

**Neue Vanadiumphosphate und das Redox-Verhalten von
Phosphaten des Vanadiums und Urans -
Phasengleichgewichte, Sauerstoffkoexistenzdrücke und
kristallographische Untersuchungen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom Chemiker

Thomas Droß

aus

Gießen

Bonn 2004

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

1. Referent: Prof. Dr. R. Glaum
2. Referent: Prof. Dr. J. Beck

Tag der Promotion: 25.06.2004

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Grundlagen und Methoden</i>	3
2.1	Der chemische Transport	3
2.1.1	Der Diffusionsansatz nach Schäfer.....	3
2.1.2	Das Computerprogramm CVTRANS und die Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke	7
2.2	Dreistoffsysteme	7
2.3	Sauerstoffpartialdruckmessungen	8
2.3.1	Apparative Grundlagen.....	9
2.3.2	Auswertung der Messungen	11
2.3.2.1	Coulometrische Auswertung	12
2.3.2.2	Potentiometrische Auswertung.....	13
2.3.2.3	Ableitung von thermodynamischen Daten aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen	14
2.4	Thermodynamische Daten	16
2.5	Präparative Arbeitsweisen	18
2.5.1	Experimente in Kieselglasampullen	18
2.5.2	Multifunktionelle Apparatur.....	19
2.5.3	Öfen.....	20
2.5.4	Anfertigen von Presslingen.....	20
2.5.5	Arbeiten in Platingeräten	21
3	<i>Probencharakterisierung</i>	22
3.1	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	22
3.1.1	Grundlagen	22
3.1.2	Röntgenpulvermethoden.....	22
3.1.2.1	Die Guiniermethode	22
3.1.2.2	Image Plate Technik.....	24
3.1.2.3	Simulation und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen	25
3.1.3	Untersuchungen an Einkristallen	26
3.1.3.1	Grundlagen.....	26
3.1.3.2	Auswahl und Vorbereitung geeigneter Kristalle	26
3.1.3.3	Intensitätsmessungen am Vierkreisdiffraktometer	27
3.1.3.4	Intensitätsmessungen mit Flächendetektor	28
3.1.3.5	Absorptionskorrektur	29
3.1.3.6	Auswertung der Intensitätsmessungen	30
3.1.4	EDX - Analyse	32

3.2	Konzepte zur Interpretation von Kristallstrukturen.....	33
3.2.1	MAPLE - Der Madelunganteil der Gitterenergie	33
3.2.2	Effektive Ionenradien (MEFIR) und Koordinationszahlen (ECoN).....	34
3.2.3	Betrachtungen zu Bindungslänge und Bindungsstärke	35
3.3	Massenspektrometrie.....	37
3.4	Spektroskopische Untersuchungsmethoden	38
4	<i>Ausgangsverbindungen.....</i>	39
5	<i>Untersuchungen im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff.....</i>	41
5.1	Einleitung.....	41
5.2	Darstellung von Ausgangsverbindungen	42
5.2.1	Darstellung von α, β - VOPO ₄	42
5.2.2	Darstellung von VO(PO ₃) ₂	44
5.2.3	Darstellung von V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	44
5.2.4	Darstellung von V ₂ O ₃	45
5.2.5	Darstellung von VP	45
5.3	Bisheriger Kenntnisstand	46
5.4	Gleichgewichtsuntersuchungen	49
5.5	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen	52
5.6	Versuche zur Darstellung von Vanadium(II)-phosphaten	57
5.7	Transportexperimente	60
6	<i>Sauerstoffpartialdruckmessungen</i>	67
6.1	Einleitung.....	67
6.2	Abschätzung thermodynamischer Daten der wasserfreien Vanadiumphosphate	68
6.2.1	Standardentropien und C _p -Koeffizienten	72
6.2.2	Fehlerbetrachtung.....	73
6.3	Probenpräparation.....	75
6.4	Messungen von niedrigen Sauerstoffpartialdrücken im Koexistenzbereich von V₂OPO₄	77
6.4.1	Messung VPO-1 (V ₂ OPO ₄ / V ₂ O ₃ / VP)	77
6.4.2	Messung VPO-2 (V ₂ OPO ₄ / VPO ₄ / VP)	79
6.4.3	Messung VPO-3 (V ₂ OPO ₄ / VPO ₄ / V ₂ O ₃)	82

