,48	0,02

Tabelle 35: Indizierung zu  $\alpha$ -(V<sub>0,15</sub>Mo<sub>0,85</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.9) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( $a = 6,1738(5)$  Å;  $c = 4,2843(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,650	40,64	0,02
1 0 1	50,56	50,52	0,08
2 0 0	57,80	57,77	0,06

1 1 1	58,36	58,33	0,07
2 1 1	77,53	77,48	0,14
2 2 0	82,65	82,62	0,10
0 0 2	84,30	84,24	0,17
1 0 2	89,48	89,45	0,09
1 1 2	94,45	94,41	0,11
3 0 1	98,13	98,07	0,21
3 1 1	102,78	102,73	0,16
2 0 2	103,82	103,79	0,12
2 1 2	108,29	108,27	0,07
3 2 1	115,90	115,89	0,06
4 0 0	119,75	119,75	0,01
3 3 0	127,84	127,85	0,04
4 1 1	132,08	132,05	0,11
4 2 0	135,66	135,69	0,14
3 2 2	140,65	140,64	0,05

Tabelle 36: Indizierung zu  $\alpha$ -(V<sub>0,20</sub>Mo<sub>0,80</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.10) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( $a = 6,1709(2)$  Å;  $c = 4,2916(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,67	40,68	0,01
0 0 1	41,36	41,37	0,02
1 0 1	50,51	50,49	0,04
2 0 0	57,83	57,81	0,03
1 1 1	58,32	58,29	0,07
2 1 1	77,52	77,52	0,01
2 2 0	82,70	82,70	0,02
0 0 2	84,15	84,14	0,01
1 0 2	89,35	89,33	0,06
1 1 2	94,32	94,31	0,01
3 0 1	98,14	98,14	0,01
3 1 1	102,79	102,77	0,05
2 0 2	103,71	103,71	0,00
2 1 2	108,18	108,16	0,09
3 2 1	115,92	115,88	0,16
4 0 0	119,81	119,81	0,01
2 2 2	120,92	120,97	0,17
3 0 2	124,99	124,98	0,04
3 3 0	127,91	127,93	0,09
3 1 2	128,98	128,99	0,04
0 0 3	130,31	130,32	0,06
4 1 1	132,11	132,10	0,05
1 0 3	134,21	134,25	0,16
4 2 0	135,73	135,77	0,16
3 2 2	140,59	140,58	0,03

Tabelle 37: Indizierung zu  $\alpha$ -(V<sub>0,30</sub>Mo<sub>0,70</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 625 °C im Argonstrom ( $a = 6,1671(7)$  Å;  $c = 4,3030(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,69	40,67	0,03
1 0 1	50,43	50,35	0,15
2 0 0	57,86	57,85	0,03
1 1 1	58,26	58,23	0,07
2 1 1	77,49	77,42	0,21
2 2 0	82,75	82,77	0,05
0 0 2	83,91	83,88	0,09
1 0 2	89,13	89,09	0,12

1 1 2	94,12	94,10	0,06
3 0 1	98,14	98,09	0,18
3 1 1	102,79	102,74	0,19
2 0 2	103,53	103,49	0,13
2 1 2	108,02	107,98	0,12
3 2 1	115,94	115,91	0,14
4 0 0	119,89	119,94	0,17
3 0 2	124,86	124,92	0,27
3 3 0	127,99	128,14	0,57
3 1 2	128,85	128,84	0,07
4 1 1	132,15	132,13	0,09
1 0 3	133,84	133,82	0,05
4 2 0	135,82	135,90	0,31
1 1 3	137,70	137,76	0,24
3 2 2	140,48	140,41	0,29

Tabelle 38: Indizierung zu  $\alpha$ -(V<sub>0,40</sub>Mo<sub>0,60</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.12) nach dem Tempern bei 625 °C im Argonstrom ( $a = 6,1671(6)$  Å;  $c = 4,2990(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,70	40,67	0,03
1 0 1	50,46	50,34	0,18
2 1 1	77,52	77,50	0,04
2 2 0	82,75	82,70	0,13
0 0 2	83,99	84,05	0,17
1 0 2	89,21	89,17	0,11
1 1 2	94,19	94,12	0,21
3 0 1	98,16	98,14	0,08
3 1 1	102,81	102,77	0,15
2 0 2	103,60	103,60	0,02
2 1 2	108,09	108,10	0,04
3 2 1	115,96	115,97	0,04
4 0 0	119,89	119,91	0,08
3 3 0	127,99	128,04	0,20
4 1 1	132,17	132,16	0,01
4 2 0	135,83	135,86	0,00
1 1 3	137,83	137,89	0,25

Tabelle 39: Indizierung zu  $\alpha$ -(W<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,95</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 625 °C bei  $p(\text{O}_2) = 200$  ppm ( $a = 6,1809(6)$  Å;  $c = 4,2795(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,60	40,56	0,07
1 0 1	50,52	50,52	0,11
2 0 0	57,73	57,72	0,02
1 1 1	58,36	58,28	0,17
2 1 1	77,50	77,46	0,10
2 2 0	82,55	82,53	0,06
0 0 2	84,40	84,39	0,02
3 0 1	98,06	98,03	0,10
3 1 1	102,69	102,65	0,15
2 1 2	108,32	108,26	0,22
3 2 1	115,79	115,79	0,02
4 0 0	119,60	119,57	0,09
3 3 0	127,67	127,68	0,02
4 1 1	131,94	131,93	0,04
4 2 0	135,48	135,52	0,14

Tabelle 40: Indizierung zu  $\alpha$ -(W<sub>0,10</sub>Mo<sub>0,90</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 650 °C im Argonstrom ( $a = 6,1888(3)$  Å;  $c = 4,2538(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,55	40,54	0,07
0 0 1	41,73	41,69	0,11
2 0 0	57,65	57,64	0,02
2 1 1	77,57	77,55	0,10
2 2 0	82,44	82,44	0,06
0 0 2	84,93	84,94	0,02
3 1 0	92,71	92,71	0,10
1 1 2	94,98	94,99	0,15
3 0 1	98,07	98,07	0,02
4 0 0	119,43	119,44	0,09
2 2 2	121,34	121,36	
3 3 0	127,49	127,51	0,02
4 1 1	131,87	131,87	0,04
4 2 0	135,28	135,28	0,14

Tabelle 41: Indizierung zu  $\alpha$ -(W<sub>0,10</sub>Mo<sub>0,90</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 600 °C bei  $p(\text{O}_2) = 200$  ppm ( $a = 6,1879(3)$  Å;  $c = 4,2579(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,56	40,55	0,01
2 0 0	57,66	57,64	0,05
1 1 1	58,48	58,45	0,07
2 1 1	77,55	77,54	0,04
2 2 0	82,46	82,45	0,02
0 0 2	84,84	84,82	0,08
1 0 2	89,98	89,95	0,10
3 1 0	92,72	92,72	0,02
1 1 2	94,90	94,92	0,04
3 0 1	98,06	98,05	0,04
4 0 0	119,45	119,45	0,00
4 1 1	131,88	131,87	0,01
4 2 0	135,31	135,31	0,01

Tabelle 42: Indizierung zu  $\alpha$ -(W<sub>0,20</sub>Mo<sub>0,80</sub>)OPO<sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 625 °C bei  $p(\text{O}_2) = 200$  ppm ( $a = 6,1885(5)$  Å;  $c = 4,2564(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	40,55	40,56	0,07
1 0 1	50,75	50,63	0,11
2 0 0	57,66	57,65	0,02
2 1 1	77,55	77,48	0,10
2 2 0	82,45	82,44	0,06
1 0 2	90,01	90,06	0,02
3 0 1	98,06	98,03	0,10
3 1 1	102,68	102,64	0,15
2 0 2	104,23	104,22	0,22
3 2 1	115,76	115,73	0,02
4 0 0	119,43	119,42	0,09
3 3 0	127,50	127,51	0,02
4 1 1	131,87	131,85	0,04
4 2 0	135,29	135,28	0,14



### 9.1.2 Indizierungstabellen zu Kapitel 3

Tabelle 43: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,05}\text{W}_{0,50}\text{P}_{0,45})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7640(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,23	47,19	0,08
1 1 0	67,29	67,49	0,49
1 1 1	83,04	83,05	0,04
2 0 0	96,64	96,68	0,13
2 1 0	108,92	109,01	0,29
2 1 1	120,33	120,20	0,50

Tabelle 44: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,08}\text{W}_{0,67}\text{P}_{0,25})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 5,3486(16)$  Å;  $c = 7,569(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,01	46,91	0,17
1 1 2	66,94	67,02	0,19
2 0 2	82,61	82,59	0,03
2 2 0	96,15	96,14	0,04
3 1 0	108,36	108,42	0,20
3 1 2	119,69	119,65	0,16

Tabelle 45: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,60})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7797(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,04	47,01	0,04
1 1 0	67,00	67,11	0,25
2 1 0	108,44	108,41	0,09

Tabelle 46: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7820(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,01	46,88	0,22
1 1 1	82,62	82,63	0,01
2 0 0	96,15	96,20	0,19
2 1 1	119,70	119,69	0,06

Tabelle 47: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 5,3431(11)$  Å;  $c = 7,562(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,05	46,96	0,17
1 1 2	67,00	66,98	0,06
2 0 2	82,69	82,69	0,00
2 2 0	96,25	96,28	0,10
3 1 0	108,48	108,46	0,09
3 1 2	119,82	119,84	0,06

Tabelle 48: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,3417(9)$  Å;  $c = 7,564(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,07	46,98	0,16
1 1 2	67,01	66,98	0,06

2 0 2	82,70	82,71	0,02
2 2 0	96,28	96,30	0,07
3 1 0	108,52	108,50	0,06
3 1 2	119,85	119,86	0,04

Tabelle 49: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,3388(16)$  Å;  $c = 7,571(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,09	46,98	0,19
1 1 2	66,99	67,00	0,02
2 0 2	82,70	82,73	0,06
2 2 0	96,34	96,42	0,26
3 1 0	108,58	108,55	0,11
3 1 2	119,88	119,86	0,08

Tabelle 50: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 5,3360(17)$  Å;  $c = 7,573(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,12	47,02	0,17
1 1 2	67,00	67,02	0,04
2 0 2	82,73	82,71	0,06
2 2 0	96,39	96,48	0,28
3 1 0	108,64	108,59	0,19
3 1 2	119,94	119,94	0,02

Tabelle 51: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 5,336(5)$  Å;  $c = 7,625(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	46,62	47,01	0,67
1 1 0	47,11	47,19	0,13
1 1 2	66,76	66,84	0,20
2 0 0	67,12	67,16	0,11
2 0 2	82,53	82,71	0,52
2 2 0	96,38	96,15	0,75
3 1 2	119,78	119,92	0,52
2 1 4	124,56	124,44	0,45

Tabelle 52: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7698(14)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,16	46,94	0,38
1 1 1	82,90	82,84	0,19
2 0 0	96,48	96,62	0,46
2 1 1	120,13	120,09	0,13

Tabelle 53: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,771(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,15	46,98	0,29
1 1 1	82,88	82,84	0,12
2 0 0	96,45	96,64	0,61
2 1 1	120,09	120,15	0,23

Tabelle 54: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,50}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,775(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,09	46,89	0,35
1 1 0	67,08	67,06	0,07
2 1 0	108,58	108,60	0,10

Tabelle 55: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,50}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,775(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,	46,89	0,36
1 1 0	67,09	66,92	0,42
1 1 1	82,79	82,61	0,52
2 1 0	108,58	108,74	0,55

Tabelle 56: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,50}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7765(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,07	46,89	0,31
1 1 0	67,06	66,99	0,16
1 1 1	82,75	82,77	0,06
2 1 0	108,53	108,56	0,09

Tabelle 57: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,70}\text{P}_{0,20})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7682(9)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,18	47,02	0,28
1 1 1	82,94	82,96	0,05
2 0 0	96,52	96,58	0,18
2 1 1	120,19	120,15	0,12

Tabelle 58: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,70}\text{P}_{0,20})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7885(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	46,92	46,76	0,29
1 1 1	82,48	82,47	0,01
2 0 0	95,97	96,04	0,23
2 1 1	119,48	119,49	0,06

Tabelle 59: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,11}\text{W}_{0,56}\text{P}_{0,33})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.9) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,333(4)$  Å;  $c = 7,58(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,14	46,97	0,31
1 1 2	66,98	67,03	0,11
2 0 2	82,73	82,73	0,01
2 2 0	96,44	96,65	0,68
3 1 0	108,70	108,59	0,38
3 1 2	119,97	119,94	0,13

Tabelle 60: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,15}\text{W}_{0,60}\text{P}_{0,25})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.10) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7796(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,04	46,96	0,14
1 1 0	67,00	67,09	0,20
2 1 0	108,44	108,47	0,12
2 1 1	119,79	119,75	0,14

Tabelle 61: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,765(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,22	47,05	0,30
1 1 0	67,27	66,94	0,81
2 1 0	108,90	109,00	0,38

Tabelle 62: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,776(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,09	47,17	0,15
1 1 0	67,08	66,92	0,38
1 1 1	82,77	82,47	0,87
2 1 0	108,56	108,74	0,64

Tabelle 63: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,331(8)$  Å;  $c = 7,64(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,16	46,93	0,39
1 1 2	66,75	66,93	0,44
2 2 0	96,48	96,86	1,26
3 1 0	108,74	108,58	0,57
3 1 2	119,85	119,73	0,44

Tabelle 64: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7809(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,02	46,91	0,20
1 1 1	82,65	82,61	0,11
2 0 0	96,18	96,21	0,11
2 1 1	119,74	119,78	0,14

Tabelle 65: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,20}\text{P}_{0,60})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.13) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7705(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,15	47,18	0,06
1 1 0	67,17	67,05	0,28
1 1 1	82,89	82,97	0,23
2 1 0	108,72	108,71	0,04

Tabelle 66: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,770(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,15	46,75	0,70
1 1 0	67,17	67,06	0,29
2 1 0	108,73	108,80	0,26

Tabelle 67: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,775(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,	46,89	0,36
1 1 0	67,09	66,92	0,42
2 0 0	96,34	96,37	0,08
2 1 0	108,58	108,74	0,56

2 1 1	119,95	119,86	0,32
-------	--------	--------	------

Tabelle 68: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,345(2)$  Å;  $c = 7,580(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	47,04	46,93	0,18
1 1 2	66,91	66,99	0,20
2 0 2	82,60	82,63	0,08
2 2 0	96,21	96,31	0,30
3 1 0	108,44	108,44	0,00
3 1 2	119,73	119,65	0,28

Tabelle 69: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.17) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,778(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,05	46,77	0,50
1 1 0	67,03	66,92	0,25
1 1 1	82,71	82,49	0,64
2 1 0	108,48	108,65	0,59

Tabelle 70: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.17) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,783(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,00	46,86	0,24
1 1 0	66,95	67,07	0,29
1 1 1	82,61	82,43	0,51
2 1 0	108,35	108,41	0,24

Tabelle 71: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,30}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.19) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7760(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,08	46,91	0,29
1 1 0	67,07	67,04	0,07
2 1 0	108,55	108,57	0,08

Tabelle 72: Indizierung zu  $(\text{Pd}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.23) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,291(3)$  Å;  $c = 7,701(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	46,16	46,11	0,07
1 1 0	47,53	47,45	0,13
1 1 2	66,73	66,81	0,18
2 0 0	67,71	67,58	0,32
2 0 2	82,75	82,77	0,05
2 2 0	97,27	97,29	0,08
1 0 4	100,79	100,67	0,41
2 0 4	118,63	118,59	0,16
3 1 2	120,52	120,48	0,16
2 1 4	124,20	124,37	0,67

Tabelle 73: Indizierung zu  $(\text{Pd}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.23) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,765(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,22	47,16	0,11
1 1 1	83,01	82,78	0,66
2 0 0	96,60	96,89	0,92
2 1 1	120,29	120,21	0,31

Tabelle 74: Indizierung zu  $(\text{Ir}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.24) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,766(3)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,21	47,10	0,19
1 1 1	83,00	82,88	0,32
2 0 0	96,59	96,98	1,29
2 1 1	120,27	120,15	0,44

Tabelle 75: Indizierung zu  $(\text{Rh}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.26) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,298(5)$  Å;  $c = 7,687(12)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	46,24	46,28	0,06
1 1 0	47,46	47,24	0,38
1 1 2	66,74	66,91	0,40
2 0 0	67,61	67,91	0,72
2 0 2	82,72	82,89	0,49
2 2 0	97,12	96,85	0,88
1 0 4	100,95	100,84	0,37
3 1 2	120,40	120,46	0,22

Tabelle 76: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.27) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7689(4)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,17	47,07	0,17
1 1 1	82,92	82,90	0,07
2 0 0	96,50	96,48	0,08
2 1 1	120,16	120,17	0,04
2 2 0	141,25	141,21	0,20

Tabelle 77: Indizierung zu  $(\text{Pd}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.28) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,305(2)$  Å;  $c = 7,634(4)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	46,57	46,50	0,13
1 1 0	47,40	47,23	0,28
1 0 2	57,58	57,56	0,05
1 1 2	66,93	67,06	0,32
2 0 0	67,52	67,62	0,24
2 0 2	82,84	82,98	0,41
0 0 4	95,22	95,24	0,08
2 2 0	96,99	97,00	0,04
1 0 4	101,60	101,55	0,15
3 1 2	120,40	120,33	0,28

Tabelle 78: Indizierung zu  $(\text{Rh}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.29) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7693(15)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 0	47,17	47,05	0,21
1 1 0	67,19	67,16	0,09
1 1 1	82,92	82,84	0,23
2 0 0	96,49	96,50	0,03
2 1 0	108,76	108,92	0,55
2 1 1	120,15	120,07	0,30

Tabelle 79: Indizierung zu  $(\text{Pd}_{0,05}\text{V}_{0,15}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$  (Exp. Nr. 1.30) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,303(7)$  Å;  $c = 7,648(16)$  Å).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	46,48	46,39	0,16
1 1 0	47,42	47,30	0,20

1 0 2	57,52	57,65	0,27
1 1 2	66,88	67,23	0,84
2 0 0	67,56	67,99	1,05
2 0 2	82,81	83,07	0,73
2 2 0	97,04	96,73	1,02
1 0 4	101,42	101,42	0,42
3 1 2	120,42	120,42	0,01

Tabelle 80: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{0,33}\text{W}_{0,67}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei  $p(\text{O}_2) = 200$  ppm ( $a = 6,5641(15)$  Å,  $b = 5,2325(11)$  Å,  $c = 11,173(2)$  Å,  $\beta = 90,275(16)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 -1	31,22	31,22	0,01
1 0 1	31,35	31,38	0,03
0 0 2	31,70	31,66	0,05
1 0 -2	41,63	41,63	0,00
1 0 2	41,83	41,77	0,09
1 1 0	43,40	43,40	0,00
1 1 -1	46,22	46,22	0,01
1 1 1	46,31	46,32	0,02
0 1 2	46,55	46,44	0,18
1 1 -2	53,90	53,85	0,09
1 1 2	54,06	54,05	0,01
2 0 0	54,29	54,35	0,11
1 0 -3	54,91	54,81	0,20
1 0 3	55,14	55,07	0,14
2 0 -2	63,04	63,08	0,08
2 0 2	63,32	63,30	0,04
1 1 -3	64,86	64,80	0,15
1 1 3	65,06	65,02	0,10
2 1 -1	66,29	66,24	0,12
2 1 1	66,42	66,42	0,00
0 2 0	68,49	68,52	0,06
1 0 -4	69,63	69,57	0,15
1 0 4	69,88	69,83	0,12
2 1 -2	71,98	71,97	0,03
2 1 2	72,23	72,27	0,12
0 1 4	72,86	72,85	0,03
1 2 -2	80,83	80,84	0,04
1 2 2	80,94	81,00	0,18
2 1 3	81,07	81,14	0,20
3 0 -1	84,01	84,04	0,09
3 0 1	84,17	84,22	0,15
2 2 0	88,47	88,39	0,23
2 2 -2	94,46	94,35	0,35
2 2 2	94,65	94,63	0,08
2 0 -5	98,35	98,28	0,22
2 0 5	98,82	98,78	0,13
1 2 -4	99,27	99,30	0,09
1 2 4	99,46	99,40	0,20
2 2 -3	101,62	101,70	0,25
2 2 3	101,90	101,86	0,14
3 1 -3	102,69	102,68	0,03
3 1 3	103,10	103,12	0,07
0 1 6	104,18	104,10	0,28
1 1 -6	107,99	108,05	0,21
1 1 6	108,26	108,35	0,34
1 3 0	108,76	108,67	0,31
3 2 -1	110,53	110,55	0,05
3 2 1	110,66	110,69	0,09
3 1 -5	123,48	123,50	0,07

3 1 5	124,08	124,04	0,19
0 3 4	125,50	125,59	0,35
1 2 6	125,75	125,79	0,18

Tabelle 81: Indizierung zu Ru(WO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C an Luft ( $a = 37,107(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,818(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,471(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,212(15)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,49	19,54	0,04
2 2 0	29,29	29,30	0,01
2 2 -1	33,87	33,87	0,00
2 2 1	36,15	36,18	0,04
0 0 2	38,32	38,31	0,02
4 0 -2	39,17	39,19	0,02
6 2 0	40,35	40,38	0,04
6 2 -1	41,94	41,94	0,01
4 0 2	46,67	46,72	0,10
6 2 1	47,36	47,32	0,06
8 0 -2	48,77	48,76	0,02
2 2 2	50,05	50,06	0,01
6 2 -2	51,37	51,37	0,00
5 3 1	53,97	54,01	0,07
10 2 -1	56,23	56,22	0,02
6 2 2	60,17	60,15	0,03
8 0 2	60,70	60,69	0,03
2 2 -3	63,18	63,19	0,02
12 0 -2	63,45	63,53	0,18
0 4 2	68,00	68,06	0,15
8 4 0	68,48	68,48	0,00
10 2 -3	73,53	73,47	0,15
4 0 -4	76,02	75,97	0,14
6 2 3	76,17	76,11	0,18
16 0 0	79,46	79,44	0,05
16 0 -2	80,81	80,84	0,11
14 2 1	81,16	81,10	0,16
8 4 2	83,27	83,24	0,09
2 6 -1	86,97	86,96	0,05
9 3 3	91,64	91,72	0,24
18 2 -1	92,44	92,40	0,14
6 6 1	93,58	93,58	0,01
12 4 2	96,90	96,90	0,02
16 4 0	98,39	98,40	0,02
10 6 -1	98,78	98,78	0,02
16 4 -2	99,53	99,56	0,10
4 4 4	102,71	102,74	0,10
2 6 -3	103,26	103,22	0,15
12 0 4	109,56	109,56	0,01
10 6 -3	110,50	110,52	0,08
16 4 2	113,23	113,25	0,05

Tabelle 82: Indizierung zu Ru(WO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 850 °C an Luft ( $a = 37,082(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,803(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,436(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,19(2)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,51	19,44	0,05
2 2 0	29,33	29,30	0,03
2 2 -1	33,90	33,87	0,05
2 2 1	36,18	36,16	0,02
0 0 2	38,35	38,36	0,01



4 0 -2	39,21	39,17	0,05
6 2 0	40,39	40,35	0,06
6 2 -1	41,98	41,95	0,06
4 0 2	46,69	46,82	0,22
6 2 1	47,39	47,36	0,06
8 0 -2	48,81	48,77	0,07
2 2 2	50,09	50,07	0,03
6 2 -2	51,42	51,39	0,06
5 3 1	54,02	53,98	0,07
8 0 2	60,73	60,71	0,04
2 2 -3	63,23	63,23	0,00
2 2 3	67,05	67,02	0,05
0 4 2	68,07	68,06	0,01
8 4 0	68,54	68,48	0,15
10 2 -3	73,60	73,58	0,05
10 2 2	74,62	74,56	0,17
8 4 -2	74,72	74,70	0,07
14 2 0	74,87	74,94	0,16
4 0 -4	76,08	76,09	0,04
6 2 3	76,22	76,23	0,04
16 0 0	79,51	79,53	0,06
16 0 -2	80,87	80,95	0,22
14 2 1	81,21	81,23	0,07
6 2 -4	82,38	82,37	0,04
8 4 2	83,34	83,33	0,03
4 0 4	84,58	84,63	0,15
2 6 -1	87,08	86,97	0,33
12 0 -4	87,93	87,93	0,00
2 6 1	88,07	88,17	0,30
9 3 3	91,70	91,84	0,45
5 5 -3	92,09	92,22	0,40
18 2 -1	92,51	92,50	0,02
6 6 1	93,68	93,64	0,11
12 4 2	96,97	96,94	0,10
16 4 0	98,47	98,60	0,44
10 6 -1	98,89	98,98	0,30
16 4 -2	99,62	99,60	0,07
18 2 -3	101,26	101,18	0,28
4 4 4	102,79	102,82	0,10
2 6 -3	103,37	103,34	0,11
12 0 4	109,61	109,56	0,18
10 6 -3	110,62	110,60	0,08
6 6 3	112,55	112,50	0,18
16 4 2	113,31	113,22	0,32

Tabelle 83: Indizierung zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei  $p(\text{O}_2) = 300 \text{ ppm}$  ( $a = 37,090(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,8216(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4725(14) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,193(11)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,50	19,45	0,04
2 2 0	29,29	29,28	0,01
2 2 -1	33,86	33,83	0,03
2 2 1	36,14	36,15	0,02
0 0 2	38,31	38,33	0,03
8 0 0	39,15	38,95	0,29
4 0 -2	39,17	39,17	0,01
6 2 0	40,36	40,35	0,01
6 2 -1	41,95	41,94	0,01
4 0 2	46,66	46,68	0,03
6 2 1	47,35	47,34	0,03

8 0 -2	48,78	48,74	0,09
2 2 2	50,04	50,03	0,00
6 2 -2	51,37	51,35	0,04
5 3 1	53,96	53,93	0,07
0 4 0	55,62	55,67	0,10
10 2 -1	56,25	56,23	0,04
1 3 2	57,73	57,76	0,08
1 1 -3	58,67	58,64	0,05
6 2 2	60,16	60,20	0,10
8 0 2	60,70	60,70	0,00
2 2 -3	63,16	63,16	0,01
12 0 -2	63,48	63,46	0,04
2 2 3	66,98	66,97	0,02
0 4 2	67,98	67,99	0,03
8 4 0	68,47	68,47	0,00
4 4 2	73,21	73,22	0,03
10 2 -3	73,54	73,52	0,03
10 2 2	74,57	74,60	0,07
8 4 -2	74,64	74,72	0,21
14 2 0	74,85	74,82	0,06
4 0 -4	76,01	75,98	0,07
6 2 3	76,16	76,12	0,10
14 2 -2	77,37	77,36	0,02
12 0 2	77,70	77,62	0,23
0 0 4	77,75	77,80	0,14
16 0 0	79,49	79,50	0,00
16 0 -2	80,84	80,89	0,14
14 2 1	81,17	81,21	0,11
8 4 2	83,26	83,29	0,10
4 0 4	84,50	84,47	0,10
2 6 -1	86,95	86,95	0,01
12 0 -4	87,86	87,86	0,02
6 6 -1	90,70	90,66	0,13
9 3 3	91,62	91,68	0,17
5 5 -3	91,98	91,96	0,06
18 2 -1	92,48	92,46	0,06
6 6 1	93,55	93,58	0,08
12 4 2	96,90	96,91	0,05
14 2 -4	97,96	97,99	0,11
16 4 0	98,40	98,43	0,08
10 6 -1	98,77	98,75	0,07
16 4 -2	99,55	99,53	0,06
4 4 4	102,68	102,66	0,05
2 6 -3	103,23	103,22	0,03
12 0 4	109,54	109,54	0,02
10 6 -3	110,49	110,47	0,05
16 4 2	113,23	113,23	0,01

Tabelle 84: Indizierung zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 37,106(4)$  Å,  $b = 12,8195(13)$  Å,  $c = 9,4737(13)$  Å,  $\beta = 102,231(12)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,50	19,46	0,03
2 2 0	29,29	29,28	0,01
2 2 -1	33,86	33,86	0,00
2 2 1	36,14	36,13	0,01
0 0 2	38,31	38,31	0,00
4 0 -2	39,16	39,15	0,02
6 2 0	40,35	40,35	0,01
6 2 -1	41,94	41,93	0,02
4 0 2	46,67	46,72	0,09

6 2 1	47,36	47,34	0,04
8 0 -2	48,76	48,74	0,04
2 2 2	50,04	50,03	0,02
6 2 -2	51,36	51,35	0,01
5 3 1	53,97	53,95	0,04
0 4 0	55,63	55,68	0,12
10 2 -1	56,23	56,20	0,05
6 2 2	60,17	60,20	0,07
8 0 2	60,71	60,70	0,02
2 2 3	66,99	67,03	0,10
0 4 2	67,99	68,01	0,05
8 4 0	68,47	68,47	0,02
10 2 -3	73,51	73,50	0,02
14 2 -2	77,33	77,35	0,07
0 0 4	77,75	77,71	0,10
16 0 0	79,47	79,45	0,06
14 2 1	81,17	81,15	0,05
8 4 2	83,27	83,31	0,10
2 6 -1	86,96	86,94	0,06
12 0 -4	87,81	87,82	0,01
18 2 -1	92,44	92,43	0,03
6 6 1	93,57	93,55	0,05
12 4 2	96,91	96,89	0,06
16 4 0	98,39	98,43	0,11
10 6 -1	98,77	98,76	0,02
16 4 -2	99,51	99,52	0,03
4 4 4	102,69	102,70	0,02
2 6 -3	103,24	103,24	0,01

Tabelle 85: Indizierung zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei  $p(\text{O}_2) = 300$  ppm ( $a = 37,099(4)$  Å,  $b = 12,8241(12)$  Å,  $c = 9,4732(11)$  Å,  $\beta = 102,204(11)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,50	19,462	0,03
2 2 0	29,28	29,246	0,04
2 2 -1	33,85	33,839	0,02
2 2 1	36,13	36,115	0,02
0 0 2	38,31	38,311	0,00
4 0 -2	39,17	39,150	0,03
6 2 0	40,35	40,348	0,00
6 2 -1	41,94	41,906	0,05
4 0 2	46,66	46,718	0,10
6 2 1	47,35	47,337	0,02
8 0 -2	48,77	48,755	0,03
2 2 2	50,03	50,013	0,04
6 2 -2	51,36	51,330	0,06
5 3 1	53,95	53,926	0,05
10 2 -1	56,23	56,203	0,06
6 2 2	60,15	60,137	0,04
8 0 2	60,70	60,696	0,00
0 4 2	67,97	68,004	0,09
8 4 0	68,46	68,444	0,03
10 2 -3	73,52	73,496	0,06
16 0 0	79,48	79,487	0,03
14 2 1	81,16	81,144	0,04
8 4 2	83,25	83,261	0,04
2 6 -1	86,93	86,915	0,04
12 0 -4	87,84	87,854	0,05
18 2 -1	92,45	92,447	0,02
6 6 1	93,54	93,545	0,03
12 4 2	96,88	96,880	0,01

10 6 -1	98,75	98,778	0,10
16 4 -2	99,52	99,537	0,05
4 4 4	102,67	102,672	0,00
2 6 -3	103,22	103,191	0,08

Tabelle 86: Indizierung zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 37,094(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,8210(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4726(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,170(11)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,50	19,48	0,01
2 2 0	29,29	29,28	0,00
2 2 -1	33,86	33,88	0,02
2 2 1	36,13	36,13	0,00
0 0 2	38,31	38,31	0,01
4 0 -2	39,18	39,17	0,01
6 2 0	40,35	40,37	0,02
6 2 -1	41,95	41,95	0,01
4 0 2	46,65	46,68	0,05
6 2 1	47,34	47,36	0,02
8 0 -2	48,79	48,77	0,02
2 2 2	50,03	50,03	0,01
6 2 -2	51,38	51,35	0,05
5 3 1	53,96	53,95	0,02
0 4 0	55,62	55,70	0,17
10 2 -1	56,25	56,22	0,04
6 2 2	60,14	60,20	0,12
8 0 2	60,68	60,70	0,04
12 0 -2	63,48	63,43	0,11
0 4 2	67,98	68,01	0,07
8 4 0	68,47	68,47	0,01
10 2 -3	73,54	73,52	0,06
14 2 -2	77,37	77,39	0,07
0 0 4	77,74	77,73	0,02
16 0 0	79,48	79,47	0,02
14 2 1	81,15	81,17	0,05
8 4 2	83,24	83,27	0,06
4 0 4	84,49	84,48	0,01
2 6 -1	86,95	86,94	0,04
12 0 -4	87,87	87,88	0,03
6 6 -1	90,71	90,68	0,09
18 2 -1	92,47	92,45	0,05
6 6 1	93,55	93,55	0,00
12 4 2	96,88	96,87	0,03
14 2 -4	97,97	98,01	0,12
10 6 -1	98,77	98,78	0,03
16 4 -2	99,55	99,54	0,02
4 4 4	102,67	102,64	0,09
2 6 -3	103,24	103,24	0,01

Tabelle 87: Indizierung zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft ( $a = 37,107(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,8223(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4755(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,143(12)^\circ$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
4 0 0	19,49	19,47	0,01
2 2 0	29,28	29,27	0,01
2 2 -1	33,86	33,86	0,01
2 2 1	36,12	36,14	0,02
0 0 2	38,29	38,27	0,02
4 0 -2	39,17	39,15	0,03
6 2 0	40,34	40,33	0,02
6 2 -1	41,94	41,93	0,03
4 0 2	46,62	46,64	0,03

6 2 1	47,32	47,32	0,01
8 0 -2	48,78	48,74	0,08
2 2 2	50,01	49,99	0,03
6 2 -2	51,37	51,35	0,04
10 2 -1	56,23	56,20	0,06
8 0 2	60,64	60,64	0,01
0 4 2	67,96	67,96	0,00
8 4 0	68,45	68,46	0,02
10 2 -3	73,53	73,51	0,05
16 0 0	79,44	79,44	0,01
16 0 -2	80,83	80,86	0,11
14 2 1	81,11	81,08	0,08
8 4 2	83,21	83,22	0,02
2 6 -1	86,94	86,93	0,03
18 2 -1	92,44	92,44	0,02
12 4 2	96,83	96,84	0,02
10 6 -1	98,76	98,79	0,11
16 4 -2	99,53	99,51	0,06
4 4 4	102,62	102,61	0,05
2 6 -3	103,22	103,21	0,03

Tabelle 88: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 1000 °C an Luft ( $a = 5,2645(10)$  Å,  $b = 6,5584(15)$  Å,  $c = 17,335(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,39	20,33	0,05
0 1 1	28,86	28,83	0,02
0 1 2	33,88	33,88	0,00
1 0 2	39,43	39,42	0,02
0 1 3	40,93	40,92	0,03
1 1 0	43,26	43,26	0,00
1 1 1	44,47	44,42	0,08
1 1 2	47,93	47,92	0,02
0 1 4	49,20	49,22	0,03
1 1 3	53,22	53,17	0,10
0 1 5	58,22	58,17	0,10
1 1 4	59,91	59,87	0,08
0 2 3	62,68	62,63	0,10
1 2 1	65,11	65,11	0,01
1 2 2	67,59	67,65	0,15
2 0 0	68,06	68,00	0,15
0 2 4	68,52	68,55	0,06
1 0 6	70,82	70,65	0,43
1 2 3	71,55	71,41	0,38
0 2 5	75,45	75,44	0,03
0 1 7	77,67	77,62	0,15
2 1 3	80,08	80,16	0,23
0 3 1	83,21	83,16	0,14
2 1 4	84,88	84,90	0,04
0 2 7	91,76	91,73	0,10
2 2 3	93,87	93,91	0,13
2 1 6	97,55	97,62	0,23
2 2 4	98,13	98,18	0,17
0 2 8	100,87	100,92	0,15
2 2 5	103,42	103,41	0,00
1 3 5	104,79	104,95	0,55
3 1 1	108,66	108,55	0,39
2 3 1	109,59	109,53	0,22
3 1 2	110,32	110,37	0,16
3 1 3	113,05	113,10	0,17

1 1 10	115,35	115,40	0,18
1 3 7	117,95	117,89	0,21
1 4 2	120,00	119,99	0,04
0 4 4	120,60	120,61	0,02
3 2 2	121,51	121,53	0,06
2 1 9	122,46	122,43	0,12
3 0 6	123,60	123,58	0,08

Tabelle 89: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.4) nach dem Tempern bei 950 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2589(8)$  Å,  $b = 6,5535(11)$  Å,  $c = 17,341(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,39	20,31	0,06
0 1 1	28,87	28,81	0,06
0 1 2	33,89	33,90	0,01
1 0 2	39,45	39,50	0,06
0 1 3	40,94	40,94	0,01
1 1 0	43,30	43,34	0,06
1 1 1	44,51	44,46	0,08
1 1 2	47,96	47,94	0,05
0 1 4	49,20	49,20	0,01
1 1 3	53,25	53,21	0,07
0 1 5	58,21	58,19	0,04
1 1 4	59,93	59,91	0,04
0 2 3	62,71	62,73	0,05
1 2 1	65,16	65,17	0,02
1 2 2	67,64	67,67	0,07
2 0 0	68,13	68,09	0,11
0 2 4	68,55	68,53	0,05
1 0 6	70,82	70,79	0,08
1 2 3	71,60	71,61	0,02
0 2 5	75,47	75,54	0,19
0 3 1	83,27	83,24	0,09
0 2 7	91,77	91,73	0,12
2 2 3	93,94	93,93	0,06
2 1 6	97,60	97,58	0,06
2 2 4	98,20	98,22	0,06
0 2 8	100,87	100,90	0,08
2 2 5	103,48	103,49	0,04
1 3 5	104,85	104,87	0,07
2 3 1	109,69	109,67	0,09
3 1 2	110,44	110,47	0,10
1 3 7	117,99	117,99	0,00

Tabelle 90: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 900 °C bei  $p(\text{O}_2) = 300$  ppm ( $a = 5,2559(10)$  Å,  $b = 6,5486(16)$  Å,  $c = 17,363(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,36	20,27	0,07
0 1 1	28,89	28,85	0,04
0 1 2	33,89	33,86	0,04
1 0 2	39,46	39,42	0,06
0 1 3	40,92	40,88	0,07
1 1 0	43,32	43,28	0,08
1 1 1	44,53	44,50	0,06
1 1 2	47,98	47,96	0,04
0 1 4	49,17	49,16	0,02
1 1 3	53,25	53,21	0,07
0 1 5	58,16	58,15	0,02
1 1 4	59,91	59,89	0,05
0 2 3	62,72	62,77	0,11

1 2 1	65,20	65,23	0,06
1 2 2	67,67	67,71	0,08
2 0 0	68,17	68,15	0,07
0 2 4	68,55	68,45	0,25
1 0 6	70,76	70,77	0,03
1 2 3	71,62	71,53	0,25
0 2 5	75,46	75,48	0,07
0 1 7	77,58	77,62	0,13
2 1 3	80,17	80,20	0,08
0 3 1	83,33	83,32	0,04
2 1 4	84,96	84,96	0,00
2 2 0	88,30	88,29	0,03
0 2 7	91,71	91,77	0,18
2 2 3	93,99	94,01	0,06
2 1 6	97,58	97,50	0,25
2 2 4	98,23	98,22	0,03
0 2 8	100,80	100,90	0,33
2 2 5	103,50	103,49	0,01
1 3 5	104,88	104,77	0,36
3 1 1	108,84	108,81	0,13
2 3 1	109,77	109,81	0,13
3 1 2	110,50	110,55	0,16
1 0 10	111,41	111,38	0,09
3 1 3	113,22	113,22	0,00
1 1 10	115,20	115,22	0,05
1 3 7	117,98	117,87	0,41
1 4 2	120,19	120,29	0,39
3 2 2	121,71	121,73	0,05
2 1 9	122,41	122,51	0,38
3 0 6	123,71	123,72	0,06
2 2 8	124,50	124,40	0,38

Tabelle 91: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft ( $a = 5,2568(9)$  Å,  $b = 6,5511(17)$  Å,  $c = 17,357(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,37	20,27	0,07
0 1 1	28,88	28,86	0,02
0 1 2	33,89	33,87	0,02
1 0 2	39,46	39,42	0,05
0 1 3	40,93	40,88	0,07
1 1 0	43,31	43,31	0,00
1 1 1	44,52	44,49	0,05
1 1 2	47,97	47,95	0,04
0 1 4	49,17	49,14	0,05
1 1 3	53,25	53,22	0,06
0 2 0	54,40	54,40	0,01
0 1 5	58,17	58,13	0,09
1 1 4	59,92	59,87	0,11
0 2 3	62,71	62,70	0,02
1 2 1	65,18	65,18	0,01
1 2 2	67,66	67,68	0,05
2 0 0	68,16	68,10	0,17
1 0 6	70,77	70,73	0,11
0 2 5	75,45	75,44	0,03
0 1 7	77,60	77,48	0,32
2 1 3	80,16	80,16	0,01
0 3 1	83,30	83,35	0,15
2 1 4	84,95	84,97	0,06
2 2 0	88,28	88,31	0,08
0 2 7	91,72	91,78	0,18

2 2 3	93,97	93,98	0,03
2 1 6	97,58	97,61	0,09
2 2 4	98,22	98,21	0,02
0 2 8	100,82	100,91	0,31
2 2 5	103,49	103,47	0,08
1 3 5	104,86	104,82	0,12
3 1 1	108,82	108,82	0,02
2 3 1	109,74	109,80	0,22
3 1 2	110,48	110,46	0,09
3 1 3	113,21	113,23	0,10
1 1 10	115,24	115,29	0,18
1 3 7	117,98	117,87	0,41

Tabelle 92: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.4) nach dem Tempern bei 1000 °C bei  $p(\text{O}_2) = 500$  ppm ( $a = 5,2628(10)$  Å,  $b = 6,5599(7)$  Å,  $c = 17,3365(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,39	20,39	0,00
0 1 1	28,85	28,87	0,02
0 1 2	33,87	33,88	0,01
1 0 2	39,44	39,46	0,04
0 1 3	40,93	40,96	0,05
1 1 0	43,26	43,29	0,05
1 1 1	44,47	44,49	0,03
1 1 2	47,93	47,94	0,02
0 1 4	49,19	49,20	0,01
1 1 3	53,23	53,21	0,03
0 1 5	58,21	58,20	0,02
1 1 4	59,91	59,92	0,02
0 2 3	62,66	62,65	0,02
1 2 1	65,10	65,11	0,02
1 2 2	67,58	67,60	0,05
2 0 0	68,08	68,06	0,05
0 2 4	68,51	68,46	0,12
1 0 6	70,82	70,80	0,05
1 2 3	71,55	71,54	0,03
0 2 5	75,44	75,47	0,08
0 1 7	77,67	77,67	0,00
2 1 3	80,09	80,10	0,03
0 3 1	83,19	83,22	0,10
0 2 7	91,75	91,77	0,07
2 2 3	93,87	93,87	0,03
2 1 6	97,56	97,56	0,01
2 2 4	98,14	98,14	0,02
0 2 8	100,86	100,86	0,00
2 2 5	103,42	103,42	0,02
1 3 5	104,78	104,81	0,12
2 3 1	109,59	109,55	0,14
3 1 2	110,35	110,35	0,01
3 1 3	113,08	113,11	0,08
1 1 10	115,34	115,34	0,01
1 3 7	117,93	117,90	0,12

Tabelle 93: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  aus  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{WOPO}_4$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{WO}_3$  nach dem Tempern bei 1000 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2601(7)$  Å,  $b = 6,5607(11)$  Å,  $c = 17,342(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,39	20,25	0,10
0 1 1	28,84	28,77	0,08
0 1 2	33,86	33,96	0,12
1 0 2	39,45	39,46	0,01



0 1 3	40,92	40,92	0,00
1 1 0	43,27	43,30	0,04
1 1 1	44,48	44,50	0,02
1 1 2	47,94	47,92	0,04
0 1 4	49,18	49,16	0,05
1 1 3	53,23	53,19	0,07
0 1 5	58,19	58,19	0,00
1 1 4	59,91	59,89	0,04
0 2 3	62,65	62,67	0,04
1 2 1	65,11	65,15	0,10
1 2 2	67,58	67,63	0,11
2 0 0	68,12	68,07	0,12
0 2 4	68,50	68,49	0,02
1 0 6	70,81	70,75	0,16
1 2 3	71,55	71,57	0,05
0 2 5	75,42	75,38	0,11
0 1 7	77,64	77,70	0,16
2 1 3	80,12	80,14	0,06
0 3 1	83,17	83,26	0,24
2 1 4	84,92	84,92	0,01
0 2 7	91,72	91,75	0,09
2 2 3	93,89	93,93	0,10
2 1 6	97,57	97,60	0,09
2 2 4	98,15	98,16	0,03
0 2 8	100,83	100,86	0,10
2 2 5	103,43	103,45	0,07
1 3 5	104,77	104,81	0,16
2 1 7	105,17	105,27	0,35
3 1 1	108,74	108,71	0,13
2 3 1	109,60	109,61	0,01
3 1 2	110,40	110,41	0,00
3 1 3	113,14	113,12	0,05
1 1 10	115,31	115,28	0,12
1 3 7	117,91	117,89	0,08
1 4 2	119,97	120,01	0,16
0 4 4	120,56	120,43	0,48
3 2 2	121,58	121,61	0,09
2 1 9	122,46	122,47	0,03
3 0 6	123,67	123,64	0,11
2 2 8	124,49	124,44	0,19

Tabelle 94: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_3(\text{PO}_2)_4$  aus  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{WO}_3$  nach dem Tempern bei 1000 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2570(11)$  Å,  $b = 6,5467(16)$  Å,  $c = 17,350(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,38	20,27	0,08
0 1 1	28,90	28,79	0,11
0 1 2	33,91	33,90	0,01
1 0 2	39,46	39,46	0,00
0 1 3	40,95	40,90	0,08
1 1 0	43,32	43,34	0,02
1 1 1	44,53	44,54	0,01
1 1 2	47,98	47,96	0,05
0 1 4	49,20	49,18	0,04
1 1 3	53,26	53,19	0,14
0 1 5	58,20	58,17	0,06
1 1 4	59,94	59,89	0,09
0 2 3	62,75	62,73	0,04
1 2 1	65,22	65,21	0,01
1 2 2	67,69	67,71	0,05
2 0 0	68,16	68,17	0,02

0 2 4	68,58	68,61	0,06
1 0 6	70,79	70,77	0,07
1 2 3	71,64	71,55	0,25
0 2 5	75,50	75,46	0,09
0 1 7	77,63	77,70	0,19
0 3 1	83,36	83,38	0,06
2 1 4	84,96	84,96	0,02
0 2 7	91,77	91,87	0,31
2 2 3	93,99	94,01	0,04
2 1 6	97,60	97,56	0,14
2 2 4	98,25	98,22	0,08
2 2 5	103,52	103,41	0,36
1 3 5	104,92	104,77	0,49
2 1 7	105,19	105,17	0,07
2 3 1	109,78	109,83	0,16
3 1 2	110,48	110,51	0,08
1 1 10	115,28	115,32	0,12
1 4 2	120,22	120,29	0,26
3 2 2	121,71	121,75	0,16
2 1 9	122,46	122,51	0,17
3 0 6	123,72	123,72	0,03
2 2 8	124,55	124,50	0,18

Tabelle 95: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1,9}\text{W}_{8,9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 900 °C bei  $p(\text{O}_2) = 300$  ppm und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2885(7)$  Å,  $b = 6,5560(13)$  Å,  $c = 23,502(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	15,03	14,93	0,06
0 0 4	30,13	30,00	0,15
0 1 2	30,93	30,92	0,01
0 1 4	40,56	40,58	0,03
1 1 1	43,81	43,79	0,02
1 1 2	45,75	45,71	0,06
0 1 5	46,53	46,51	0,04
1 1 3	48,81	48,74	0,13
1 1 4	52,83	52,80	0,06
0 2 1	54,90	54,87	0,05
1 0 6	56,66	56,65	0,01
0 1 7	59,75	59,73	0,04
0 2 4	62,44	62,42	0,04
1 1 6	63,00	62,94	0,14
1 2 1	64,66	64,76	0,23
1 2 2	66,03	66,02	0,02
0 2 5	66,59	66,54	0,13
2 0 0	67,74	67,75	0,03
1 2 3	68,25	68,19	0,15
1 0 8	69,81	69,79	0,06
0 2 6	71,37	71,35	0,06
2 1 4	79,59	79,64	0,12
0 3 1	82,93	82,93	0,01
2 1 6	87,00	87,01	0,00
2 1 7	91,56	91,58	0,06
2 2 4	93,45	93,50	0,14
0 2 10	95,13	95,13	0,01
2 2 5	96,46	96,49	0,11
2 2 6	100,04	100,07	0,10
1 1 12	103,28	103,32	0,16
1 3 7	105,71	105,72	0,04
2 1 10	107,99	107,94	0,18
2 3 1	109,15	109,14	0,03
3 1 3	110,33	110,30	0,12

1 1 13	110,93	110,89	0,12
3 1 4	112,42	112,41	0,01
1 3 9	115,30	115,27	0,11
3 2 3	121,53	121,54	0,05
3 0 8	122,54	122,54	0,00
2 2 11	125,23	125,24	0,02
0 0 16	126,50	126,52	0,05
1 2 14	129,56	129,59	0,14
2 0 14	131,68	131,67	0,05

Tabelle 96: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1,9}\text{W}_{8,9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 700 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2872(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,5554(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,492(2) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	15,040	14,91	0,07
0 0 4	30,145	30,10	0,06
0 1 2	30,933	30,94	0,00
1 0 2	36,772	36,60	0,24
0 1 4	40,568	40,54	0,05
1 1 1	43,814	43,82	0,00
1 1 2	45,754	45,74	0,03
0 1 5	46,545	46,54	0,02
1 1 3	48,826	48,78	0,09
1 1 4	52,844	52,81	0,06
0 1 6	52,987	52,89	0,18
0 2 1	54,903	54,85	0,10
1 0 6	56,679	56,67	0,01
0 1 7	59,769	59,75	0,04
0 2 4	62,448	62,49	0,10
1 1 6	63,023	62,99	0,07
1 2 1	64,666	64,67	0,01
1 2 2	66,035	66,03	0,01
0 2 5	66,602	66,63	0,06
2 0 0	67,758	67,81	0,12
1 2 3	68,263	68,27	0,01
1 0 8	69,841	69,81	0,09
0 2 6	71,388	71,39	0,00
0 1 9	74,078	74,08	0,02
2 1 4	79,615	79,60	0,04
0 1 10	81,533	81,52	0,04
0 3 1	82,934	82,94	0,01
2 1 5	83,018	83,02	0,00
2 1 6	87,029	87,07	0,13
2 1 7	91,587	91,61	0,07
2 2 4	93,472	93,51	0,11
0 2 10	95,163	95,14	0,06
2 2 5	96,480	96,50	0,07
2 2 6	100,064	100,08	0,05
1 1 12	103,320	103,35	0,12
1 3 7	105,731	105,75	0,07
2 1 10	108,028	108,01	0,07
3 1 2	108,850	108,81	0,15
2 3 1	109,162	109,13	0,12
3 1 3	110,357	110,39	0,10
1 1 13	110,977	110,98	0,02
3 1 4	112,445	112,40	0,16
2 1 11	114,301	114,30	0,01
1 3 9	115,328	115,32	0,04
2 1 12	120,926	120,89	0,14
3 2 3	121,558	121,59	0,11
3 0 8	122,580	122,59	0,02

2 2 11	125,277	125,28	0,01
1 2 14	129,612	129,61	0,00
2 0 14	131,742	131,77	0,11

Tabelle 97: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1,9}\text{W}_{8,9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2878(8)$  Å,  $b = 6,5564(14)$  Å,  $c = 23,486(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	15,04	14,83	0,12
0 0 4	30,15	30,08	0,08
0 1 2	30,93	30,86	0,08
0 1 4	40,57	40,59	0,02
1 1 0	43,14	43,22	0,13
1 1 1	43,81	43,80	0,01
1 1 2	45,75	45,72	0,05
0 1 5	46,55	46,54	0,02
1 1 3	48,82	48,77	0,09
1 1 4	52,84	52,85	0,01
1 0 6	56,69	56,72	0,08
0 1 7	59,78	59,76	0,04
0 2 4	62,44	62,47	0,07
1 1 6	63,03	63,01	0,03
1 2 1	64,66	64,69	0,08
1 2 2	66,03	66,01	0,04
0 2 5	66,60	66,61	0,02
2 0 0	67,75	67,79	0,09
1 2 3	68,26	68,23	0,07
1 0 8	69,85	69,82	0,07
0 2 6	71,39	71,38	0,02
2 1 4	79,61	79,61	0,00
2 1 6	87,03	87,10	0,21
2 1 7	91,59	91,61	0,08
2 2 4	93,46	93,49	0,09
0 2 10	95,17	95,19	0,05
2 2 5	96,47	96,51	0,11
2 2 6	100,06	100,06	0,01
1 1 12	103,34	103,36	0,06
1 3 7	105,73	105,76	0,10
2 1 10	108,04	107,97	0,23
2 3 1	109,15	109,15	0,02
3 1 3	110,35	110,33	0,06
1 1 13	111,00	111,03	0,10
3 1 4	112,44	112,41	0,10
1 3 9	115,33	115,26	0,24

Tabelle 98: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1,6}\text{W}_{5,6}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.6) nach dem Tempern bei 700 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2819(16)$  Å,  $b = 6,557(2)$  Å,  $c = 23,481(8)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	15,05	14,95	0,06
0 0 4	30,16	30,02	0,15
0 1 2	30,93	30,76	0,20
0 1 4	40,57	40,55	0,04
1 1 0	43,17	43,24	0,11
1 1 1	43,84	43,86	0,04
1 1 2	45,78	45,76	0,03
0 1 5	46,56	46,54	0,03
1 1 3	48,85	48,81	0,07
0 1 7	59,79	59,62	0,37
1 2 1	64,67	64,81	0,32
1 2 2	66,04	66,05	0,01

0 2 5	66,60	66,59	0,03
2 0 0	67,83	67,83	0,01
1 2 3	68,27	68,29	0,03
1 0 8	69,88	69,96	0,20
0 2 6	71,39	71,38	0,02
2 1 4	79,68	79,63	0,14
2 2 4	93,52	93,51	0,04
0 2 10	95,19	95,23	0,14
2 2 5	96,53	96,51	0,08
2 2 6	100,12	100,08	0,12
1 1 12	103,37	103,34	0,12
1 3 7	105,74	105,68	0,23
2 1 10	108,10	108,19	0,31
2 3 1	109,19	109,23	0,13
3 1 3	110,47	110,45	0,06
1 3 9	115,35	115,36	0,06

Tabelle 99: Indizierung zu  $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.6) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2844(6)$  Å,  $b = 6,5533(11)$  Å,  $c = 23,492(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	15,04	14,95	0,05
0 0 4	30,15	30,20	0,06
0 1 2	30,94	30,94	0,01
0 1 4	40,57	40,54	0,06
1 1 1	43,83	43,86	0,04
1 1 2	45,77	45,74	0,06
0 1 5	46,55	46,56	0,01
1 1 3	48,84	48,80	0,09
1 1 4	52,86	52,83	0,05
0 1 6	52,99	52,93	0,11
1 0 6	56,69	56,69	0,00
0 1 7	59,77	59,77	0,00
0 2 4	62,46	62,53	0,15
1 1 6	63,04	62,99	0,11
1 2 1	64,69	64,77	0,18
1 2 2	66,06	66,05	0,03
0 2 5	66,62	66,57	0,12
2 0 0	67,80	67,83	0,08
1 2 3	68,29	68,27	0,05
1 0 8	69,85	69,89	0,09
0 2 6	71,40	71,43	0,06
0 1 9	74,08	74,14	0,16
2 1 4	79,65	79,68	0,08
0 1 10	81,54	81,48	0,17
0 3 1	82,96	83,02	0,16
2 1 6	87,06	87,01	0,15
2 1 7	91,62	91,61	0,03
2 2 4	93,51	93,51	0,02
0 2 10	95,18	95,20	0,09
2 2 5	96,52	96,52	0,01
2 2 6	100,10	100,10	0,01
0 2 11	102,00	102,00	0,02
2 1 9	102,16	102,22	0,19
1 1 12	103,33	103,35	0,08
1 3 7	105,76	105,69	0,24
2 1 10	108,06	108,07	0,04
3 1 2	108,91	108,91	0,01
2 3 1	109,21	109,23	0,06
3 1 3	110,42	110,41	0,04
1 1 13	110,99	110,98	0,01
3 1 4	112,50	112,54	0,14

2 1 11	114,33	114,32	0,04
1 3 9	115,36	115,34	0,07
3 2 3	121,62	121,61	0,05
3 0 8	122,63	122,61	0,11
2 2 11	125,31	125,32	0,04

Tabelle 100: Indizierung zu  $(\text{Ir}_{1,6}\text{W}_{5,6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (Exp. Nr. 2.11) nach dem Tempern bei 1000 °C an Luft ( $a = 5,2576(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,538(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,332(8) \text{ \AA}$ ).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
0 0 2	20,40	20,24	0.12
0 1 1	28,93	28,61	0.35
0 1 2	33,95	33,95	0.00
1 0 2	39,47	39,70	0.34
0 1 3	40,99	41,03	0.05
1 1 0	43,34	43,35	0.00
1 1 1	44,55	44,53	0.05
1 1 2	48,01	47,95	0.11
0 1 4	49,25	49,22	0.07
1 1 3	53,30	53,26	0.08
0 1 5	58,27	58,22	0.09
1 1 4	59,98	60,01	0.07
0 2 3	62,83	62,88	0.11
1 2 1	65,28	65,30	0.06
1 0 6	70,85	70,80	0.14
0 2 5	75,59	75,57	0.05
0 1 7	77,72	77,93	0.57
2 1 3	80,19	80,27	0.24
0 3 1	83,47	83,51	0.12
2 1 4	84,99	84,94	0.16
0 2 7	91,88	91,81	0.22
2 2 3	94,04	94,11	0.20
2 2 4	98,30	98,31	0.03
0 2 8	100,99	100,99	0.00
2 2 5	103,59	103,52	0.21
1 3 5	105,04	105,02	0.05
3 1 1	108,82	108,79	0.13
2 3 1	109,87	109,89	0.08
3 1 3	113,22	113,23	0.06
1 3 7	118,12	118,15	0.11

### 9.1.3 Indizierungstabellen zu Kapitel 4

Tabelle 101: Indizierung zu  $\text{TiO}_2$  (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7850(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,509(3) \text{ \AA}$ ).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,61	50,57	0,07
1 0 3	73,92	73,98	0,17
0 0 4	75,63	75,56	0,17
1 1 2	77,14	77,12	0,05
2 0 0	96,07	96,08	0,05
1 0 5	107,82	107,74	0,30
2 1 1	110,12	110,13	0,06
2 1 3	124,22	124,14	0,31
2 0 4	125,39	125,42	0,12
1 1 6	137,64	137,64	0,27
2 2 0	140,58	140,58	0,04

Tabelle 102: Indizierung zu  $\text{TiO}_2$  (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,595(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 2,956(8) \text{ \AA}$ ).

$hkl$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,86	54,78	0,15

1 0 1	72,19	72,18	0,03
1 1 1	82,51	82,55	0,13
2 1 0	88,07	88,39	0,97
2 1 1	108,65	108,62	0,10
2 2 0	113,23	113,08	0,53

Tabelle 103: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7839(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,5128(11) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,61	0,02
1 0 3	73,91	73,86	0,12
0 0 4	75,59	75,56	0,08
1 1 2	77,15	77,14	0,02
2 0 0	96,10	96,10	0,02
1 0 5	107,78	107,80	0,04
2 1 1	110,15	110,17	0,09
1 1 6	137,53	137,54	0,03
2 2 0	140,61	140,60	0,06

Tabelle 104: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,5934(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9600(8) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,87	54,82	0,10
1 0 1	72,13	72,14	0,03
1 1 1	82,46	82,51	0,16
2 1 1	108,62	108,62	0,00
2 2 0	113,25	113,20	0,20
0 0 2	125,45	125,43	0,09
3 0 1	137,99	138,03	0,16

Tabelle 105: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7832(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,5196(19) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,59	0,06
1 0 3	73,88	73,96	0,21
0 0 4	75,54	75,50	0,09
1 1 2	77,15	77,12	0,07
2 0 0	96,12	96,10	0,04
1 0 5	107,72	107,76	0,12
2 1 1	110,17	110,13	0,12
2 1 3	124,24	124,22	0,06
1 1 6	137,45	137,44	0,07
2 2 0	140,64	140,68	0,14

Tabelle 106: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,5944(4) \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9601(4) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,86	54,82	0,07
1 0 1	72,13	72,10	0,06
2 0 0	78,36	78,34	0,07
1 1 1	82,45	82,45	0,02
2 1 0	88,07	88,07	0,00
2 1 1	108,60	108,60	0,00
2 2 0	113,23	113,20	0,10
3 1 0	128,06	128,10	0,16
3 0 1	137,96	137,95	0,04
1 1 2	139,53	139,53	0,02

Tabelle 107: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7840(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,519(2) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,61	50,59	0,04
0 0 4	75,54	75,54	0,00
2 0 0	96,09	96,08	0,03
2 1 1	110,14	110,15	0,04

Tabelle 108: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,5946(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9600(3) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,86	54,80	0,11
1 0 1	72,13	72,10	0,06
2 0 0	78,36	78,34	0,06
1 1 1	82,45	82,43	0,04
2 1 0	88,06	88,05	0,05
2 1 1	108,60	108,60	0,01
2 2 0	113,22	113,20	0,08
0 0 2	125,45	125,45	0,00
3 1 0	128,06	128,08	0,10
3 0 1	137,96	137,97	0,06
1 1 2	139,53	139,53	0,01

Tabelle 109: Indizierung zu TiO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,5940(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9597(2) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,87	54,82	0,08
1 0 1	72,14	72,12	0,03
2 0 0	78,37	78,38	0,01
1 1 1	82,46	82,45	0,01
2 1 0	88,08	88,07	0,03
2 1 1	108,62	108,60	0,05
2 2 0	113,24	113,24	0,00
0 0 2	125,46	125,49	0,10
3 1 0	128,08	128,10	0,10
3 0 1	137,98	137,97	0,03
1 1 2	139,55	139,53	0,06

Tabelle 110: Indizierung zu (Ti<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2,1</sub> (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7875(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,479(3) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,53	0,13
0 0 4	75,88	75,84	0,09
1 1 2	77,16	77,18	0,06
2 0 0	96,00	95,96	0,11
1 0 5	108,10	108,08	0,08
2 1 1	110,05	110,03	0,06
2 0 4	125,51	125,56	0,22

Tabelle 111: Indizierung zu (Ti<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2,1</sub> (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7863(13) \text{ \AA}$ ;  $c = 9,505(5) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,550	0,09
1 0 3	73,93	74,064	0,36
0 0 4	75,66	75,762	0,29
1 1 2	77,13	76,981	0,39
2 0 0	96,03	95,984	0,16
1 0 5	107,84	107,975	0,46
2 1 1	110,08	110,033	0,16
2 1 3	124,20	124,164	0,13
2 0 4	125,38	125,403	0,08
1 1 6	137,60	137,477	0,49



2 2 0	140,51	140,595	0,35
-------	--------	---------	------

Tabelle 112: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7877(9)$  Å;  $c = 9,501(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,58	50,53	0,10
1 0 3	73,93	73,84	0,23
0 0 4	75,69	75,70	0,05
1 1 2	77,11	77,04	0,19
2 0 0	95,99	96,02	0,10
1 0 5	107,87	107,94	0,23
2 1 1	110,04	110,05	0,06
2 1 3	124,17	124,06	0,40
2 0 4	125,37	125,44	0,28
1 1 6	137,63	137,60	0,12
2 2 0	140,45	140,48	0,11

Tabelle 113: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,7841(8)$  Å;  $c = 9,499(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,63	50,55	0,14
1 0 3	73,97	74,06	0,24
0 0 4	75,71	75,62	0,22
1 1 2	77,17	77,12	0,14
2 0 0	96,09	96,10	0,04
1 0 5	107,92	107,86	0,22
2 1 1	110,15	110,17	0,09
2 0 4	125,47	125,44	0,10
1 1 6	137,70	137,76	0,25
2 2 0	140,60	140,60	0,04

Tabelle 114: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 3,7846(4)$  Å;  $c = 9,5286(15)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,55	0,09
1 0 3	73,83	73,82	0,01
0 0 4	75,46	75,42	0,10
1 1 2	77,11	77,06	0,12
2 0 0	96,08	96,04	0,11
1 0 5	107,62	107,62	0,03
2 1 1	110,12	110,09	0,10
2 1 3	124,17	124,20	0,13
2 0 4	125,29	125,30	0,06
1 1 6	137,33	137,34	0,03
2 2 0	140,58	140,60	0,05

Tabelle 115: Indizierung zu  $\text{SnO}_2$  (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 4,739(3)$  Å;  $c = 3,185(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,16	53,09	0,14
1 0 1	67,77	67,71	0,15
2 0 0	75,89	75,82	0,18
2 1 1	103,55	103,55	0,00
2 2 0	109,49	109,26	0,80
0 0 2	115,72	115,68	0,16
3 1 0	123,73	123,91	0,68
2 0 2	142,60	142,65	0,20

Tabelle 116: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7406(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1845(7) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,09	0,10
1 0 1	67,76	67,67	0,23
2 0 0	75,85	75,80	0,14
1 1 1	77,96	78,02	0,17
2 1 0	85,22	85,29	0,21
2 1 1	103,51	103,55	0,12
2 2 0	109,44	109,42	0,05
0 0 2	115,72	115,78	0,19
3 1 0	123,67	123,73	0,22
1 1 2	129,53	129,50	0,09
3 0 1	131,87	131,80	0,27
2 0 2	142,58	142,57	0,05

Tabelle 117: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,7407(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1861(6) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,09	0,10
1 0 1	67,74	67,67	0,17
2 0 0	75,85	75,80	0,14
1 1 1	77,93	77,88	0,15
2 1 0	85,21	85,23	0,04
2 1 1	103,50	103,51	0,05
2 2 0	109,43	109,40	0,11
0 0 2	115,66	115,68	0,07
3 1 0	123,67	123,73	0,23
1 1 2	129,46	129,42	0,16
3 0 1	131,85	131,82	0,12
2 0 2	142,52	142,57	0,20

Tabelle 118: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,7396(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1865(7) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,15	53,09	.12
1 0 1	67,74	67,69	.12
2 0 0	75,87	75,82	.13
1 1 1	77,94	77,90	.11
2 1 0	85,24	85,27	.10
2 1 1	103,51	103,53	.06
2 2 0	109,46	109,40	.21
0 0 2	115,65	115,70	.19
3 1 0	123,70	123,79	.34
1 1 2	129,46	129,42	.14
3 0 1	131,87	131,84	.14
2 0 2	142,52	142,53	.03

Tabelle 119: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7393(10) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1861(8) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,15	53,09	.13
1 0 1	67,75	67,67	.18
2 0 0	75,88	75,82	.15
1 1 1	77,95	77,94	.02
2 1 0	85,24	85,13	.33
2 1 1	103,52	103,53	.03
2 2 0	109,47	109,44	.10
0 0 2	115,66	115,66	.01
3 1 0	123,71	123,81	.37
1 1 2	129,47	129,44	.12
3 0 1	131,89	131,86	.11

2 0 2	142,54	142,59	.21
-------	--------	--------	-----

Tabelle 120: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,7402(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1865(6) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,07	.15
1 0 1	67,74	67,67	.16
2 0 0	75,86	75,82	.11
1 1 1	77,93	77,92	.04
2 1 0	85,23	85,15	.22
2 1 1	103,50	103,51	.03
2 2 0	109,45	109,42	.09
0 0 2	115,65	115,66	.04
3 1 0	123,68	123,75	.24
1 1 2	129,46	129,42	.13
3 0 1	131,86	131,86	.00
2 0 2	142,52	142,55	.14

Tabelle 121: Indizierung zu SnO<sub>2</sub> (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7420(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1881(6) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,12	53,05	.14
1 0 1	67,70	67,65	.13
2 0 0	75,83	75,80	.08
1 1 1	77,90	77,88	.05
2 1 0	85,19	85,09	.30
2 1 1	103,45	103,47	.05
2 2 0	109,40	109,38	.07
0 0 2	115,58	115,58	.01
3 1 0	123,63	123,69	.22
1 1 2	129,38	129,36	.08
3 0 1	131,80	131,80	.00
2 0 2	142,44	142,47	.13

Tabelle 122: Indizierung zu (Sn<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2,1</sub> (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 4,723(6) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,188(7) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,34	53,25	.18
1 0 1	67,79	67,75	.09
2 1 1	103,76	103,79	.09

Tabelle 123: Indizierung zu (Sn<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2,1</sub> (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,712(11) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,193(14) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,47	53,29	.36
1 0 1	67,76	67,69	.18
2 1 1	103,90	103,95	.18

Tabelle 124: Indizierung zu (Sn<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2,1</sub> (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,72(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 3,19(2) \text{ \AA}$ ).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,36	53,05	.62
1 0 1	67,80	67,67	.31
2 1 1	103,80	103,89	.31

Tabelle 125: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,723(9)$  Å;  $c = 3,195(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,33	53,19	.29
1 0 1	67,69	67,63	.14
2 1 1	103,69	103,73	.14

Tabelle 126: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7338(17)$  Å;  $c = 3,187(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,21	53,19	.05
1 0 1	67,76	67,75	.03
2 1 1	103,60	103,61	.03

Tabelle 127: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,740(7)$  Å;  $c = 3,183(9)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,15	53,19	.08
1 0 1	67,79	67,67	.29
2 0 0	75,86	75,74	.33
2 1 1	103,54	103,63	.29

Tabelle 128: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,740(3)$  Å;  $c = 3,182(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,07	.15
1 0 1	67,80	67,59	.53
2 0 0	75,86	75,78	.22
2 1 1	103,55	103,5,	.08
2 2 0	109,42	109,26	.66
0 0 2	115,83	115,80	.13
3 1 0	123,69	123,85	.63
2 0 2	142,68	142,75	.28

Tabelle 129: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$  (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 1000 °C ( $a = 4,7398(8)$  Å;  $c = 3,1880(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,15	53,09	.12
1 0 1	67,71	67,67	.11
2 0 0	75,87	75,84	.07
1 1 1	77,92	78,02	.28
2 1 0	85,23	85,27	.11
2 1 1	103,49	103,49	.01
2 2 0	109,46	109,40	.19
0 0 2	115,58	115,62	.12
3 1 0	123,70	123,75	.20
1 1 2	129,40	129,36	.15
3 0 1	131,86	131,84	.07
2 0 2	142,47	142,47	.01

Tabelle 130: Indizierung zu  $(\text{T}_{10,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,798(5)$  Å;  $c = 9,473(19)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,48	50,55	.12
0 0 4	75,92	75,63	.79

2 0 0	95,71	96,01	.97
1 0 5	108,09	108,23	.52
2 1 1	109,73	109,47	.92
2 0 4	125,30	125,30	.02

Tabelle 131: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,789(2)$  Å;  $c = 9,481(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,59	50,55	.08
1 0 3	74,02	73,91	.30
0 0 4	75,86	75,73	.36
2 0 0	95,97	95,89	.26
1 0 5	108,07	108,17	.36
2 1 1	110,02	110,09	.25
2 0 4	125,47	125,46	.04

Tabelle 132: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,791(3)$  Å;  $c = 9,485(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,56	50,59	.05
1 0 3	73,99	73,71	.73
0 0 4	75,83	75,75	.21
1 1 2	77,10	77,22	.35
2 0 0	95,91	96,01	.33
1 0 5	108,02	108,47	1.60
2 1 1	109,95	109,95	.00
2 0 4	125,40	125,40	.02
1 1 6	137,80	137,58	.89
2 2 0	140,32	140,28	.16

Tabelle 133: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7928(14)$  Å;  $c = 9,480(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,54	50,57	.05
1 0 3	73,99	73,99	.00
0 0 4	75,86	75,67	.52
1 1 2	77,07	77,12	.14
2 0 0	95,86	95,95	.31
1 0 5	108,05	108,19	.52
2 1 1	109,89	109,85	.14
2 0 4	125,38	125,27	.44
1 1 6	137,83	137,84	.05
2 2 0	140,23	140,24	.03

Tabelle 134: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7898(19)$  Å;  $c = 9,489(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,57	50,57	.00
1 0 3	73,97	73,83	.37
0 0 4	75,79	75,65	.37
1 1 2	77,10	77,00	.27
2 0 0	95,94	95,99	.18
1 0 5	107,98	108,27	1.04
2 1 1	109,98	109,97	.03

2 0 4	125,40	125,30	.35
1 1 6	137,75	137,68	.28
2 2 0	140,36	140,40	.16

Tabelle 135: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,787(2)$  Å;  $c = 9,494(8)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,57	.05
0 0 4	75,72	75,57	.48
1 1 2	77,11	77,00	.36
2 0 0	96,00	96,09	.25
1 0 5	107,95	108,07	.44
2 1 1	110,06	110,05	.05
2 0 4	125,43	125,40	.11

Tabelle 136: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,5928(5)$  Å;  $c = 2,9595(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,88	54,86	.04
1 0 1	72,15	72,15	.01
2 0 0	78,39	78,40	.03
1 1 1	82,47	82,48	.01
2 1 0	88,10	88,11	.02
2 1 1	108,64	108,63	.03
2 2 0	113,27	113,26	.02
0 0 2	125,47	125,52	.20
3 1 0	128,12	128,14	.10
3 0 1	138,02	138,00	.05
1 1 2	139,57	139,52	.18

Tabelle 137: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7865(12)$  Å;  $c = 9,516(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,59	50,50	.16
0 0 4	75,57	75,62	.14
2 0 0	96,03	95,99	.13
1 0 5	107,74	107,71	.09
2 1 1	110,07	110,11	.15

Tabelle 138: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7901(10)$  Å;  $c = 9,506(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,55	50,52	.06
1 0 3	73,89	73,76	.34
0 0 4	75,65	75,66	.03
1 1 2	77,06	77,04	.08
2 0 0	95,93	95,99	.18
1 0 5	107,81	107,95	.50
2 1 1	109,96	109,97	.02
2 0 4	125,29	125,25	.16
1 1 6	137,54	137,20	.19
2 2 0	140,35	140,35	.03

Tabelle 139: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,790(2)$  Å;  $c = 9,501(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,56	50,57	.02
0 0 4	75,67	75,88	.52
2 0 0	95,93	96,00	.20
1 0 5	107,86	107,80	.19
2 1 1	109,97	109,98	.05

Tabelle 140: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7962(12)$  Å;  $c = 9,518(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,47	50,57	.18
0 0 4	75,52	75,52	.01
2 0 0	95,77	95,75	.04
2 0 4	125,09	125,09	.01

Tabelle 141: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,790(4)$  Å;  $c = 9,489(13)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,57	50,55	.03
0 0 4	75,79	75,81	.06
2 0 0	95,93	96,03	.32
1 0 5	107,98	108,29	1.12
2 1 1	109,97	109,61	1.29
2 0 4	125,39	125,24	.57
1 1 6	137,75	137,62	.51
2 2 0	140,35	140,58	.93

Tabelle 142: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,794(3)$  Å;  $c = 9,475(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,53	50,55	.04
0 0 4	75,91	75,81	.27
2 0 0	95,82	95,73	.27
2 0 4	125,38	125,44	.26

Tabelle 143: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7861(14)$  Å;  $c = 9,495(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,61	50,55	.11
0 0 4	75,74	75,66	.30
2 0 0	96,04	96,03	.02
1 0 5	107,94	108,03	.31
2 1 1	110,09	109,95	.50
2 0 4	125,45	125,54	.38
1 1 6	137,72	137,66	.24
2 2 0	140,52	140,56	.17

Tabelle 144: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,5921(4)$  Å;  $c = 2,9583(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	54,89	54,87	.03
1 0 1	72,17	72,18	.03
2 0 0	78,41	78,41	.02
1 1 1	82,49	82,48	.03
2 1 0	88,11	88,10	.06
2 1 1	108,67	108,67	.01
2 2 0	113,29	113,28	.04
0 0 2	125,53	125,56	.14
3 1 0	128,14	128,16	.09
3 0 1	138,05	138,02	.00
1 1 2	139,62	139,59	.14

Tabelle 145: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7902(14)$  Å;  $c = 9,506(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,55	50,55	.00
0 0 4	75,65	75,59	.17
2 0 0	95,93	95,99	.22
1 0 5	107,81	107,79	.07
2 1 1	109,96	109,89	.24
2 0 4	125,29	125,15	.57
1 1 6	137,55	137,64	.39
2 2 0	140,34	140,40	.24

Tabelle 146: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7901(8)$  Å;  $c = 9,507(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,55	50,55	.01
1 0 3	73,88	73,91	.07
0 0 4	75,64	75,63	.03
1 1 2	77,06	77,06	.01
2 0 0	95,93	96,01	.27
1 0 5	107,80	107,87	.26
2 1 1	109,96	110,03	.24
2 0 4	125,29	125,28	.00
1 1 6	137,53	137,48	.19
2 2 0	140,35	140,28	.28

Tabelle 147: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7864(12)$  Å;  $c = 9,5070(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,59	50,55	.09
1 0 3	73,92	73,83	.23
0 0 4	75,64	75,63	.05
1 1 2	77,12	77,02	.27
2 0 0	96,03	96,05	.07
1 0 5	107,83	107,83	.01
2 1 1	110,08	110,13	.19
2 0 4	125,37	125,32	.19
1 1 6	137,58	137,62	.18



Tabelle 148: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,789(4)$  Å;  $c = 9,502(13)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,57	50,53	.07
0 0 4	75,68	75,49	.52
2 0 0	95,96	95,95	.01
1 0 5	107,86	108,05	.69
2 1 1	109,99	110,09	.35
2 0 4	125,34	125,19	.59

Tabelle 149: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7872(7)$  Å;  $c = 9,496(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,59	50,58	.12
0 0 4	75,73	75,77	.10
1 1 2	77,13	77,08	.12
2 0 0	96,01	96,01	.02
1 0 5	107,93	107,89	.12
2 1 1	110,05	110,05	.01
2 0 4	125,41	125,44	.12

Tabelle 150: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,787(2)$  Å;  $c = 9,510(8)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,59	50,55	.07
0 0 4	75,61	75,49	.34
2 0 0	96,01	96,01	.02
1 0 5	107,79	107,77	.07
2 1 1	110,06	109,97	.33
2 0 4	125,34	125,46	.47

Tabelle 151: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,7844(11)$  Å;  $c = 9,517(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,61	50,55	.12
1 0 3	73,89	73,89	.01
0 0 4	75,59	75,49	.19
1 1 2	77,13	77,02	.30
2 0 0	96,08	96,05	.10
1 0 5	107,74	107,63	.38
2 1 1	110,13	110,05	.30
2 0 4	125,36	125,46	.41
1 1 6	137,47	137,52	.21
2 2 0	140,59	140,62	.12

Tabelle 152: Indizierung zu  $(\text{In}_{0,50}\text{P}_{0,50})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 12) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 6,619(6)$  Å;  $c = 5,366(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	42,60	42,83	.37
2 0 0	53,83	54,15	.63
1 1 2	77,30	77,20	.27
3 1 2	111,29	111,34	.18
4 2 0	125,44	125,39	.21

Tabelle 153: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,741(4)$  Å;  $c = 3,183(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,17	.07
1 0 1	67,79	67,67	.29
2 0 0	75,85	75,74	.30
2 1 1	103,53	103,55	.05
2 2 0	109,43	109,18	.90
1 1 2	129,59	129,54	.18
3 0 1	131,88	132,12	.96

Tabelle 154: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,743(4)$  Å;  $c = 3,175(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,11	53,17	.12
1 0 1	67,89	67,65	.58
2 0 0	75,81	75,90	.23
2 1 1	103,57	103,53	.16
2 2 0	109,37	108,96	1.47
0 0 2	116,08	116,19	.40
3 1 0	123,60	123,81	.80
1 1 2	129,85	129,76	.35
3 0 1	131,89	132,02	.52

Tabelle 155: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,741(6)$  Å;  $c = 3,182(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,13	.01
1 0 1	67,79	67,63	.40
2 0 0	75,85	75,86	.02
2 1 1	103,54	103,65	.38
2 2 0	109,43	108,96	1.68
0 0 2	115,81	115,47	1.23
3 1 0	123,67	123,51	.61
1 1 2	129,60	129,80	.78
3 0 1	131,88	132,34	1.82

Tabelle 156: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,737(4)$  Å;  $c = 3,188(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,18	53,25	.14
1 0 1	67,74	67,67	.16
2 0 0	75,91	75,71	.47
2 1 1	103,54	103,5,	.05
2 2 0	109,53	109,42	.38
0 0 2	115,61	115,17	1.59
3 1 0	123,78	123,83	.19
1 1 2	129,44	129,66	.89
3 0 1	131,93	131,88	.21
2 0 2	142,52	142,71	.81

Tabelle 157: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 750 °C ( $a = 4,7443(8)$  Å;  $c = 3,1871(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,10	53,08	.04
1 0 1	67,71	67,65	.14
2 0 0	75,79	75,76	.10
2 1 0	85,15	85,08	.20
2 1 1	103,43	103,43	.02
2 2 0	109,34	109,28	.21
0 0 2	115,62	115,58	.16
3 1 0	123,57	123,63	.23
1 1 2	129,41	129,42	.04
3 0 1	131,75	131,76	.02
2 0 2	142,45	142,48	.15

Tabelle 158: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7430(8)$  Å;  $c = 3,1869(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,11	53,10	.03
1 0 1	67,72	67,67	.11
2 0 0	75,81	75,84	.06
2 1 0	85,17	85,18	.03
2 1 1	103,45	103,45	.01
2 2 0	109,38	109,28	.33
0 0 2	115,63	115,64	.02
3 1 0	123,60	123,69	.32
1 1 2	129,42	129,42	.02
3 0 1	131,79	131,76	.12
2 0 2	142,47	142,48	.05

Tabelle 159: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,7422(18)$  Å;  $c = 3,1874()$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,12	53,12	.00
1 0 1	67,71	67,67	.10
2 0 0	75,83	75,82	.03
1 1 1	77,90	77,93	.08
2 1 1	103,46	103,47	.05
2 2 0	109,40	109,42	.10
0 0 2	115,61	115,58	.11
3 1 0	123,62	123,77	.54
1 1 2	129,41	129,46	.20
3 0 1	131,80	131,60	.81
2 0 2	142,46	142,48	.10

Tabelle 160: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 900 °C ( $a = 4,7416(13)$  Å;  $c = 3,1875(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,13	53,10	.06
1 0 1	67,71	67,67	.10
2 0 0	75,84	75,80	.11
1 1 1	77,91	77,77	.37
2 1 1	103,47	103,49	.09
2 2 0	109,41	109,40	.03
0 0 2	115,60	115,58	.10

3 1 0	123,64	123,75	.39
1 1 2	129,41	129,46	.20
3 0 1	131,82	131,72	.39

Tabelle 161: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 950 °C ( $a = 4,7415(9)$  Å;  $c = 3,1890(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,13	53,08	.10
1 0 1	67,69	67,65	.10
2 0 0	75,84	75,78	.17
1 1 1	77,89	77,83	.15
2 1 1	103,45	103,45	.00
2 2 0	109,41	109,42	.04
0 0 2	115,54	115,56	.05
3 1 0	123,65	123,73	.31
1 1 2	129,35	129,36	.03
3 0 1	131,80	131,74	.27
2 0 2	142,41	142,42	.06

Tabelle 162: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 1000 °C ( $a = 4,7404(9)$  Å;  $c = 3,1889(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,14	53,08	.12
1 0 1	67,70	67,65	.12
2 0 0	75,86	75,78	.22
1 1 1	77,90	77,91	.04
2 1 1	103,47	103,49	.07
2 2 0	109,44	109,42	.06
0 0 2	115,55	115,58	.10
3 1 0	123,68	123,77	.34
1 1 2	129,36	129,36	.02
3 0 1	131,83	131,78	.22
2 0 2	142,43	142,42	.02

Tabelle 163: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 1050 °C ( $a = 4,7395(10)$  Å;  $c = 3,1879(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,15	53,10	.10
1 0 1	67,72	67,65	.16
2 0 0	75,87	75,78	.26
1 1 1	77,92	77,81	.29
2 1 1	103,50	103,51	.05
2 2 0	109,46	109,46	.00
0 0 2	115,59	115,62	.10
3 1 0	123,70	123,77	.24
1 1 2	129,41	129,38	.11
3 0 1	131,86	131,84	.11
2 0 2	142,47	142,50	.13

Tabelle 164: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,753(2)$  Å;  $c = 3,181(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,00	52,96	.07

1 0 1	67,76	67,74	.04
2 1 1	103,35	103,36	.04

Tabelle 165: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,742(5)$  Å;  $c = 3,189(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,13	53,04	.17
1 0 1	67,70	67,66	.08
2 1 1	103,46	103,48	.08

Tabelle 166: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,758(8)$  Å;  $c = 3,177(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	52,94	53,12	.36
1 0 1	67,79	67,68	.26
2 0 0	75,56	75,39	.44
2 1 1	103,30	103,38	.26

Tabelle 167: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7830(6)$  Å;  $c = 9,505(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,64	50,57	.12
1 0 3	73,95	73,84	.28
0 0 4	75,65	75,62	.08
1 1 2	77,18	77,12	.15
2 0 0	96,12	96,10	.06
1 0 5	107,86	107,86	.02
2 1 1	110,18	110,15	.09
2 1 3	124,29	124,36	.28
2 0 4	125,46	125,48	.11
1 1 6	137,63	137,64	.03
2 2 0	140,65	140,64	.06

Tabelle 168: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7839(2)$  Å;  $c = 9,5131(8)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,59	.05
1 0 3	73,91	73,90	.01
0 0 4	75,59	75,58	.02
1 1 2	77,15	77,16	.04
2 0 0	96,10	96,08	.04
1 0 5	107,78	107,76	.09
2 1 1	110,15	110,13	.05
2 1 3	124,24	124,24	.02
2 0 4	125,39	125,40	.05
1 1 6	137,53	137,54	.05
2 2 0	140,61	140,62	.02

Tabelle 169: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C im Argonstrom ( $a = 3,7833(5)$  Å;  $c = 9,506(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,63	50,55	.15
1 0 3	73,94	73,92	.05
0 0 4	75,64	75,64	.00
1 1 2	77,17	77,10	.19
2 0 0	96,11	96,10	.03
1 0 5	107,85	107,86	.02
2 1 1	110,17	110,13	.13
2 1 3	124,28	124,34	.25
2 0 4	125,44	125,46	.08
1 1 6	137,61	137,60	.07
2 2 0	140,64	140,64	.01

Tabelle 170: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,793(5)$  Å;  $c = 9,488(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,54	50,51	.05
0 0 4	75,79	75,98	.51
2 0 0	95,87	95,92	.19
1 0 5	107,97	107,72	.90
2 1 1	109,90	109,69	.72
2 0 4	125,34	125,58	.95

Tabelle 171: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,90}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 16) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7849(3)$  Å;  $c = 9,4989(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,57	.08
1 0 3	73,97	73,96	.02
0 0 4	75,71	75,68	.08
1 1 2	77,16	77,15	.02
2 0 0	96,07	96,07	.01
1 0 5	107,91	107,91	.00
2 1 1	110,12	110,09	.12
2 1 3	124,26	124,29	.14
2 0 4	125,45	125,43	.07
1 1 6	137,69	137,70	.05
2 2 0	140,57	140,58	.03

Tabelle 172: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 17) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7853(15)$  Å;  $c = 9,489(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,57	.09
1 0 3	74,01	74,16	.39
0 0 4	75,79	75,74	.14
1 1 2	77,17	76,99	.49
2 0 0	96,06	96,05	.04
1 0 5	108,01	107,99	.05
2 1 1	110,11	110,01	.37
2 1 3	124,28	124,11	.63
2 0 4	125,50	125,55	.21
1 1 6	137,81	137,84	.14
2 2 0	140,55	140,70	.60

Tabelle 173: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,15}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 18) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7849(4)$  Å;  $c = 9,4940(17)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,62	50,57	.09
1 0 3	73,99	73,92	.19
0 0 4	75,75	75,72	.09
1 1 2	77,17	77,15	.05
2 0 0	96,07	96,07	.01
1 0 5	107,96	107,95	.03
2 1 1	110,13	110,11	.05
2 1 3	124,27	124,23	.15
2 0 4	125,48	125,49	.06
1 1 6	137,75	137,78	.13
2 2 0	140,57	140,60	.12

Tabelle 174: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,699(6)$  Å;  $c = 3,195(9)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,61	53,39	.45
1 0 1	67,81	67,75	.14
2 0 0	76,55	76,58	.09
2 1 1	104,09	104,13	.14

Tabelle 175: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,728(5)$  Å;  $c = 3,174(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,28	53,41	.25
1 0 1	67,99	67,77	.53
2 0 0	76,06	76,14	.22
2 1 1	103,83	103,99	.53
2 2 0	109,75	109,62	.44

Tabelle 176: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,721(6)$  Å;  $c = 3,175(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,36	53,37	.00
1 0 1	67,99	67,75	.59
2 0 0	76,18	75,60	1.57
2 1 1	103,94	104,11	.59
2 2 0	109,93	109,96	.10
3 1 0	124,25	124,33	.31

Tabelle 177: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,728(3)$  Å;  $c = 3,176(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,28	53,23	.10
1 0 1	67,95	67,67	.68
2 0 0	76,06	76,02	.10
2 1 1	103,81	103,77	.12
2 2 0	109,74	109,96	.78
0 0 2	116,06	116,10	.14

3 1 0	124,03	123,91	.46
2 0 2	143,01	143,03	.06

Tabelle 178: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,728(2)$  Å;  $c = 3,1822(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,28	53,21	.15
1 0 1	67,86	67,73	.31
2 0 0	76,07	76,06	.02
2 1 1	103,75	103,75	.00
2 2 0	109,76	109,66	.35
0 0 2	115,81	115,92	.38
3 1 0	124,05	124,17	.47
2 0 2	142,80	142,73	.30

Tabelle 179: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 21) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,791(4)$  Å;  $c = 9,464(14)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,58	50,53	.08
0 0 4	76,00	75,52	1.28
2 0 0	95,92	96,01	.31
2 0 4	125,52	125,49	.15
1 1 6	138,06	138,21	.64
2 2 0	140,33	140,27	.23

Tabelle 180: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,726(11)$  Å;  $c = 3,179(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,31	53,31	.01
1 0 1	67,91	67,69	.53
2 0 0	76,10	75,90	.54
2 1 1	103,81	103,97	.53

Tabelle 181: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,701(8)$  Å;  $c = 3,196(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,60	53,27	.64
1 0 1	67,78	67,79	.12
2 0 0	76,52	76,60	.20
2 1 1	104,05	104,09	.12

Tabelle 182: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,720(5)$  Å;  $c = 3,194(15)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,37	53,19	.36
1 0 1	67,71	67,69	.06
2 0 0	76,20	75,68	1.39
2 1 1	103,75	103,77	.06
2 2 0	109,95	110,06	.38
3 1 0	124,27	124,35	.30



Tabelle 183: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,736(3)$  Å;  $c = 3,175(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,20	53,07	.24
1 0 1	67,95	67,75	.43
2 0 0	75,94	75,68	.69
1 1 1	78,12	78,20	.21
2 1 1	103,70	103,65	.17
2 2 0	109,56	109,56	.01
0 0 2	116,09	116,11	.10
3 1 0	123,82	123,93	.42

Tabelle 184: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 900 °C ( $a = 4,7345(6)$  Å;  $c = 3,1834(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,21	53,17	.07
1 0 1	67,81	67,75	.14
2 0 0	75,95	75,94	.04
2 1 0	85,33	85,39	.17
2 1 1	103,63	103,63	.00
2 2 0	109,59	109,58	.03
0 0 2	115,77	115,79	.10
3 1 0	123,85	123,87	.08
1 1 2	129,60	129,56	.15
3 0 1	132,03	132,00	.12
2 0 2	142,69	142,71	.11

Tabelle 185: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7265(17)$  Å;  $c = 3,1792(13)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,30	53,47	.33
1 0 1	67,91	68,03	.30
2 0 0	76,09	76,20	.31
2 1 1	103,80	103,94	.47
2 2 0	109,79	109,65	.49
0 0 2	115,94	115,95	.05
3 1 0	124,08	124,10	.09
1 1 2	129,81	129,82	.06
3 0 1	132,27	132,26	.05
2 0 2	142,92	142,85	.29

Tabelle 186: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,727(3)$  Å;  $c = 3,1754(19)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,29	53,49	.38
1 0 1	67,96	68,07	.26
2 0 0	76,08	76,28	.55
1 1 1	78,19	78,28	.26
2 1 1	103,83	103,94	.37
2 2 0	109,77	109,59	.64
0 0 2	116,09	116,21	.45
3 1 0	124,06	124,20	.55
1 1 2	129,94	129,92	.08
3 0 1	132,29	132,18	.44
2 0 2	143,05	142,93	.48

Tabelle 187: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,725(2)$  Å;  $c = 3,1759(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,32	53,49	.33
1 0 1	67,97	68,07	.25
2 0 0	76,12	76,26	.39
1 1 1	78,20	78,34	.38
2 1 1	103,87	104,00	.45
2 2 0	109,84	109,75	.29
0 0 2	116,07	116,15	.30
3 1 0	124,13	124,22	.35
1 1 2	129,94	129,88	.23
3 0 1	132,35	132,20	.60
2 0 2	143,06	143,01	.20

Tabelle 188: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,721(2)$  Å;  $c = 3,1735(16)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,36	53,55	.37
1 0 1	68,00	68,13	.27
2 0 0	76,17	76,34	.45
1 1 1	78,26	78,48	.61
2 1 1	103,92	104,04	.31
2 2 0	109,90	109,75	.59
0 0 2	116,16	116,23	.24
3 1 0	124,23	124,30	.28
1 1 2	130,05	130,02	.11
3 0 1	132,46	132,40	.22
2 0 2	143,18	143,09	.37

Tabelle 189: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,727(3)$  Å;  $c = 3,1731(19)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,29	53,51	.42
1 0 1	68,00	68,09	.22
2 0 0	76,08	76,28	.54
1 1 1	78,22	78,24	.06
2 1 1	103,86	104,00	.47
2 2 0	109,78	109,59	.66
0 0 2	116,18	116,21	.11
3 1 0	124,07	124,22	.60
1 1 2	130,03	129,98	.19
3 0 1	132,31	132,14	.71
2 0 2	143,14	143,15	.07

Tabelle 190: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,725(3)$  Å;  $c = 3,1747(19)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,32	53,53	.41
1 0 1	67,98	68,11	.31
2 0 0	76,12	76,28	.45
1 1 1	78,22	78,34	.34

2 1 1	103,88	104,04	.55
2 2 0	109,83	109,65	.64
0 0 2	116,11	116,11	.02
3 1 0	124,13	124,26	.52
1 1 2	129,98	130,02	.16
3 0 1	132,36	132,20	.63
2 0 2	143,10	143,03	.28

Tabelle 191: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 26) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,745(11)$  Å;  $c = 3,168(15)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,09	53,33	.47
1 0 1	67,99	67,85	.34
2 0 0	75,78	75,56	.58
2 1 1	103,62	103,72	.34

Tabelle 192: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 26) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,731(2)$  Å;  $c = 3,184(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,25	53,33	.16
1 0 1	67,81	67,81	.01
2 0 0	76,01	75,98	.08
2 1 1	103,68	103,68	.01

Tabelle 193: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,777(3)$  Å;  $c = 9,449(13)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,75	50,83	.16
0 0 4	76,13	76,02	.28
2 0 0	96,28	96,18	.31
2 0 4	125,91	125,98	.27

Tabelle 194: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,771(8)$  Å;  $c = 9,51(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,78	50,83	.10
0 0 4	76,62	76,36	.67
2 0 0	96,46	96,24	.69
2 0 4	125,71	125,88	.67

Tabelle 195: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7791(18)$  Å;  $c = 9,468(7)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,71	50,81	.19
0 0 4	75,96	75,92	.11
2 0 0	96,23	96,18	.14
2 0 4	125,76	125,78	.10

Tabelle 196: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7798(15)$  Å;  $c = 9,463(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,70	50,83	.24
1 0 3	74,18	74,36	.48
0 0 4	76,01	76,02	.04
1 1 2	77,32	77,46	.40
2 0 0	96,21	96,28	.25
1 0 5	108,30	108,43	.47
2 1 1	110,29	110,33	.15
2 0 4	125,77	125,68	.34
1 1 6	138,19	138,10	.37
2 2 0	140,78	140,74	.20

Tabelle 197: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7265(15)$  Å;  $c = 3,185(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,30	53,35	.09
1 0 1	67,82	67,81	.03
2 0 0	76,09	76,06	.08
2 1 1	103,74	103,75	.03

Tabelle 198: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,733(12)$  Å;  $c = 3,160(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,23	53,67	.86
1 0 1	68,18	68,13	.12
2 0 0	75,99	75,78	.55
2 1 1	103,91	103,95	.12

Tabelle 199: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,702(19)$  Å;  $c = 3,17(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,59	53,27	0,63
1 0 1	68,12	67,99	0,31
2 1 1	104,28	104,37	0,31

Tabelle 200: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,713(14)$  Å;  $c = 3,18(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,46	53,45	.02
1 0 1	67,92	68,19	.66
2 0 0	76,32	76,57	.68
2 1 1	103,99	103,80	.66

Tabelle 201: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,717(7)$  Å;  $c = 3,177(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,41	53,67	.51
1 0 1	67,98	68,01	.07
2 0 0	76,25	76,18	.18

2 1 1	103,98	103,96	.07
-------	--------	--------	-----

Tabelle 202: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,732(4)$  Å;  $c = 3,171(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,24	53,45	.41
1 0 1	68,00	67,93	.18
2 0 0	76,00	76,06	.17
2 1 1	103,80	103,94	.48
2 2 0	109,66	109,75	.35
0 0 2	116,25	116,43	.67
1 1 2	130,07	129,96	.42
3 0 1	132,21	131,88	1.32