6.5	Messungen im Koexistenzbereich der Vanadiumoxide mit VPO₄.....	85
6.5.1	Modellierung der thermodynamischen Daten der Vanadiumoxide	86
6.5.2	Messung VPO-8 (V ₂ O ₃ / V ₃ O ₅ / VPO ₄).....	93
6.5.3	Messung VPO-4 (V ₃ O ₅ / V ₄ O ₇ / VPO ₄).....	95
6.5.4	Messung VPO-5 (V ₆ O ₁₁ / V ₇ O ₁₃ / VPO ₄).....	98
6.6	Messungen von Sauerstoffpartialdrücken im Koexistenzgebiet mit (VO)₂P₂O₇...	100
6.6.1	Der Koexistenzbereich von (VO) ₂ P ₂ O ₇	101
6.6.1.1	Messung VPO-9a ((VO) ₂ P ₂ O ₇ / VPO ₄).....	102
6.6.1.2	Messung VPO-9R2(V) ((VO) ₂ P ₂ O ₇ / VPO ₄ / R2(V))	103
6.6.1.3	Messung VPO-9GV ((VO) ₂ P ₂ O ₇ / VPO ₄ / V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂).....	104
6.6.2	Messung VPO-6 (V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂ / VPO ₄ / V ₄ (P ₂ O ₇) ₃)	105
6.6.3	Messung VPO-7 ((VO) ₂ P ₂ O ₇ / V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂ / VO(PO ₃) ₂).....	106
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Sauerstoffpartialdruckmessungen.....	109
7	<i>Bariumvanadium(III)-orthophosphat Ba₃V₄(PO₄)₆.....</i>	<i>114</i>
7.1	Einleitung.....	114
7.2	Darstellung	114
7.3	Röntgenographische Untersuchungen	116
7.3.1	Untersuchungen am Pulver.....	116
7.3.2	Strukturverfeinerung.....	119
7.4	Strukturbeschreibung.....	123
8	<i>Vanadium(III)-silicophosphat VP₃SiO₁₁.....</i>	<i>133</i>
8.1	Einleitung.....	133
8.2	Darstellung	133
8.3	Röntgenographische Untersuchungen	134
8.3.1	Untersuchungen am Pulver.....	134
8.3.2	Strukturverfeinerung.....	136
8.4	Strukturbeschreibung.....	139
9	<i>Spektroskopische Eigenschaften von Vanadium(III)-phosphaten.....</i>	<i>145</i>
10	<i>Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff.....</i>	<i>149</i>
10.1	Hinweise zum Umgang mit Uranverbindungen.....	149
10.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	149
10.2.1	Uran(IV)-diphosphat UP ₂ O ₇	149

Inhaltsverzeichnis

10.2.2	Uran(IV)-uranyl(VI)-orthophosphat $U(UO_2)(PO_4)_2$	150
10.2.3	Uran(IV)-tetrakis(catena-metaphosphat) $U(PO_3)_4$ und Uran(IV)-cyclo-tetrametaphosphat $U(P_4O_{12})$	151
10.2.4	Uranoxide und Uranphosphide.....	151
10.3	Gleichgewichtsbeziehungen.....	152
10.4	Transportexperimente	155
11	<i>Massenspektrometrische Untersuchungen im System $UTaO_5 / Cl_2$.....</i>	162
12	<i>Uran(IV)-phosphatchlorid UPO_4Cl.....</i>	166
12.1	Darstellung.....	166
12.2	Strukturverfeinerung.....	167
12.3	Strukturbeschreibung.....	172
12.4	UV / VIS / NIR-Spektrum	175
13	<i>Zusammenfassung.....</i>	177
14	<i>Anhang A - Röntgenpulveraufnahmen</i>	181
15	<i>Anhang B - Sauerstoffpartialdruckmessungen.....</i>	187
16	<i>Verzeichnisse</i>	219
16.1	Abbildungen	219
16.2	Tabellen.....	225
16.3	Literatur.....	229