Tabelle 203: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,20}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 34) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,782(5)$  Å;  $c = 9,52(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,64	50,58	.11
0 0 4	75,50	75,64	.38
2 0 0	96,16	96,26	.42
1 0 5	107,68	107,85	.59
2 1 1	110,21	110,39	.63
2 0 4	125,38	125,03	1.34

Tabelle 204: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 35) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7830(2)$  Å;  $c = 9,5082(9)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,63	50,61	.04
1 0 3	73,94	73,96	.07
0 0 4	75,63	75,62	.02
1 1 2	77,17	77,18	.02
2 0 0	96,12	96,10	.06
1 0 5	107,83	107,82	.07
2 1 1	110,18	110,15	.09
2 1 3	124,28	124,30	.09
2 0 4	125,44	125,44	.01
1 1 6	137,59	137,60	.01
2 2 0	140,65	140,66	.02

Tabelle 205: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,749(19)$  Å;  $c = 3,20(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,04	53,35	0,60
1 0 1	67,51	67,63	0,30
2 1 1	103,22	103,13	0,30

Tabelle 206: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,751(8)$  Å;  $c = 3,190(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,02	53,15	0,26
1 0 1	68,64	67,69	0,13
2 1 1	104,29	104,25	0,13

Tabelle 207: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,75(2)$  Å;  $c = 3,19(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	52,99	53,33	0,66
1 0 1	67,59	67,73	0,33
2 1 1	103,23	103,13	0,33

Tabelle 208: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,747(5)$  Å;  $c = 3,205(8)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,06	53,25	0,36
1 0 1	67,43	67,41	0,05
2 0 0	75,75	75,66	0,23
2 1 1	103,19	103,21	0,05

Tabelle 209: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,743(5)$  Å;  $c = 3,181(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,11	53,05	.12
1 0 1	67,81	67,57	.59
2 0 0	75,81	75,86	.13
2 1 1	103,52	103,53	.05
2 2 0	109,37	109,42	.18
0 0 2	115,88	115,74	.52
1 1 2	129,66	129,24	1.63
3 0 1	131,84	131,62	.88
2 0 2	142,69	143,35	2.72

Tabelle 210: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,725(3)$  Å;  $c = 3,197(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,31	53,37	0,11
1 0 1	67,65	67,67	0,05
2 1 1	103,63	103,62	0,05

Tabelle 211: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,738(9)$  Å;  $c = 3,198(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,17	53,31	0,27
1 0 1	67,58	67,63	0,14
2 1 1	103,42	103,38	0,14

Tabelle 212: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,761(15)$  Å;  $c = 3,194(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	52,91	53,15	0,47
1 0 1	67,53	67,63	0,24
2 1 1	103,09	103,02	0,24

Tabelle 213: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,75(3)$  Å;  $c = 3,19(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,00	53,47	0,91
1 0 1	67,64	67,83	0,46

2 1 1	103,27	103,14	0,46
-------	--------	--------	------

Tabelle 214: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,749(19)$  Å;  $c = 3,20(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,04	53,35	0,60
1 0 1	67,51	67,63	0,30
2 1 1	103,23	103,14	0,30

Tabelle 215: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,749(7)$  Å;  $c = 3,188(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,04	53,05	.01
1 0 1	67,67	67,41	.63
2 0 0	75,72	75,80	.23
2 1 1	103,34	103,74	1.35
2 2 0	109,23	108,99	.84
1 1 2	129,35	129,30	.18

Tabelle 216: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 41) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7923(11)$  Å;  $c = 9,498(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,53	50,45	.15
0 0 4	75,72	75,72	.02
2 0 0	95,87	95,80	.22
1 0 5	107,88	107,86	.09
2 1 1	109,90	109,93	.12
2 0 4	125,29	125,32	.12

Tabelle 217: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 41) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7943(11)$  Å;  $c = 9,526(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,49	50,45	.07
1 0 3	73,76	73,69	.19
0 0 4	75,48	75,56	.22
1 1 2	76,95	77,02	.18
2 0 0	95,82	95,84	.09
1 0 5	107,59	107,68	.31
2 1 1	109,83	109,81	.04
2 1 3	123,90	123,80	.38
2 0 4	125,08	125,20	.47
1 1 6	137,25	137,16	.39
2 2 0	140,17	140,18	.03

Tabelle 218: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7194(16)$  Å;  $c = 3,1794(19)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,38	53,41	0,05
1 0 1	67,94	67,95	0,03
2 1 1	103,92	103,91	0,03

Tabelle 219: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,749(10)$  Å;  $c = 3,170(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,04	53,21	0,32
1 0 1	67,94	68,01	0,16
2 1 1	103,54	103,49	0,16

Tabelle 220: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,70(3)$  Å;  $c = 3,20(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,58	53,11	0,93
1 0 1	67,78	67,59	0,46
2 1 1	104,03	104,17	0,46

Tabelle 221: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,742(8)$  Å;  $c = 3,192(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,12	52,99	0,26
1 0 1	67,64	67,59	0,13
2 1 1	103,41	103,45	0,13

Tabelle 222: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,736(4)$  Å;  $c = 3,179(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,19	53,11	.16
1 0 1	67,87	67,75	.30
2 0 0	75,93	76,12	.51
2 1 1	103,65	103,75	.33
2 2 0	109,55	109,74	.67
0 0 2	115,95	115,96	.00
1 1 2	129,77	129,90	.53
3 0 1	132,04	131,80	.96

Tabelle 223: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,75(2)$  Å;  $c = 3,16(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,00	53,33	0,63
1 0 1	68,14	68,27	0,32
2 1 1	103,63	103,54	0,32

Tabelle 224: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,771(11)$  Å;  $c = 3,170(12)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	52,80	52,97	0,33
1 0 1	67,84	67,91	0,16
2 1 1	103,19	103,14	0,16

Tabelle 225: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,748(5)$  Å;  $c = 3,169(5)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,05	53,13	0,15
1 0 1	67,96	67,99	0,07
2 1 1	103,60	103,54	0,07



Tabelle 226: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,756(9)$  Å;  $c = 3,160(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	52,96	53,11	0,28
1 0 1	68,07	68,13	0,14
2 1 1	103,54	103,50	0,14

Tabelle 227: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7119(4)$  Å;  $c = 3,1677(6)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,47	53,39	.16
1 0 1	68,15	68,09	.15
2 0 0	76,33	76,26	.19
1 1 1	78,42	78,34	.21
2 1 1	104,17	104,14	.09
2 2 0	110,16	110,11	.16
0 0 2	116,40	116,39	.03
1 1 2	130,32	130,30	.07
3 0 1	132,75	132,72	.12

Tabelle 228: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 46) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7833(12)$  Å;  $c = 9,505(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,63	50,58	.10
1 0 3	73,95	73,94	.03
0 0 4	75,65	75,52	.37
1 1 2	77,17	77,11	.16
2 0 0	96,11	96,08	.08
1 0 5	107,86	107,91	.18
2 1 1	110,17	110,17	.00
2 0 4	125,45	125,49	.16

Tabelle 229: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 47) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7865(11)$  Å;  $c = 9,500(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,51	.16
1 0 3	73,95	73,70	.63
0 0 4	75,69	75,58	.30
1 1 2	77,13	77,10	.09
2 0 0	96,03	96,02	.01
1 0 5	107,89	107,86	.12
2 1 1	110,08	110,03	.15
2 1 3	124,21	124,22	.06
2 0 4	125,41	125,38	.09
1 1 6	137,65	137,76	.42
2 2 0	140,50	140,54	.14

Tabelle 230: Indizierung zu  $(\text{Ti}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 48) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7859(5)$  Å;  $c = 9,506(2)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 0 1	50,60	50,51	.17
0 0 4	75,65	75,58	.17
1 1 2	77,13	77,08	.13

2 0 0	96,04	96,04	.00
1 0 5	107,84	107,80	.15
2 1 1	110,09	110,07	.06
2 1 3	124,21	124,22	.07
2 0 4	125,39	125,38	.02
1 1 6	137,59	137,64	.19
2 2 0	140,53	140,54	.03

Tabelle 231: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,670(14)$  Å;  $c = 3,219(18)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,96	53,73	0,46
1 0 1	67,59	67,49	0,23
2 1 1	104,33	103,40	0,23

Tabelle 232: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,75(3)$  Å;  $c = 3,19(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,02	53,43	0,79
1 0 1	67,69	67,85	0,39
2 1 1	103,33	103,22	0,39

Tabelle 233: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,715(4)$  Å;  $c = 3,180(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,43	53,37	0,12
1 0 1	67,95	67,93	0,06
2 1 1	103,98	104,00	0,06

Tabelle 234: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7298(9)$  Å;  $c = 3,1803(10)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,26	53,19	.14
1 0 1	67,88	67,77	.26
2 0 0	76,03	75,86	.46
1 1 1	78,10	78,08	.05
2 1 1	103,71	103,70	.13
2 2 0	109,70	109,69	.05
0 0 2	115,89	115,95	.22
1 1 2	129,74	129,86	.46
3 0 1	132,18	132,16	.08
2 0 2	142,85	142,73	.47

Tabelle 235: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,723(11)$  Å;  $c = 3,194(13)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,34	53,17	.35
1 0 1	67,70	67,63	.17
2 1 1	103,71	103,76	.17

Tabelle 236: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,70(3)$  Å;  $c = 3,18(3)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,59	53,15	.87
1 0 1	67,99	67,81	.43
2 1 1	104,19	104,32	.43

Tabelle 237: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,73(3)$  Å;  $c = 3,16(4)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,25	53,33	.15
1 0 1	68,17	67,65	1,26
2 0 0	76,02	75,52	1,33
2 1 1	103,93	103,30	1,26

Tabelle 238: Indizierung zu  $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$  (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7302(13)$  Å;  $c = 3,1800(11)$  Å).

<i>hkl</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$
1 1 0	53,26	53,17	.17
1 0 1	67,88	67,79	.21
2 0 0	76,03	75,98	.12
1 1 1	78,10	78,08	.05
2 1 1	103,73	103,72	.05
2 2 0	109,70	109,69	.01
0 0 2	115,90	115,83	.27
1 1 2	129,75	129,96	.83
3 0 1	132,17	132,16	.05
2 0 2	142,85	142,77	.33

## 9.2 Guinieraufnahmen

### 9.2.1 Guinieraufnahmen zu Kapitel 2

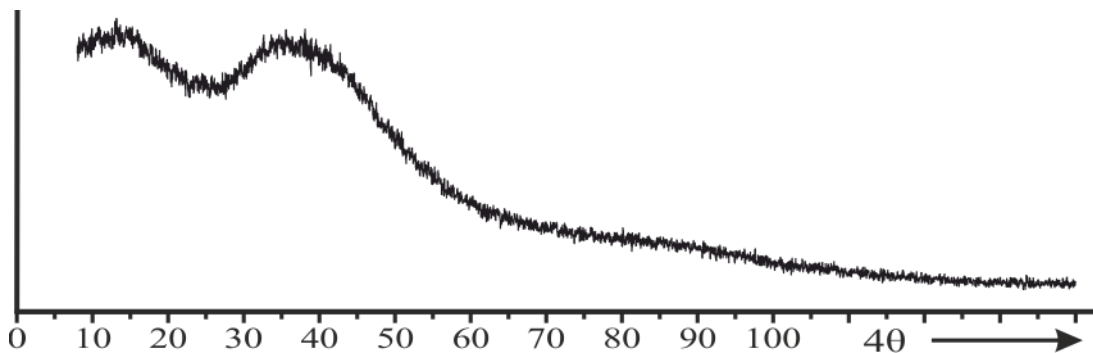


Abbildung 53: Guinieraufnahme der für die Messungen in Abschnitt 2.1.1 verwendeten Klebefolie „Scotch Magic Tape“.

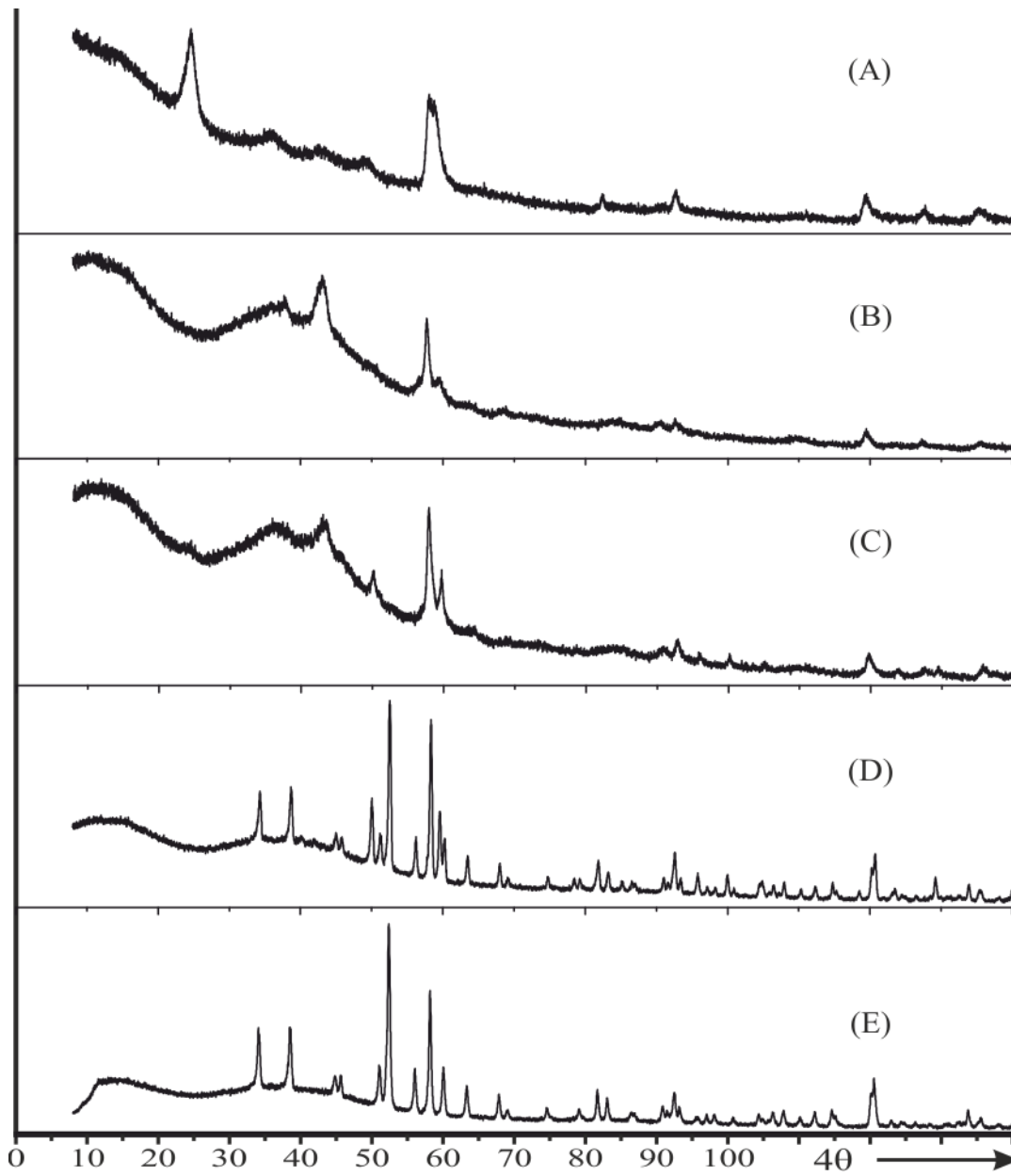


Abbildung 54: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.1 (VOPO<sub>4</sub>,  $x = 0,00$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 °C (A) bis 700 °C (E).

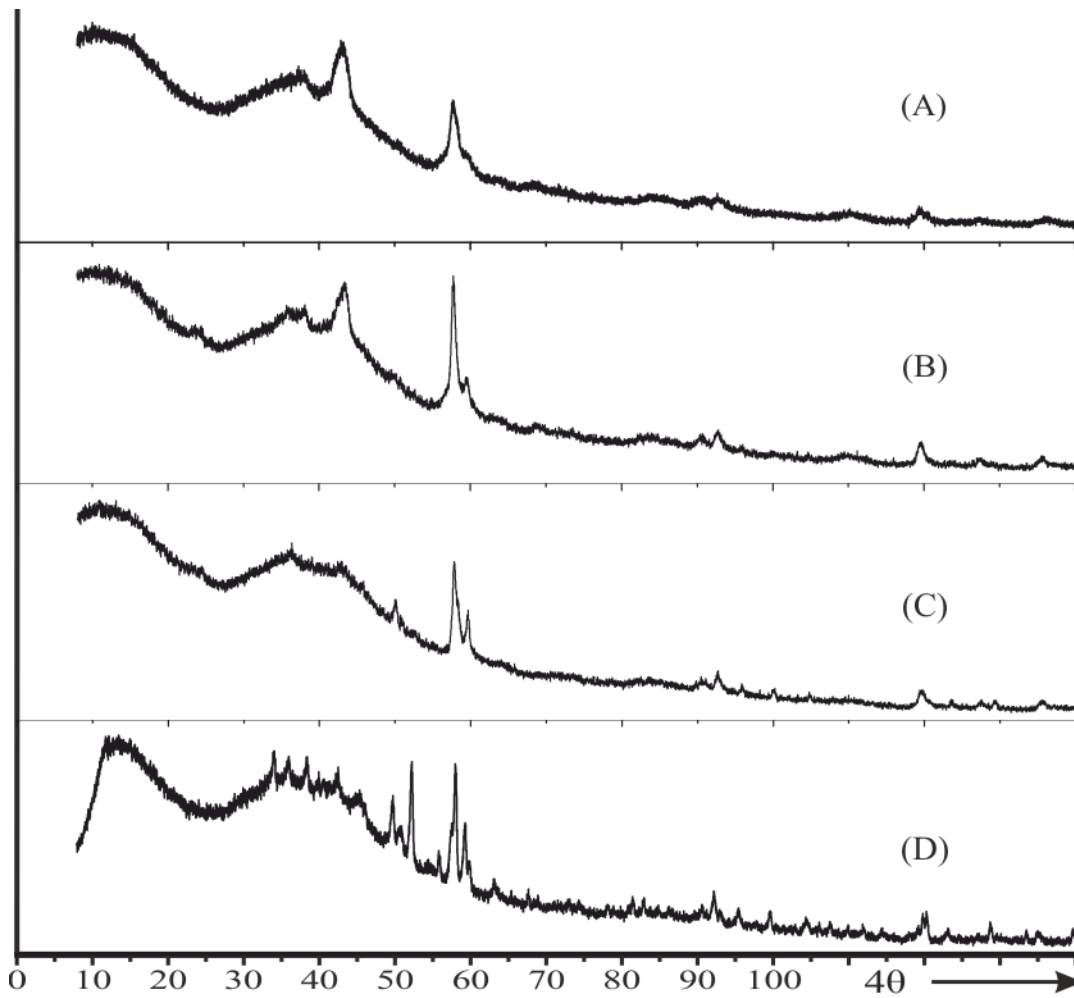


Abbildung 55: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.1 (VOPO<sub>4</sub>,  $x = 0,00$ ) nach dem Tempern im Sauerstoffstrom bei 600 °C (A) bis 680 °C (D).

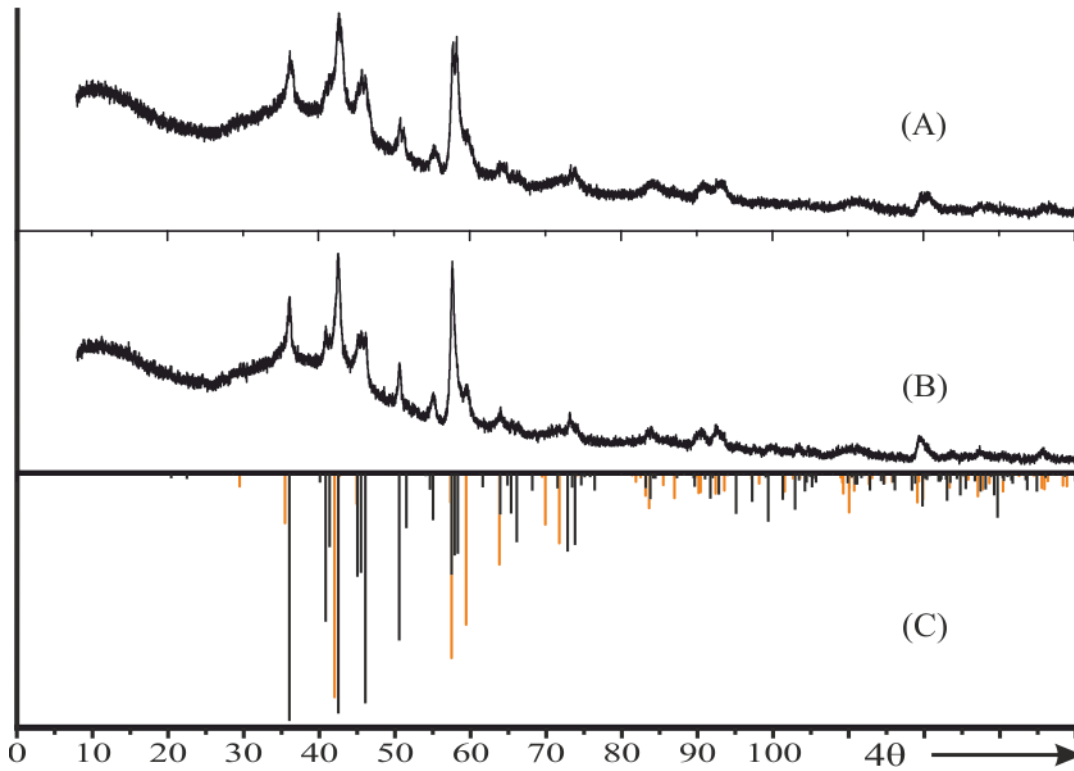


Abbildung 56: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.2 ( $V_{0,97}Mo_{0,03}OPO_4, x=0,03$ ) nach dem Tempern an Luft bei 575 °C (A+B); Simulationen von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[49]</sup> (schwarz) und  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[130]</sup> (orange).

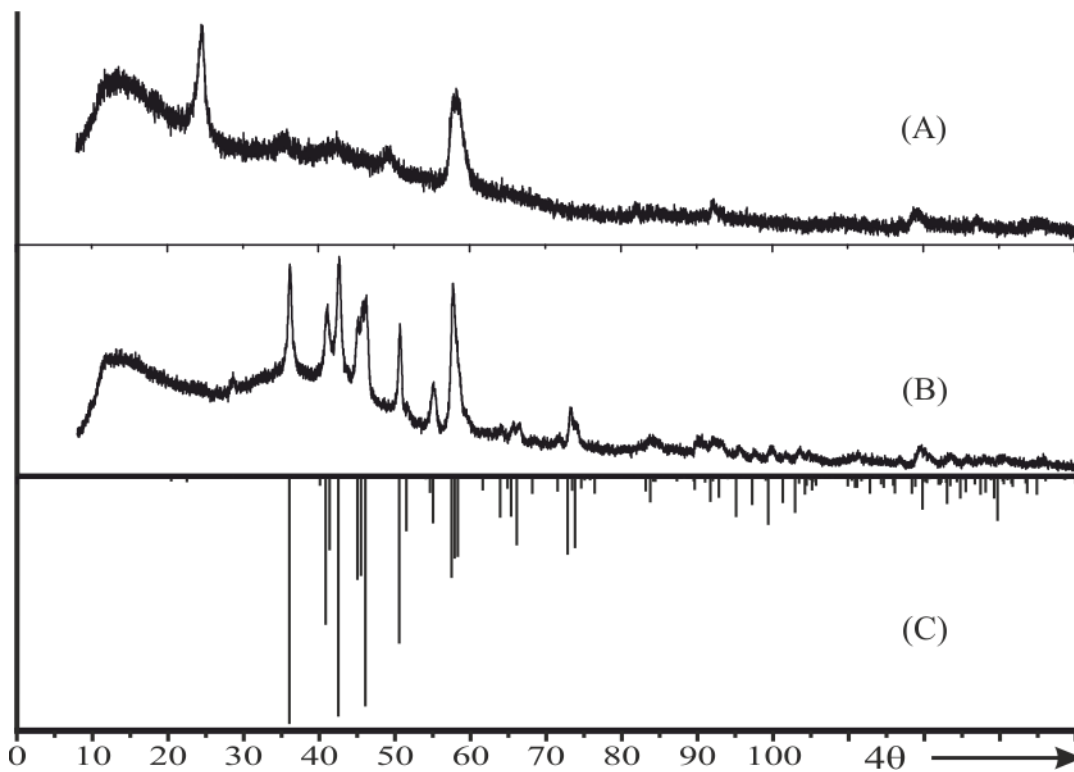


Abbildung 57: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.2 ( $V_{0,97}Mo_{0,03}OPO_4, x=0,03$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 °C (A) und im Sauerstoffstrom bei 600 °C (B); Simulation von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[49]</sup> (C).

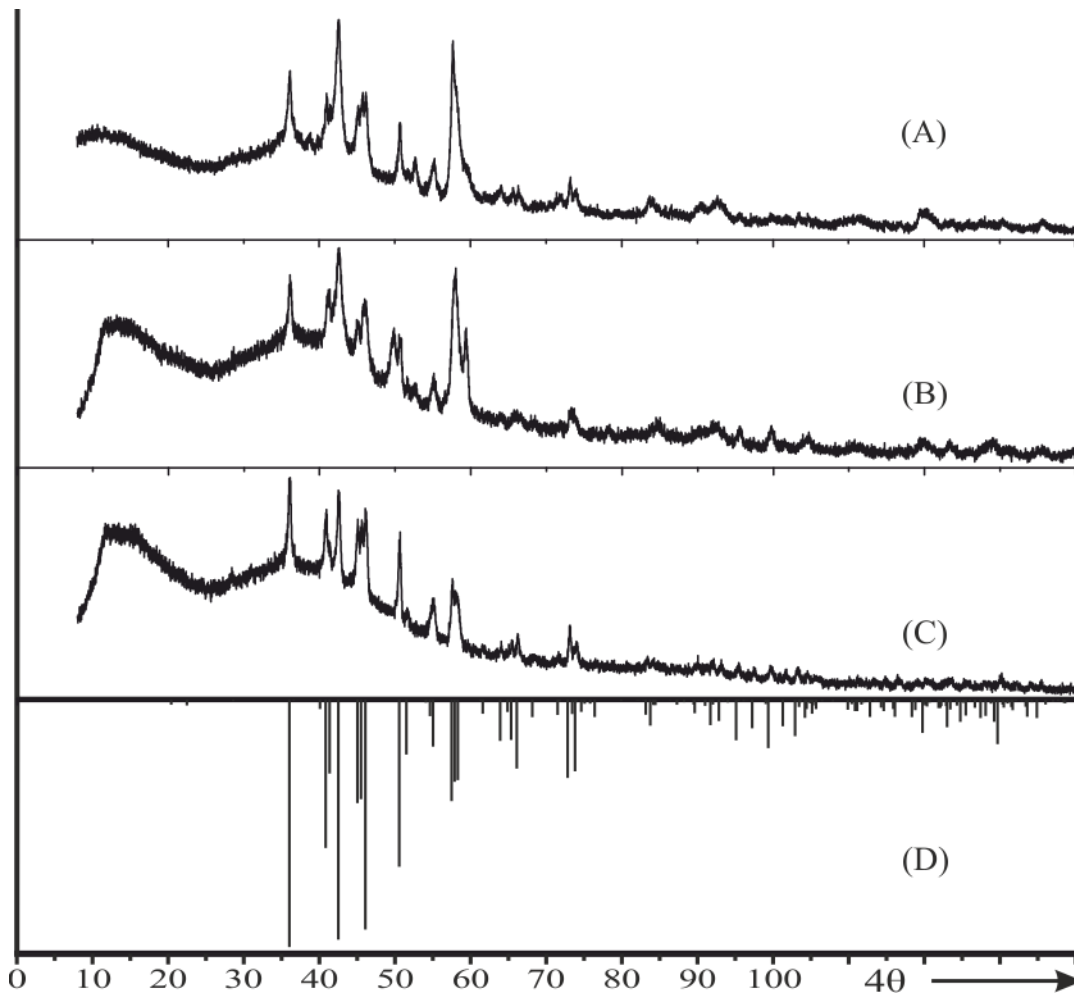


Abbildung 58: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.3 ( $V_{0.95}Mo_{0.05}OPO_4$ ,  $x=0.05$ ) nach dem Tempern an Luft bei 575 °C (A) bzw. bei 550 °C (B) und im Sauerstoffstrom bei 600 °C (C); Simulation von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub> <sup>[49]</sup>(D).

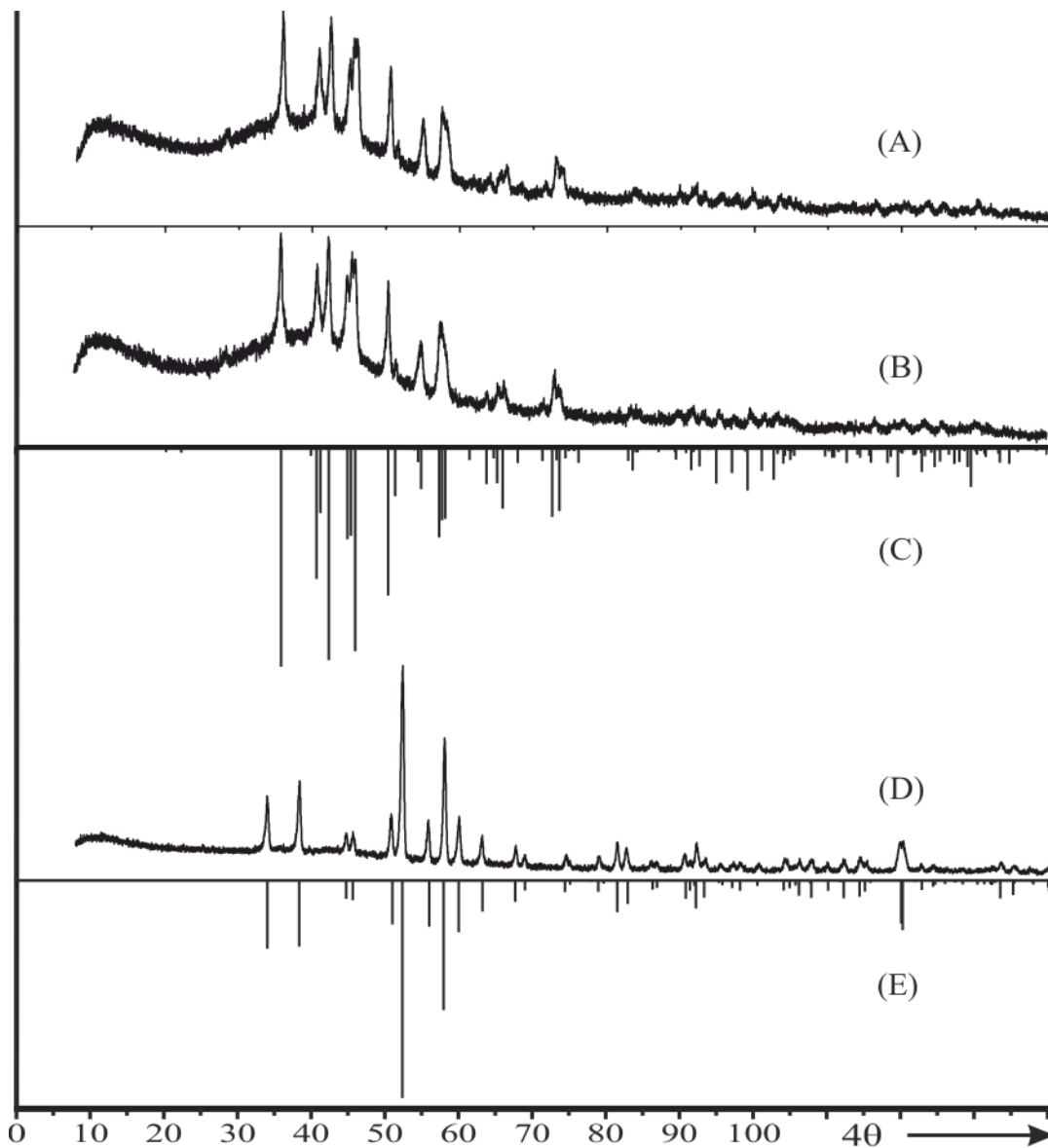


Abbildung 59: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.5 ( $V_{0,80}Mo_{0,20}OPO_4, x = 0,20$ ) nach dem Tempern an Luft bei  $550^\circ C$  (A+B) und in einer geschlossenen Ampulle mit Iod als Mineralisator bei  $600^\circ C$  (D); Simulationen von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[49]</sup> (C) und  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[131]</sup> (E).



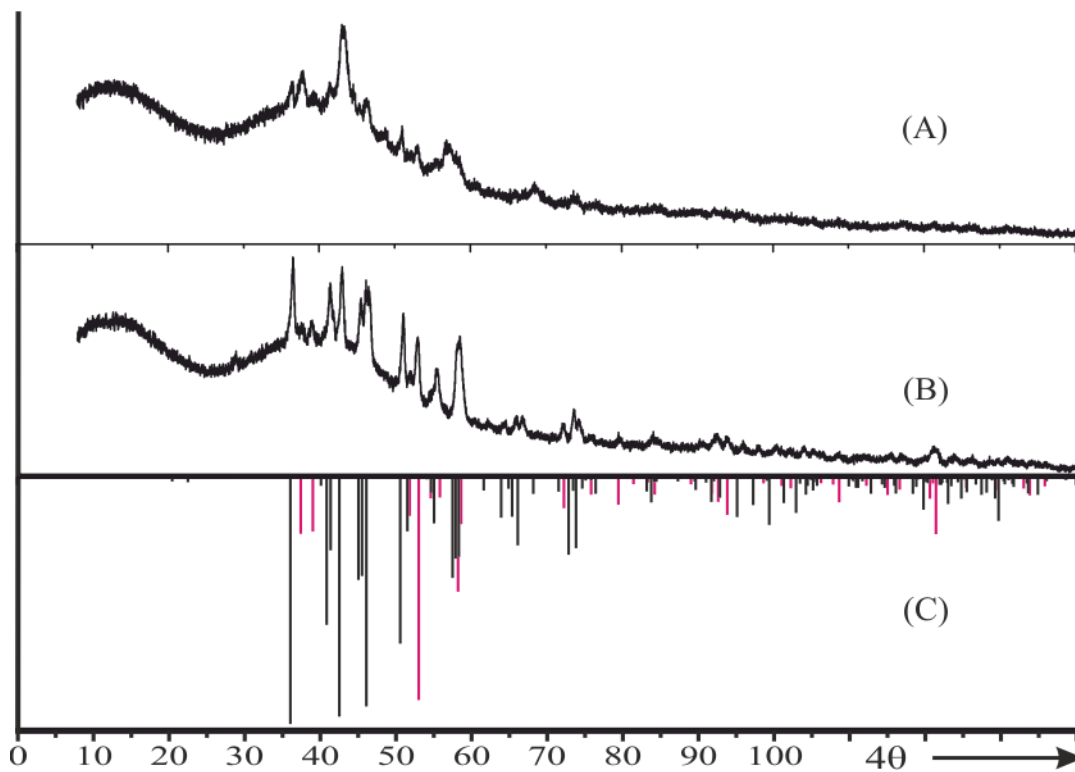


Abbildung 60: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.6 ( $V_{0,70}Mo_{0,30}OPO_4$ ,  $x=0,30$ ) nach dem Tempern an Luft bei  $500^\circ C$  (A) und  $575^\circ C$  (B); Simulationen von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[49]</sup> (schwarz) und  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[132]</sup> (magenta) (C).

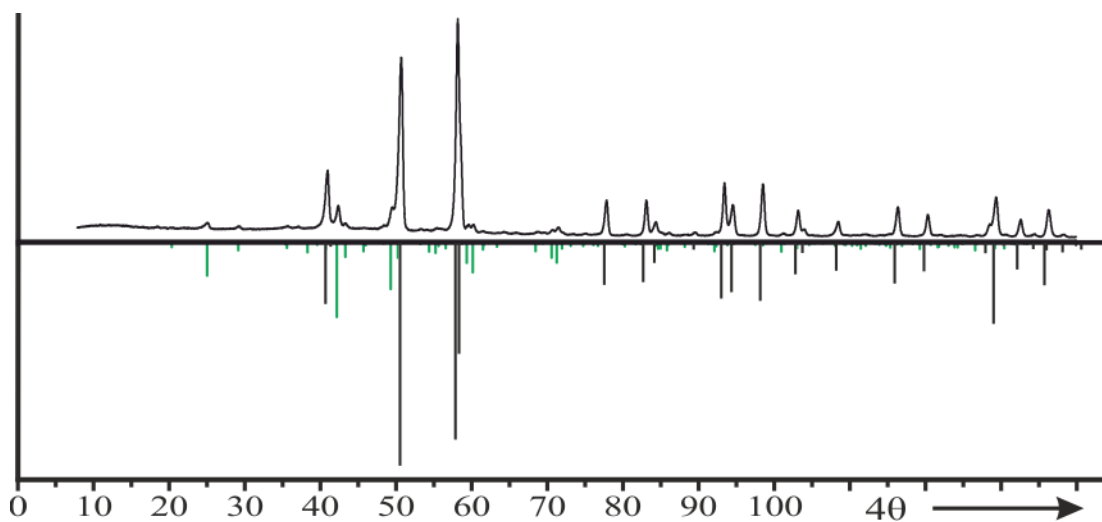


Abbildung 61: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 1.12 ( $V_{0,40}Mo_{0,60}OPO_4$ ,  $x=0,60$ ) nach dem Tempern im Argonstrom bei  $625^\circ C$  (oben); Simulationen von  $\alpha$ -MoOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup> (schwarz) und  $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ <sup>[133]</sup> (grün) (unten).

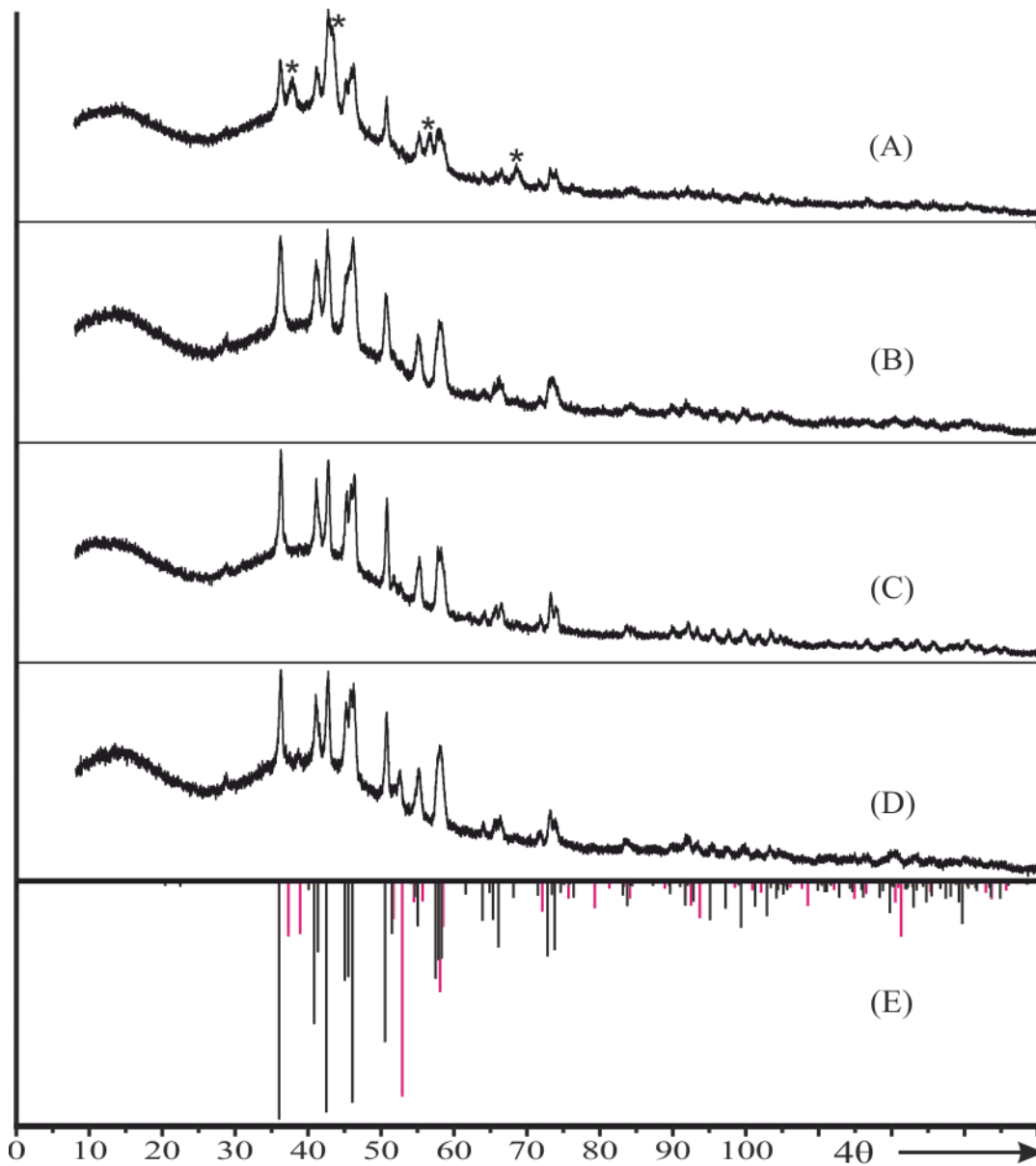


Abbildung 62: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.6 ( $V_{0.70}Mo_{0.30}OPO_4$ ,  $x=0,30$ ) nach dem Tempern im Sauerstoffstrom bei 575°C (A, \*: Reflexe von  $\omega$ -VOPO<sub>4</sub>), 600°C (B), anschließend dem Tempern an Luft bei 575 °C (C) und 600 °C (D); Simulationen von  $\gamma$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[49]</sup> (schwarz) und  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub><sup>[132]</sup> (magenta) (E).

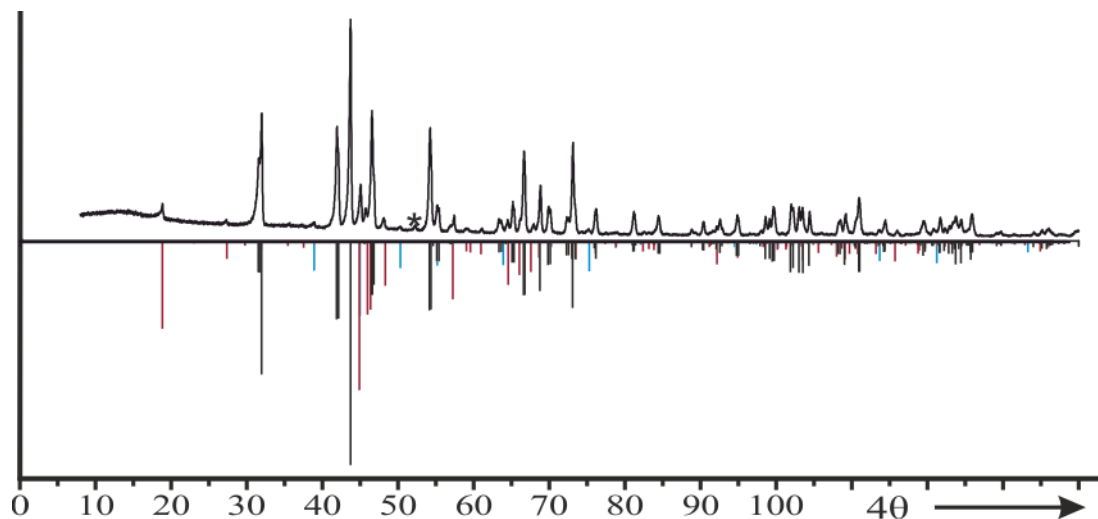


Abbildung 63: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.4 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von WOPO<sub>4</sub><sup>[38]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

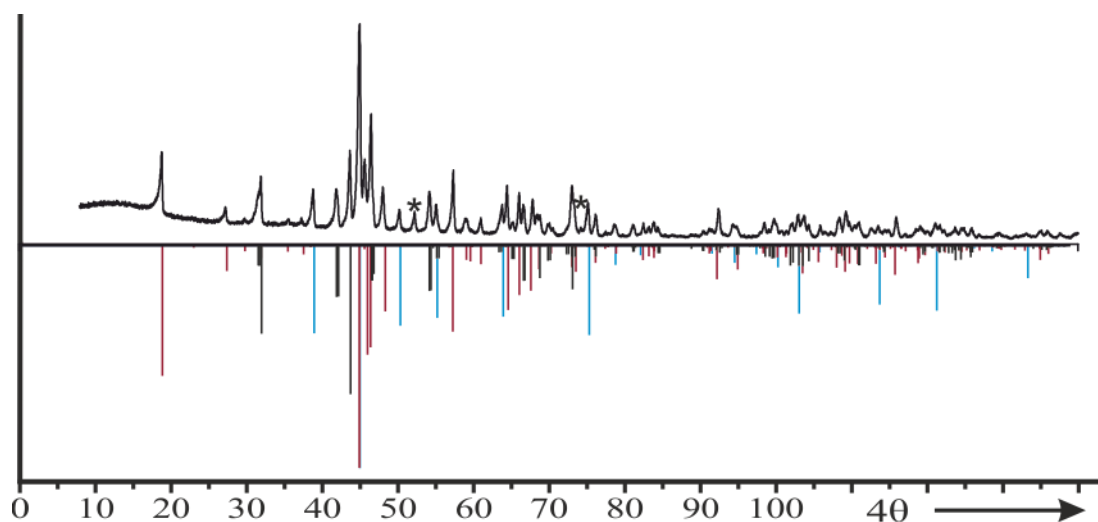


Abbildung 64: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.5 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von WOPO<sub>4</sub><sup>[38]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

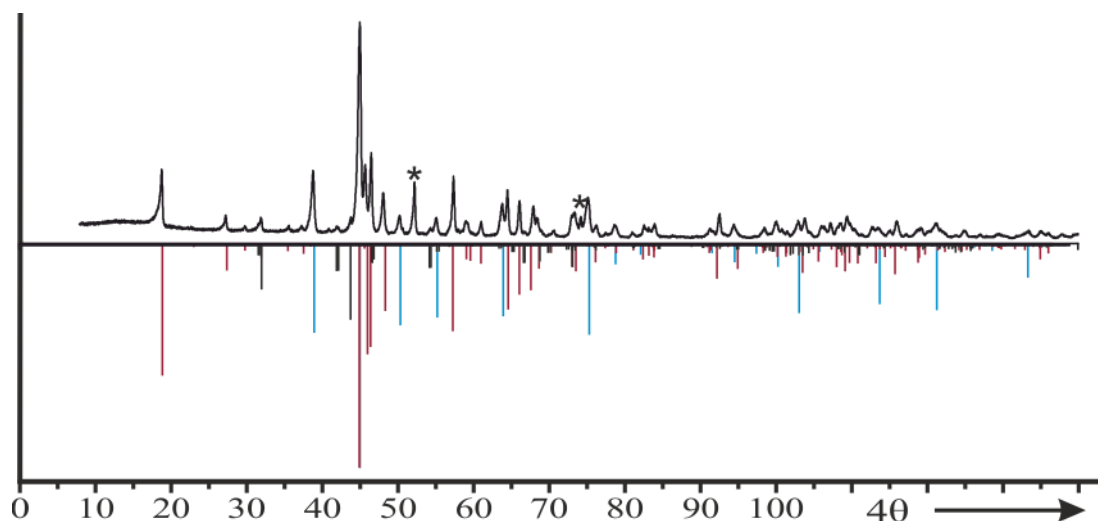


Abbildung 65: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.6 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von WOPO<sub>4</sub><sup>[38]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

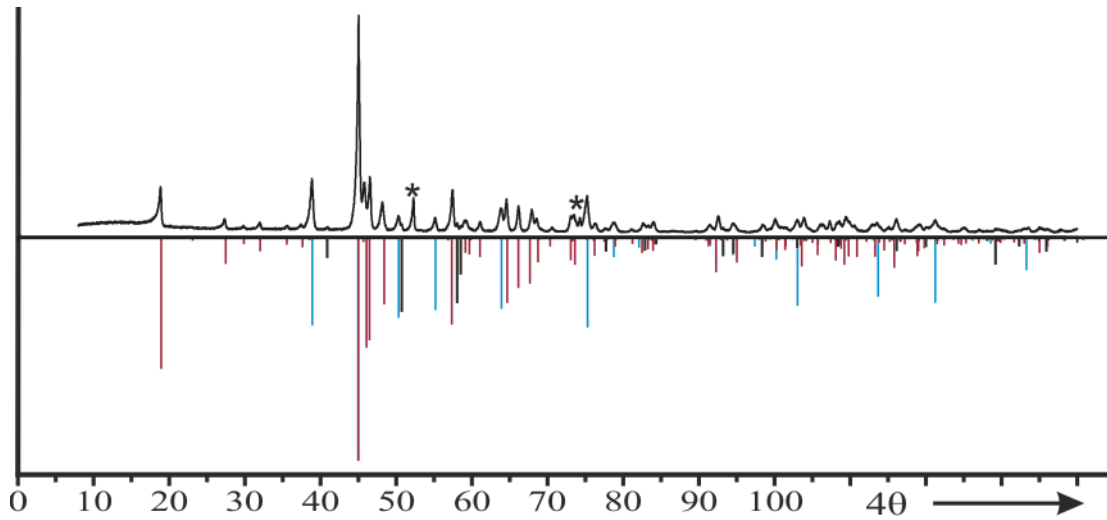


Abbildung 66: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.7 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von MoOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

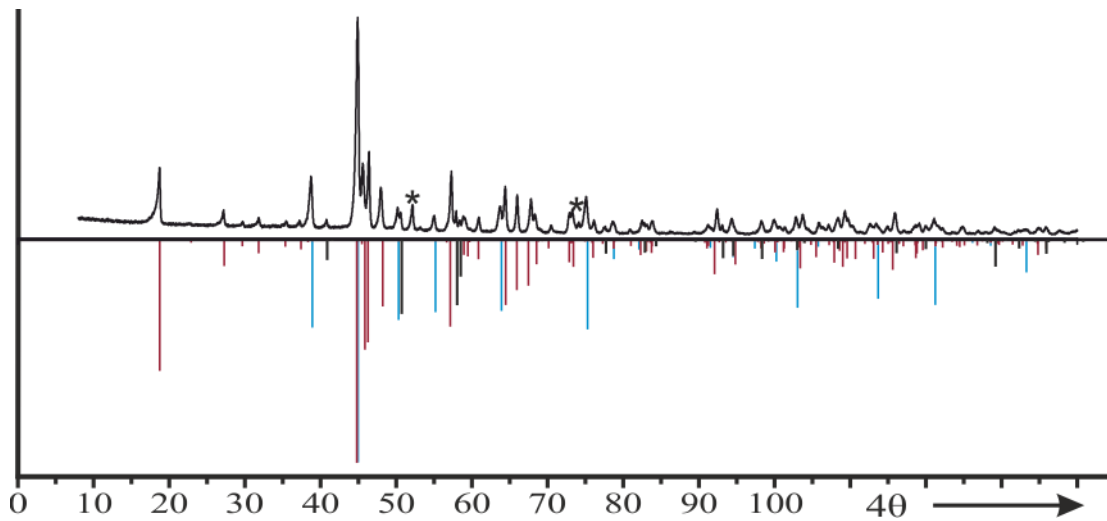


Abbildung 67: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.8 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von MoOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

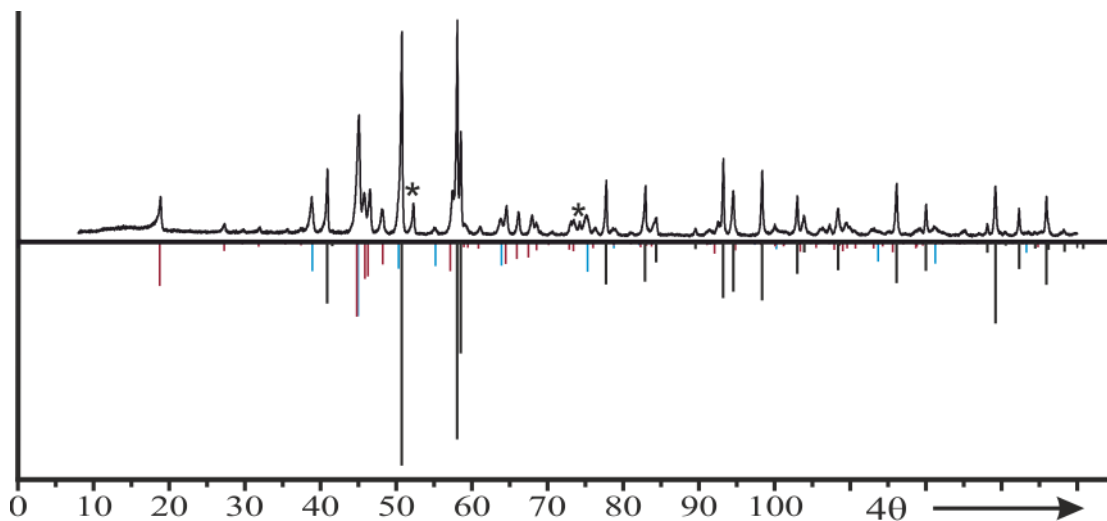


Abbildung 68: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.9 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, \*: MoO<sub>2</sub>); Simulationen von MoOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

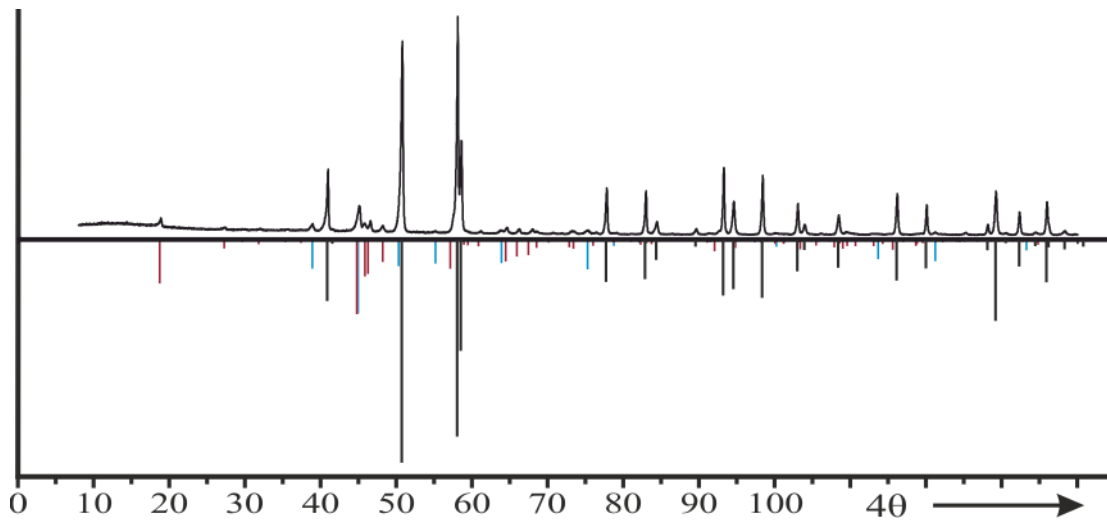


Abbildung 69: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.10 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben); Simulationen von MoOPO<sub>4</sub><sup>[51]</sup> (schwarz), P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub><sup>[53]</sup> (rot) und MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[134]</sup> (blau) (unten).