1 Einleitung

Viele Übergangsmetallphosphate zeigen physikalische, chemische und kristallchemische Eigenschaften, die technisch von Bedeutung sind und zur Verwendung dieser Phosphate in Industrie und Alltag führen. KTiOPO_4 und KH_2PO_4 (KDP) sind bekannt für ihre außergewöhnlichen optischen Eigenschaften, welche zu deren Verwendung als Frequenzverdoppler [1] in der Lasertechnik führen. Luminophore wie z.B. mit Zinn dotiertes $(\text{Sr}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}^{2+}$ oder mit Antimon und Mangan dotierter Fluorapatit [2] lassen sich als Leuchtmittel in der Lampenherstellung einsetzen. Man findet in der Substanzklasse der Phosphatsilikate Verbindungen vom Typ $\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{1+x}(\text{SiO}_4)_{2-x}$ (NASICON), die eine besonders hohe Ionenleitfähigkeit für Natriumionen aufweisen [2]. In großen Mengen werden für den Korrosionsschutz Phosphate von Eisen, Mangan und Zink verwendet [3]. Besondere thermische Eigenschaften zeigen Diphosphate des Typs $\text{M}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ (mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{U}, \text{Hf}$), die alle einen sehr geringen oder gar negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [4] besitzen. Von besonderem technischem Interesse sind auch Phosphate des Vanadiums. So ist $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ bekannt für seine katalytischen Eigenschaften bei der Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid [5].

Die Grundlage für gezielte Synthesen, wie auch für das Verständnis der Redox-Eigenschaften von Phosphaten bildet die detaillierte Kenntnis der Gleichgewichtsbeziehungen in Dreistoffsystemen Metall / Phosphor / Sauerstoff. Zu Beginn der neunziger Jahre lagen eingehende Untersuchungen nur für das System Eisen / Phosphor / Sauerstoff [6] vor. Seit dieser Zeit sind in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von ternären Systemen mit verschiedenen Übergangsmetallen untersucht worden. Exemplarisch seien hier nur die Untersuchungen in den Systemen Titan [7], Nickel [8], Indium [9] oder auch Wolfram [10] genannt, aus denen immer wieder neue, bisher noch nicht bekannte Verbindungen hervorgingen (z.B. $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ und $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Ersten Arbeiten von R. Glaum [11] am System Vanadium / Phosphor / Sauerstoff, die auch eine bis dahin noch nicht bekannte Phase V_2OPO_4 beschreiben, folgten weitere systematische Experimente von U. Kaiser [12] zu den Gleichgewichtsbeziehungen. Diese bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Bedingt durch die Vielzahl an Oxidationsstufen, die Vanadium einnehmen kann und dem daraus resultierenden hohen Phasenbestand an binären und ternären Vanadiumverbindungen waren in einigen Bereichen des Phasendreieckes V / P / O die Gleichgewichtsbeziehungen trotz der

vorangegangenen Arbeiten noch nicht geklärt. Es lag auch die Vermutung nahe, dass noch weitere Vanadiumphosphate existieren, die bisher noch nicht beobachtet wurden.

Eine immer wieder verwendete und bewährte Methode zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten stellt der chemische Transport dar. Für das Verständnis und die Planung von Transportexperimenten sind thermodynamische Modellrechnungen sehr hilfreich. Die Grundlage der Modellrechnungen bilden die thermodynamischen Daten, der an den Reaktionen beteiligten Verbindungen. Um Modellrechnungen im System V/P/O durchführen zu können, wurden thermodynamische Daten für Vanadiumphosphate benötigt. Die Daten sind über temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruckmessungen zugänglich. Bemerkenswert ist, dass bisher auch von dem industriell so wichtigen $(VO)_2P_2O_7$ keine thermodynamischen Daten in der Literatur bekannt sind. Diese interessieren gerade im Hinblick auf ein besseres Verständnis von dessen katalytischen Eigenschaften.

Erste Untersuchungen zum chemischen Transport von UP_2O_7 mit Übergangsmetall-tetrachloriden MCl_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) von A. Kostencki [13] und die Erkenntnisse meiner darauf beruhenden Diplomarbeit [14] warfen die Frage nach den Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem U/P/O auf. Bisher existierten dazu noch keine systematischen Untersuchungen. Vertiefende Untersuchungen zum chemischen Transportverhalten von Uranphosphaten wurden bisher ebenfalls noch nicht durchgeführt und stellen einen weiteren Gegenstand dieser Dissertation dar.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Der chemische Transport

Chemische Transportexperimente stellen ein wichtiges Hilfsmittel bei der Synthese, Kristallisation und thermodynamischen Charakterisierung von Feststoffen dar. Wie viele physikalische Transportvorgänge, z.B. Wärme oder Elektrizität, erfolgt auch der chemische Transport in einem Potentialgefälle (hier in einem Gradienten des chemischen Potentials). Dabei reagiert eine kondensierte Phase A (Gleichung 2-1) reversibel mit einer zugesetzten gasförmigen Verbindung B zu gasförmigen Produkten C, D, ... (a, b, c, d, ... symbolisieren die Stöchiometrikoeffizienten).



Man kann sich den Transportvorgang so vorstellen, dass der mobile gasförmige Stoff C im Temperaturgradienten zum Ort des niedrigeren thermochemischen Potentials wandert und dort gemäß der Rückreaktion der obigen Gleichung zerfällt wobei sich Stoff A wieder abscheidet. Den bei dieser Reaktion in kleinen Mengen zugesetzten Stoff B nennt man Transportmittel. Er geht ebenfalls unverändert aus der Reaktion hervor und steht für eine neue Reaktion zur Verfügung.

Bereits 1846 war Bunsen in der Lage die Bildung von großen Fe_2O_3 Kristallen am Fuße von Vulkanen zu deuten [15]. Er erkannte, dass Fe_2O_3 im HCl-Strom wandern kann. Chemische Transportreaktionen sind seither intensiv untersucht worden und haben auch Einzug in chemisch-technische Verfahren gefunden. So beruhen die Reindarstellung von Nickel nach dem Verfahren von Mond und Langer [16] und die Reinigung von Titan und Zirkonium nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer [17] auf chemischen Transportvorgängen.

2.1.1 Der Diffusionsansatz nach Schäfer

Erste theoretische Grundlagen für die quantitative Beschreibung von chemischen Transportreaktionen lieferte H. Schäfer [18]. Zur Berechnung der Transportraten wird das Volumen der für Transportreaktionen verwendeten Ampullen in der Vorstellung in zwei separate Subräume aufgeteilt. In den jeweiligen Räumen stellen sich die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Das entstehende Partialdruckgefälle verursacht eine

Wanderung des Ausgangsbodenkörpers über die Gasphase vom Quellen- in den Senkenraum.

Der Wanderungsvorgang lässt sich in vier Teilschritte einteilen:

- 1) Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper auf der Quellenseite.
- 2) Bewegung der Gasteilchen von der Quellen- zur Senkenseite.
- 3) Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper auf der Senkenseite unter Abscheidung des Bodenkörpers aus der übersättigten Gasphase.
- 4) Rückwanderung des Transportmittels zur Quellenseite.