## 9.2.2 Guinieraufnahmen zu Kapitel 3

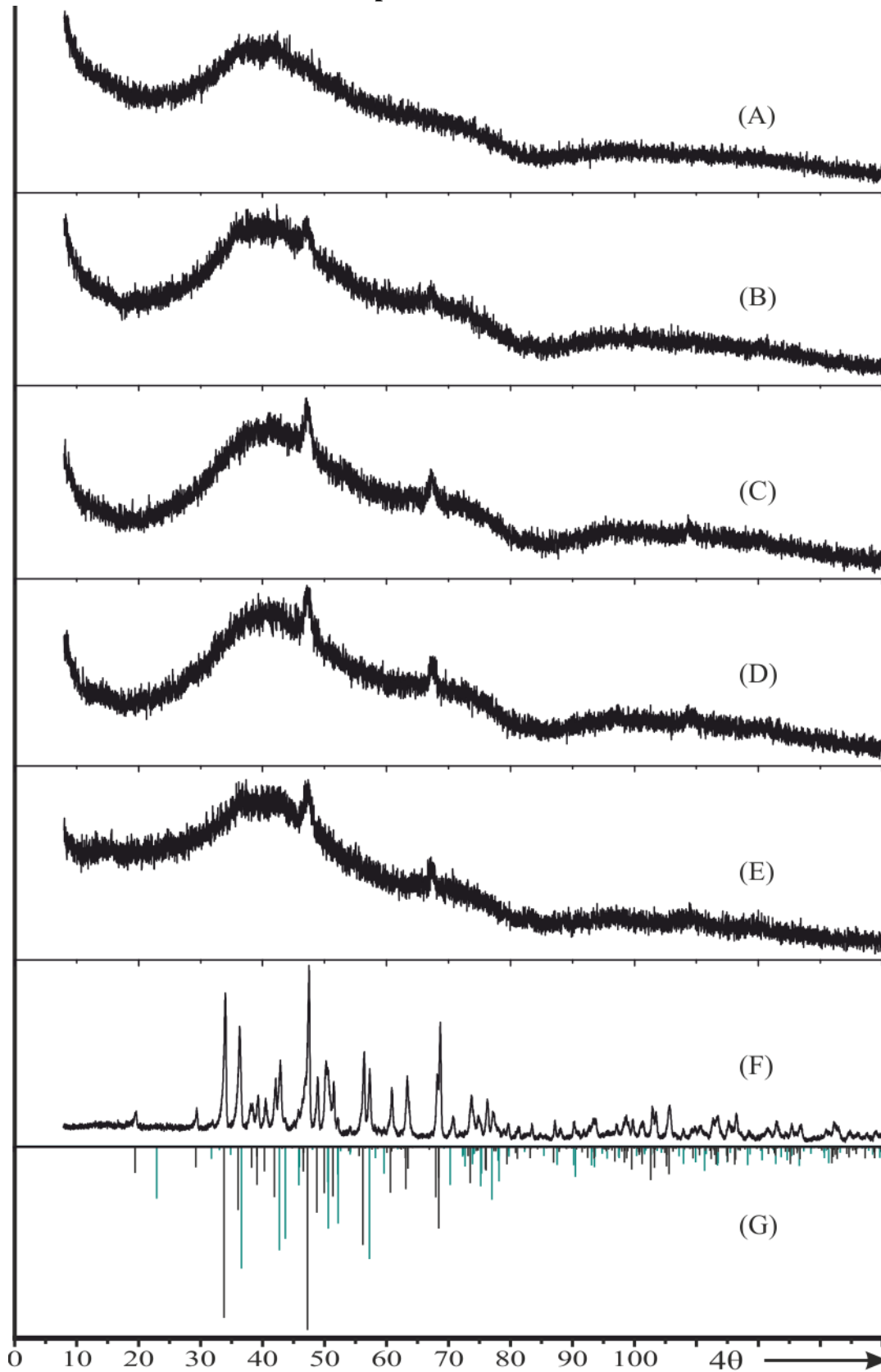


Abbildung 70: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.4 ( $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,60})\text{O}_{3-\delta}$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – F); Simulationen zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{[37]}$  (schwarz) und  $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{[135]}$  (türkis) (G).

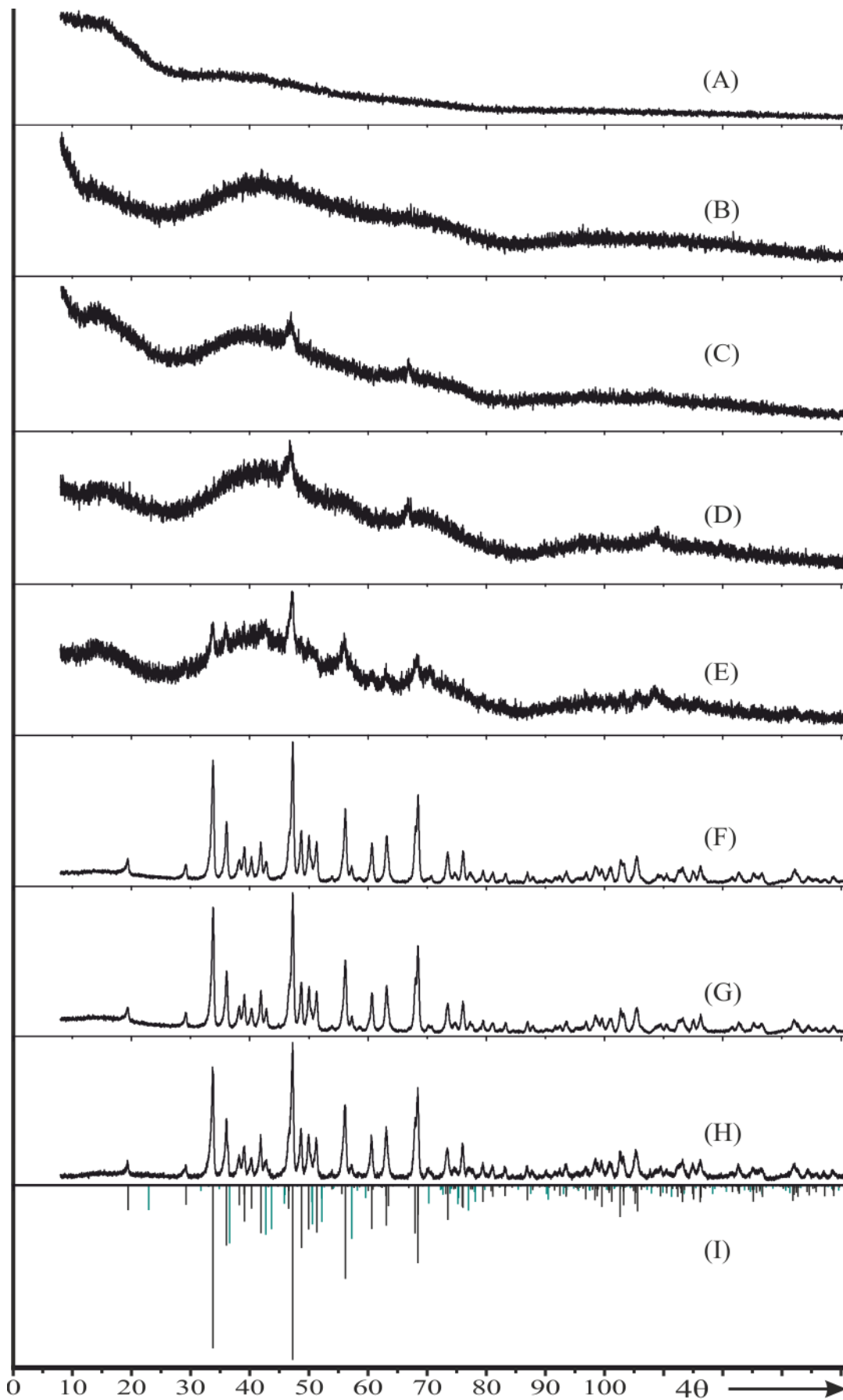


Abbildung 71: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.1 ( $(\text{Ru}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{OPO}_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 950 °C (A – H); Simulationen zu  $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{[37]}$  (schwarz) und  $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{[135]}$  (türkis) (I).

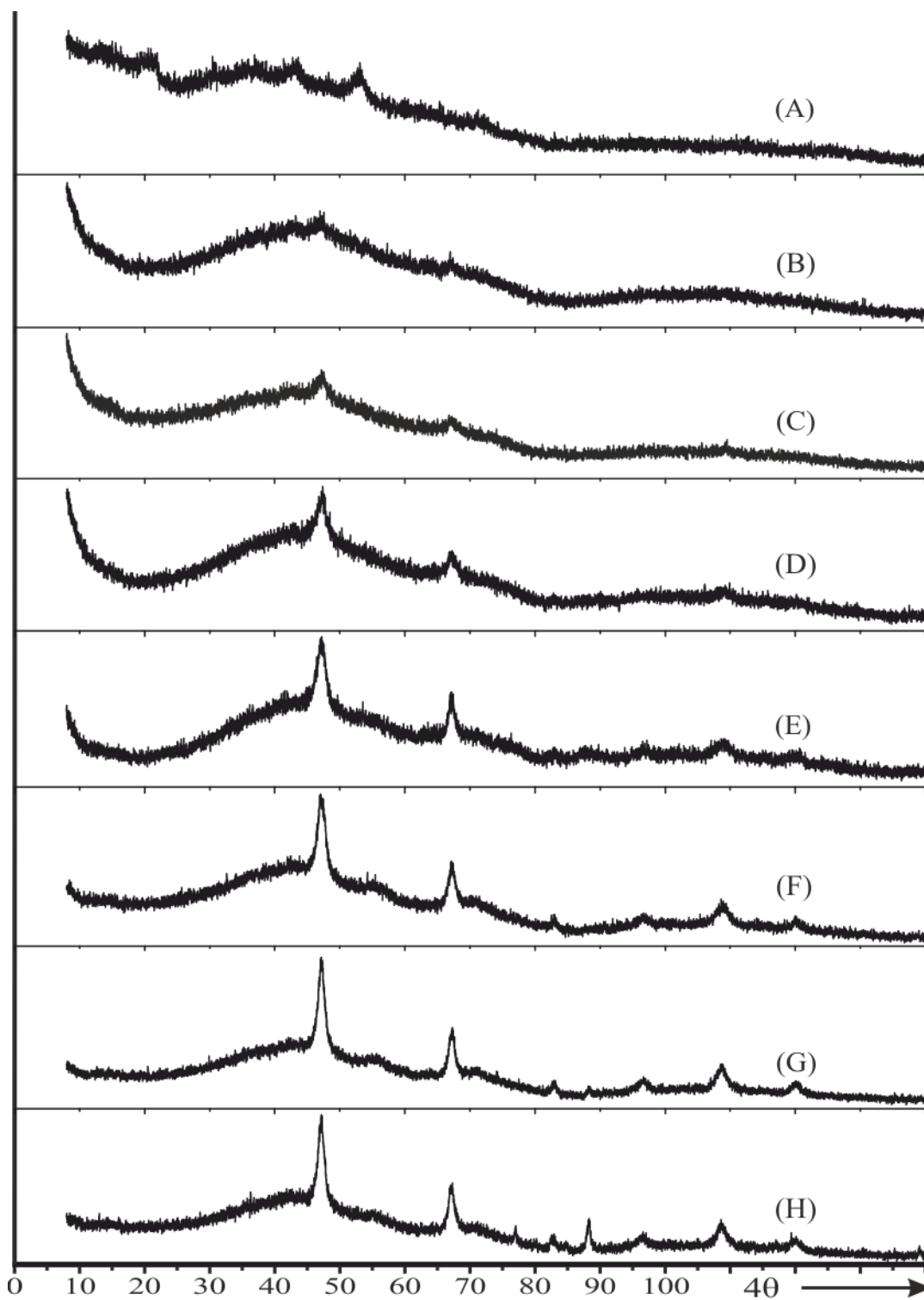


Abbildung 72: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.1  $(\text{Ru}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{OPO}_4$  nach dem Tempern an Luft bei  $400 - 700^\circ\text{C}$  (A – F) und anschließendem Tempern im Argonstrom bei  $800$  und  $850^\circ\text{C}$  (G + H).



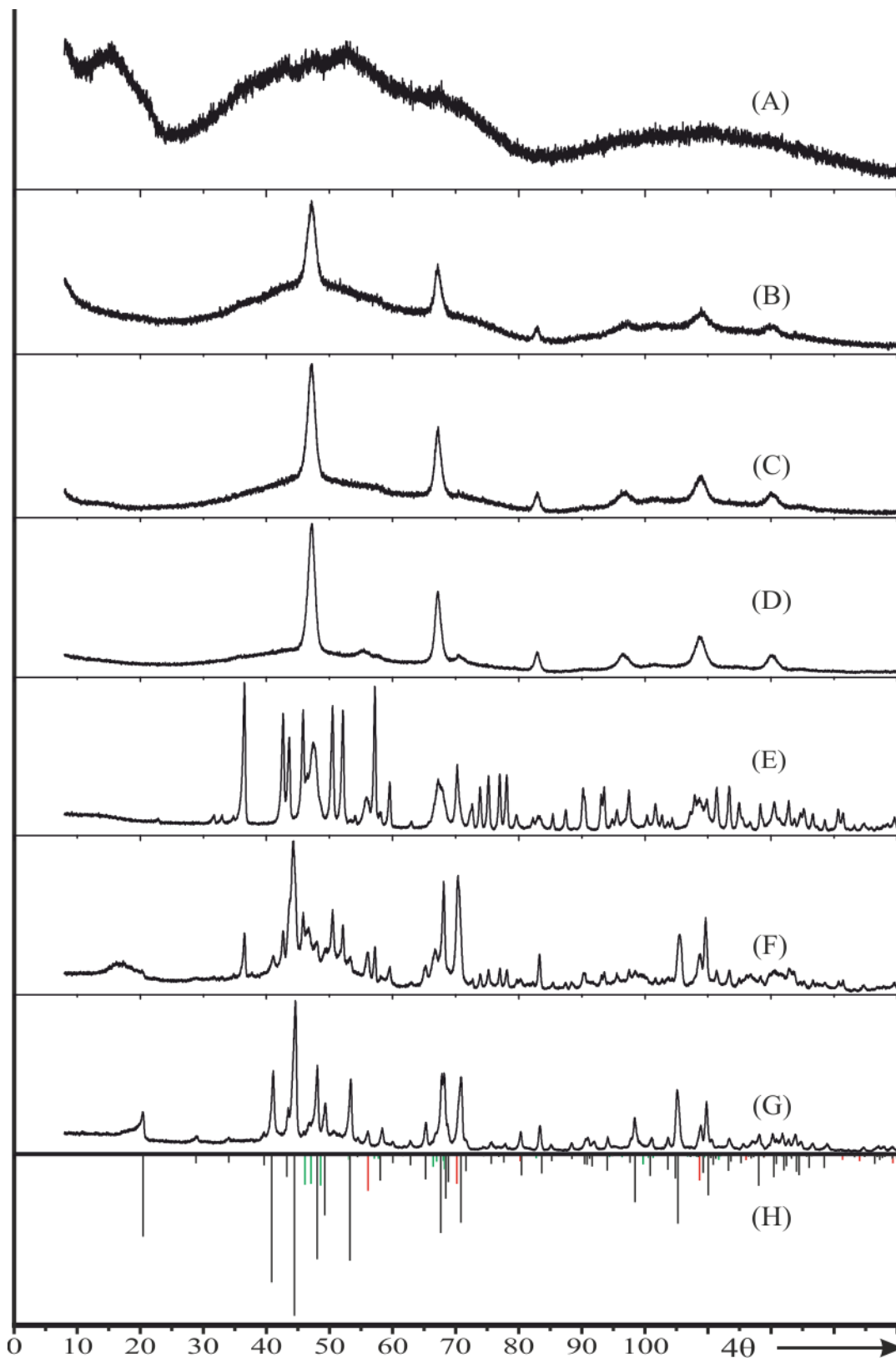


Abbildung 73: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.3  $((\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4)$  nach dem Tempern an Luft bei 400 – 1000 °C (A – G); Simulationen zu  $(\text{Ru}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$  (schwarz),  $m\text{-WO}_3^{[181]}$  (grün) und  $\text{RuO}_2^{[136]}$  (rot) (H).

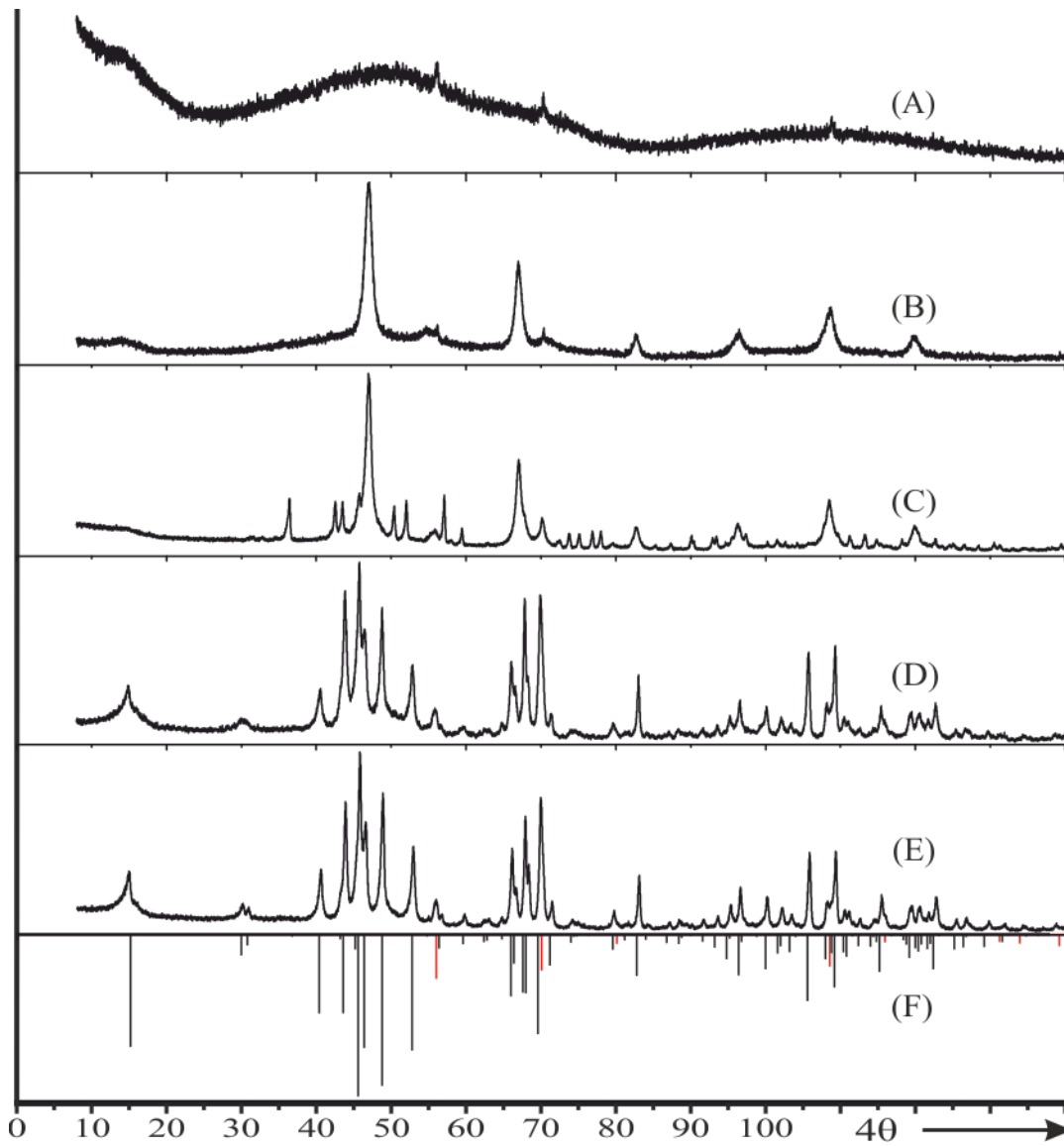


Abbildung 74: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.6 ( $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 900 °C (A – C) und in geschlossenen Ampullen bei 1000 °C (D + E); Simulationen zu  $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ <sup>[78]</sup> (schwarz) und  $\text{RuO}_2$ <sup>[136]</sup> (rot) (F).

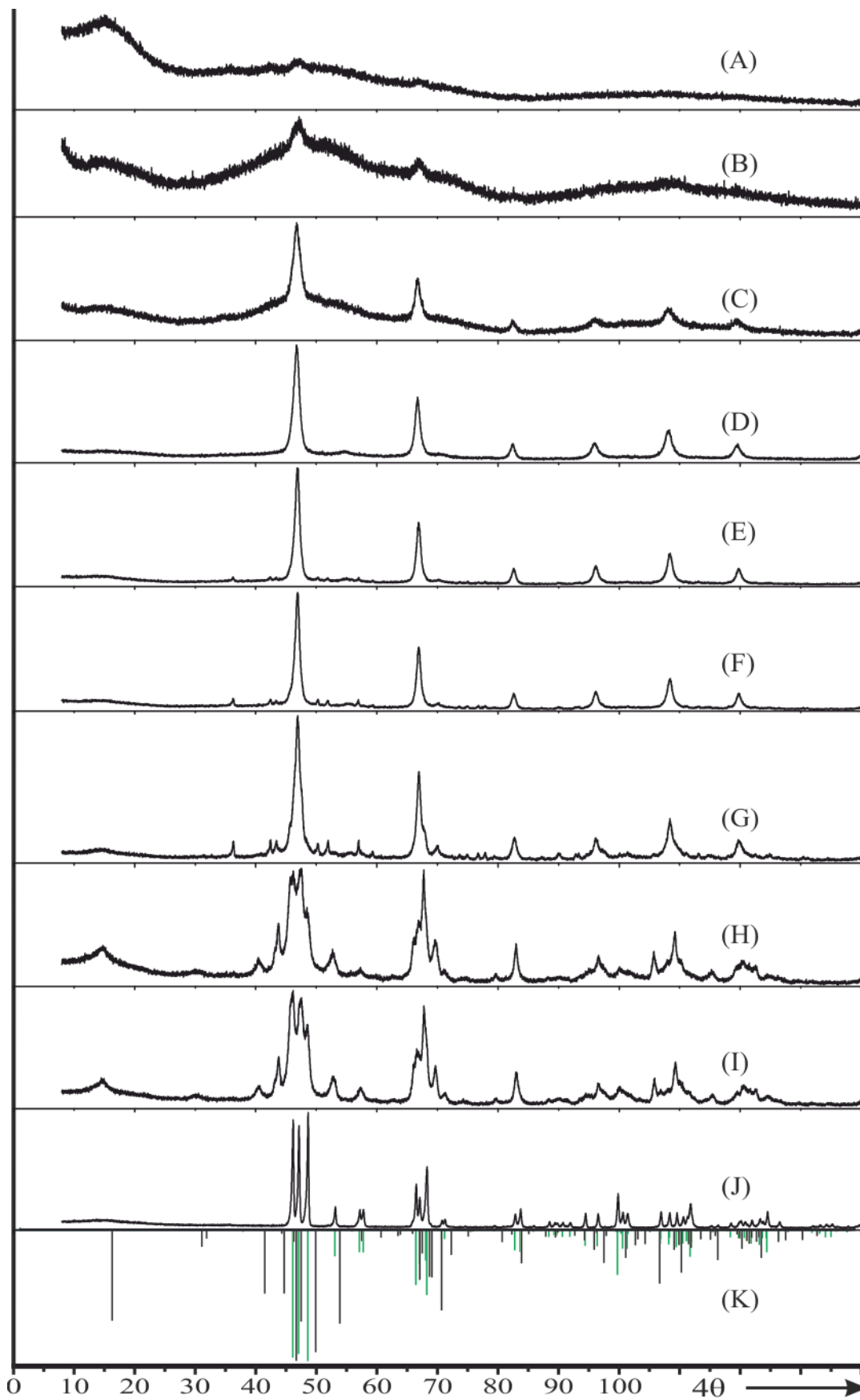


Abbildung 75: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.7  $(\text{Ru}_{18}\text{W}_{78}\text{O}_3)_{16}(\text{PO}_2)_4$  nach dem Tempern an Luft bei 400 – 1100 °C (A – J); Simulationen zu  $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4^{[78]}$  (schwarz) und  $m\text{-WO}_3^{[81]}$  (grün) (K).

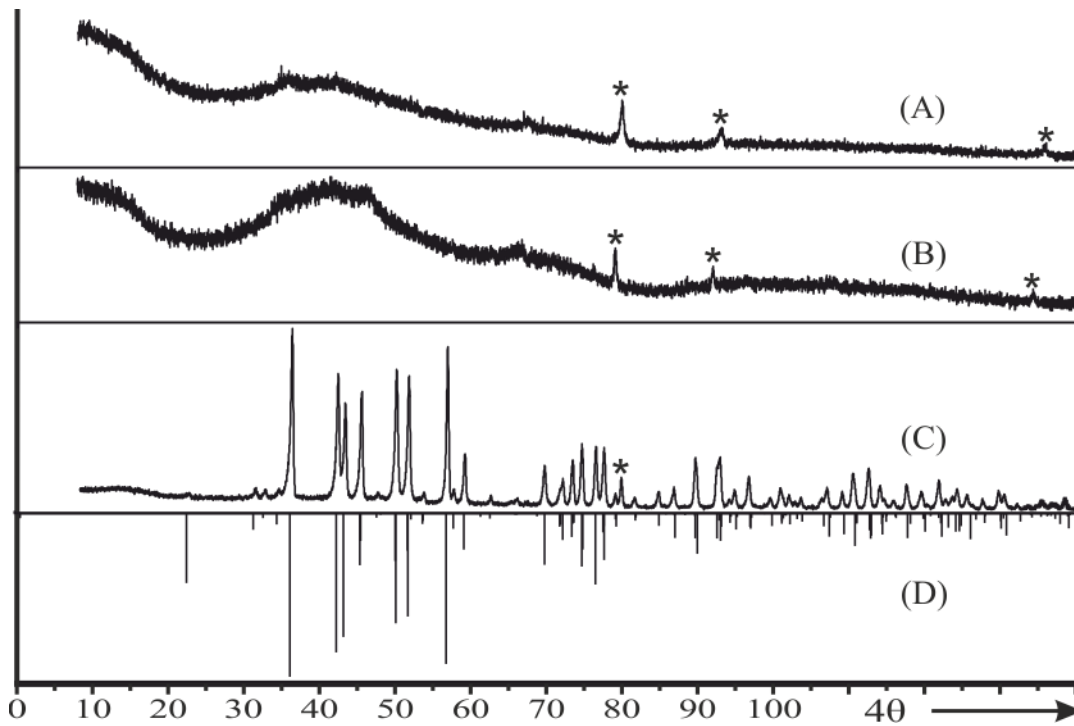


Abbildung 76: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.8 ( $(\text{Pd}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 800 °C (A – C; \*: Pd); Simulation zu  $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{[135]}$  (D).

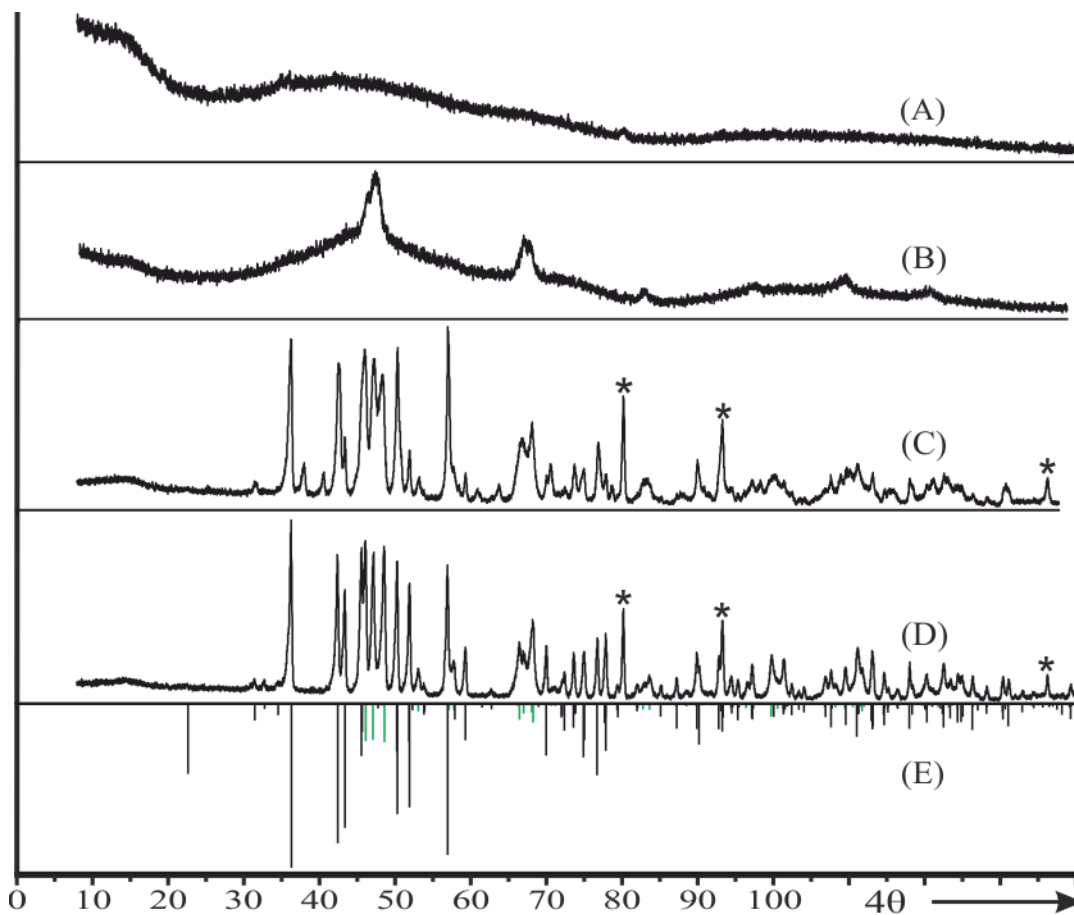


Abbildung 77: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.9 ( $(\text{Pd}_{1/8}\text{W}_{7/8}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 900 °C (A – D; \*: Pd); Simulationen zu  $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{[135]}$  (schwarz) und  $m\text{-WO}_3^{[81]}$  (grün) (E).

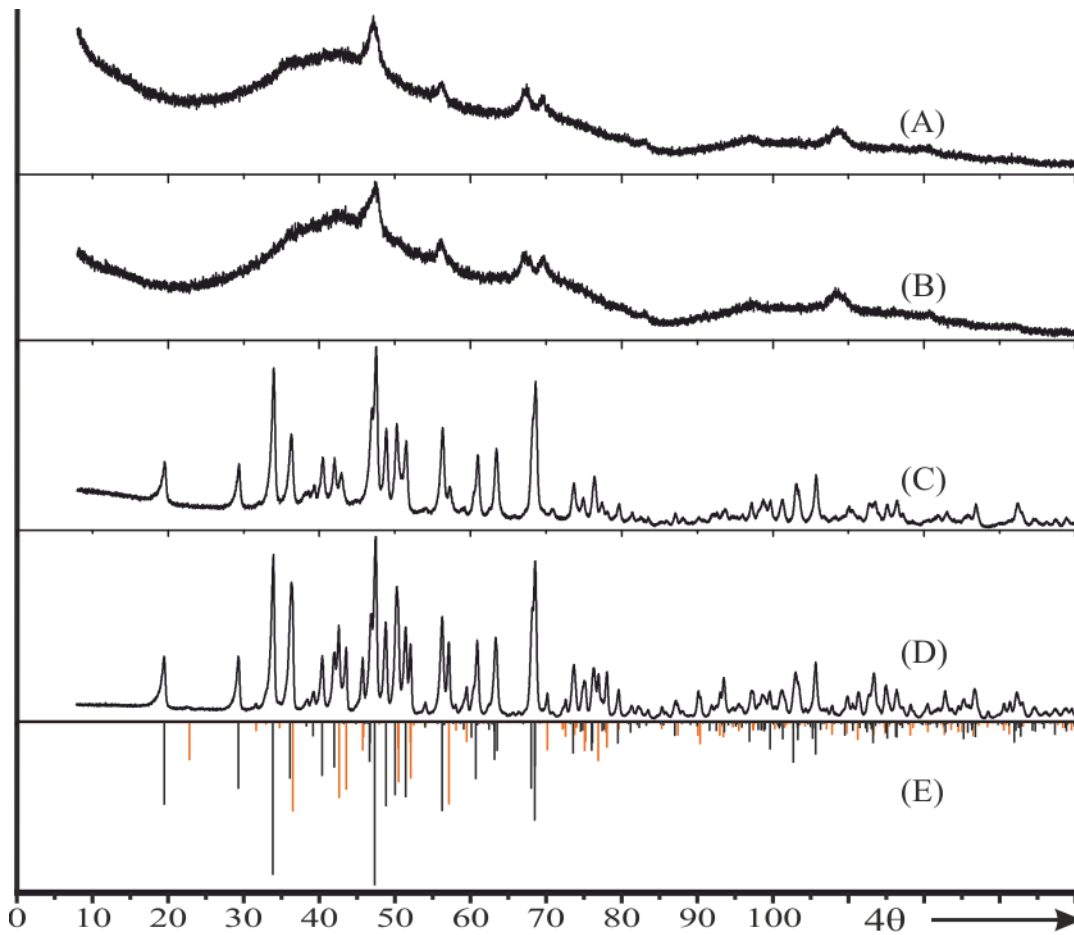


Abbildung 78: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.10 ( $(\text{Ir}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ ) nach dem Tempern bei 700 – 900 °C (A – D); Simulationen zu  $\text{Ir}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)^{37}$  und  $m\text{-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{1351}$  (orange) (E).

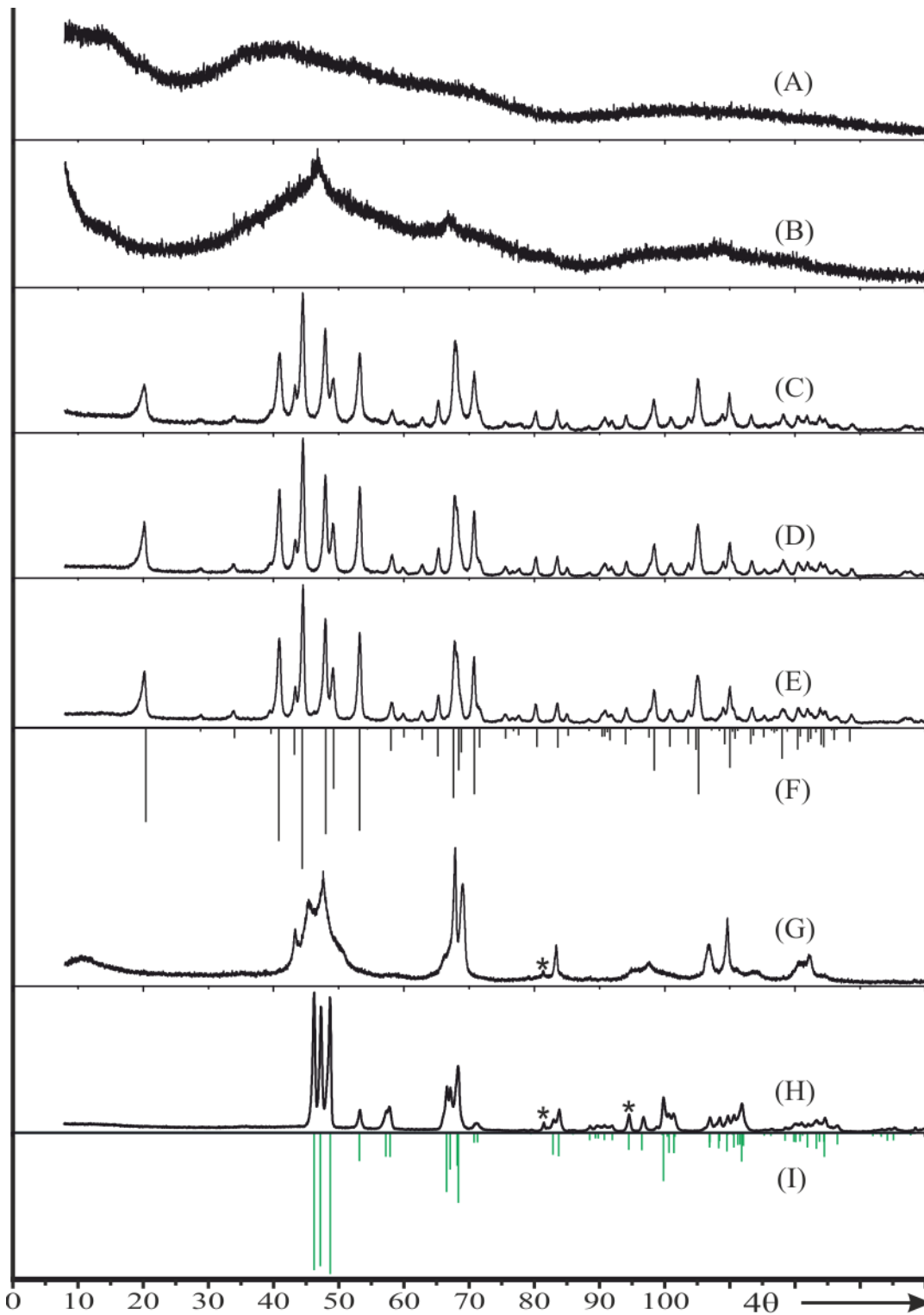


Abbildung 79: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.11 ( $(\text{Ir}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – E), 1100 und 1150 °C (G + H); Simulationen zu  $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ <sup>[77]</sup> (F) und  $m\text{-WO}_3$ <sup>[81]</sup> (I).

## 9.2.3 Guinieraufnahmen zu Kapitel 4

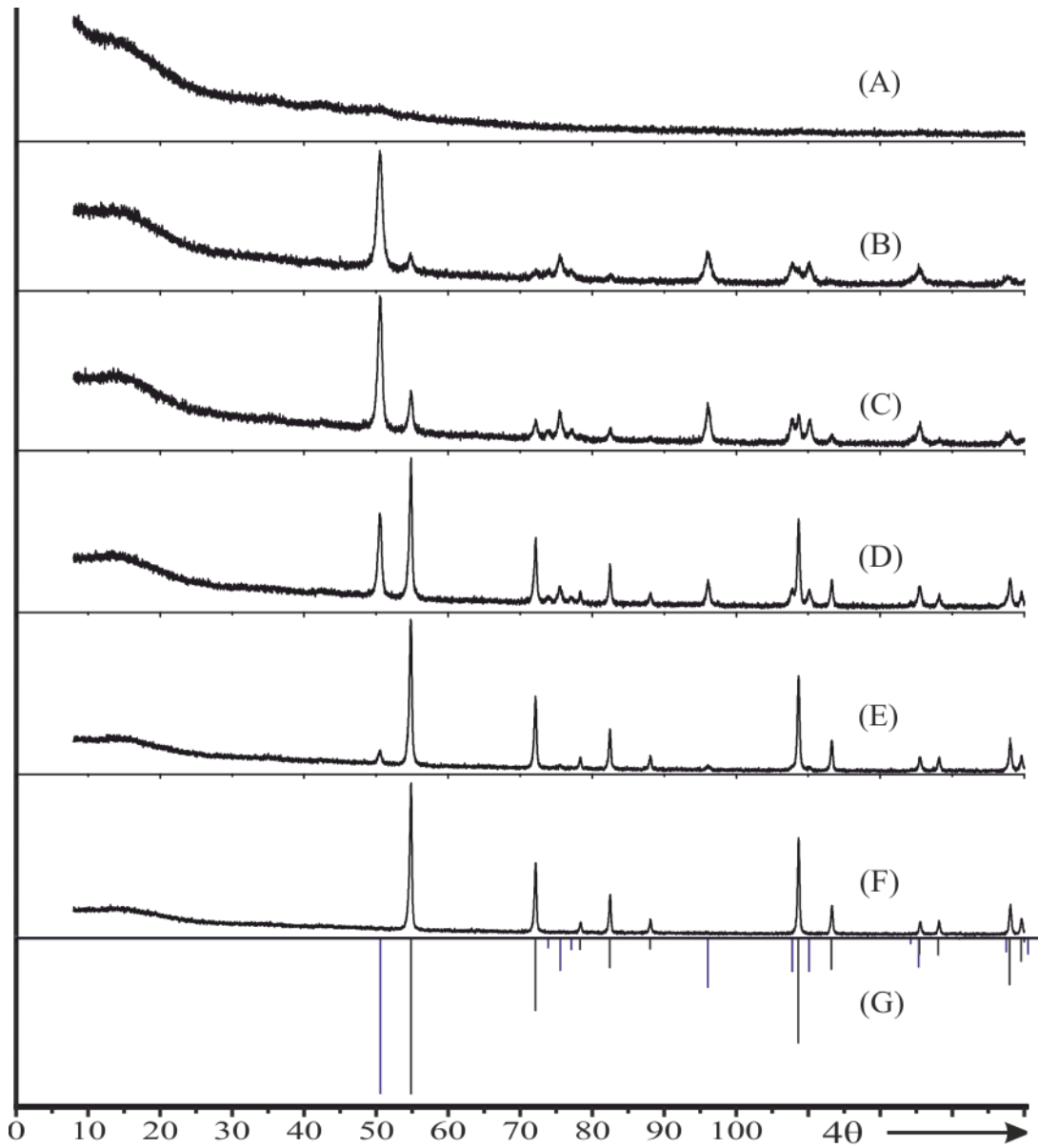


Abbildung 80: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1 (TiO<sub>2</sub>) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu TiO<sub>2</sub>-Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz) und TiO<sub>2</sub>-Anatas<sup>[88]</sup> (violett) (G).