Zur Beschreibung von chemischen Transportreaktionen ist es zweckmäßig, einige Vereinbarungen zu treffen. Transportgleichungen werden so aufgestellt, dass der Ausgangsbodenkörper immer links steht. Die Temperatur T_1 ist die niedrigere Temperatur. Ein chemischer Transport wird als „exotherm“ ($\Delta_{RH} < 0$) bezeichnet, wenn er von T_1 nach T_2 erfolgt. Die Wanderung von T_2 nach T_1 nennt man „endotherm“ ($\Delta_{RH} > 0$). Generell ist mit einer Transportreaktion zu rechnen, wenn die freie Reaktionsenthalpie Δ_{RG} für Gleichung 2-1 Werte um Null annimmt. Der Stofftransport über die Gasphase kann in Abhängigkeit vom Gesamtdruck über unterschiedliche Mechanismen realisiert werden. Bei niedrigen Gesamtdrücken ($P < 10^{-3}$ atm) erfolgt der Transport über Molekularströmung, während im Druckbereich von 10^{-3} bis 3 atm die Diffusion der dominierende Transportmechanismus ist. Bei Drücken über 3 atm oder großen Temperaturdifferenzen wird die Diffusion von der thermischen Konvektion überlagert. Die Konvektion kann zu hohen Transportraten führen, ist aber durch das Schäfersche Transportmodell nicht zu beschreiben.

Schäfer geht dabei davon aus, dass der Stofftransport nur durch Diffusion entlang der Rohrachse stattfindet und dieser Schritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des chemischen Transportes ist. Den Ansatz zur Beschreibung liefert somit das 1. Fick'sche Gesetz (Gleichung 2-2).

$$I = -D \frac{dc}{dx} \qquad \text{Gleichung 2-2}$$

I	Diffusionsstrom
D	Diffusionskoeffizient
c	Konzentration
x	Diffusionsstrecke

Übertragen auf den konkreten Fall der Wanderung eines Stoffes C über eine Strecke s eines Rohres mit dem Querschnitt q kann man Gleichung 2-3 formulieren.

$$\frac{n_C}{t} = Dq \frac{dc_C}{ds} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

n_C	Stoffmenge von C [Mol]
t	Zeit [s]
D	Diffusionskoeffizient für die Gasmischung aus B und C [cm^2 / s]
q	Querschnitt der Diffusionsstrecke [cm^2]
c_C	Konzentration von Stoff C [Mol / cm^3]
s	Länge der Diffusionsstrecke [cm]

Ersetzt man das Konzentrationsgefälle durch die Partialdruckdifferenz $\Delta p = p_{C2} - p_{C1}$ des Teilchens C zwischen den beiden Subräumen und führt die allgemeine Gasgleichung $pV = nRT$ ein, so erhält man Gleichung 2-4.

$$n_C = D \frac{qt}{sRT} \Delta p_C \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$$\bar{T} \quad \text{mittlere Temperatur} = (T_1 + T_2) / 2$$

Die Stoffmenge des abgeschiedenen Bodenkörpers A lässt sich durch die Stöchiometriebeziehung ausdrücken und man gelangt somit zu Gleichung 2-5.

$$n_A = \frac{a}{c} \frac{Dqt}{sRT} \Delta p_C \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Für den mittleren Diffusionskoeffizienten D gilt die halbempirische Gleichung 2-6.

$$D = D_0 \frac{\sum p_0}{\sum p} \left(\frac{\bar{T}}{\bar{T}_0} \right)^{1,8} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

D_0	mittlerer Diffusionskoeffizient bei 273K
$\sum p_0$	1 atm
$\sum p$	Gesamtdruck im Reaktionsraum

Die vorangehenden Gleichungen lassen sich noch weiter umformen. Geht man nun von einem mittleren Wert für D_0 von $0,1 \text{ cm}^2 / \text{sec}$ und einer Angabe der Versuchsdauer in Stunden aus, wobei $t' = 2,778 \cdot 10^{-4} \cdot t$ ist, und setzt für R und T_0 Zahlenwerte ein, dann erhält man die Transportgleichung von Schäfer (Gleichung 2-7).