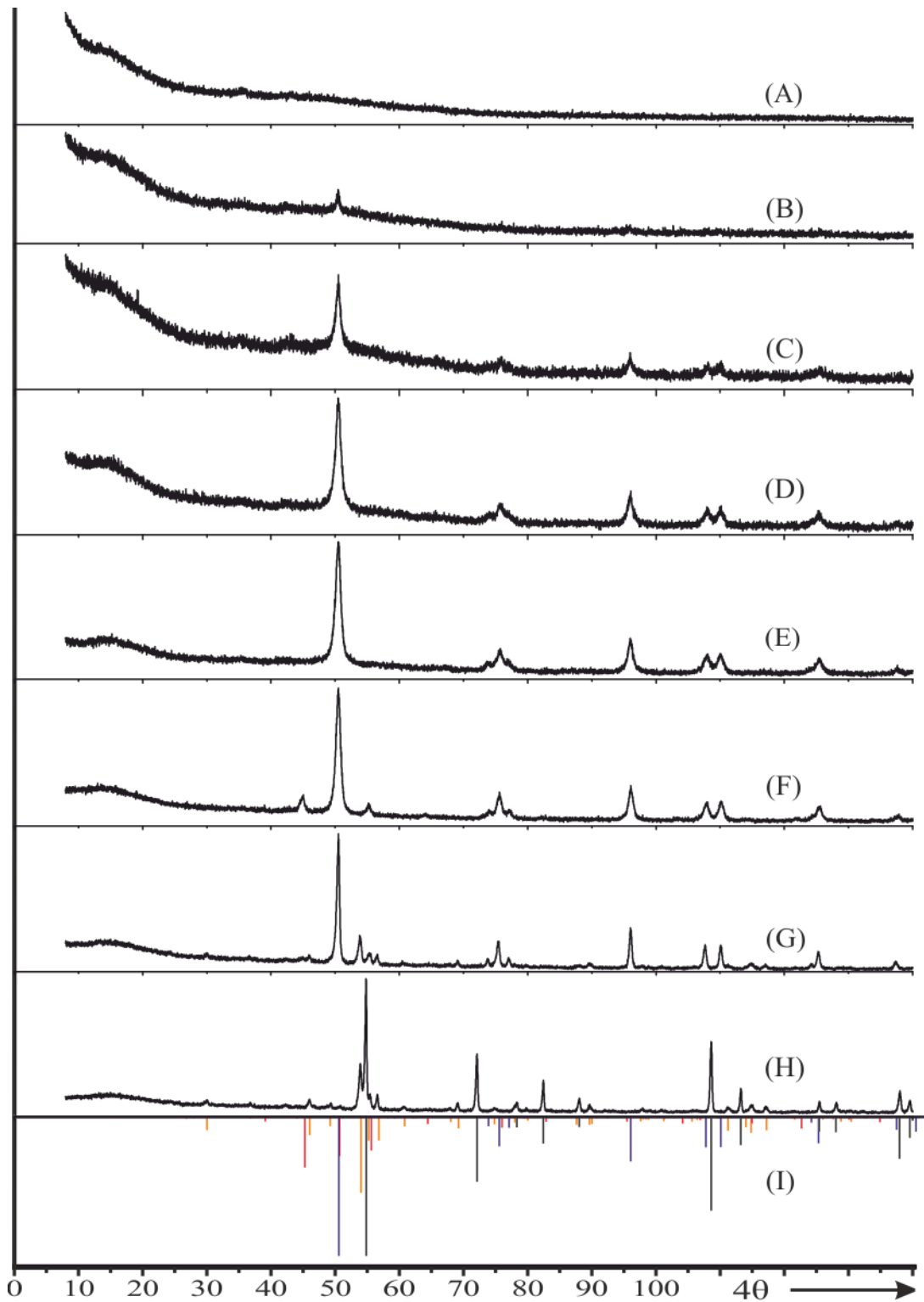


Abbildung 81: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2 ((Ti<sub>0,80</sub>P<sub>0,20</sub>)O<sub>2</sub>) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – H); Simulationen zu TiO<sub>2</sub>-Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz), TiO<sub>2</sub>-Anatas<sup>[88]</sup> (violett), Ti<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>[137]</sup> (orange) und TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[138]</sup> (rot) (I).



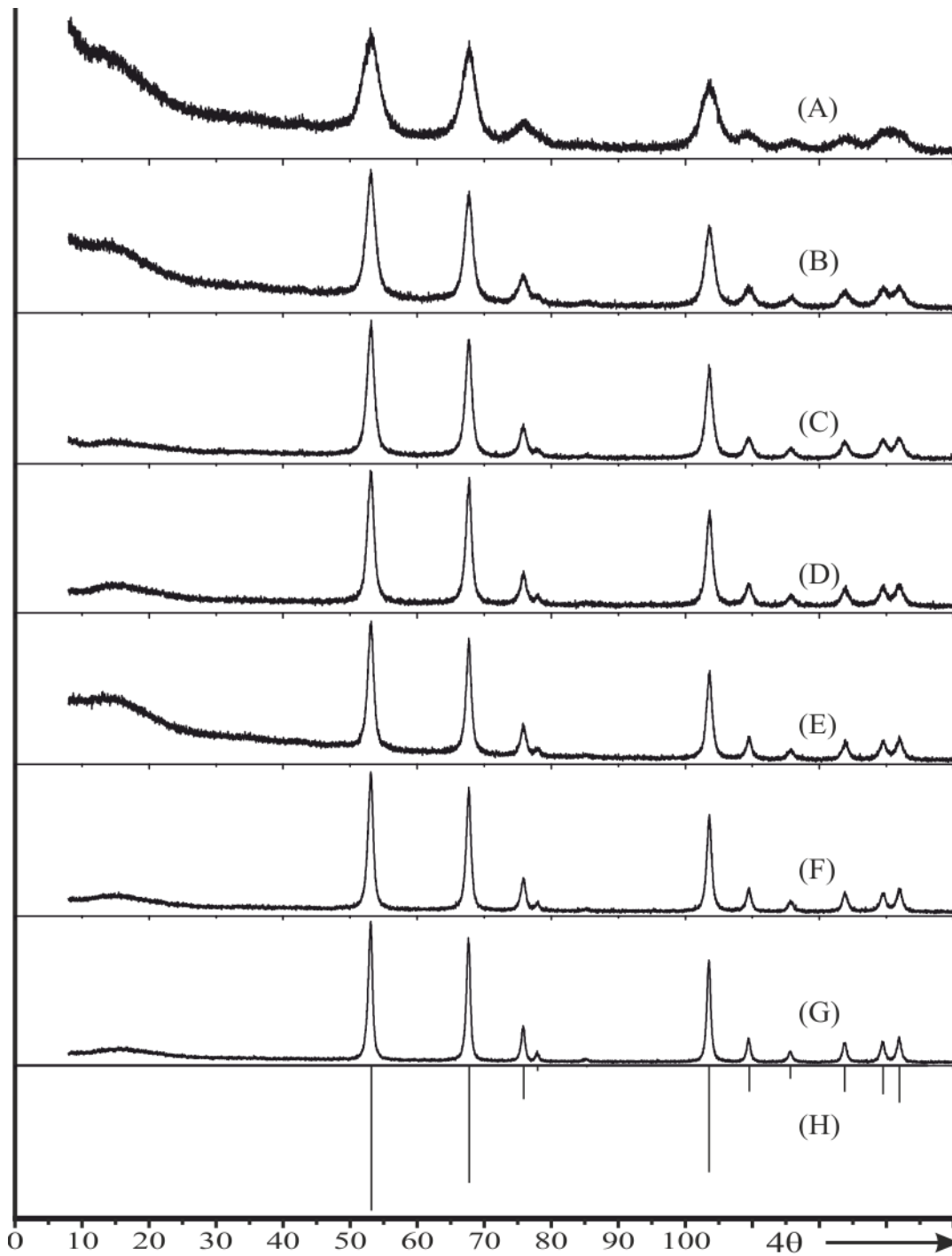


Abbildung 82: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 3 (SnO<sub>2</sub>) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulation zu SnO<sub>2</sub><sup>[139]</sup> (H).

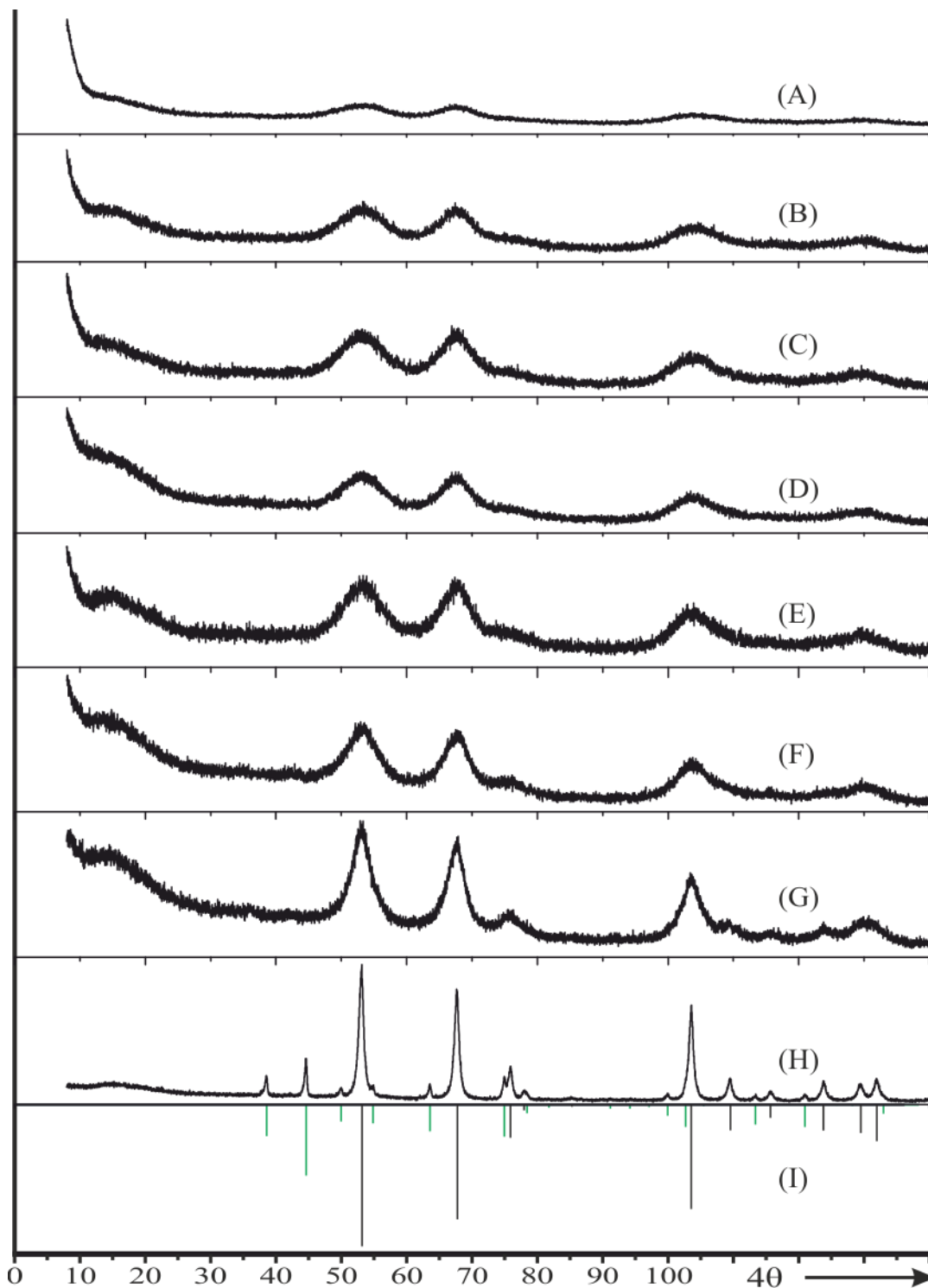


Abbildung 83: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 4 ( $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – H); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (schwarz) und  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup>, Gitterparameter aus <sup>[141]</sup>) (I).

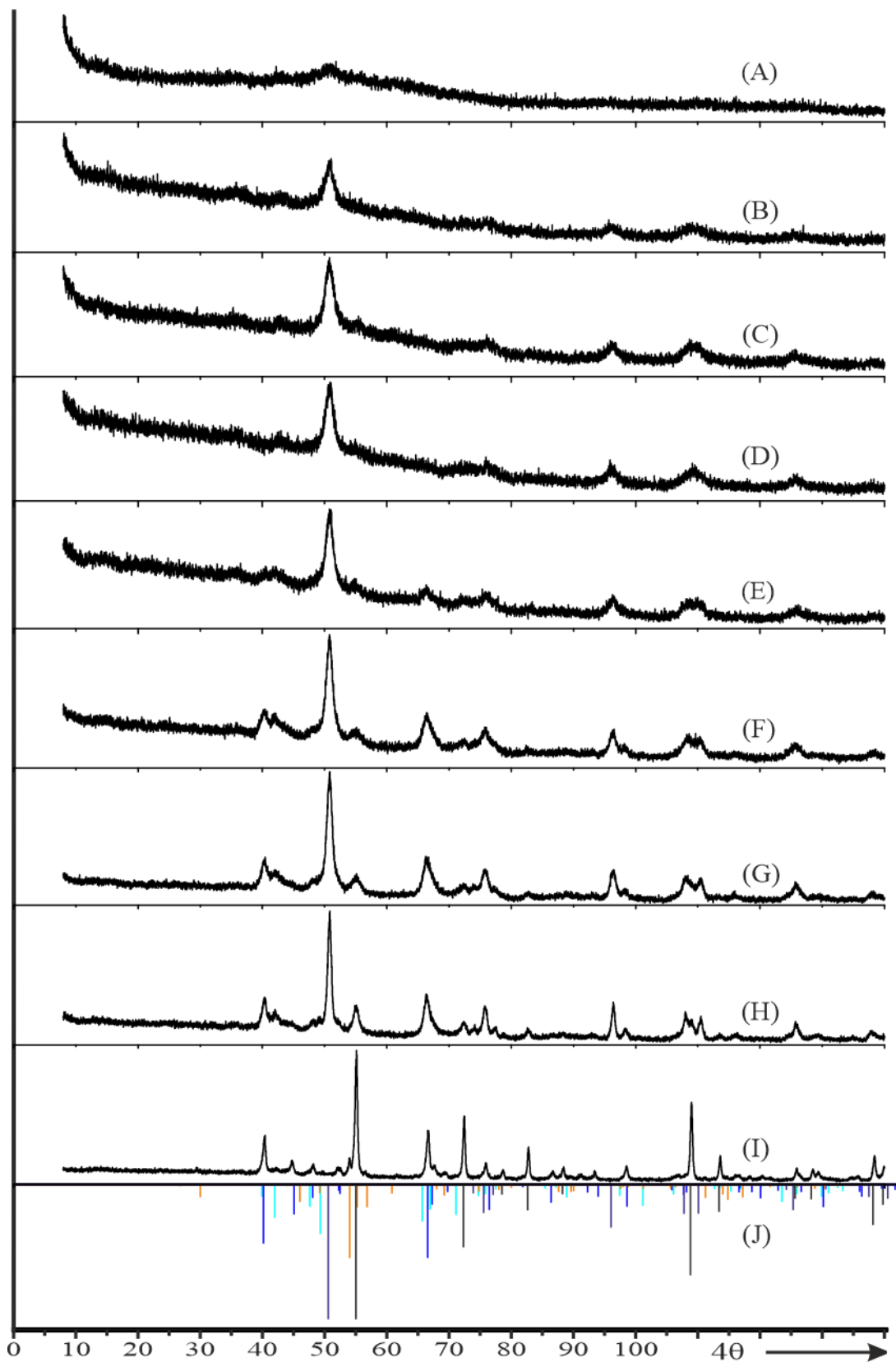


Abbildung 84: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 6 ( $(\text{Ti}_{0.75}\text{In}_{0.10}\text{P}_{0.15})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 850 °C (A – I); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange),  $\alpha\text{-InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\beta\text{-InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) (J).

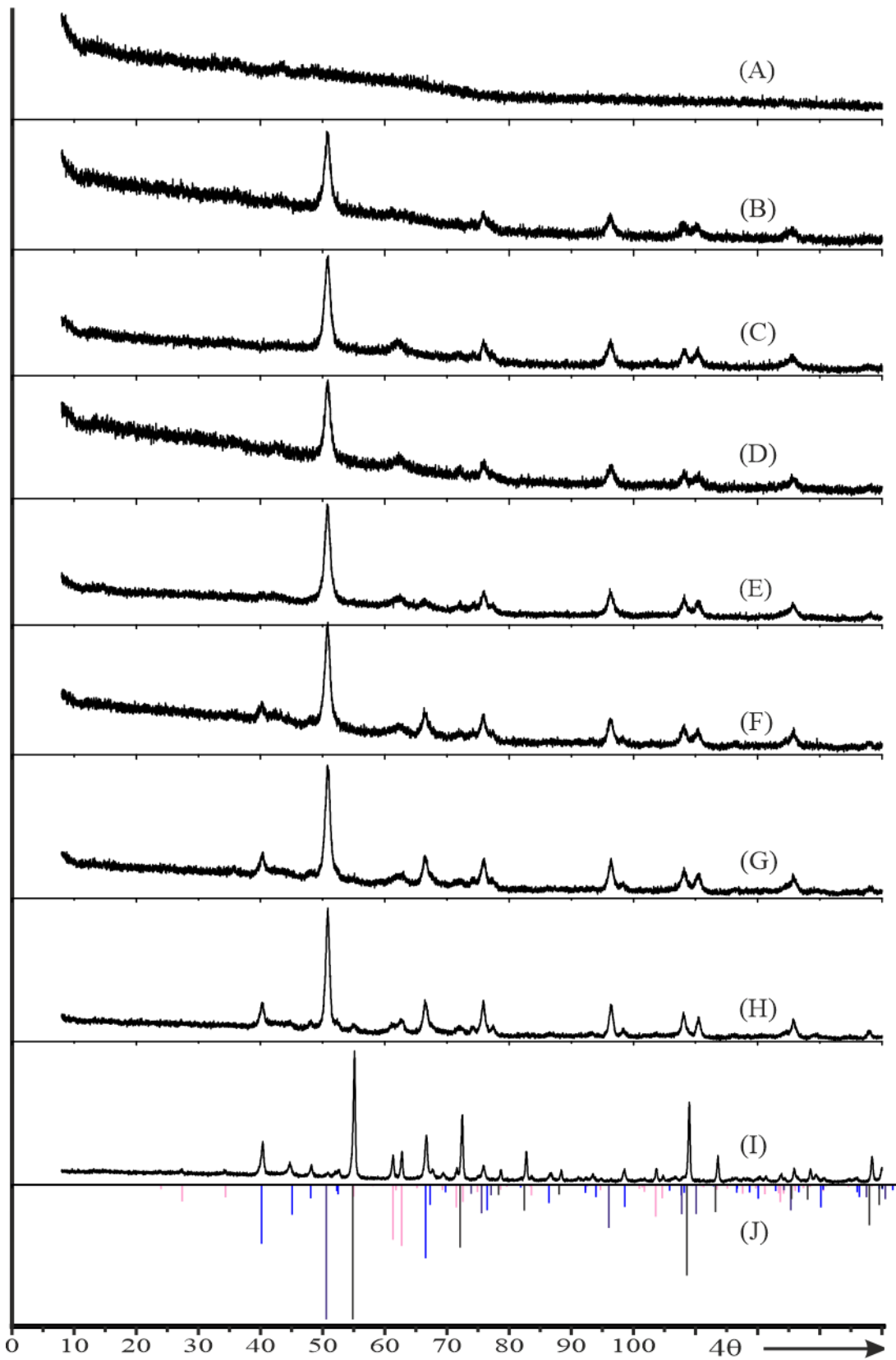


Abbildung 85: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 7 ( $(\text{Ti}_{0.75}\text{In}_{0.15}\text{P}_{0.10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei  $400 - 850^\circ\text{C}$  (A – I); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha\text{-InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ <sup>[144]</sup> (rosa) (J).

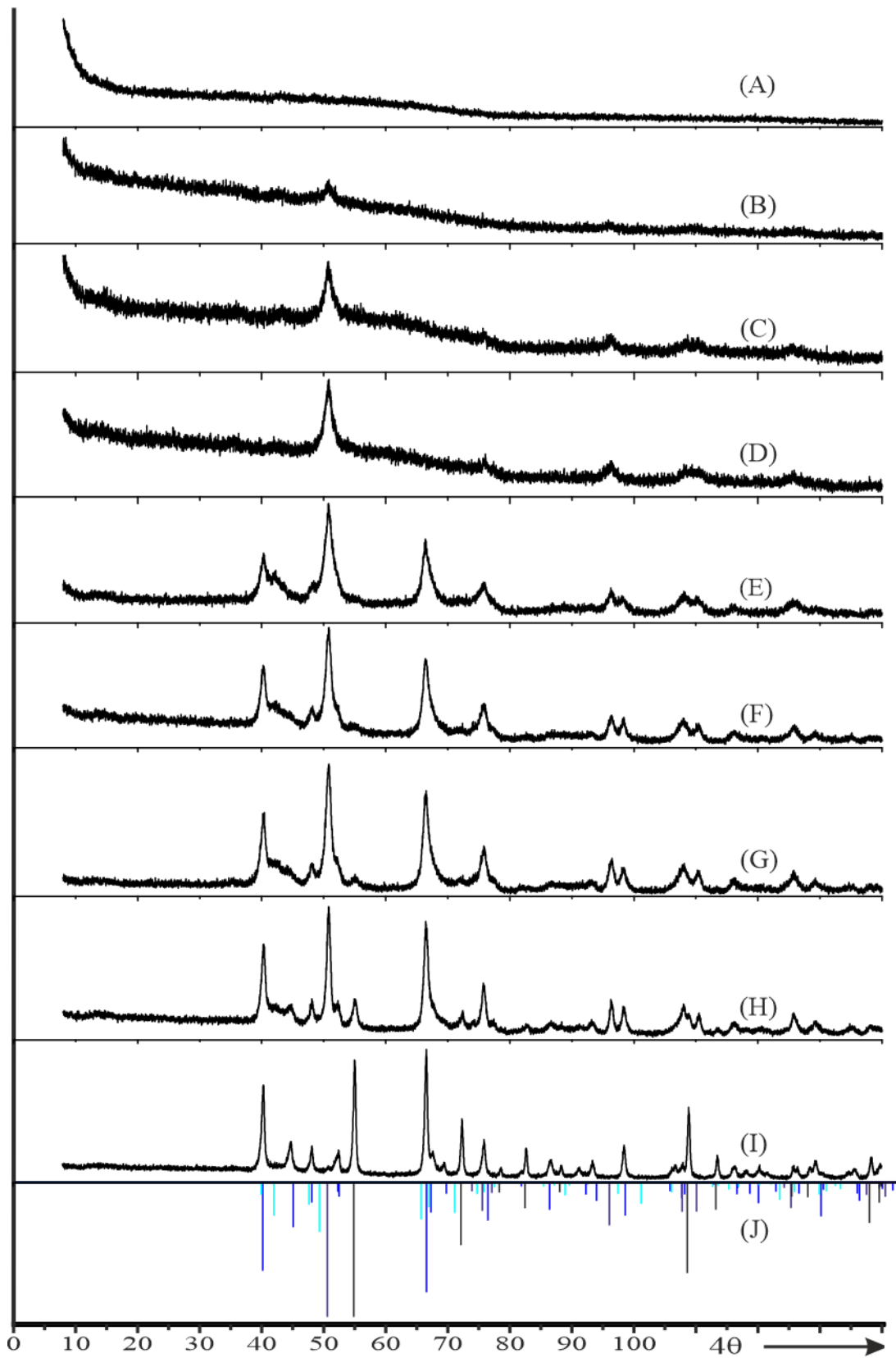


Abbildung 86: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 8 ( $(\text{Ti}_{0.60}\text{In}_{0.20}\text{P}_{0.20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 850 °C (A – I); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha\text{-InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\beta\text{-InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) (J).

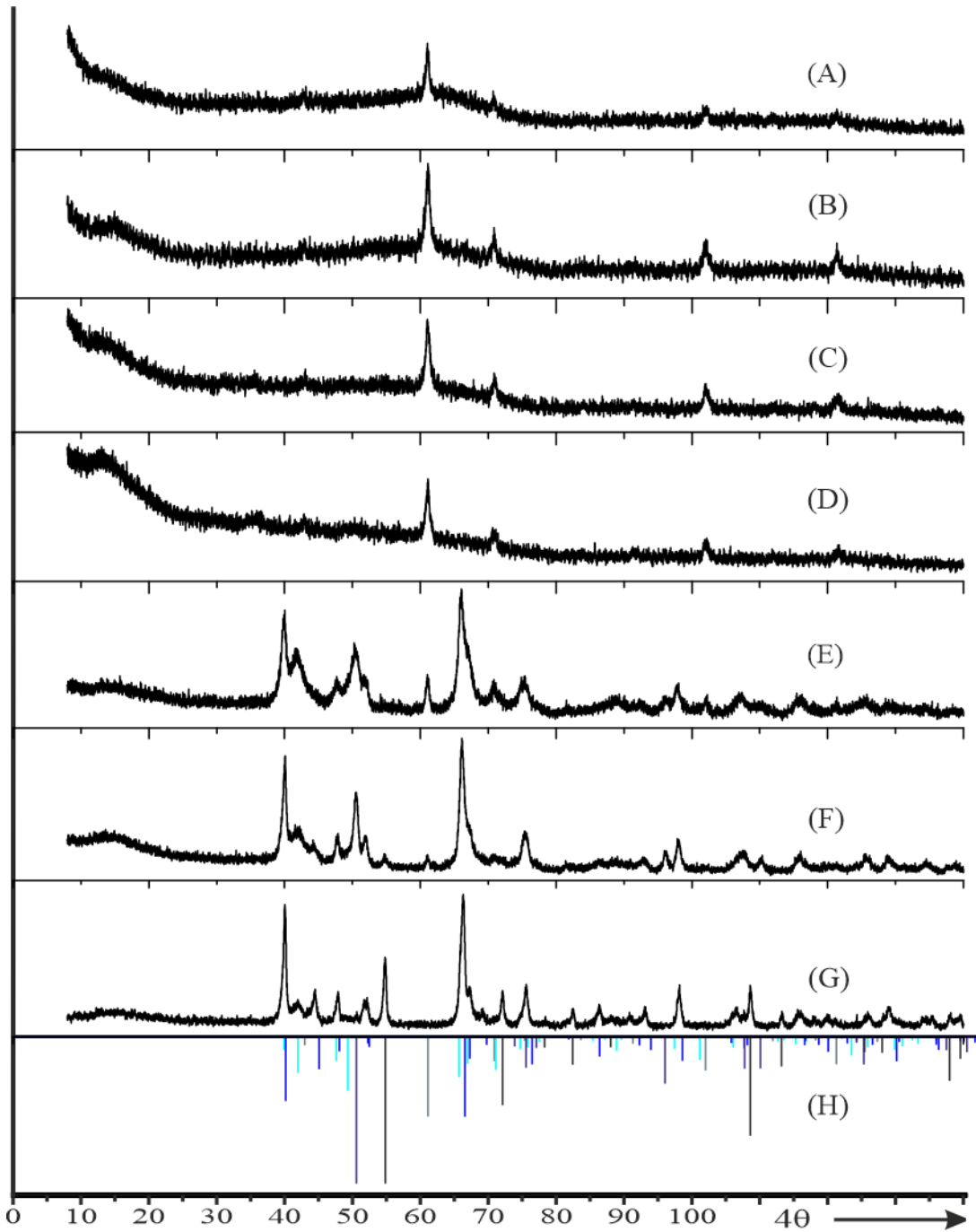


Abbildung 87: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 9 ( $(\text{Ti}_{0,40}\text{In}_{0,30}\text{P}_{0,30})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau),  $\beta$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[145]</sup> (grau) (H).

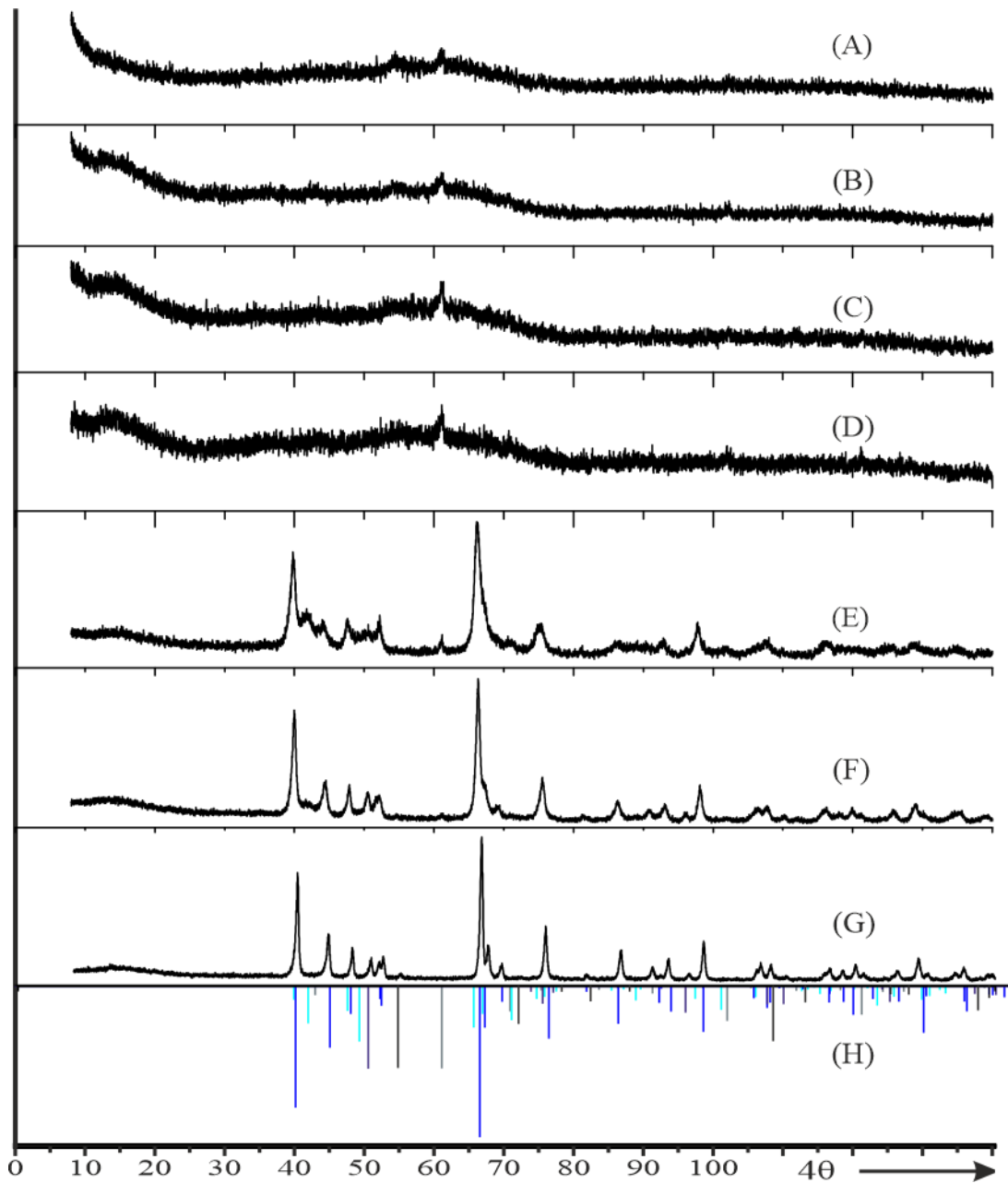


Abbildung 88: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 10 ( $(\text{Ti}_{0,20}\text{In}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau),  $\beta$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[145]</sup> (grau) (H).

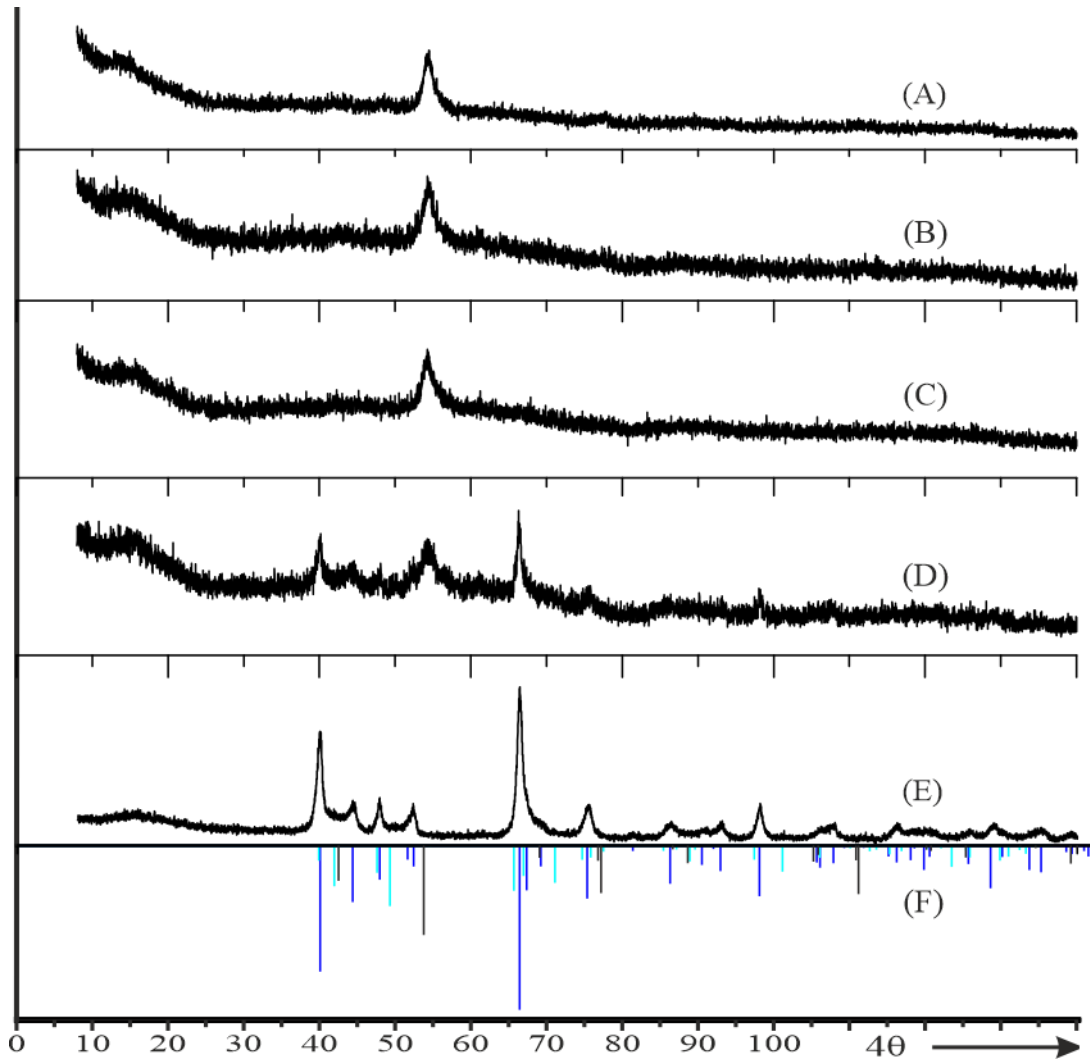


Abbildung 89: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 11 ( $(\text{Ti}_{0,10}\text{In}_{0,45}\text{P}_{0,45})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – E); Simulationen zu  $\text{InPO}_4$  (basierend auf  $\text{ScPO}_4$ <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern, schwarz),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[106]</sup> (blau) und  $\beta$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) (F).



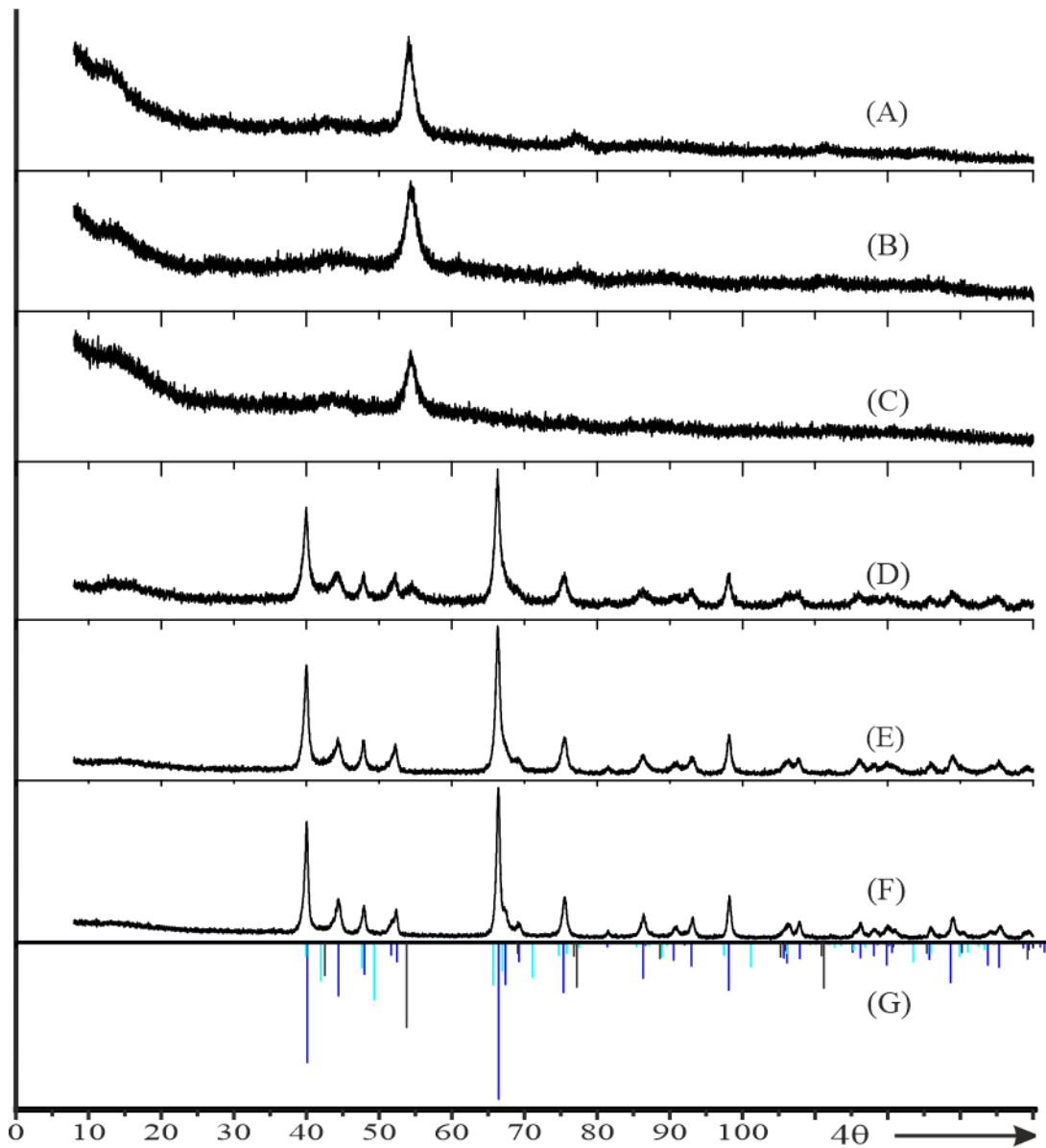


Abbildung 90 Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 12 ( $\text{In}_{0.50}\text{P}_{0.50}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – F); Simulationen zu  $\text{InPO}_4$  (basierend auf  $\text{ScPO}_4$ <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern, schwarz),  $\alpha\text{-InPO}_4$ <sup>[106]</sup> (blau) und  $\beta\text{-InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) (G).

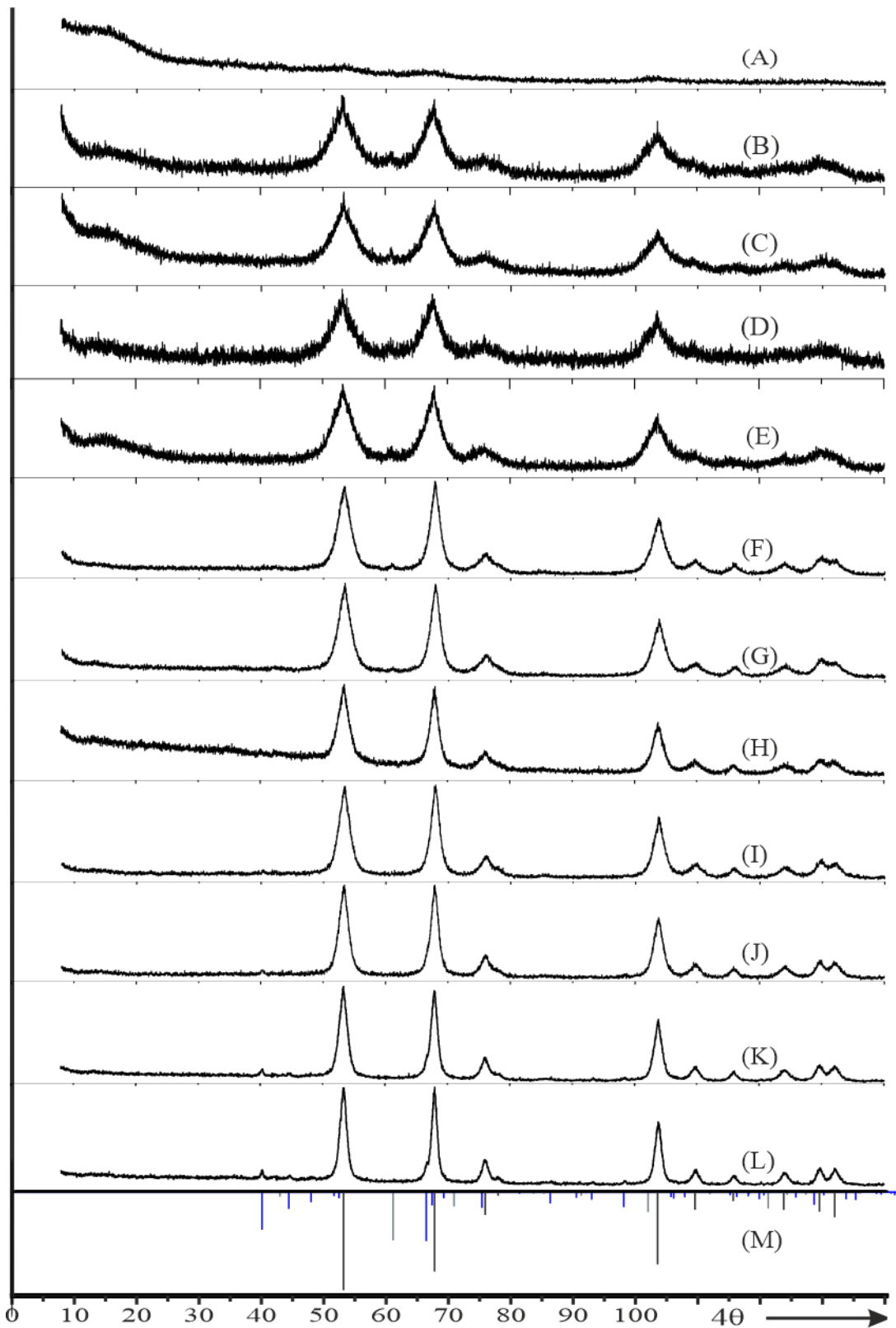


Abbildung 91: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 13 ( $(\text{Sn}_{0.80}\text{In}_{0.10}\text{P}_{0.10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 1050 °C (A – L); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ -Rutil<sup>[139]</sup> (schwarz),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[145]</sup> (grau) (M).

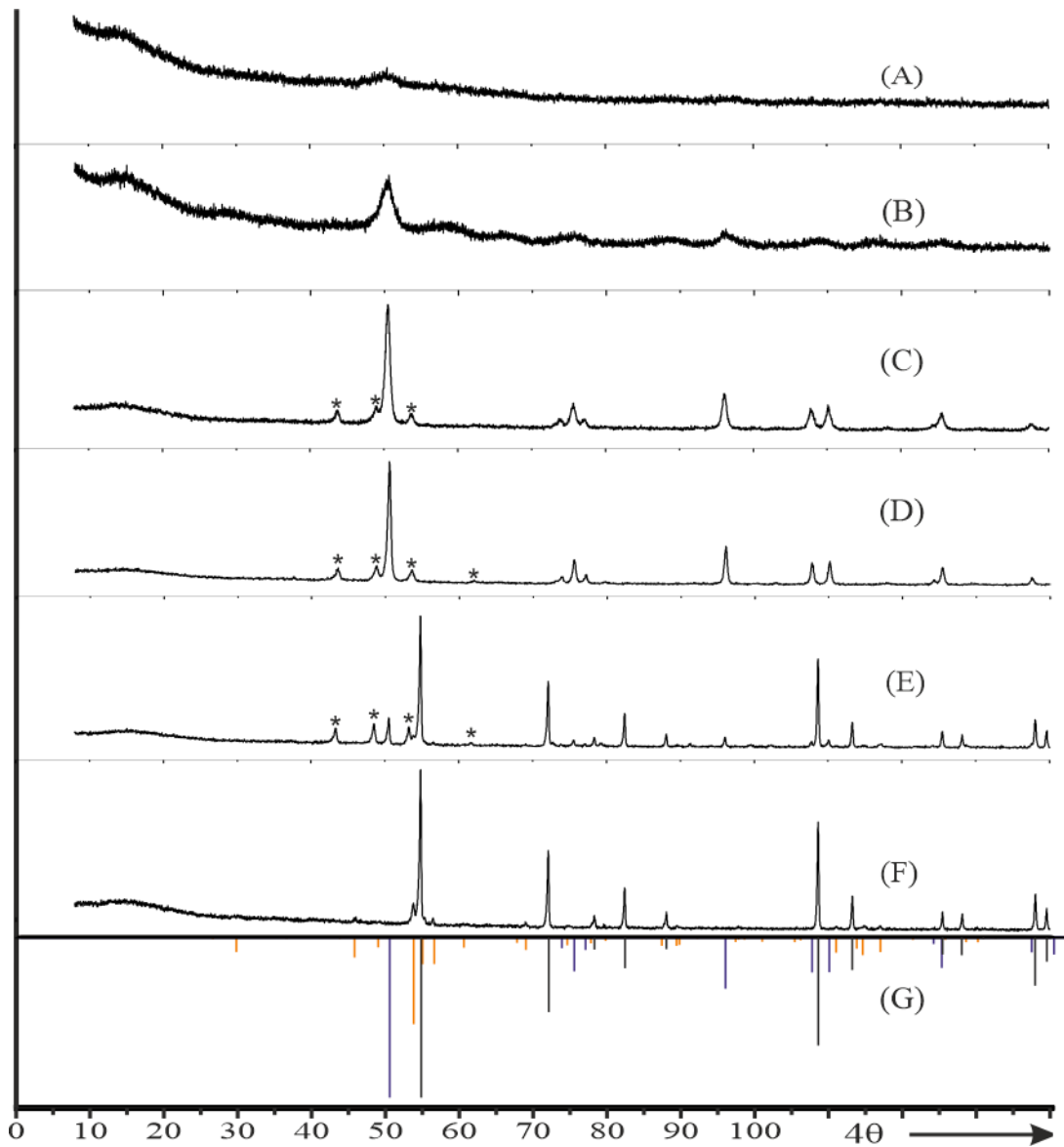


Abbildung 92: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 15 ( $\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange) (G); mit \* markierte Reflexe:  $\text{Ti}(\text{P}_{1-m}\text{V}_m)_2\text{O}_7$ .

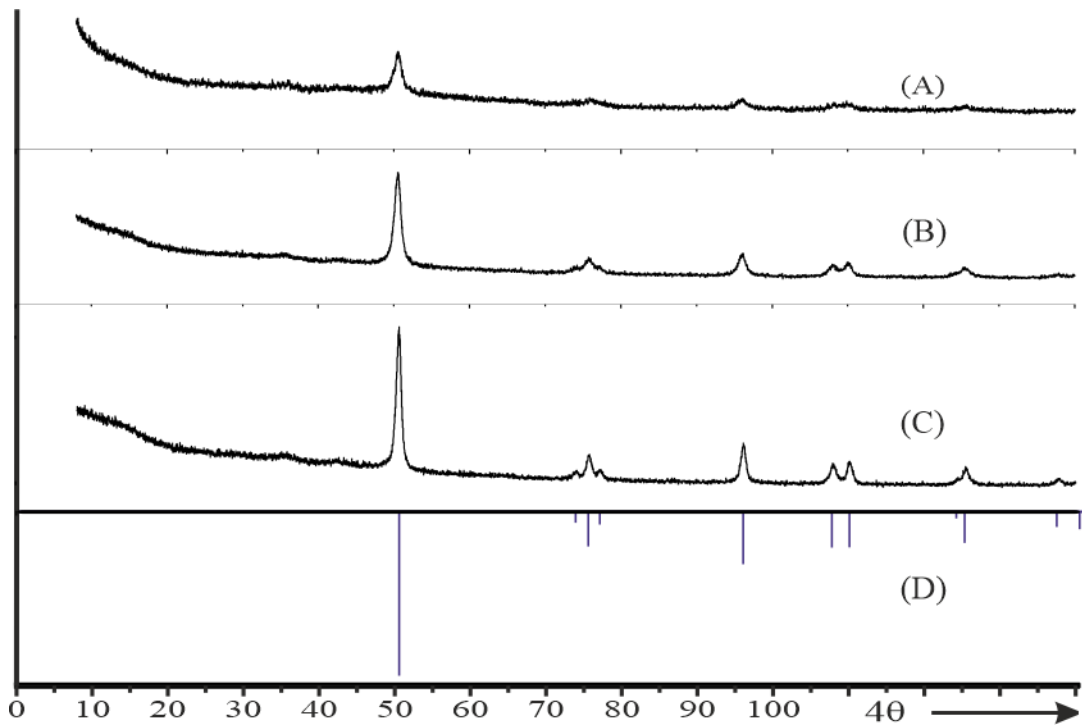


Abbildung 93: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 16 ( $(\text{Ti}_{0,90}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulation zu  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) (D).

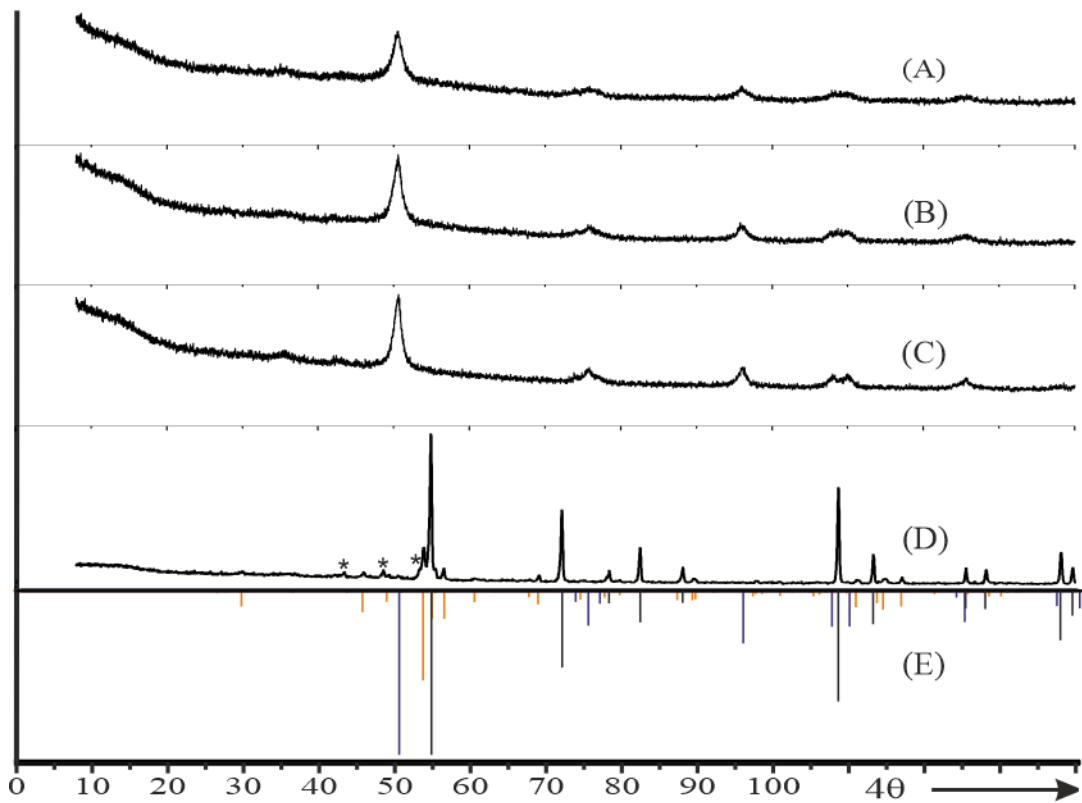


Abbildung 94: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 17 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit \* markierte Reflexe:  $\text{Ti}(\text{P}_{1-m}\text{V}_m)_2\text{O}_7$ .

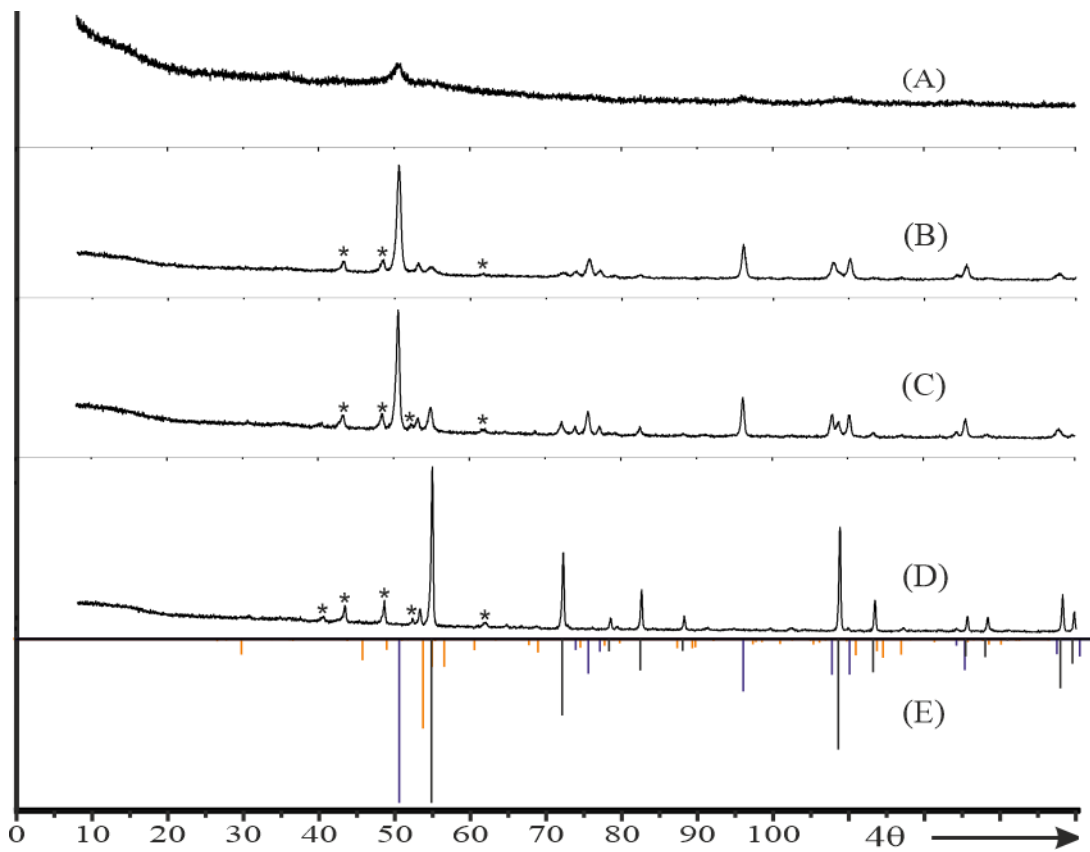


Abbildung 95: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 18 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,15}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit \* markierte Reflexe:  $\text{Ti}(\text{P}_{1-m}\text{V}_m)_2\text{O}_7$ .

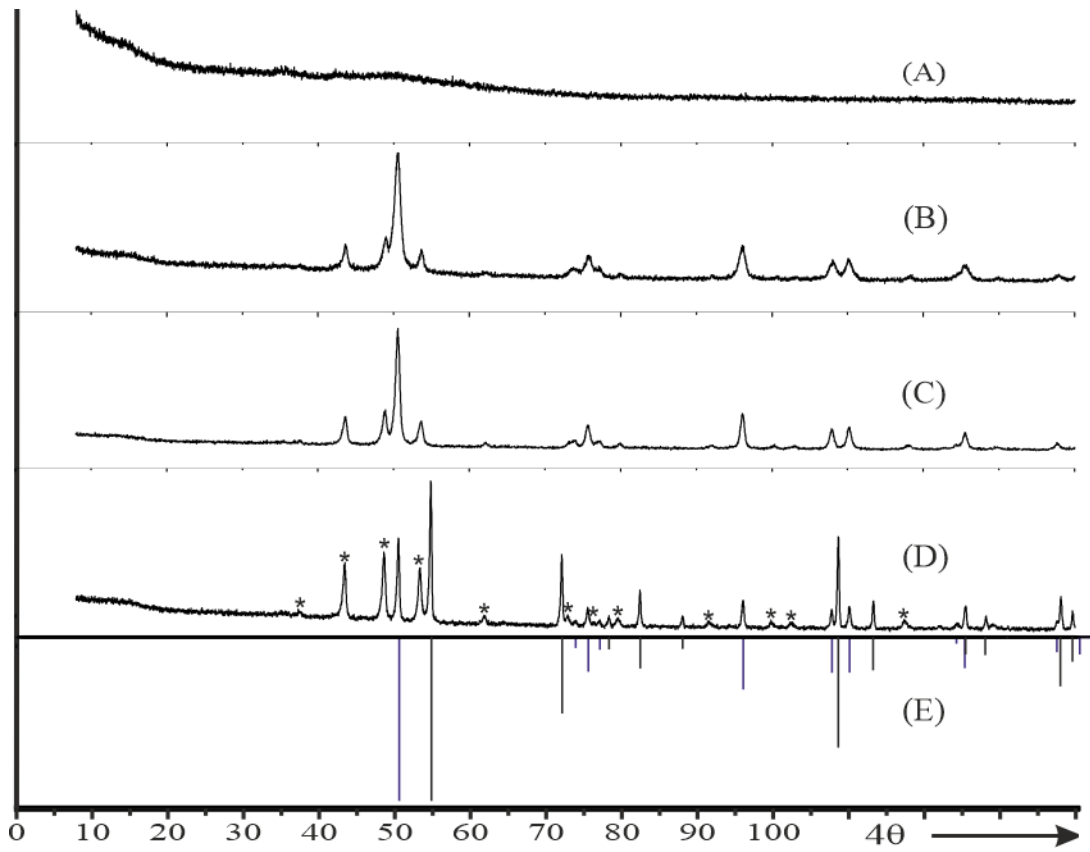


Abbildung 96: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 19 ( $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,15}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit \* markierte Reflexe:  $\text{Ti}(\text{P}_{1-m}\text{V}_m)_2\text{O}_7$ .

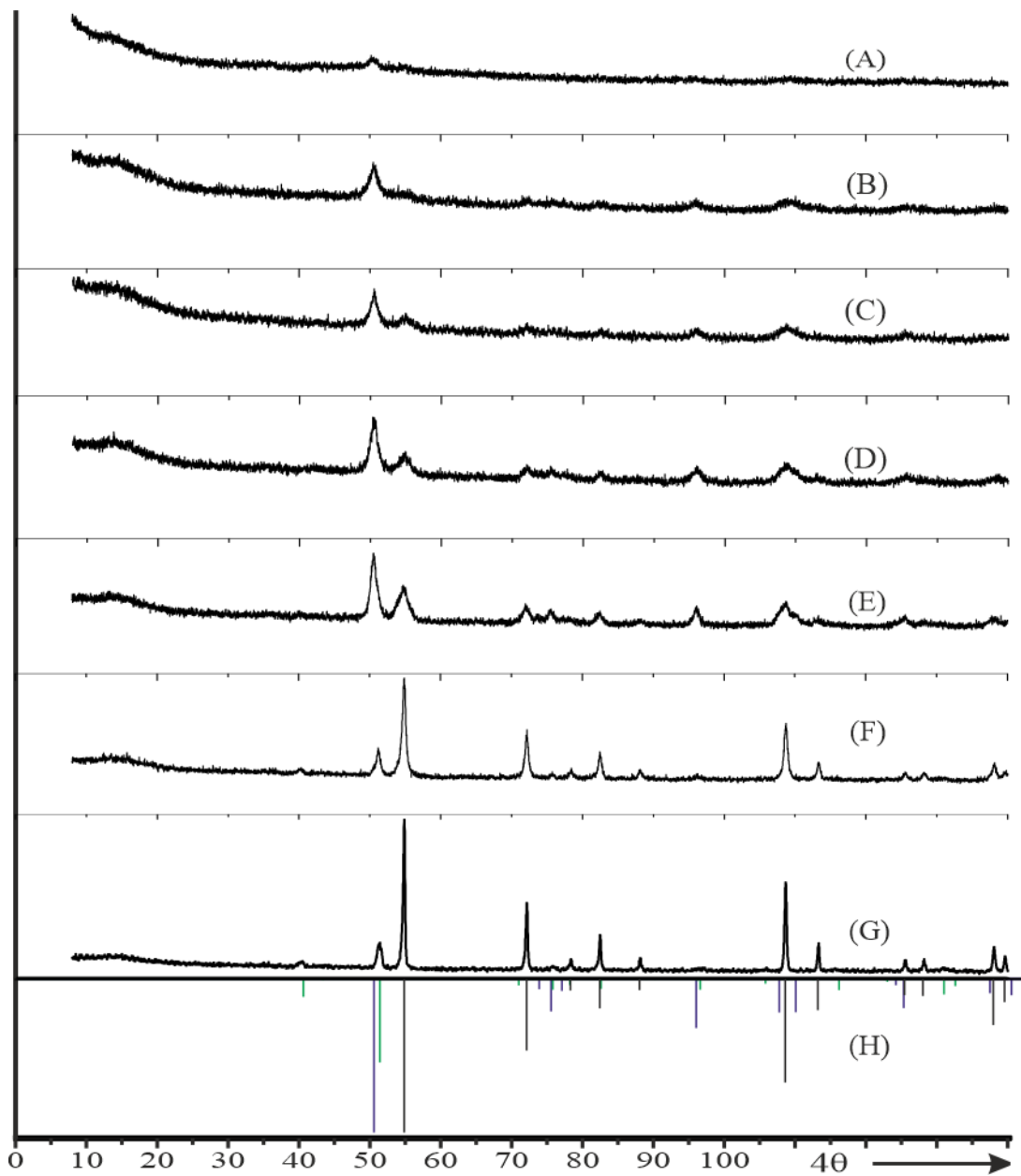


Abbildung 97: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 21 ( $(\text{Ti}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{P}_{0.10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{FePO}_4$ <sup>[146]</sup> (grün) (H).

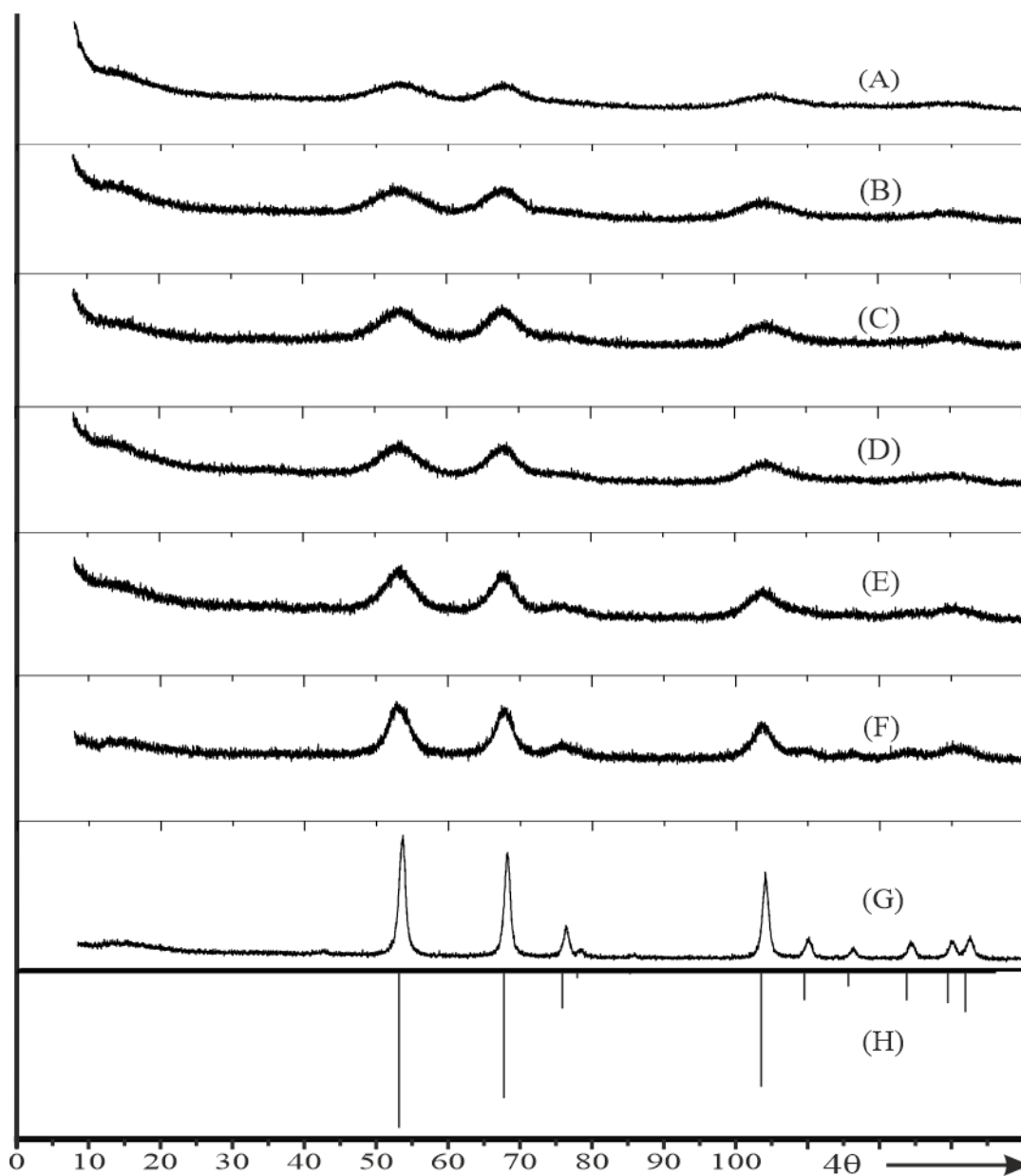


Abbildung 98: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 22 ( $\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulation zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (H).



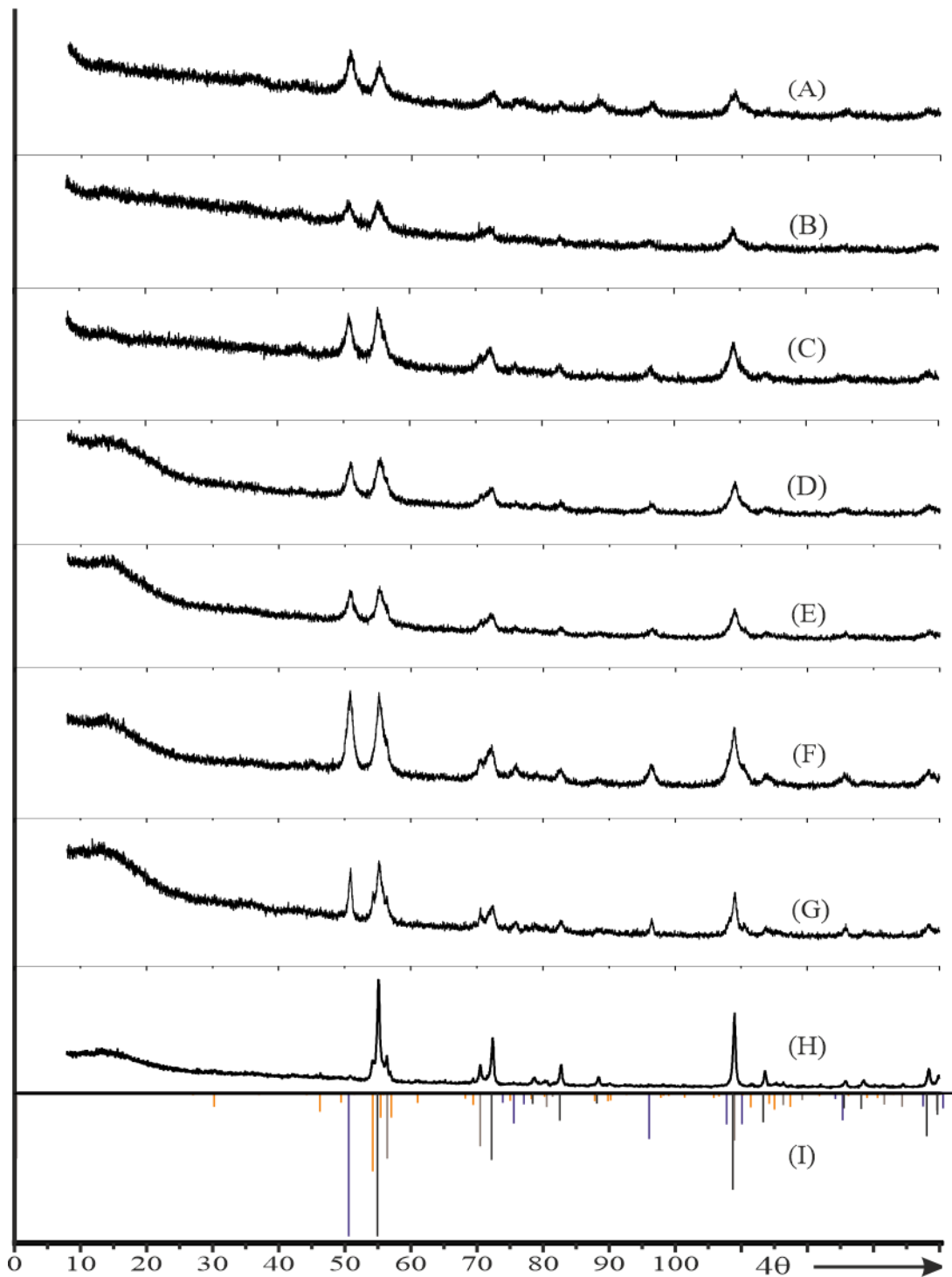


Abbildung 99: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 23 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – H); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\text{RuO}_2$ <sup>[136]</sup> (braun) und  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange) (I).

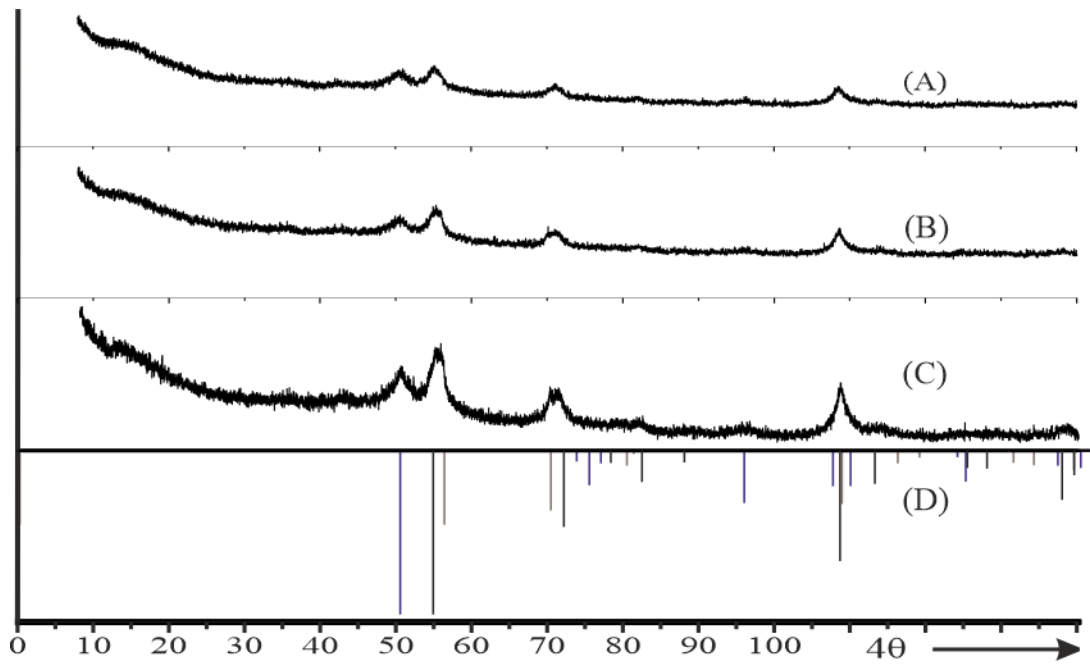


Abbildung 100: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 24 ( $(\text{Ti}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{RuO}_2$ <sup>[136]</sup> (braun) (D).

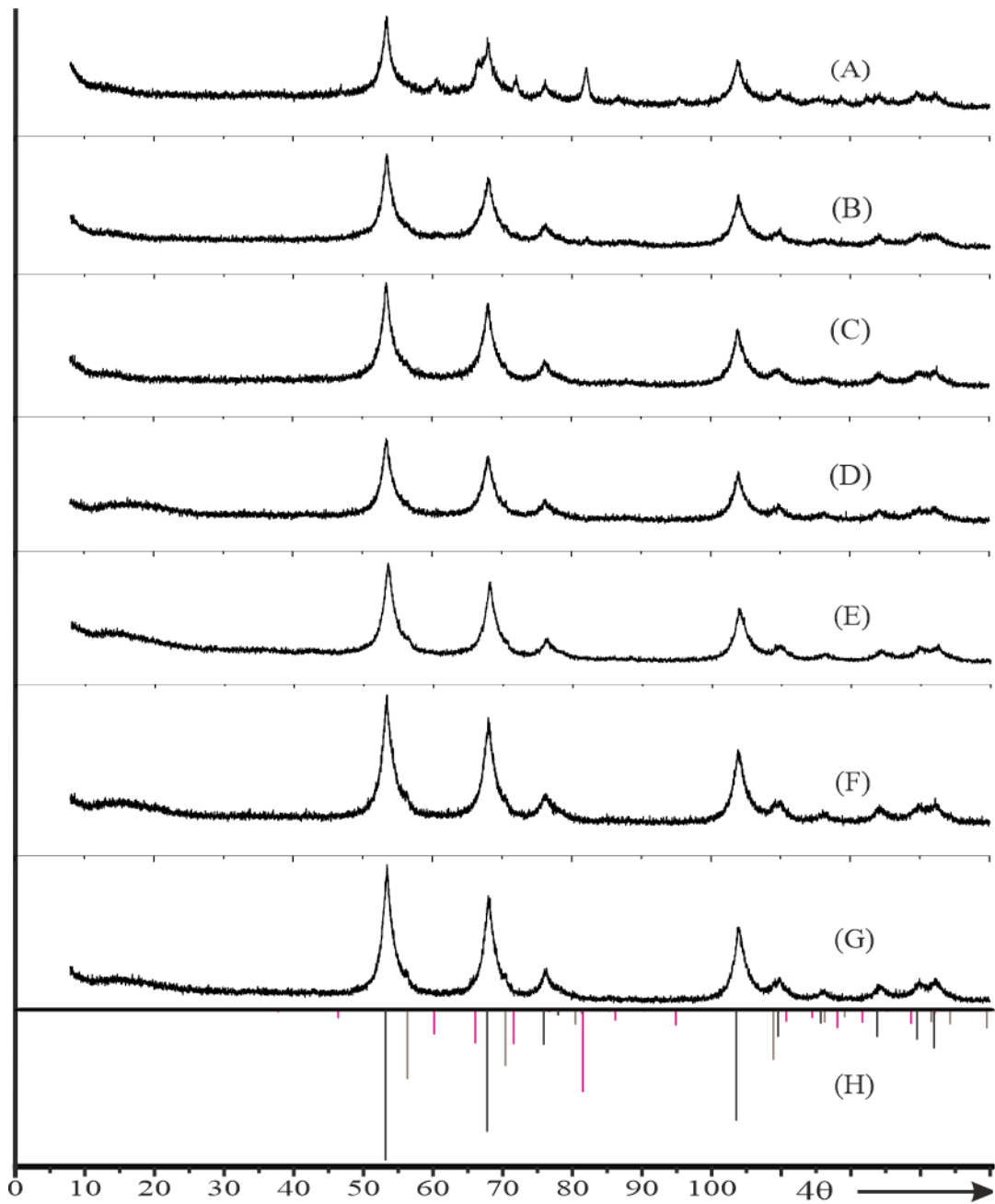


Abbildung 101: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 25 ( $(\text{Sn}_{0.80}\text{Ru}_{0.10}\text{P}_{0.10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (schwarz),  $\text{RuO}_2$ <sup>[136]</sup> (braun) und  $\text{Ru}_3\text{Sn}_7$ <sup>[147]</sup> (magenta) (H).

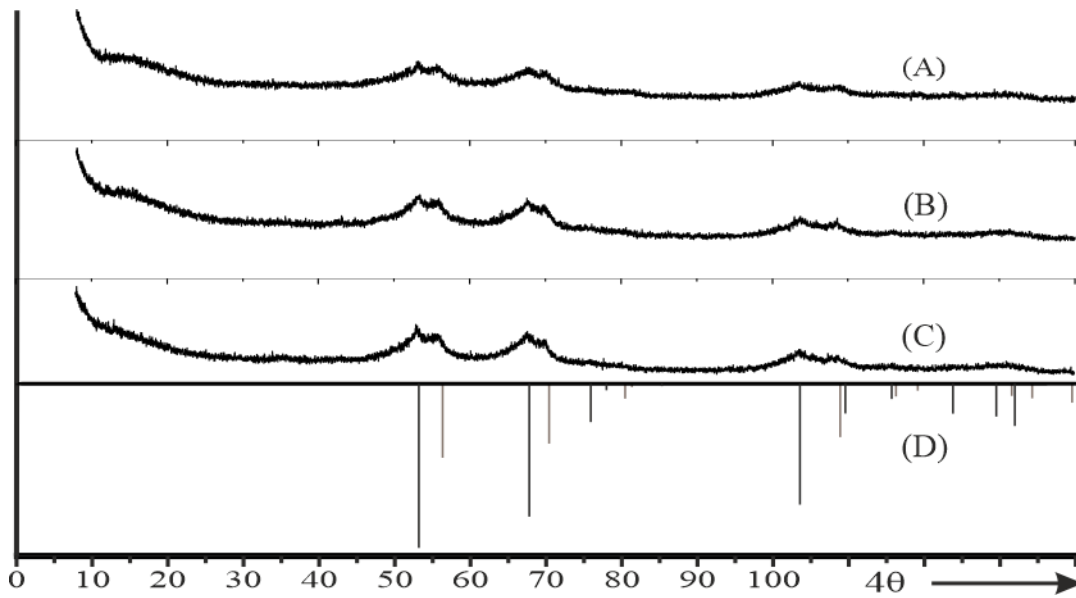


Abbildung 102: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 26 ( $(\text{Sn}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (schwarz) und  $\text{RuO}_2$ <sup>[136]</sup> (braun) (D).

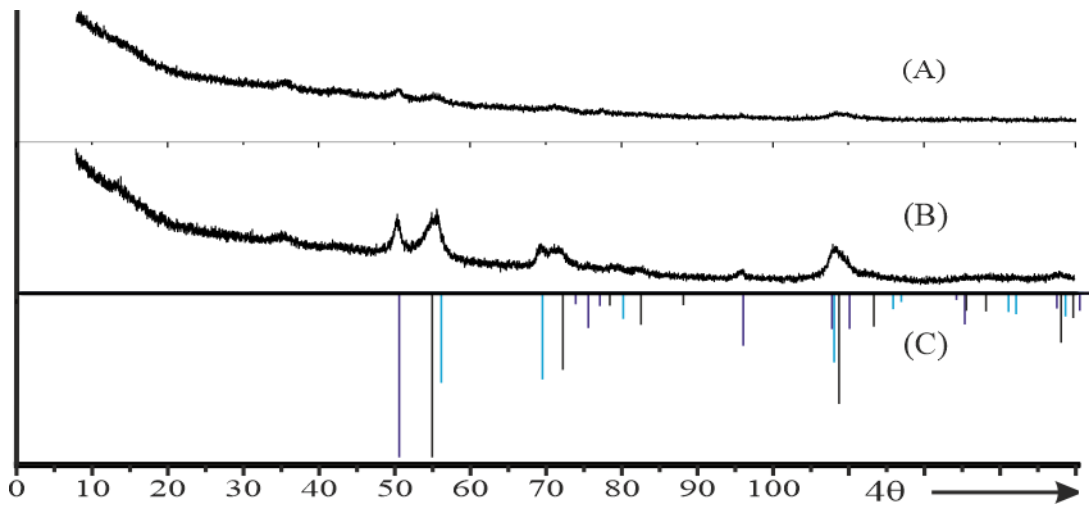


Abbildung 103: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 27 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{Ir}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 450 °C (A – B); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{IrO}_2$ <sup>[148]</sup> (blau) (C).

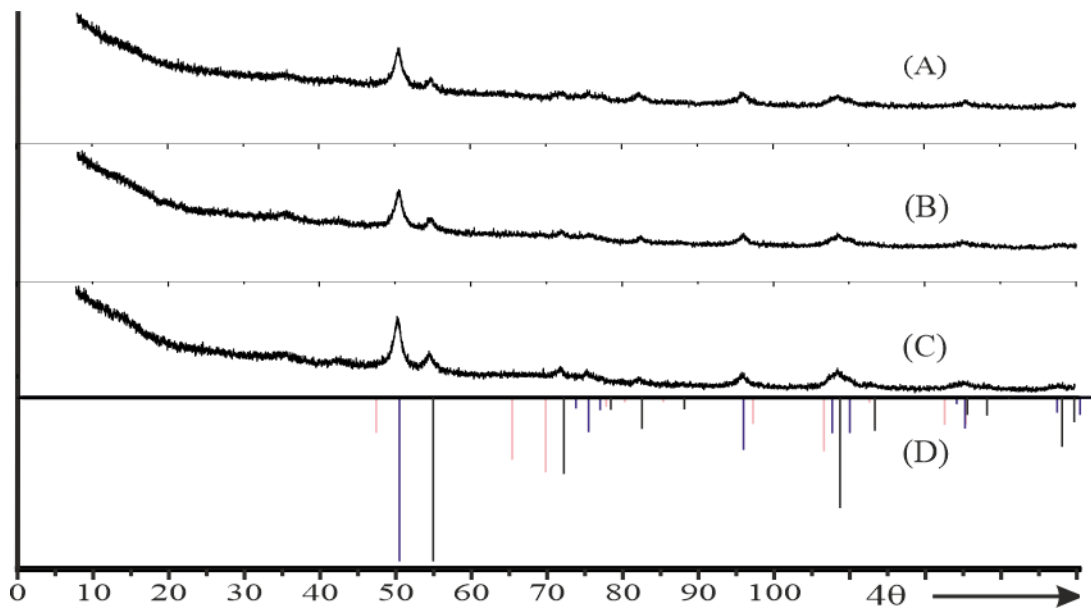


Abbildung 104: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 28 ( $(\text{Ti}_{0.80}\text{Rh}_{0.10}\text{P}_{0.10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ <sup>[149]</sup> (rosa) (D).

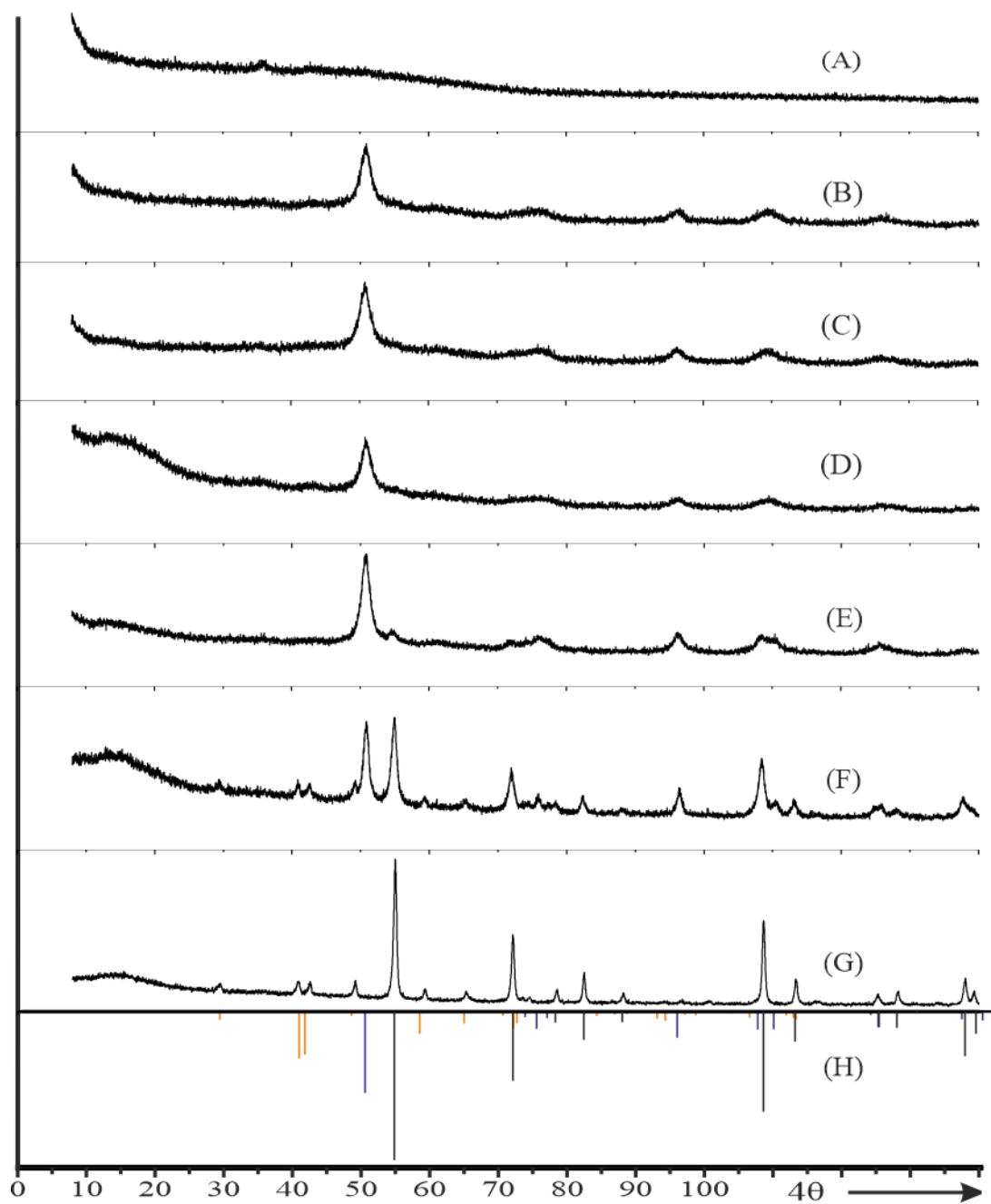


Abbildung 105: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 29 ( $\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) und  $\text{TiSb}(\text{PO}_4)_3$ <sup>[150]</sup> (orange) (H).

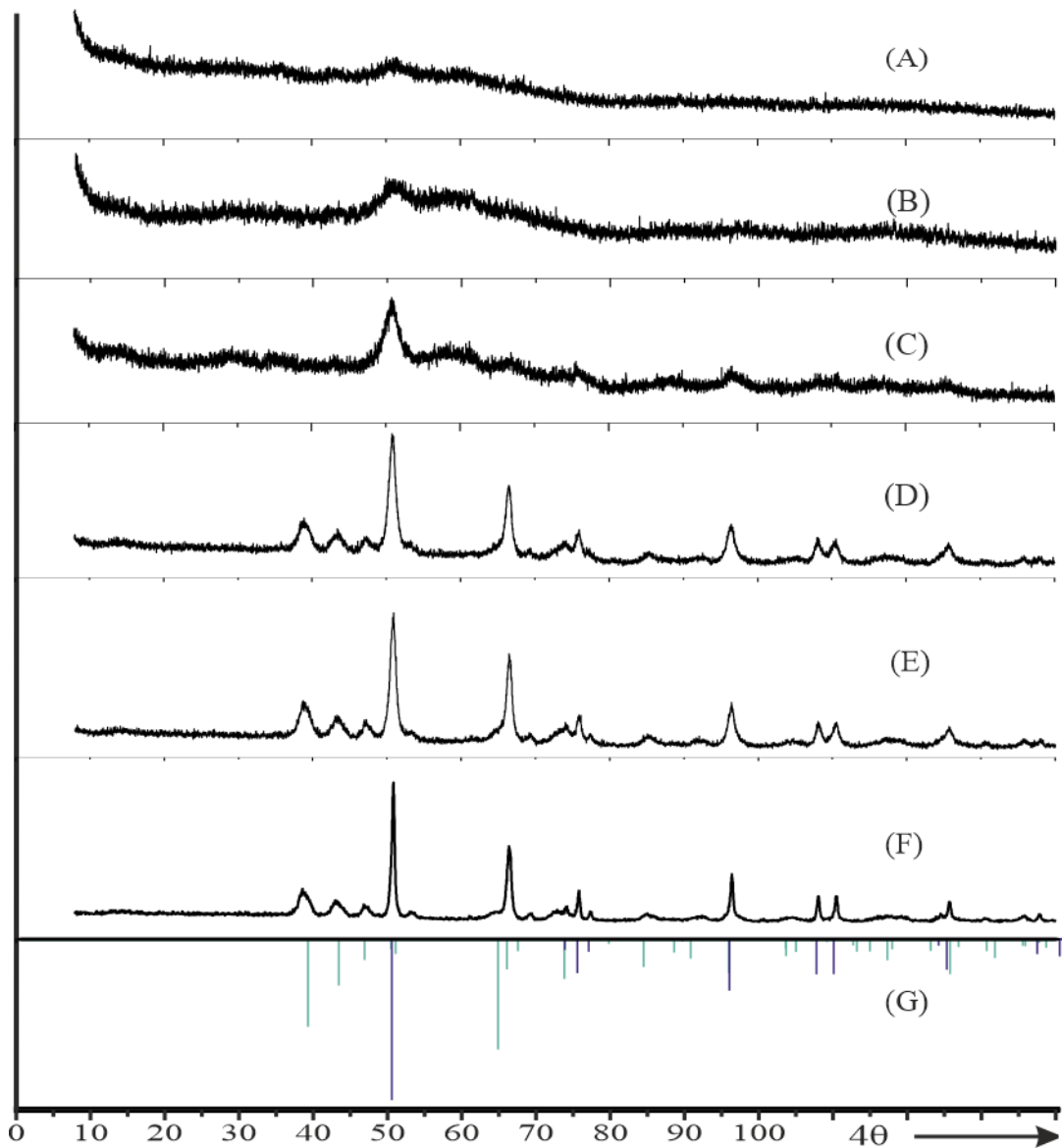


Abbildung 106: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 34 ( $\text{Ti}_{0.60}\text{In}_{0.10}\text{V}_{0.20}\text{P}_{0.10}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu  $\text{InP}_{1-n}\text{V}_n\text{O}_4$  (hellgrün) und  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett) (G).

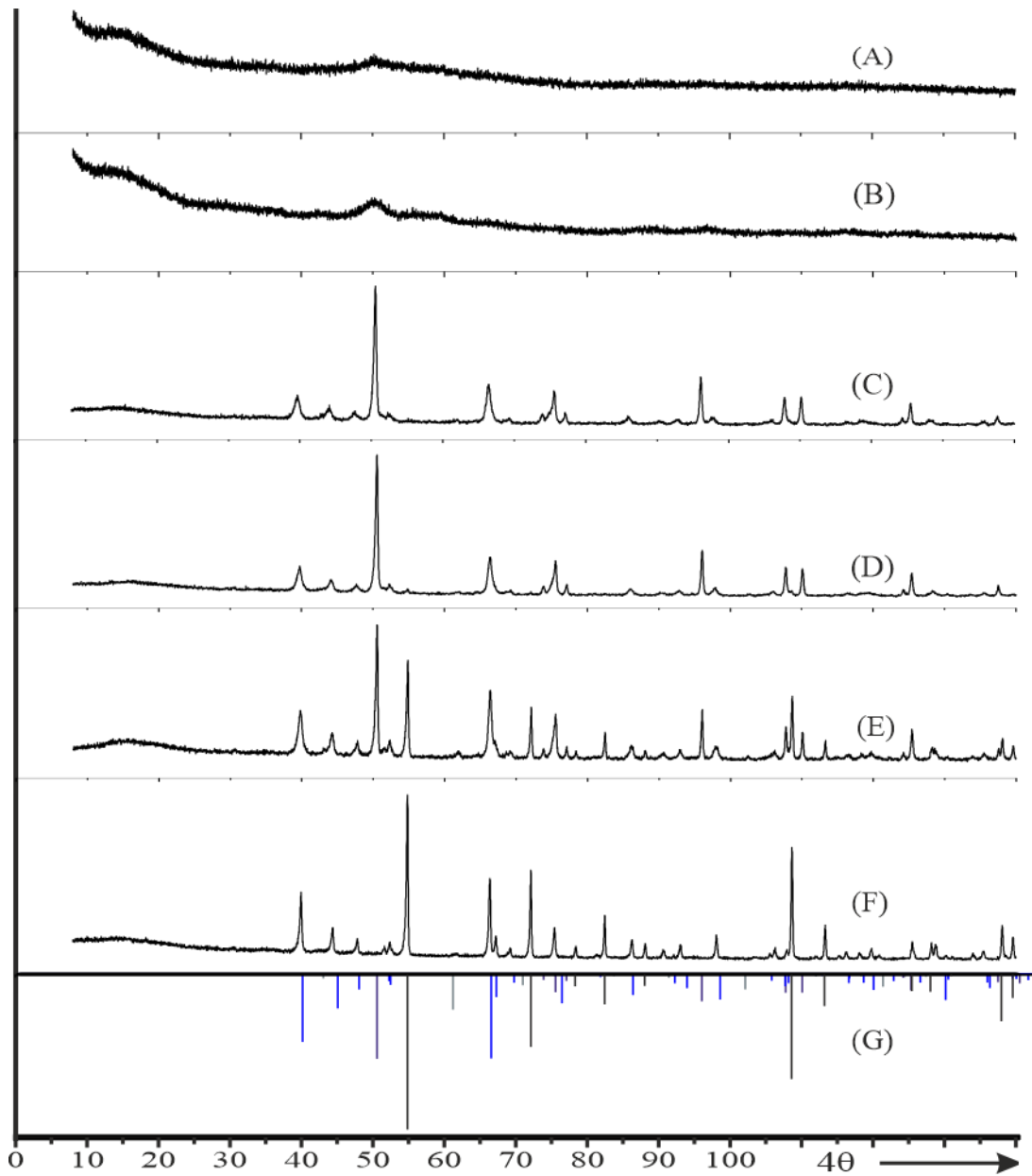


Abbildung 107: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 35 ( $\text{Ti}_{10,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[145]</sup> (grau) (G).



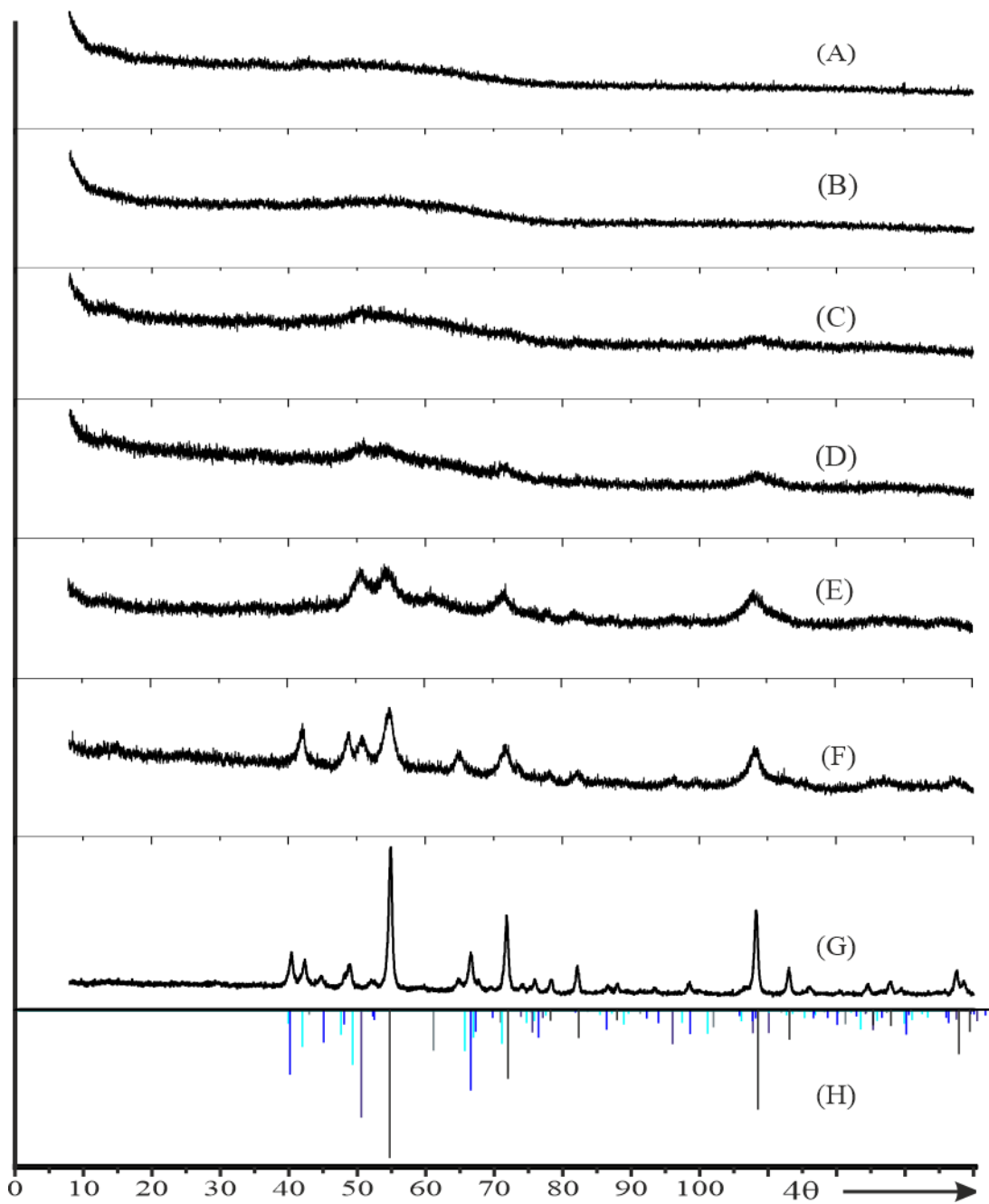


Abbildung 108: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 38  $(\text{Ti}_{0.50}\text{Sb}_{0.10}\text{In}_{0.20}\text{P}_{0.20})\text{O}_2$  nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau),  $\beta$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) und  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[145]</sup> (grau) (H).

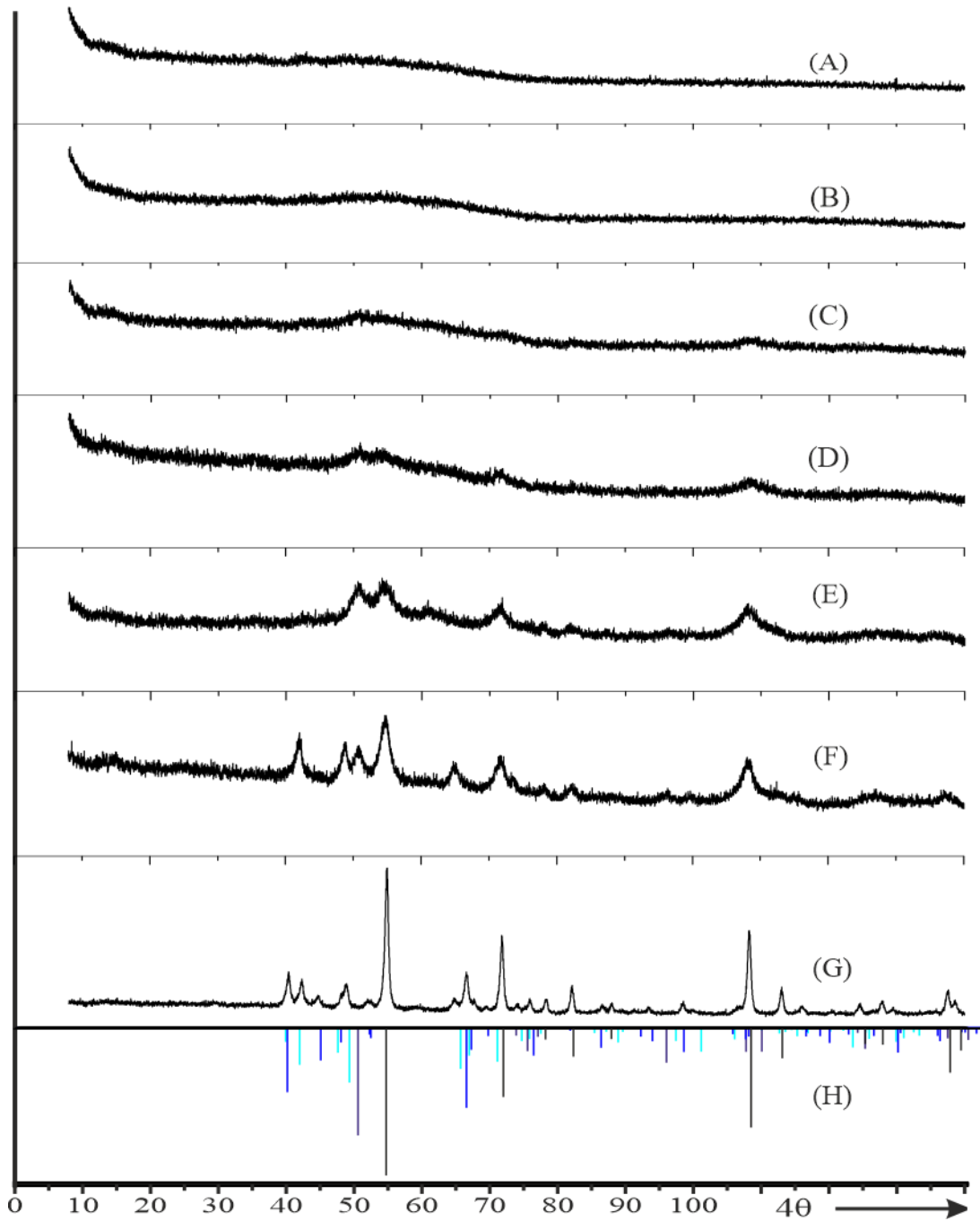


Abbildung 109: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 39 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{Sb}_{0,10}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\alpha$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[142]</sup> (blau) und  $\beta$ - $\text{InPO}_4$ <sup>[143]</sup> (türkis) (H).

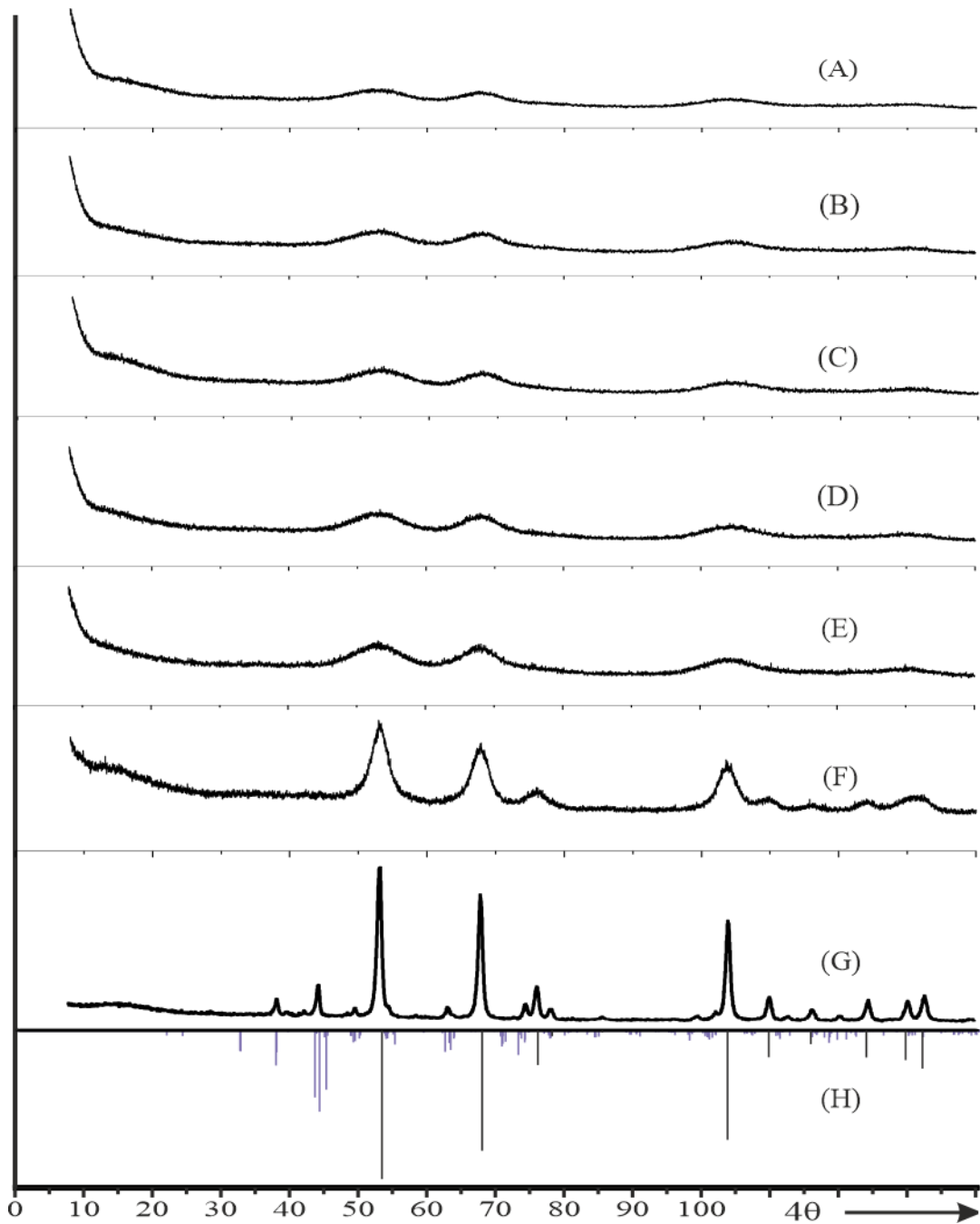


Abbildung 110: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 44 ( $\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20}\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulation zu  $\text{SnO}_2^{[139]}$  (schwarz) und  $\text{SbP}_2\text{O}_7^{[151]}$  (violett) (H).

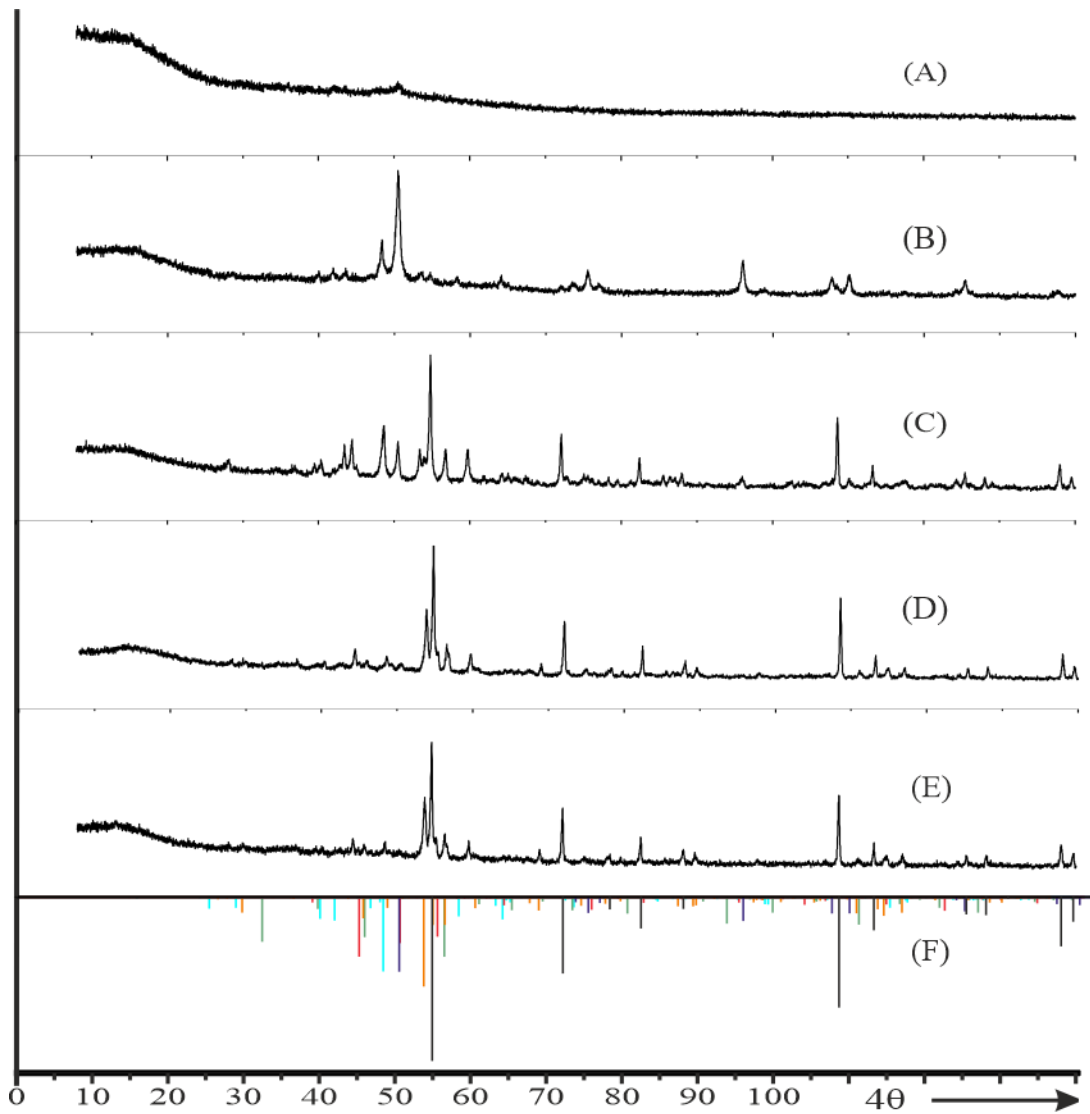


Abbildung 111: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 47 ( $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Te}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange),  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ <sup>[138]</sup> (rot),  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$ <sup>[152]</sup> (grün) und  $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ <sup>[153]</sup> (türkis) (F).

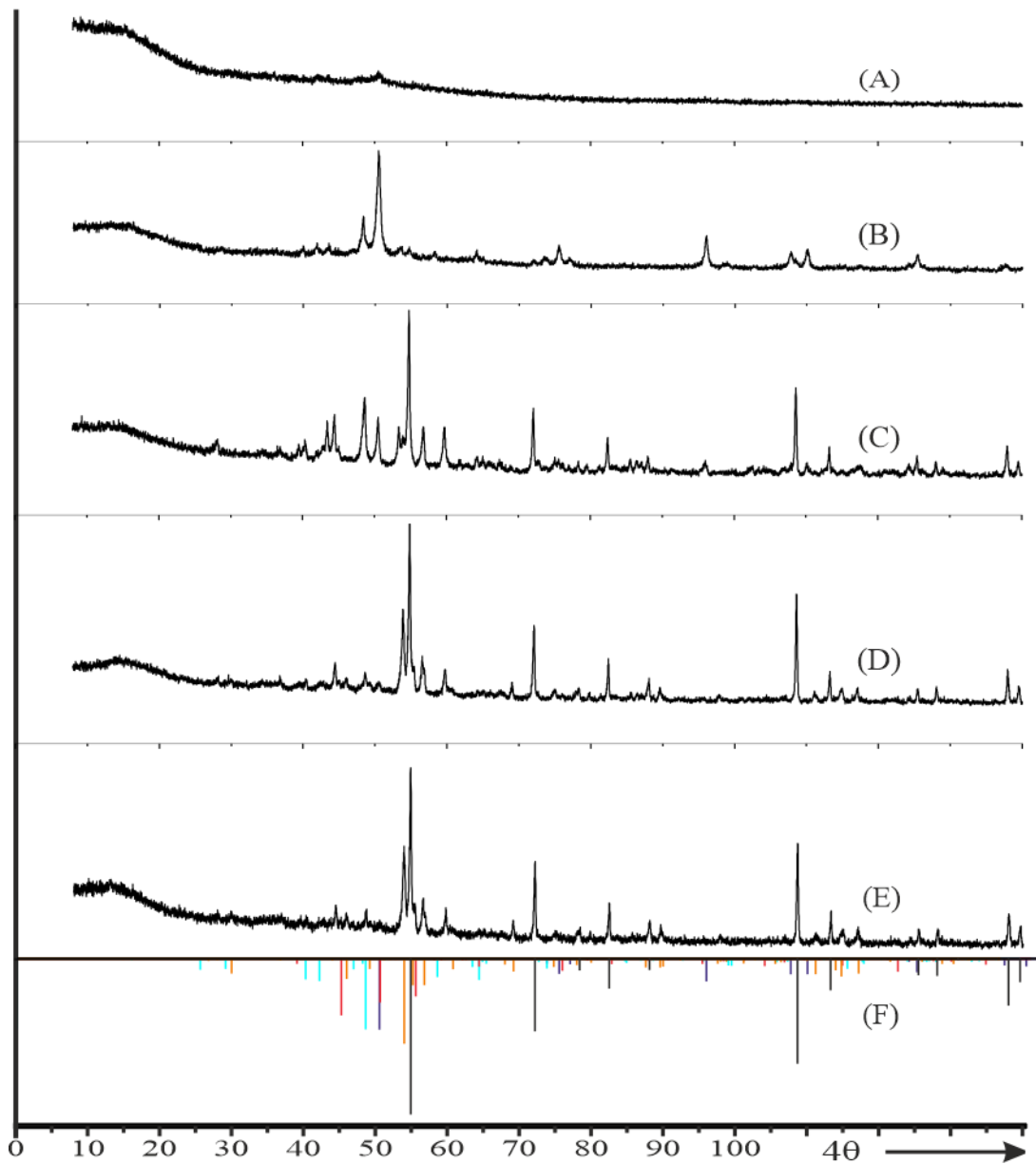


Abbildung 112: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 48 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Te}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu  $\text{TiO}_2$ -Rutil<sup>[86]</sup> (schwarz),  $\text{TiO}_2$ -Anatas<sup>[88]</sup> (violett),  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[137]</sup> (orange),  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ <sup>[138]</sup> (rot),  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$ <sup>[152]</sup> (grün) und  $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ <sup>[153]</sup> (türkis) (F).

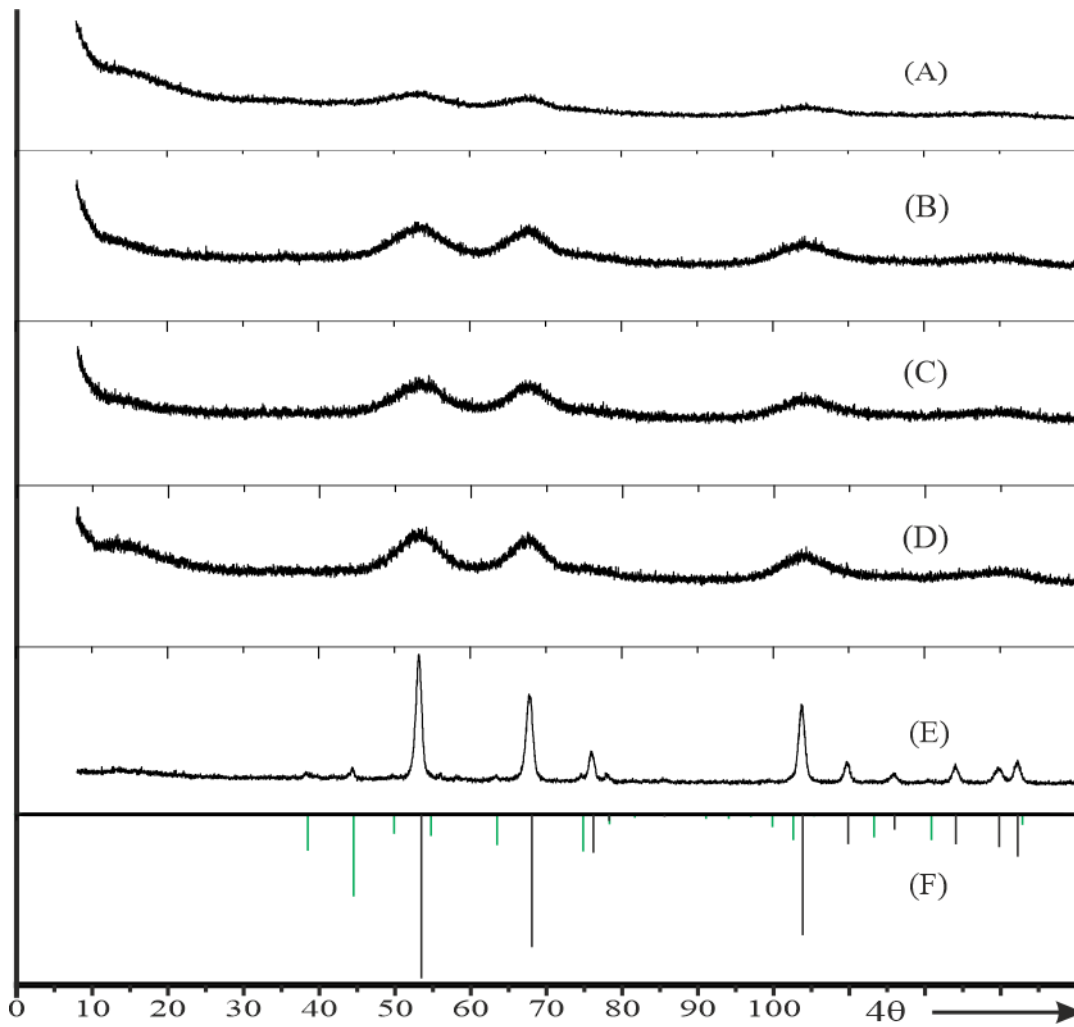


Abbildung 113: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 49 ( $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Te}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (schwarz) und  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup>, Gitterparameter aus <sup>[141]</sup>) (F).

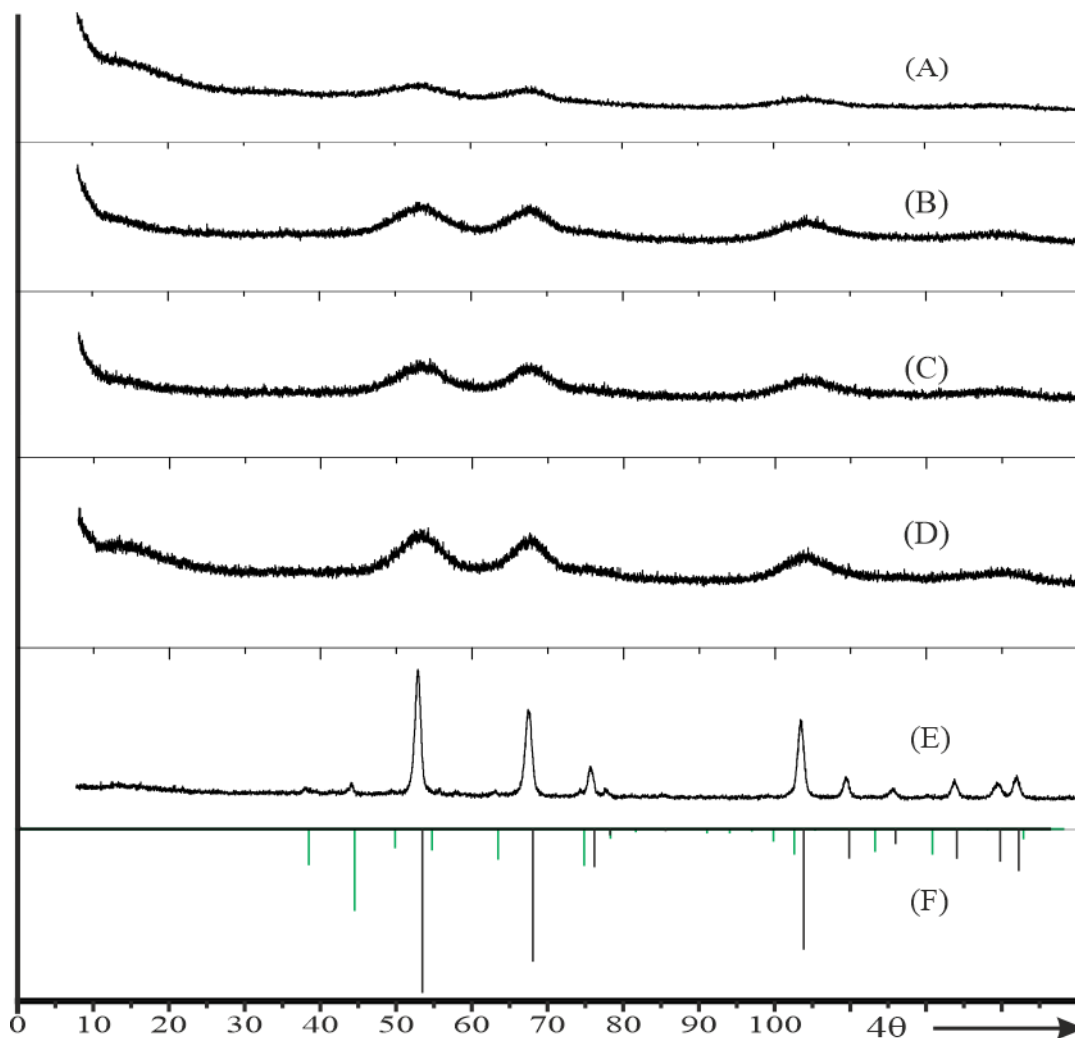


Abbildung 114: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 50 ( $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Te}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu  $\text{SnO}_2$ <sup>[139]</sup> (schwarz) und  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup>, Gitterparameter aus <sup>[141]</sup>) (F).

### 9.3 Sonstige

Tabelle 239: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{iso} / \text{Å}^2$
W1	4a	0,2472(5)	0,4103(2)	0,04287(8)	0,722(18)	0,0198(5)
Ru1	4a	0,2472(5)	0,4103(2)	0,04287(8)	0,278(18)	0,0198(5)
W2	4a	0,2577(3)	0,2480(2)	0,37151(7)	1	0,0161(4)
P1	4a	0,244(3)	0,0571(12)	0,1868(4)	1	0,0145(13)
O1	4a	0,259(8)	0,259(5)	0,1391(16)	1	0,033(6)
O2	4a	0,035(6)	0,054(5)	0,4075(17)	1	0,020(5)
O3	4a	0,270(7)	0,409(4)	0,4597(13)	1	0,022(5)
O4	4a	0,220(6)	0,119(4)	0,2717(13)	1	0,018(5)
O5	4a	0,471(7)	0,224(6)	-0,004(2)	1	0,029(7)
O6	4a	0,516(7)	-0,036(6)	0,170(2)	1	0,034(8)
O7	4a	0,535(5)	0,109(5)	0,4062(16)	1	0,018(5)
O8	4a	0,049(5)	-0,093(5)	0,1712(16)	1	0,017(5)

Tabelle 240: Anisotrope Auslenkungsparameter von  $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .

<b>Atom</b>	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
W1/Ru1*	0,0197(7)	0,0167(7)	0,0229(7)	0,0039(5)	0,0000(10)	-0,0006(10)
W2	0,0130(2)	0,0173(6)	0,0182(5)	-0,0003(4)	-0,0022(8)	0,0087(7)

\* Verfeinerung mit gekoppelten Auslenkungsparametern



## 10 Verzeichnisse

### 10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zweiphasenmechanismus für die Gasphasenoxidation von <i>n</i> -Butan zu MSA mit VPO als Katalysator mit berechneten Energien ( $\Delta h$ ) und Energiebarrieren ( $E_a$ ) in kcal/mol. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[19]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	3
Abbildung 2: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem V/P/O bei 800°C (entnommen aus <sup>[33]</sup> , <sup>[34]</sup> ). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 800°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen. ....	6
Abbildung 3: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Mo/P/O bei 800°C (entnommen aus <sup>[32]</sup> , ergänzt durch <sup>[39]</sup> ). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 800°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen. ....	6
Abbildung 4: Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem W/P/O bei 900°C (entnommen aus <sup>[35]</sup> , <sup>[40]</sup> ). Offene Kreise kennzeichnen Verbindungen, die bei 900°C nicht in fester Form vorliegen oder zerfallen. ....	7
Abbildung 5: Gemeinsames Zustandsbarogramm der Systeme V/O, Mo/O und W/O, berechnet aus den Standarddaten der Oxide und Metalle <sup>[41]</sup> mit dem Programm CVTrans <sup>[42]</sup> . .7	
Abbildung 6: Guinieraufnahmen zu den Experimenten 1.2-1.7, jeweils nach Tempern im Sauerstoffstrom bei 600°C (1.4: 575°C; 1.6+1.7: 625°C) (A-F); Simulation zu Exp. 1.6 von $\gamma$ -VOPO <sub>4</sub> <sup>[49]</sup> mit angepassten Gitterparametern und Mo-Substitution auf der Lage V2 (8i) (G). Mit * markierte Reflexe $\alpha_{I/II}$ -VOPO <sub>4</sub> -Typ; mit X markierte Reflexe $\beta$ -/ $\epsilon$ -VOPO <sub>4</sub> -Typ. ....	13
Abbildung 7: Gitterparameter der erhaltenen Phasen V <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> OPO <sub>4</sub> ( $\gamma$ -VOPO <sub>4</sub> -Strukturtyp) in Abhängigkeit von <i>x</i> . ■ für an Luft, ● für im Sauerstoffstrom getemperte Proben. Werte bei <i>x</i> = 0,00 aus <sup>[49]</sup> . ....	14
Abbildung 8: Normierte Gitterparameter der Mischkristallreihe V <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> OPO <sub>4</sub> ( $\alpha$ -VOSO <sub>4</sub> -Strukturtyp) nach dem Tempern bei 600 °C ( <i>x</i> = 0,70 & 0,60: 625 °C) in Abhängigkeit von <i>x</i> . Bei <i>x</i> = 0,60 liegt V <sub>2</sub> (VO)(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> in geringer Menge als Nebenphase vor. ....	16
Abbildung 9: Guinieraufnahmen zu den Experimenten 1.8 (A), 1.10 (B) und 1.11 (C) nach dem letzten Tempersschritt; Simulation zu Exp 1.10 von $\alpha$ -MoOPO <sub>4</sub> <sup>[51]</sup> mit angepassten Gitterparametern und Substitution von Mo durch V auf der Molybdänlage (D). ....	17
Abbildung 10: Pulverremissionsspektrum von V <sub>0,30</sub> Mo <sub>0,70</sub> OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 625°C für 2 d im Argonstrom. Die Beschriftung „I“ kennzeichnet den Übergang des IVCT Mo <sup>5+</sup> → Mo <sup>6+</sup> . ....	18
Abbildung 111: Gitterparameter der Mischkristallreihe W <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> OPO <sub>4</sub> (0,90 ≤ <i>x</i> ≤ 1) mit $\alpha$ -VOSO <sub>4</sub> -Struktur in Abhängigkeit von <i>x</i> . ....	21
Abbildung 122: Guinieraufnahmen von MoOPO <sub>4</sub> (A, s. Kap. Vorläuferverbindungen), zu den Experimenten 2.1 - 2.3 (B – D; W <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> OPO <sub>4</sub> ;) nach dem letzten Tempersschritt; Reflexe mit <i>l</i> = 2 sind indiziert. Simulation zu Exp 2.2 von $\alpha$ -MoOPO <sub>4</sub> <sup>[51]</sup> mit angepassten Gitterparametern und W-Substitution auf der Molybdänlage (E). Mit * markierte Reflexe ReO <sub>3</sub> -artige Phase. ....	22

Abbildung 13: Modell zur Ableitung der Struktur von $\text{ReO}_2\text{PO}_4$ ausgehend von der $\text{ReO}_3$ -Struktur (oben, vgl. <sup>[71]</sup> ); Modell für den Einbau von Phosphor in tetragonales $\text{WO}_3$ (unten links) als anionischer Punktdefekt (unten Mitte) und als neutraler Defektcluster (unten rechts). Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	27
Abbildung 14: Durch DFT-Optimierung einer Superzelle erhaltenes Strukturmodell von $\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ <sup>[25]</sup> . Experimentell nachgewiesene Struktur motive wie kondensierte Phosphatgruppen und terminale Sauerstoffatome sind enthalten. ....	28
Abbildung 15: Guinieraufnahmen zur Phasenbildung bei einem Experiment „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ (Nr. 1.5) mit steigender Temperatur. „Keggin-Typ“: $(\text{NH}_4)[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ; * nicht zugeordnet. ....	32
Abbildung 16: Bereiche für die kinetisch kontrollierte Phasenbildung metastabiler Wolframoxidphosphate mit $\text{WO}_3$ -artigen XRPD (gelb) und Nebenphasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung im quasiternären System $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ . ....	33
Abbildung 17: Guinieraufnahmen zu Beispielexperimenten der Phasenbildungsbereiche im quasiternären System $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ . ....	34
Abbildung 18: Guinieraufnahmen der am Fritz-Haber-Institut untersuchten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “. „Keggin-Typ“: $(\text{NH}_4)[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . ....	36
Abbildung 19: TG/MS-Analysen der Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	37
Abbildung 20: Transmissionselektronenmikroskopische Analyse der bei 450 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	38
Abbildung 21: EDX-Mapping an bei 450 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testmessung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	38
Abbildung 22: Transmissionselektronenmikroskopische Analyse der bei 700 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	39
Abbildung 23: EDX-Mapping an bei 700 °C getemperten Proben „ $(\text{Ru}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_{3-\delta}$ “ vor und nach der katalytischen Testmessung. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von <sup>[72]</sup> . Copyright 2023 American Chemical Society. ....	39
Abbildung 24: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen $(\text{PGM}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{3-\delta}$ . ....	41
Abbildung 25: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese $\text{ReO}_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen und Vanadium $(\text{PGM}_x\text{V}_{0,2-x}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{3-\delta}$ . ....	43
Abbildung 26: Kristallstrukturen der MPTBs $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 2$ <sup>[38]</sup> (links), $m = 4$ <sup>[77]</sup> (Mitte) und $m = 6$ <sup>[78]</sup> (rechts). ....	44
Abbildung 27: Einwaagen der Experimente zur Synthese von Monophosphatwolframbronzen mit Ruthenium im quasiternären System $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ . ....	45
Abbildung 28: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ mit dem experimentell ermittelten Bereich der Phasenbreite $\text{Ru}(\text{Ru}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (rot gestrichelt, $0 \leq x \leq 0,25$ ). ....	48

Abbildung 29: Guinieraufnahmen zu Experimenten zur Synthese der rutheniumhaltigen MPTBs „ $(\text{Ru}_{0,33}\text{W}_{0,67}\text{O}_3)_4(\text{PO}_4)_2$ “ (Exp. Nr. 2.1) sowie „ $(\text{Ru}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3)_4(\text{PO}_4)_2$ “ (Exp. Nr. 2.2, unten) mit $m = 2$ . Simulationen zu $\text{WOPO}_4$ <sup>[36]</sup> (A) und $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ <sup>[37]</sup> (B). Markierte Nebenphasen: unbekannte Phase „?“; $\text{o-W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ „X“; $\text{RuO}_2$ „*“.....	49
Abbildung 30: Guinieraufnahmen zu Experimenten Nr. 2.3 zur Synthese rutheniumhaltiger MPTBs mit $m = 4$ (oben); Simulation zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ <sup>[diese Arbeit]</sup> . Markierte Nebenphasen: $m\text{-WO}_3$ „X“; $\text{RuO}_2$ „*“.....	51
Abbildung 31: Hellfeldabbildung (links) und fouriergefilterte Hellfeldabbildung mit darübergelegter Kristallstrukturabbildung entlang [101] aus der zuvor beschriebenen Einkristallstrukturanalyse (rechts) von $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .....	54
Abbildung 32: Guinieraufnahmen der Phasenbildung bei einem Experiment zur Synthese einer rutheniumhaltigen MPTB mit $m = 6$ und Simulation basierend auf <sup>[78]</sup> mit Rutheniumsubstitution und angepassten Gitterparametern.....	56
Abbildung 33: Guinieraufnahme zum Experiment 2.11 $(\text{Ir}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ nach dem Tempern bei 1000 °C für 4 d (oben), Simulation auf Grundlage von $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ <sup>[77]</sup> mit Ir-Substitution auf der Lage W1 und angepassten Gitterparametern $a = 5,2576(15)$ Å, $b = 6,538(3)$ Å, $c = 17,332(8)$ Å.....	59
Abbildung 34: Guinieraufnahmen zum Experiment 2.12 $(\text{Ir}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ nach verschiedenen Temperstufen; Simulationen von $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ <sup>[78]</sup> (schwarz) und $m\text{-WO}_3$ <sup>[81]</sup> (grün). .....	60
Abbildung 35: BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum zur Veranschaulichung von Symmetriebeziehungen zwischen der Rutilstruktur und davon abgeleiteten Kristallstrukturen. Mit freundlicher Genehmigung von <sup>[84]</sup> . Copyright 2023 Taylor & Francis.....	61
Abbildung 36: Kristallstruktur von Rutil <sup>[86]</sup> mit Veranschaulichung der erforderlichen Verschiebungen, um daraus die $\text{CrVO}_4$ -Struktur zu erhalten (links); Kristallstruktur von $\text{CrVO}_4$ <sup>[87]</sup> (Mitte); Kristallstruktur von Anatas <sup>[88]</sup> (rechts). .....	62
Abbildung 37: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 1 ( $\text{TiO}_2$ (Rutil neben Anatas), oben) und Nr. 2 ( $(\square_{0,05}\text{Ti}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$ (Anatas), unten), jeweils nach dem Tempern bei 550 °C. ....	70
Abbildung 38: <sup>31</sup> P-MAS-NMR-Spektrum zum Experiment Nr. 2 ( $(\square_{0,05}\text{Ti}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 600 °C mit schematischer Darstellung des Spektrums von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ <sup>[104]</sup> . .....	70
Abbildung 39: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 3 ( $\text{SnO}_2$ , oben) und Nr. 4 ( $(\square_{0,05}\text{Sn}_{0,762}\text{P}_{0,190})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach dem Tempern bei 550 °C. ....	71
Abbildung 40: Guinieraufnahmen zu den Experimenten Nr. 5 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ , oben) und 8 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach Tempern bei 600 °C für insgesamt 28 Tage. ....	72
Abbildung 41: Guinieraufnahme zum Experiment Nr. 12 ( $(\text{Ti}_{0,00}\text{In}_{0,50}\text{P}_{0,50})\text{O}_2$ ) nach der SCS-Zündung (oben), Simulation basierend auf $\text{ScPO}_4$ <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern (unten). .....	72
Abbildung 42: <sup>31</sup> P-MAS-NMR-Spektren zu den Experimenten Nr. 5 ( $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ , oben) und 8 ( $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ , unten), jeweils nach Tempern bei 600 °C für insgesamt 28 Tage.....	73
Abbildung 43: Guinieraufnahmen zu Experiment Nr. 13 ( $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 500 (oben), 700 (Mitte) und 1050 °C (unten). Die Hauptphase wurde im	

Rutilstrukturtyp erhalten. Die Reflexe in der Abbildung unten an den Positionen $40^\circ 4\theta$ und $45^\circ 4\theta$ können $\text{InPO}_4$ zugeordnet werden. ....	73
Abbildung 44: $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren zu Experiment Nr. 13 ( $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ ) nach dem Tempern bei 500 (links), 700 (Mitte) und 1050 °C (rechts). ....	74
Abbildung 45: Kristallstruktur von Anatas <sup>[88]</sup> mit durch schwarze Kugeln symbolisierten Tetraederlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung. ....	76
Abbildung 46: BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum zur Ableitung der Tetraederlücken in der Anatasstruktur ausgehend von der NaCl-Struktur. ....	76
Abbildung 47: Zusammensetzungsbereiche und Strukturtypen der guinierrein erhaltenen Mischkristalle $\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{OPO}_4$ . ....	79
Abbildung 48: Bereiche für die kinetisch kontrollierte Phasenbildung metastabiler Wolframoxidphosphate mit $\text{WO}_3$ -artigen XRPD (gelb) und Nebenphasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung im quasiternären System $\text{WO}_3/\text{RuO}_x/\text{PO}_{2,5}$ . ....	80
Abbildung 49: Kristallstruktur von $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ entlang $a$ -Achse nach Verfeinerung der durch Röntgenbeugung am Einkristall erhaltenen Daten. $[\text{W1}/\text{RuO}_6]$ -Oktaeder in grün, $[\text{W2O}_6]$ -Oktaeder in türkis, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb. ....	80
Abbildung 50: Selektivitäten und Umsätze mit Platinmetall-Wolframphosphaten mit $\text{ReO}_3$ -artigem Beugungsmuster als Katalysatormaterialien bei der Selektivoxidation von $n$ -Butan zu Maleinsäureanhydrid. ....	81
Abbildung 51: Schematischer Aufbau der ZIROX-Anlage <sup>[116]</sup> . ....	85
Abbildung 52: Schematischer Strahlengang in einer Guinier-Kamera <sup>[117]</sup> . ....	86
Abbildung 53: Guinieraufnahme der für die Messungen in Abschnitt 2.1.1 verwendeten Klebefolie „Scotch Magic Tape“. ....	147
Abbildung 54: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.1 ( $\text{VOPO}_4$ , $x = 0,00$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 °C (A) bis 700 °C (E). ....	148
Abbildung 55: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.1 ( $\text{VOPO}_4$ , $x = 0,00$ ) nach dem Tempern im Sauerstoffstrom bei 600 °C (A) bis 680 °C (D). ....	149
Abbildung 56: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.2 ( $\text{V}_{0,97}\text{Mo}_{0,03}\text{OPO}_4$ , $x = 0,03$ ) nach dem Tempern an Luft bei 575 °C (A+B); Simulationen von $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> (schwarz) und $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[130]</sup> (orange). ....	150
Abbildung 57: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.2 ( $\text{V}_{0,97}\text{Mo}_{0,03}\text{OPO}_4$ , $x = 0,03$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400°C (A) und im Sauerstoffstrom bei 600 °C (B); Simulation von $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> (C). ....	150
Abbildung 58: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.3 ( $\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{OPO}_4$ , $x = 0,05$ ) nach dem Tempern an Luft bei 575°C (A) bzw. bei 550 °C (B) und im Sauerstoffstrom bei 600 °C (C); Simulation von $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> (D). ....	151
Abbildung 59: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.5 ( $\text{V}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}\text{OPO}_4$ , $x = 0,20$ ) nach dem Tempern an Luft bei 550°C (A+B) und in einer geschlossenen Ampulle mit Iod als Mineralisator bei 600 °C (D); Simulationen von $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> (C) und $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[131]</sup> (E). ....	152
Abbildung 60: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.6 ( $\text{V}_{0,70}\text{Mo}_{0,30}\text{OPO}_4$ , $x = 0,30$ ) nach dem Tempern an Luft bei 500°C (A) und 575 °C (B); Simulationen von $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[49]</sup> (schwarz) und $\varepsilon$ - $\text{VOPO}_4$ <sup>[132]</sup> (magenta) (C). ....	153

Abbildung 61: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 1.12 ( $V_{0,40}Mo_{0,60}OPO_4$ , $x = 0,60$ ) nach dem Tempern im Argonstrom bei 625 °C (oben); Simulationen von $\alpha$ - $MoOPO_4$ <sup>[51]</sup> (schwarz) und $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ <sup>[133]</sup> (grün) (unten). .....	153
Abbildung 62: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.6 ( $V_{0,70}Mo_{0,30}OPO_4$ , $x = 0,30$ ) nach dem Tempern im Sauerstoffstrom bei 575°C (A, *: Reflexe von $\omega$ - $VOPO_4$ ), 600°C (B), anschließendem Tempern an Luft bei 575 °C (C) und 600 °C (D); Simulationen von $\gamma$ - $VOPO_4$ <sup>[49]</sup> (schwarz) und $\epsilon$ - $VOPO_4$ <sup>[132]</sup> (magenta) (E). .....	154
Abbildung 63: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.4 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $WOPO_4$ <sup>[38]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	155
Abbildung 64: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.5 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $WOPO_4$ <sup>[38]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	155
Abbildung 65: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.6 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $WOPO_4$ <sup>[38]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	155
Abbildung 66: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.7 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $MoOPO_4$ <sup>[51]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	156
Abbildung 67: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.8 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $MoOPO_4$ <sup>[51]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	156
Abbildung 68: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.9 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben, *: $MoO_2$ ); Simulationen von $MoOPO_4$ <sup>[51]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	156
Abbildung 69: Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 2.10 nach dem Tempern bei 900 °C in einer geschlossenen Ampulle (oben); Simulationen von $MoOPO_4$ <sup>[51]</sup> (schwarz), $P_8W_{12}O_{52}$ <sup>[53]</sup> (rot) und $MoP_2O_7$ <sup>[134]</sup> (blau) (unten). .....	157
Abbildung 70: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1.4 ( $(Ru_{0,10}W_{0,30}P_{0,60})O_{3-\delta}$ ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – F); Simulationen zu $Ru(WO_2)_2(PO_4)(P_2O_7)$ <sup>[37]</sup> (schwarz) und $m$ - $W_2O_3(PO_4)_2$ <sup>[135]</sup> (türkis) (G). .....	158
Abbildung 71: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.1 ( $(Ru_{1/3}W_{2/3})OPO_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 950 °C (A – H); Simulationen zu $Ru(WO_2)_2(PO_4)(P_2O_7)$ <sup>[37]</sup> (schwarz) und $m$ - $W_2O_3(PO_4)_2$ <sup>[135]</sup> (türkis) (I). .....	159
Abbildung 72: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.1 ( $(Ru_{1/3}W_{2/3})OPO_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 700 °C (A – F) und anschließendem Tempern im Argonstrom bei 800 und 850 °C (G + H). .....	160
Abbildung 73: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.3 ( $(Ru_{1/6}W_{5/6}O_3)_8(PO_2)_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 1000 °C (A – G); Simulationen zu $(Ru_{0,14}W_{0,86}O_3)_8(PO_2)_4$ (schwarz), $m$ - $WO_3$ <sup>[81]</sup> (grün) und $RuO_2$ <sup>[136]</sup> (rot) (H). .....	161
Abbildung 74: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.6 ( $(Ru_{1/6}W_{5/6}O_3)_8(PO_2)_4$ ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 900 °C (A – C) und in geschlossenen Ampullen bei 1000 °C (D + E); Simulationen zu $(WO_3)_{12}(PO_2)_4$ <sup>[78]</sup> (schwarz) und $RuO_2$ <sup>[136]</sup> (rot) (F). .....	162

Abbildung 75: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.7 ((Ru <sub>1/8</sub> W <sub>7/8</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 1100 °C (A – J); Simulationen zu (WO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[78]</sup> (schwarz) und m-WO <sub>3</sub> <sup>[81]</sup> (grün) (K). .....	163
Abbildung 76: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.8 ((Pd <sub>1/4</sub> W <sub>3/4</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 800 °C (A – C; *: Pd); Simulation zu m-W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[135]</sup> (D).....	164
Abbildung 77: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.9 ((Pd <sub>1/8</sub> W <sub>7/8</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ) nach dem Tempern an Luft bei 400 – 900 °C (A – D; *: Pd); Simulationen zu m-W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[135]</sup> (schwarz) und m-WO <sub>3</sub> <sup>[81]</sup> (grün) (E).....	164
Abbildung 78: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.10 ((Ir <sub>1/3</sub> W <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ) nach dem Tempern bei 700 – 900 °C (A – D); Simulationen zu Ir(WO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>[37]</sup> und m-W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[135]</sup> (orange) (E). .....	165
Abbildung 79: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2.11 ((Ir <sub>1/6</sub> W <sub>5/6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – E), 1100 und 1150 °C (G + H); Simulationen zu (WO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[77]</sup> (F) und m-WO <sub>3</sub> <sup>[81]</sup> (I). .....	166
Abbildung 80: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 1 (TiO <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz) und TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) (G). .....	167
Abbildung 81: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 2 ((Ti <sub>0,80</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – H); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) und TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>[138]</sup> (rot) (I). .....	168
Abbildung 82: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 3 (SnO <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulation zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (H). .....	169
Abbildung 83: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 4 ((Sn <sub>0,80</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 1000 °C (A – H); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz) und SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup> , Gitterparameter aus <sup>[141]</sup> ) (I). .....	170
Abbildung 84: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 6 ((Ti <sub>0,75</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,15</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 850 °C (A – I); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) (J). .....	171
Abbildung 85: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 7 ((Ti <sub>0,75</sub> In <sub>0,15</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 850 °C (A – I); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und In <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> <sup>[144]</sup> (rosa) (J).....	172
Abbildung 86: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 8 ((Ti <sub>0,60</sub> In <sub>0,20</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 850 °C (A – I); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) (J).....	173
Abbildung 87: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 9 ((Ti <sub>0,40</sub> In <sub>0,30</sub> P <sub>0,30</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau), β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[145]</sup> (grau) (H).....	174
Abbildung 88: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 10 ((Ti <sub>0,20</sub> In <sub>0,40</sub> P <sub>0,40</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau), β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[145]</sup> (grau) (H).....	175
Abbildung 89: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 11 ((Ti <sub>0,10</sub> In <sub>0,45</sub> P <sub>0,45</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – E); Simulationen zu InPO <sub>4</sub> (basierend auf ScPO <sub>4</sub> <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern, schwarz), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[106]</sup> (blau) und β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) (F). .....	176

Abbildung 90 Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 12 ((In <sub>0,50</sub> Po <sub>0,50</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – F); Simulationen zu InPO <sub>4</sub> (basierend auf ScPO <sub>4</sub> <sup>[107]</sup> mit angepassten Gitterparametern, schwarz), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[106]</sup> (blau) und β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) (G). .....	177
Abbildung 91: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 13 ((Sn <sub>0,80</sub> In <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 1050 °C (A – L); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[139]</sup> (schwarz), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[145]</sup> (grau) (M). .....	178
Abbildung 92: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 15 ((Ti <sub>0,80</sub> V <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) (G); mit * markierte Reflexe: Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . .....	179
Abbildung 93: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 16 ((Ti <sub>0,90</sub> V <sub>0,05</sub> Po <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulation zu TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) (D). .....	180
Abbildung 94: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 17 ((Ti <sub>0,80</sub> V <sub>0,05</sub> Po <sub>0,15</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit * markierte Reflexe: Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . .....	180
Abbildung 95: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 18 ((Ti <sub>0,80</sub> V <sub>0,15</sub> Po <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit * markierte Reflexe: Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . .....	181
Abbildung 96: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 19 ((Ti <sub>0,70</sub> V <sub>0,15</sub> Po <sub>0,15</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – D); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) (E); mit * markierte Reflexe: Ti(P <sub>1-m</sub> V <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . .....	182
Abbildung 97: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 21 ((Ti <sub>0,80</sub> Fe <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und FePO <sub>4</sub> <sup>[146]</sup> (grün) (H). .....	183
Abbildung 98: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 22 (Sn <sub>0,80</sub> Fe <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulation zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (H). .....	184
Abbildung 99: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 23 ((Ti <sub>0,80</sub> Ru <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – H); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), RuO <sub>2</sub> <sup>[136]</sup> (braun) und Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange) (I). .....	185
Abbildung 100: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 24 ((Ti <sub>0,70</sub> Ru <sub>0,10</sub> Po <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und RuO <sub>2</sub> <sup>[136]</sup> (braun) (D). .....	186
Abbildung 101: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 25 ((Sn <sub>0,80</sub> Ru <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 900 °C (A – G); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz), RuO <sub>2</sub> <sup>[136]</sup> (braun) und Ru <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub> <sup>[147]</sup> (magenta) (H). .....	187
Abbildung 102: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 26 ((Sn <sub>0,70</sub> Ru <sub>0,10</sub> Po <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz) und RuO <sub>2</sub> <sup>[136]</sup> (braun) (D). ..	188
Abbildung 103: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 27 ((Ti <sub>0,80</sub> Ir <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 450 °C (A – B); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und IrO <sub>2</sub> <sup>[148]</sup> (blau) (C). .....	188
Abbildung 104: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 28 ((Ti <sub>0,80</sub> Rh <sub>0,10</sub> Po <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 500 °C (A – C); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[149]</sup> (rosa) (D). .....	189

Abbildung 105: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 29 ((Ti <sub>0,80</sub> Sb <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) und TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[150]</sup> (orange) (H).....	190
Abbildung 106: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 34 ((Ti <sub>0,60</sub> In <sub>0,10</sub> V <sub>0,20</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu InP <sub>1-n</sub> V <sub>n</sub> O <sub>4</sub> (hellgrün) und TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett) (G).....	191
Abbildung 107: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 35 ((Ti <sub>0,70</sub> In <sub>0,10</sub> V <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – F); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[145]</sup> (grau) (G). ....	192
Abbildung 108: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 38 ((Ti <sub>0,50</sub> Sb <sub>0,10</sub> In <sub>0,20</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 700 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau), β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) und In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[145]</sup> (grau) (H).....	193
Abbildung 109: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 39 ((Ti <sub>0,60</sub> Sb <sub>0,10</sub> In <sub>0,10</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), α-InPO <sub>4</sub> <sup>[142]</sup> (blau) und β-InPO <sub>4</sub> <sup>[143]</sup> (türkis) (H). ....	194
Abbildung 110: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 44 (Sn <sub>0,60</sub> V <sub>0,10</sub> Sb <sub>0,10</sub> P <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 800 °C (A – G); Simulation zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz) und SbP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>[151]</sup> (violett) (H). ....	195
Abbildung 111: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 47 ((Ti <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> Te <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange), TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>[138]</sup> (rot), TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>[152]</sup> (grün) und (VO)Ti <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> <sup>[153]</sup> (türkis) (F). ....	196
Abbildung 112: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 48 ((Ti <sub>0,60</sub> V <sub>0,10</sub> Te <sub>0,10</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu TiO <sub>2</sub> -Rutil <sup>[86]</sup> (schwarz), TiO <sub>2</sub> -Anatas <sup>[88]</sup> (violett), Ti <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[137]</sup> (orange), TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>[138]</sup> (rot), TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>[152]</sup> (grün) und (VO)Ti <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> <sup>[153]</sup> (türkis) (F). ....	197
Abbildung 113: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 49 ((Sn <sub>0,60</sub> V <sub>0,10</sub> Te <sub>0,10</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz) und SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup> , Gitterparameter aus <sup>[141]</sup> ) (F). ....	198
Abbildung 114: Guinieraufnahmen zu Exp. Nr. 50 ((Sn <sub>0,70</sub> V <sub>0,10</sub> Te <sub>0,10</sub> P <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> ) nach dem Tempern bei 400 – 600 °C (A – E); Simulationen zu SnO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup> (schwarz) und SnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (grün, Atomkoordinaten aus <sup>[140]</sup> , Gitterparameter aus <sup>[141]</sup> ) (F). ....	199

## 10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der vanadiumreichen Seite (0,00 ≤ x ≤ 0,40). Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt. ....9

Tabelle 2: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> auf der molybdänreichen Seite (0,60 ≤ x ≤ 0,90). Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der



Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zu zusammengestellt. ....	15
Tabelle 3: Übersicht der Experimente zur Mischkristallbildung $W_{1-x}Mo_xOPO_4$ auf der molybdänreichen Seite. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt. ....	20
Tabelle 4: Übersicht der Gleichgewichtsexperimente $W_{1-x}Mo_xOPO_4$ . Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.1 zusammengestellt. ....	23
Tabelle 5: EDX-Messungen an bei den Experimenten 2.6 & 2.8 durch chemischen Gasphasentransport erhaltenen Kristallen. ....	24
Tabelle 6: Übersicht der kristallographisch charakterisierten, wasserfreien Platinmetallphosphate. ....	26
Tabelle 7: Übersicht der Experimente zur Synthese Ruthenium enthaltender $ReO_3$ -artiger Wolframphosphate. ....	28
Tabelle 8: Übersicht der am Fritz-Haber-Institut untersuchten Proben „ $(Ru_{0,10}W_{0,40}P_{0,50})O_{3-\delta}$ “ (Nr. 1.5) mit Ergebnissen der CHNS-Analyse. ....	35
Tabelle 9: Übersicht der Experimente zur Synthese $ReO_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen $(PGM_{0,1}W_{0,4}P_{0,5})O_{3-\delta}$ . Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt. ....	40
Tabelle 10: Übersicht der Experimente zur Synthese $ReO_3$ -artiger Wolframphosphate mit Platinmetallen (PGM) und Vanadium $(PGM_xV_{0,2-x}W_{0,3}P_{0,5})O_{3-\delta}$ . Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt. ....	42
Tabelle 11: Übersicht der Experimente zur Synthese von rutheniumsubstituierten Monophosphatwolframbronzen. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt. ....	46
Tabelle 12: Gitterparameter einiger Proben, deren Guinieraufnahmen anhand der Struktur von $Ru(WO_2)_2PO_4P_2O_7$ indiziert wurden. ....	50
Tabelle 13: Gitterparameter der rutheniumhaltigen MPTBs mit $m = 4$ . ....	52
Tabelle 14: Übersicht zu kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung von $(Ru_{0,17}W_{0,83}O_3)_8(PO_2)_4$ . ....	53
Tabelle 15: Gitterparameter der rutheniumhaltigen MPTBs mit $m = 6$ . ....	55
Tabelle 16: Übersicht der Experimente zur Synthese iridium- oder palladiumhaltiger MPTBs. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.2 zusammengestellt. ....	57
Tabelle 17: Übersicht der Experimente zur Synthese rutil- bzw. anatasartiger Oxidphosphate „ $(M_{1-x-y-z}M'_xM''_yP_z)O_{2+\delta}$ “. Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse der Guinieraufnahmen beziehen sich auf die Strukturtypen. Sämtliche Beugungsdiagramme sind in Abschn. 9.2.3 zusammengestellt. ....	63
Tabelle 18: EDX-Messungen zu den Experimenten 5, 8, 13 und 14. ....	74

Tabelle 19: Ergebnisse der katalytischen Testmessungen an ausgewählten Platinmetall-Wolframphosphaten für die Selektivoxidation von <i>n</i> -Butan zu Maleinsäureanhydrid bei 450 °C. ....	77
Tabelle 20: Ergebnisse der katalytischen Testmessung an rutil- und antasartigen Oxidphosphaten für die oxidative Dehydrogenierung von Propan zu Propen bei 300 °C. ....	78
Tabelle 21: Käuflich erworbene Ausgangsverbindungen. ....	82
Tabelle 22: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,97</sub> Mo <sub>0,03</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,840(7) Å; <i>b</i> = 17,392(16) Å; <i>c</i> = 4,919(3) Å). ....	89
Tabelle 23: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,97</sub> Mo <sub>0,03</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,858(4) Å; <i>b</i> = 17,330(9) Å; <i>c</i> = 4,9116(18) Å). ....	89
Tabelle 24: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,05</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 550 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,87(3) Å; <i>b</i> = 17,34(6) Å; <i>c</i> = 4,910(7) Å). ....	89
Tabelle 25: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,05</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,859(2) Å; <i>b</i> = 17,392(7) Å; <i>c</i> = 4,9199(14) Å). ....	90
Tabelle 26: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,90</sub> Mo <sub>0,10</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,869(9) Å; <i>b</i> = 17,346(18) Å; <i>c</i> = 4,922(6) Å). ....	90
Tabelle 27: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,90</sub> Mo <sub>0,10</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 575 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,886(3) Å; <i>b</i> = 17,313(5) Å; <i>c</i> = 4,9138(18) Å). ....	90
Tabelle 28: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,80</sub> Mo <sub>0,20</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,887(4) Å; <i>b</i> = 17,400(12) Å; <i>c</i> = 4,931(3) Å). ....	91
Tabelle 29: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,80</sub> Mo <sub>0,20</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 600 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,857(2) Å; <i>b</i> = 17,340(7) Å; <i>c</i> = 4,9310(14) Å). ....	91
Tabelle 30: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,70</sub> Mo <sub>0,30</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 575 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,853(9) Å; <i>b</i> = 17,239(18) Å; <i>c</i> = 4,895(4) Å). ....	92
Tabelle 31: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,70</sub> Mo <sub>0,30</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 625 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,892(6) Å; <i>b</i> = 17,400(14) Å; <i>c</i> = 4,927(3) Å). ....	92
Tabelle 32: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,70</sub> Mo <sub>0,30</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 600 °C an Luft ( <i>a</i> = 8,888(9) Å; <i>b</i> = 17,450(14) Å; <i>c</i> = 4,941(5) Å). ....	92
Tabelle 33: Indizierung zu $\gamma$ -(V <sub>0,60</sub> Mo <sub>0,40</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 625 °C im Sauerstoffstrom ( <i>a</i> = 8,895(15) Å; <i>b</i> = 17,40(2) Å; <i>c</i> = 4,931(4) Å). ....	93
Tabelle 34: Indizierung zu $\alpha$ -(V <sub>0,10</sub> Mo <sub>0,90</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.8) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1757(3) Å; <i>c</i> = 4,2941(3) Å). ....	93
Tabelle 35: Indizierung zu $\alpha$ -(V <sub>0,15</sub> Mo <sub>0,85</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.9) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1738(5) Å; <i>c</i> = 4,2843(6) Å). ....	93
Tabelle 36: Indizierung zu $\alpha$ -(V <sub>0,20</sub> Mo <sub>0,80</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.10) nach dem Tempern bei 600 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1709(2) Å; <i>c</i> = 4,2916(2) Å). ....	94
Tabelle 37: Indizierung zu $\alpha$ -(V <sub>0,30</sub> Mo <sub>0,70</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 625 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1671(7) Å; <i>c</i> = 4,3030(6) Å). ....	94
Tabelle 38: Indizierung zu $\alpha$ -(V <sub>0,40</sub> Mo <sub>0,60</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 1.12) nach dem Tempern bei 625 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1671(6) Å; <i>c</i> = 4,2990(6) Å). ....	95
Tabelle 39: Indizierung zu $\alpha$ -(W <sub>0,05</sub> Mo <sub>0,95</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 625 °C bei <i>p</i> (O <sub>2</sub> ) = 200 ppm ( <i>a</i> = 6,1809(6) Å; <i>c</i> = 4,2795(7) Å). ....	95
Tabelle 40: Indizierung zu $\alpha$ -(W <sub>0,10</sub> Mo <sub>0,90</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 650 °C im Argonstrom ( <i>a</i> = 6,1888(3) Å; <i>c</i> = 4,2538(4) Å). ....	96

Tabelle 41: Indizierung zu $\alpha$ -(W <sub>0,10</sub> Mo <sub>0,90</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 600 °C bei $p(\text{O}_2) = 200$ ppm ( $a = 6,1879(3)$ Å; $c = 4,2579(4)$ Å).....	96
Tabelle 42: Indizierung zu $\alpha$ -(W <sub>0,20</sub> Mo <sub>0,80</sub> )OPO <sub>4</sub> (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 625 °C bei $p(\text{O}_2) = 200$ ppm ( $a = 6,1885(5)$ Å; $c = 4,2564(7)$ Å).....	96
Tabelle 43: Indizierung zu (Ru <sub>0,05</sub> W <sub>0,50</sub> P <sub>0,45</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.2) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7640(16)$ Å).....	97
Tabelle 44: Indizierung zu (Ru <sub>0,08</sub> W <sub>0,67</sub> P <sub>0,25</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.3) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 5,3486(16)$ Å; $c = 7,569(11)$ Å).....	97
Tabelle 45: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,30</sub> P <sub>0,60</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.4) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7797(16)$ Å).....	97
Tabelle 46: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7820(7)$ Å).....	97
Tabelle 47: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 5,3431(11)$ Å; $c = 7,562(7)$ Å).....	97
Tabelle 48: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,3417(9)$ Å; $c = 7,564(6)$ Å).....	97
Tabelle 49: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,3388(16)$ Å; $c = 7,571(11)$ Å).....	98
Tabelle 50: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 5,3360(17)$ Å; $c = 7,573(12)$ Å).....	98
Tabelle 51: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 5,336(5)$ Å; $c = 7,625(12)$ Å).....	98
Tabelle 52: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7698(14)$ Å).....	98
Tabelle 53: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,40</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,771(2)$ Å).....	98
Tabelle 54: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,50</sub> P <sub>0,40</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,775(2)$ Å).....	99
Tabelle 55: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,50</sub> P <sub>0,40</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,775(4)$ Å).....	99
Tabelle 56: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,50</sub> P <sub>0,40</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.6) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7765(16)$ Å).....	99
Tabelle 57: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,70</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7682(9)$ Å).....	99
Tabelle 58: Indizierung zu (Ru <sub>0,10</sub> W <sub>0,70</sub> P <sub>0,20</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7885(10)$ Å).....	99
Tabelle 59: Indizierung zu (Ru <sub>0,11</sub> W <sub>0,56</sub> P <sub>0,33</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.9) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,333(4)$ Å; $c = 7,58(3)$ Å).....	99
Tabelle 60: Indizierung zu (Ru <sub>0,15</sub> W <sub>0,60</sub> P <sub>0,25</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.10) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7796(10)$ Å).....	99
Tabelle 61: Indizierung zu (Ru <sub>0,17</sub> W <sub>0,33</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,765(6)$ Å).....	100
Tabelle 62: Indizierung zu (Ru <sub>0,17</sub> W <sub>0,33</sub> P <sub>0,50</sub> )O <sub>3</sub> (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,776(5)$ Å).....	100

Tabelle 63: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,331(8)$ Å; $c = 7,64(7)$ Å).....	100
Tabelle 64: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.11) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7809(7)$ Å).....	100
Tabelle 65: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,20}\text{P}_{0,60})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.13) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7705(16)$ Å).....	100
Tabelle 66: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,770(5)$ Å).....	100
Tabelle 67: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,775(2)$ Å).....	100
Tabelle 68: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,20}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.14) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 5,345(2)$ Å; $c = 7,580(16)$ Å).....	101
Tabelle 69: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.17) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,778(4)$ Å).....	101
Tabelle 70: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.17) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,783(3)$ Å).....	101
Tabelle 71: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,30}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,40})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.19) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7760(18)$ Å).....	101
Tabelle 72: Indizierung zu $(\text{Pd}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.23) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,291(3)$ Å; $c = 7,701(5)$ Å).....	101
Tabelle 73: Indizierung zu $(\text{Pd}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.23) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,765(3)$ Å).....	101
Tabelle 74: Indizierung zu $(\text{Ir}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.24) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,766(3)$ Å).....	102
Tabelle 75: Indizierung zu $(\text{Rh}_{0,10}\text{W}_{0,40}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.26) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,298(5)$ Å; $c = 7,687(12)$ Å).....	102
Tabelle 76: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.27) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7689(4)$ Å).....	102
Tabelle 77: Indizierung zu $(\text{Pd}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.28) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,305(2)$ Å; $c = 7,634(4)$ Å).....	102
Tabelle 78: Indizierung zu $(\text{Rh}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.29) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7693(15)$ Å).....	102
Tabelle 79: Indizierung zu $(\text{Pd}_{0,05}\text{V}_{0,15}\text{W}_{0,30}\text{P}_{0,50})\text{O}_3$ (Exp. Nr. 1.30) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 5,303(7)$ Å; $c = 7,648(16)$ Å).....	102
Tabelle 80: Indizierung zu $(\text{Ru}_{0,33}\text{W}_{0,67}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei $p(\text{O}_2) = 200$ ppm ( $a = 6,5641(15)$ Å, $b = 5,2325(11)$ Å, $c = 11,173(2)$ Å, $\beta = 90,275(16)^\circ$ ).....	103
Tabelle 81: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C an Luft ( $a = 37,107(6)$ Å, $b = 12,818(2)$ Å, $c = 9,471(2)$ Å, $\beta = 102,212(15)^\circ$ ).....	104
Tabelle 82: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.2) nach dem Tempern bei 850 °C an Luft ( $a = 37,082(10)$ Å, $b = 12,803(3)$ Å, $c = 9,436(3)$ Å, $\beta = 102,19(2)^\circ$ ).....	104
Tabelle 83: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei $p(\text{O}_2) = 300$ ppm ( $a = 37,090(5)$ Å, $b = 12,8216(16)$ Å, $c = 9,4725(14)$ Å, $\beta = 102,193(11)^\circ$ ).....	105

Tabelle 84: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 37,106(4)$ Å, $b = 12,8195(13)$ Å, $c = 9,4737(13)$ Å, $\beta = 102,231(12)^\circ$ ). .....	106
Tabelle 85: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C bei $p(\text{O}_2) = 300$ ppm ( $a = 37,099(4)$ Å, $b = 12,8241(12)$ Å, $c = 9,4732(11)$ Å, $\beta = 102,204(11)^\circ$ ). .....	107
Tabelle 86: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 850 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 37,094(5)$ Å, $b = 12,8210(12)$ Å, $c = 9,4726(10)$ Å, $\beta = 102,170(11)^\circ$ ). .....	108
Tabelle 87: Indizierung zu $\text{Ru}(\text{WO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Exp. Nr. 2.1) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft ( $a = 37,107(4)$ Å, $b = 12,8223(14)$ Å, $c = 9,4755(12)$ Å, $\beta = 102,143(12)^\circ$ ). .....	108
Tabelle 88: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 1000 °C an Luft ( $a = 5,2645(10)$ Å, $b = 6,5584(15)$ Å, $c = 17,335(5)$ Å). .....	109
Tabelle 89: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.4) nach dem Tempern bei 950 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2589(8)$ Å, $b = 6,5535(11)$ Å, $c = 17,341(3)$ Å). .....	110
Tabelle 90: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 900 °C bei $p(\text{O}_2) = 300$ ppm ( $a = 5,2559(10)$ Å, $b = 6,5486(16)$ Å, $c = 17,363(4)$ Å). .....	110
Tabelle 91: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.3) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft ( $a = 5,2568(9)$ Å, $b = 6,5511(17)$ Å, $c = 17,357(4)$ Å). .....	111
Tabelle 92: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.4) nach dem Tempern bei 1000 °C bei $p(\text{O}_2) = 500$ ppm ( $a = 5,2628(10)$ Å, $b = 6,5599(7)$ Å, $c = 17,3365(18)$ Å). .....	112
Tabelle 93: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ aus $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{WOPO}_4$ , $\text{RuO}_2$ und $\text{WO}_3$ nach dem Tempern bei 1000 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2601(7)$ Å, $b = 6,5607(11)$ Å, $c = 17,342(3)$ Å). .....	112
Tabelle 94: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ aus $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{RuO}_2$ und $\text{WO}_3$ nach dem Tempern bei 1000 °C in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2570(11)$ Å, $b = 6,5467(16)$ Å, $c = 17,350(4)$ Å). .....	113
Tabelle 95: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 900 °C bei $p(\text{O}_2) = 300$ ppm und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2885(7)$ Å, $b = 6,5560(13)$ Å, $c = 23,502(3)$ Å). .....	114
Tabelle 96: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 700 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2872(5)$ Å, $b = 6,5554(10)$ Å, $c = 23,492(2)$ Å). .....	115
Tabelle 97: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.5) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2878(8)$ Å, $b = 6,5564(14)$ Å, $c = 23,486(4)$ Å). .....	116
Tabelle 98: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.6) nach dem Tempern bei 700 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2819(16)$ Å, $b = 6,557(2)$ Å, $c = 23,481(8)$ Å). .....	116
Tabelle 99: Indizierung zu $(\text{Ru}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.6) nach dem Tempern bei 900 °C an Luft und anschließendem Tempern in einer geschlossenen Ampulle ( $a = 5,2844(6)$ Å, $b = 6,5533(11)$ Å, $c = 23,492(3)$ Å). .....	117
Tabelle 100: Indizierung zu $(\text{Ir}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Exp. Nr. 2.11) nach dem Tempern bei 1000 °C an Luft ( $a = 5,2576(15)$ Å, $b = 6,538(3)$ Å, $c = 17,332(8)$ Å). .....	118

Tabelle 101: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7850(8)$ Å; $c = 9,509(3)$ Å).....	118
Tabelle 102: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,595(5)$ Å; $c = 2,956(8)$ Å).....	118
Tabelle 103: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7839(3)$ Å; $c = 9,5128(11)$ Å).....	119
Tabelle 104: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,5934(9)$ Å; $c = 2,9600(8)$ Å).....	119
Tabelle 105: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7832(5)$ Å; $c = 9,5196(19)$ Å).....	119
Tabelle 106: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,5944(4)$ Å; $c = 2,9601(4)$ Å).....	119
Tabelle 107: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7840(3)$ Å; $c = 9,519(2)$ Å).....	120
Tabelle 108: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,5946(3)$ Å; $c = 2,9600(3)$ Å).....	120
Tabelle 109: Indizierung zu $\text{TiO}_2$ (Exp. Nr. 1) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,5940(3)$ Å; $c = 2,9597(2)$ Å).....	120
Tabelle 110: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7875(9)$ Å; $c = 9,479(3)$ Å).....	120
Tabelle 111: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7863(13)$ Å; $c = 9,505(5)$ Å).....	120
Tabelle 112: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7877(9)$ Å; $c = 9,501(3)$ Å).....	121
Tabelle 113: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,7841(8)$ Å; $c = 9,499(3)$ Å).....	121
Tabelle 114: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 2) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 3,7846(4)$ Å; $c = 9,5286(15)$ Å).....	121
Tabelle 115: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 4,739(3)$ Å; $c = 3,185(2)$ Å).....	121
Tabelle 116: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7406(9)$ Å; $c = 3,1845(7)$ Å).....	122
Tabelle 117: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,7407(8)$ Å; $c = 3,1861(6)$ Å).....	122
Tabelle 118: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,7396(9)$ Å; $c = 3,1865(7)$ Å).....	122
Tabelle 119: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7393(10)$ Å; $c = 3,1861(8)$ Å).....	122
Tabelle 120: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,7402(8)$ Å; $c = 3,1865(6)$ Å).....	123
Tabelle 121: Indizierung zu $\text{SnO}_2$ (Exp. Nr. 3) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7420(8)$ Å; $c = 3,1881(6)$ Å).....	123
Tabelle 122: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 4,723(6)$ Å; $c = 3,188(7)$ Å).....	123

Tabelle 123: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,712(11)$ Å; $c = 3,193(14)$ Å).....	123
Tabelle 124: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,72(2)$ Å; $c = 3,19(2)$ Å).....	123
Tabelle 125: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,723(9)$ Å; $c = 3,195(11)$ Å).....	124
Tabelle 126: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7338(17)$ Å; $c = 3,187(2)$ Å).....	124
Tabelle 127: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,740(7)$ Å; $c = 3,183(9)$ Å).....	124
Tabelle 128: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,740(3)$ Å; $c = 3,182(2)$ Å).....	124
Tabelle 129: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,1}$ (Exp. Nr. 4) nach dem Tempern bei 1000 °C ( $a = 4,7398(8)$ Å; $c = 3,1880(6)$ Å).....	124
Tabelle 130: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,798(5)$ Å; $c = 9,473(19)$ Å).....	124
Tabelle 131: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,789(2)$ Å; $c = 9,481(7)$ Å).....	125
Tabelle 132: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,791(3)$ Å; $c = 9,485(11)$ Å).....	125
Tabelle 133: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7928(14)$ Å; $c = 9,480(5)$ Å).....	125
Tabelle 134: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7898(19)$ Å; $c = 9,489(7)$ Å).....	125
Tabelle 135: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,787(2)$ Å; $c = 9,494(8)$ Å).....	126
Tabelle 136: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,5928(5)$ Å; $c = 2,9595(4)$ Å).....	126
Tabelle 137: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7865(12)$ Å; $c = 9,516(4)$ Å).....	126
Tabelle 138: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7901(10)$ Å; $c = 9,506(4)$ Å).....	126
Tabelle 139: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 5) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,790(2)$ Å; $c = 9,501(7)$ Å).....	127
Tabelle 140: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7962(12)$ Å; $c = 9,518(5)$ Å).....	127
Tabelle 141: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,790(4)$ Å; $c = 9,489(13)$ Å).....	127
Tabelle 142: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,794(3)$ Å; $c = 9,475(12)$ Å).....	127
Tabelle 143: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,7861(14)$ Å; $c = 9,495(5)$ Å).....	127
Tabelle 144: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 6) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,5921(4)$ Å; $c = 2,9583(3)$ Å).....	128

Tabelle 145: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7902(14)$ Å; $c = 9,506(5)$ Å).....	128
Tabelle 146: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7901(8)$ Å; $c = 9,507(3)$ Å).....	128
Tabelle 147: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,75}\text{In}_{0,15}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 7) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7864(12)$ Å; $c = 9,5070(3)$ Å).....	128
Tabelle 148: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,789(4)$ Å; $c = 9,502(13)$ Å).....	129
Tabelle 149: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7872(7)$ Å; $c = 9,496(3)$ Å).....	129
Tabelle 150: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 650 °C ( $a = 3,787(2)$ Å; $c = 9,510(8)$ Å).....	129
Tabelle 151: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 8) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 3,7844(11)$ Å; $c = 9,517(4)$ Å).....	129
Tabelle 152: Indizierung zu $(\text{In}_{0,50}\text{P}_{0,50})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 12) nach dem Tempern bei 400 °C ( $a = 6,619(6)$ Å; $c = 5,366(12)$ Å).....	129
Tabelle 153: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,741(4)$ Å; $c = 3,183(4)$ Å).....	130
Tabelle 154: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,743(4)$ Å; $c = 3,175(3)$ Å).....	130
Tabelle 155: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,741(6)$ Å; $c = 3,182(5)$ Å).....	130
Tabelle 156: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,737(4)$ Å; $c = 3,188(3)$ Å).....	130
Tabelle 157: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 750 °C ( $a = 4,7443(8)$ Å; $c = 3,1871(6)$ Å).....	131
Tabelle 158: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7430(8)$ Å; $c = 3,1869(7)$ Å).....	131
Tabelle 159: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 850 °C ( $a = 4,7422(18)$ Å; $c = 3,1874( )$ Å).....	131
Tabelle 160: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 900 °C ( $a = 4,7416(13)$ Å; $c = 3,1875(10)$ Å).....	131
Tabelle 161: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 950 °C ( $a = 4,7415(9)$ Å; $c = 3,1890(7)$ Å).....	132
Tabelle 162: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 1000 °C ( $a = 4,7404(9)$ Å; $c = 3,1889(7)$ Å).....	132
Tabelle 163: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 13) nach dem Tempern bei 1050 °C ( $a = 4,7395(10)$ Å; $c = 3,1879(7)$ Å).....	132
Tabelle 164: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,753(2)$ Å; $c = 3,181(3)$ Å).....	132
Tabelle 165: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,742(5)$ Å; $c = 3,189(6)$ Å).....	133
Tabelle 166: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,20}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 14) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,758(8)$ Å; $c = 3,177(12)$ Å).....	133



Tabelle 167: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7830(6)$ Å; $c = 9,505(2)$ Å).....	133
Tabelle 168: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7839(2)$ Å; $c = 9,5131(8)$ Å).....	133
Tabelle 169: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 500 °C im Argonstrom ( $a = 3,7833(5)$ Å; $c = 9,506(2)$ Å).....	134
Tabelle 170: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 15) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,793(5)$ Å; $c = 9,488(18)$ Å).....	134
Tabelle 171: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,90}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 16) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7849(3)$ Å; $c = 9,4989(12)$ Å).....	134
Tabelle 172: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,05}\text{P}_{0,15})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 17) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7853(15)$ Å; $c = 9,489(6)$ Å).....	134
Tabelle 173: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{V}_{0,15}\text{P}_{0,05})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 18) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7849(4)$ Å; $c = 9,4940(17)$ Å).....	135
Tabelle 174: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,699(6)$ Å; $c = 3,195(9)$ Å).....	135
Tabelle 175: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,728(5)$ Å; $c = 3,174(11)$ Å).....	135
Tabelle 176: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,721(6)$ Å; $c = 3,175(18)$ Å).....	135
Tabelle 177: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,728(3)$ Å; $c = 3,176(2)$ Å).....	135
Tabelle 178: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 20) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,728(2)$ Å; $c = 3,1822(16)$ Å).....	136
Tabelle 179: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 21) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,791(4)$ Å; $c = 9,464(14)$ Å).....	136
Tabelle 180: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,726(11)$ Å; $c = 3,179(16)$ Å).....	136
Tabelle 181: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,701(8)$ Å; $c = 3,196(12)$ Å).....	136
Tabelle 182: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,720(5)$ Å; $c = 3,194(15)$ Å).....	136
Tabelle 183: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,736(3)$ Å; $c = 3,175(3)$ Å).....	137
Tabelle 184: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 22) nach dem Tempern bei 900 °C ( $a = 4,7345(6)$ Å; $c = 3,1834(5)$ Å).....	137
Tabelle 185: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7265(17)$ Å; $c = 3,1792(13)$ Å).....	137
Tabelle 186: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,727(3)$ Å; $c = 3,1754(19)$ Å).....	137
Tabelle 187: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,725(2)$ Å; $c = 3,1759(16)$ Å).....	138
Tabelle 188: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,721(2)$ Å; $c = 3,1735(16)$ Å).....	138

Tabelle 189: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,727(3)$ Å; $c = 3,1731(19)$ Å).....	138
Tabelle 190: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 25) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,725(3)$ Å; $c = 3,1747(19)$ Å).....	138
Tabelle 191: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 26) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,745(11)$ Å; $c = 3,168(15)$ Å).....	139
Tabelle 192: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Ru}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 26) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,731(2)$ Å; $c = 3,184(3)$ Å).....	139
Tabelle 193: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,777(3)$ Å; $c = 9,449(13)$ Å).....	139
Tabelle 194: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,771(8)$ Å; $c = 9,51(3)$ Å).....	139
Tabelle 195: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7791(18)$ Å; $c = 9,468(7)$ Å).....	139
Tabelle 196: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 29) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 3,7798(15)$ Å; $c = 9,463(5)$ Å).....	140
Tabelle 197: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7265(15)$ Å; $c = 3,185(2)$ Å).....	140
Tabelle 198: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,733(12)$ Å; $c = 3,160(18)$ Å).....	140
Tabelle 199: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,702(19)$ Å; $c = 3,17(2)$ Å).....	140
Tabelle 200: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,713(14)$ Å; $c = 3,18(2)$ Å).....	140
Tabelle 201: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,717(7)$ Å; $c = 3,177(10)$ Å).....	140
Tabelle 202: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,80}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 30) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,732(4)$ Å; $c = 3,171(3)$ Å).....	141
Tabelle 203: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,20}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 34) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,782(5)$ Å; $c = 9,52(2)$ Å).....	141
Tabelle 204: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 35) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7830(2)$ Å; $c = 9,5082(9)$ Å).....	141
Tabelle 205: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,749(19)$ Å; $c = 3,20(2)$ Å).....	141
Tabelle 206: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,751(8)$ Å; $c = 3,190(10)$ Å).....	141
Tabelle 207: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,75(2)$ Å; $c = 3,19(2)$ Å).....	142
Tabelle 208: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,747(5)$ Å; $c = 3,205(8)$ Å).....	142
Tabelle 209: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{In}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 36) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,743(5)$ Å; $c = 3,181(4)$ Å).....	142
Tabelle 210: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,725(3)$ Å; $c = 3,197(4)$ Å).....	142

Tabelle 211: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,738(9)$ Å; $c = 3,198(10)$ Å).....	142
Tabelle 212: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,761(15)$ Å; $c = 3,194(18)$ Å).....	142
Tabelle 213: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,75(3)$ Å; $c = 3,19(3)$ Å).....	142
Tabelle 214: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,749(19)$ Å; $c = 3,20(2)$ Å).....	143
Tabelle 215: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 40) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,749(7)$ Å; $c = 3,188(6)$ Å).....	143
Tabelle 216: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 41) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7923(11)$ Å; $c = 9,498(4)$ Å).....	143
Tabelle 217: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 41) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 3,7943(11)$ Å; $c = 9,526(4)$ Å).....	143
Tabelle 218: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,7194(16)$ Å; $c = 3,1794(19)$ Å).....	143
Tabelle 219: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,749(10)$ Å; $c = 3,170(12)$ Å).....	144
Tabelle 220: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,70(3)$ Å; $c = 3,20(3)$ Å).....	144
Tabelle 221: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,742(8)$ Å; $c = 3,192(10)$ Å).....	144
Tabelle 222: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 43) nach dem Tempern bei 700 °C ( $a = 4,736(4)$ Å; $c = 3,179(4)$ Å).....	144
Tabelle 223: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,75(2)$ Å; $c = 3,16(2)$ Å).....	144
Tabelle 224: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,771(11)$ Å; $c = 3,170(12)$ Å).....	144
Tabelle 225: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,748(5)$ Å; $c = 3,169(5)$ Å).....	144
Tabelle 226: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,756(9)$ Å; $c = 3,160(10)$ Å).....	145
Tabelle 227: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{V}_{0,10}\text{Sb}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 44) nach dem Tempern bei 800 °C ( $a = 4,7119(4)$ Å; $c = 3,1677(6)$ Å).....	145
Tabelle 228: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{In}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 46) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 3,7833(12)$ Å; $c = 9,505(4)$ Å).....	145
Tabelle 229: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 47) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7865(11)$ Å; $c = 9,500(4)$ Å).....	145
Tabelle 230: Indizierung zu $(\text{Ti}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 48) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 3,7859(5)$ Å; $c = 9,506(2)$ Å).....	145
Tabelle 231: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,670(14)$ Å; $c = 3,219(18)$ Å).....	146
Tabelle 232: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,75(3)$ Å; $c = 3,19(3)$ Å).....	146

Tabelle 233: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,715(4)$ Å; $c = 3,180(4)$ Å).....	146
Tabelle 234: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,60}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,20})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 49) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7298(9)$ Å; $c = 3,1803(10)$ Å).....	146
Tabelle 235: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 450 °C ( $a = 4,723(11)$ Å; $c = 3,194(13)$ Å).....	146
Tabelle 236: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 500 °C ( $a = 4,70(3)$ Å; $c = 3,18(3)$ Å).....	147
Tabelle 237: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 550 °C ( $a = 4,73(3)$ Å; $c = 3,16(4)$ Å).....	147
Tabelle 238: Indizierung zu $(\text{Sn}_{0,70}\text{Te}_{0,10}\text{V}_{0,10}\text{P}_{0,10})\text{O}_2$ (Exp. Nr. 50) nach dem Tempern bei 600 °C ( $a = 4,7302(13)$ Å; $c = 3,1800(11)$ Å).....	147
Tabelle 239: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .....	199
Tabelle 240: Anisotrope Auslenkungsparameter von $(\text{Ru}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ .....	200

## 11 Literatur

- [1] J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2769.
- [2] R. Schlögl in *Modern heterogeneous oxidation catalysis. Design, reactions and characterization* (Hrsg.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1–42.
- [3] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465.
- [4] J. C. Védrine, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 577.
- [5] J. H. Teles, I. Hermans, G. Franz, R. A. Sheldon in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2015*, S. 1–103.
- [6] B. Cornils, W. A. Herrmann, H.-W. Zanthoff, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.
- [7] a) G. Centi, R. K. Grasselli, F. Trifiro, *Catal. Today* **1992**, *13*, 661; b) P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *J. Catal.* **2002**, *209*, 445; c) M. M. Lin, *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 1.
- [8] R. Bergman, N. W. Frisch, U.S. Patent 3 293 268, **1966**.
- [9] F. Trifirò, R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1188.
- [10] a) N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 147; b) G. J. Hutchings, R. Higgins, *J. Catal.* **1996**, *162*, 153.
- [11] a) R. Schlögl, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1461; b) J. Védrine, *Catalysts* **2016**, *6*, 22.
- [12] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
- [13] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79.
- [14] A. Chieregato, J. M. López Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *301-302*, 3.
- [15] R. Glaum, C. Welker-Nieuwoudt, C.-K. Dobner, M. Eichelbaum, F. Gruchow, C. Heine, A. Karpov, R. Kniep, F. Rosowski, R. Schlögl et al., *Chem. Ing. Tech.* **2012**, *84*, 1766.
- [16] G. Centi, *Catal. Today* **1993**, *16*, 5.
- [17] M.-J. Cheng, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4600.
- [18] M.-J. Cheng, W. A. Goddard, R. Fu, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1171.
- [19] W. C. O'Leary, W. A. Goddard, M.-J. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24069.
- [20] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [21] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [22] G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066.
- [23] a) N. F. Gol'dschleger, V. V. Es'kova, A. E. Shilov, A. Shteinman, *Russ. J. Phys. Chem.* **1972**, *46*, 1985; b) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879; c) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560.
- [24] K. Wittich, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5-57249>.
- [25] M. Stockhausen, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.

- [26] C. A. Welker-Nieuwoudt, F. Rosowski, M. Goebel, R. Glaum, S. C. Roy, G. Hautier, D. Waroquiers, R. Naumann d'Alnoncourt, V. Stempel, S. Linke, Patent DE102016007628A1, **2016**.
- [27] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1999**.
- [28] R. Marschall, L. Wang, *Catal. Today* **2014**, *225*, 111.
- [29] H.-F. Yu, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 600.
- [30] P. Schmidt, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Dresden, **2007**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1200397971615-40549>.
- [31] M. Lenz, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1995**.
- [32] S. Islam, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2011**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5n-27605>.
- [33] T. Droß, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2004**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-03770>.
- [34] E. Benser, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2007**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-13219>.
- [35] H. Mathis, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1990**.
- [36] S. C. Roy, R. Glaum, D. Abdullin, O. Schiemann, N. Quang Bac, K.-H. Lü, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1876.
- [37] S. Roy, B. Raguž, W. Assenmacher, R. Glaum, *Solid State Sci.* **2015**, *49*, 18.
- [38] S. C. Roy, W. Assenmacher, T. Linden, L. Esser, W. Mader, R. Glaum, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*.
- [39] K. Leibold, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2022**.
- [40] S. C. Roy, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5n-42163>.
- [41] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamic Data of Elements and Compounds*, 1. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [42] O. Trappe, R. Glaum, *CVTrans*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1997**.
- [43] A. Raminosona, E. Bordes, P. Courtine, *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 1.
- [44] B. Wen, Q. Wang, Y. Lin, N. A. Chernova, K. Karki, Y. Chung, F. Omenya, S. Sallis, L. F. J. Piper, S. P. Ong et al., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3159.
- [45] M. Weber, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [46] G. F. Benabdelouahab, J. C. Volta, R. Olier, *J. Catal.* **1994**, *148*, 334.
- [47] a) E. Bordes, *Catal. Today* **1987**, *1*, 499; b) Z. G. Li, R. L. Harlow, I. N. Herron, H. S. Horowitz, E. M. McCarron, *J. Catal.* **1997**, *171*, 506.
- [48] C. J. Kiely, A. Burrows, S. Sajip, C. Rhodes, J. Bartley, G. J. Hutchings, J. C. Volta, *J. Catal.* **1997**, *171*, 509.
- [49] R. Harlow, Z. Li, N. Herron, H. Horowitz, E. McCarron, J. Richardson, B. Toby in *ICSD*.
- [50] H. Schadow, H. Oppermann, B. Wehner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 624.
- [51] P. Kierkegaard, J. M. Longo, C. J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S. E. Rasmussen, E. Sunde, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 427.
- [52] A. Leclaire, M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 191.
- [53] B. Domenges, M. Goreaud, P. Labbé, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1724.

- [54] N. J. Stedman, A. K. Cheetham, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 641.
- [55] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 107.
- [56] H. Imoto, H. Fukuoka, S. Tsunesawa, H. Horiuchi, T. Amemiya, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4172.
- [57] H. Fukuoka, H. Imoto, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2703.
- [58] P. Rittner, R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 162.
- [59] A. Karbstein, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2022**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5-66461>.
- [60] K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2371.
- [61] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, A. V. Lavrov, N. A. Chalisova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, *242*, 829.
- [62] K. Panagiotidis, R. Glaum, W. Hoffbauer, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2922.
- [63] P. Rössel, *Raumgruppe von Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. persönliche Mitteilung, **2021**, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [64] K. Panagiotidis, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2009**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-18379>.
- [65] P. Rössel, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.
- [66] B. Wellmann, F. Liebau, *Journal of the Less Common Metals* **1981**, *77*, P31-P39.
- [67] L. S. Palatnik, O. A. Obol'yaninova, M. N. Naboka, N. T. Gladkikh, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **1973**, *9*, 718.
- [68] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 209.
- [69] M. Weber, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [70] T. Linden. unveröffentlichte Ergebnisse, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [71] S. M. Islam, R. Glaum, A. Pelka, J. Daniels, W. Hoffbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2463.
- [72] R. Machado, M. Dimitrakopoulou, F. Girgsdies, P. Löser, J. Xie, K. Wittich, M. Weber, M. Geske, R. Glaum, A. Karbstein et al., *ACS Catal.* **2022**, *12*, 13116.
- [73] S. A. Schunk, S. Titlbach, F. Rosowski, R. Müller, C. Schulz, J. Xie, S. Schäfer, P. Löser, K. Wittich, M. Weber, R. Glaum, Patent WO2020120765A1, **2020**.
- [74] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 247.
- [75] A. Karbstein, M. Weber, D. Lahr, J. Daniels, W. Assenmacher, W. Mader, F. Rosowski, S. A. Schunk, R. Glaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1459.
- [76] P. Roussel, O. Pérez, P. Labbé, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 603.
- [77] J. P. Giroult, M. Goreaud, P. Labbé, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 2139.
- [78] P. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 324.
- [79] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [80] E. Gebert, R. J. Ackermann, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 136.
- [81] B. O. Loopstra, H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 1420.
- [82] G. Engel, *J. Less-Common Met.* **1981**, *77*, P41-P46.
- [83] W. H. Baur, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 143.
- [84] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **2007**, *13*, 65.

- [85] E. J. Baran, *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 2479.
- [86] W. H. Baur, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 515.
- [87] B. C. Frazer, P. J. Brown, *Phys. Rev.* **1962**, *125*, 1283.
- [88] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3639.
- [89] a) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37; b) M. Ni, M. K. Leung, D. Y. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, *11*, 401; c) X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503.
- [90] a) Z. Shayegan, C.-S. Lee, F. Haghghat, *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 2408; b) M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. Byrne, K. O'Shea et al., *Appl. Catal. B* **2012**, *125*, 331.
- [91] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [92] J. Maloney in *High Performance Pigments* (Hrsg.: H. M. Smith), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **2001**, S. 53–73.
- [93] a) K. Seki, *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 168; b) M. A. Hevia, A. P. Amrute, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2010**, *276*, 141.
- [94] D. Teschner, R. Farra, L. Yao, R. Schlögl, H. Soerijanto, R. Schomäcker, T. Schmidt, L. Szentmiklósi, A. P. Amrute, C. Mondelli et al., *J. Catal.* **2012**, *285*, 273.
- [95] a) S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, S. Masetti, F. Trifirò, *Catal. Today* **1998**, *42*, 283; b) S. Albonetti, F. Cavani, S. Masetti, F. Trifiro in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1999**, S. 79–84; c) F. Cavani, G. Centi, P. Marion in *Metal Oxide Catalysis* (Hrsg.: S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, S. 771–818; d) G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, S. Masetti, F. Trifiro, US 6,200,926 B1, **1996**.
- [96] R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, *48*, 391.
- [97] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855.
- [98] a) J. Criado, C. Real, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 2765; b) R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, C-64-C-66.
- [99] M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, S. V. R. Mastrangelo, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 3408.
- [100] R. Zheng, L. Lin, J. Xie, Y. Zhu, Y. Xie, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15502.
- [101] a) R. Long, N. J. English, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9423; b) X. Feng, Z. Zhang, T. Zhang, J. Xue, C. Han, L. Dai, L. Wang, Z. He, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 688634.
- [102] J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2280.
- [103] a) X. Zhou, B. Jin, S. Zhang, H. Wang, H. Yu, F. Peng, *Electrochem. Commun.* **2012**, *19*, 127; b) M. N. Smirnova, M. A. Kop'eva, G. E. Nikiforova, A. D. Yapryntsev, G. D. Nipan, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2021**, *66*, 1792.
- [104] S. Titlbach, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5n-36422>.
- [105] J. Sanz, J. E. Iglesias, J. Soria, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, S. Bruque, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 996.
- [106] A. Dwivedi, R. Kaiwart, M. Varma, S. Velaga, H. K. Poswal, *J. Solid State Chem.* **2020**, *282*, 121065.
- [107] W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 39.



- [108] F. Fayon, I. J. King, R. K. Harris, R. K. B. Gover, J. S. O. Evans, D. Massiot, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2234.
- [109] S. Del Val, M. Granados, J. Fierro, J. Santamaría-González, A. López, T. Blasco, *J. Catal.* **2001**, *204*, 466.
- [110] C. Schulz, S. C. Roy, K. Wittich, R. N. d'Alnoncourt, S. Linke, V. E. Stempel, B. Frank, R. Glaum, F. Rosowski, *Catal. Today* **2019**, *333*, 113.
- [111] J. M. Fletcher, I. L. Jenkins, F. M. Lever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 378.
- [112] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Chichester, **2014**.
- [113] a) J. J. Moore, H. Feng, *Prog. Mater. Sci.* **1995**, *39*, 243; b) K. Patil, *Curr. Opin. Solid St. M.* **1997**, *2*, 158; c) A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Manukyan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14493.
- [114] A. Schmitz, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2012**.
- [115] A. Liquide, *Produktdatenblatt ARCAL Prime*, zu finden unter <http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/pdb/arcalprime.pdf>.
- [116] A. Schmitz, *Persönliche Mitteilung*, **2016**, Bonn.
- [117] T. Droß, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1997**.
- [118] C. Impact, *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, Crystal Impact, Bonn, **2014**.
- [119] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, *PDF-2*, **2013**.
- [120] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
- [121] R. Hübenal, *GINA*, 2. Aufl., Gießen, **1991**.
- [122] G. Bergerhoff, I. D. Brown in *Crystallographic Databases* (Hrsg.: F. H. Allen), International Union of Crystallography, Chester, **1987**.
- [123] G. Meyer, J. Soose, *SOS*, Gießen, **1980**.
- [124] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.
- [125] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.
- [126] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [127] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580.
- [128] M. Carlisle, J. Welch, D. Steele, M. Miller, *SPINSIGHT*, Varian Associates Inc., **1998**.
- [129] a) S. A. Schunk, A. Sundermann, H. Hibst, *Comb. Chem. High T. Scr.* **2007**, *10*, 51; b) S. A. Schunk, A. Sundermann, H. Hibst, *Catal. Today* **2008**, *137*, 36.
- [130] R. Gautier, R. Gautier, O. Hernandez, N. Audebrand, T. Bataille, C. Roiland, E. Elkaim, L. Le Pollès, E. Furet, E. Le Fur, *Dalton T.* **2013**, *42*, 8124.
- [131] R. Gopal, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 432.
- [132] F. Girgsdies, W.-S. Dong, J. Bartley, G. Hutchings, R. Schlögl, T. Ressler, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 807.
- [133] J. W. Johnson, D. C. Johnston, H. E. King, T. R. Halbert, J. F. Brody, D. P. Goshorn, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1646.
- [134] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 323.
- [135] C. Litterscheid, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2009**, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-19280>.

- [136] C.-E. Boman, J. Danielsen, A. Haaland, B. Jerslev, C. E. Schäffer, E. Sunde, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 116.
- [137] F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 779.
- [138] S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 225.
- [139] W. H. Baur, A. A. Khan, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 2133.
- [140] C.-H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 79.
- [141] I. Bezza, M. Kaus, L. Riekehr, L. Pfaffmann, S. Doyle, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Solhy, I. Saadouné, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10375.
- [142] R. C. L. Mooney, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 113.
- [143] V. Peltier, P. Deniard, R. Brec, R. Marchand, *CR Acad. Sci. II C* **1998**, *1*, 57.
- [144] T. Gaewdang, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagenmuller, R. Mahiou, *Mat. Res. Bull.* **1993**, *28*, 1051.
- [145] M. Marezio, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 723.
- [146] H. N. Ng, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2064.
- [147] B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, *J. Alloys Compd.* **1998**, *281*, 157.
- [148] E. Prouzet, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 8027.
- [149] J. M. D. Coey, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 1876.
- [150] *Materials Data on  $TiSb(PO_4)_3$  (SG:161)* by *Materials Project*, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), **2014**.
- [151] A. Verbaere, S. Oyetola, D. Guyomard, Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 217.
- [152] G. Meunier, J. Galy, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 602.
- [153] S. Titlbach, W. Hoffbauer, R. Glaum, *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 565.