2.1.2 Das Computerprogramm CVTRANS und die Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke

Die Berechnung von Gleichgewichtspartialdrücken in dieser Arbeit erfolgte mit dem Computerprogramm CVTRANS [21], bei dem es sich um eine auf Windows® basierende Weiterentwicklung des Programmpaketes EPCBN [22,23] handelt. CVTRANS berechnet die Zusammensetzung der Gasphase und des Bodenkörpers im Quellenraum unter Gleichgewichtsbedingungen durch die Minimierung der freien Enthalpie (Gmin-Methode) [24]. Dabei verändert CVTRANS die Zusammensetzung so, dass unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten der beteiligten Verbindungen und einigen Randbedingungen (Elementbilanz, Phasenregel) die freie Enthalpie des Systems minimal wird, d.h. das System sich dem Gleichgewicht annähert. Ist die Zusammensetzung der Gasphase im Quellenraum bekannt, wird diese als Ausgangssituation für die Berechnung der Zusammensetzung des Senkenraums verwendet. Quellen- und Senkenraum sind damit im Sinne des kooperativen Transportmodells verknüpft. Auf der Senkenseite scheidet sich aus der übersättigten Gasphase der Bodenkörper ab. Liegt ein stationärer Zustand vor, so berechnet CVTRANS nach der Schäferschen Transportgleichung die Transportrate. CVTRANS besitzt auch noch einige Zusatzmodule, die z.B. die Möglichkeit einer graphischen Darstellung der berechneten Ergebnisse (GRAFIX) oder auch zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsenthalpien und -entropien von denkbaren Reaktionsgleichung (Kirchhoff) bieten. Der Vergleich von berechneten mit experimentell bestimmten Transportraten stellt ein Kriterium für die Richtigkeit des angenommenen Transportmodells dar. Eine Analyse der Partialdrücke und der Stoffmengenbilanz verschafft einen vertieften Einblick in die Transportprozesse und ermöglicht eine Bestimmung der transportwirksamen Gasteilchen.

2.2 Dreistoffsysteme

Phasendiagramme stellen eine graphische Darstellung der Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und den unter diesen Bedingungen existierenden Gleichgewichtsphasen dar. Den Phasenverhältnissen liegt die Gibbs'sche Phasenregel [2] zugrunde (Gleichung 2-8).

$$F = C - P + 2$$

Gleichung 2-8

Sie besagt, dass sich bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur die Anzahl der Freiheitsgrade F aus der Anzahl der Komponenten C eines Systems abzüglich der

Phasen P plus zwei ergibt. Für die Darstellung der Phasenbeziehungen in einem Dreistoffsystem (ternäres System) eignet sich ein gleichseitiges Dreieck. Jede der drei Ecken stellt eine Komponente dar, deren Molenbruch gegen den Uhrzeigersinn auf den Achsen aufgetragen wird. Für den Molenbruch der Komponente A einer Phase der Zusammensetzung $A_aB_bC_c$ gilt dann Gleichung 2-9.

$$x(A) = \frac{a}{a+b+c} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Das Koordinatentripel einer Phase ergänzt sich immer zu Eins. Thermodynamisch stabile Phasen stellen ausgezeichnete Punkte und Verbindungslinien quasibinäre Systeme im Dreiecksdiagramm dar.

Diese Art der Beschreibung der Phasenverhältnisse ist nur zulässig, wenn die Verbindungen im Dreistoffsystem unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können und es sich um reine Feststoffreaktionen handelt. Wenn sich nennenswerte Mengen des Bodenkörpers in der Gasphase befinden, kommt es zu einem Anstieg des Druckes, womit die Voraussetzung für das Aufstellen der Phasenbeziehungen nicht mehr gegeben ist. Bei den Experimenten kann es dazu kommen, dass eine relativ große Menge an Substanz sich in der Gasphase befindet, womit sich die eingewogenen Substanzmengen nicht mehr mit den Versuchsergebnissen korrelieren lassen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dreistoffsystemen trat dieser Fall vereinzelt auf ein und wurde in Kauf genommen, da sich die Ergebnisse dieser Einzelexperimente gut in das Gefüge aller Experimente einordnen ließen. Die aus diesen Experimenten gewonnenen Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Zur genaueren Aufklärung der Phasenverhältnisse in den Dreistoffsystemen V / P / O und U / P / O dienten zum einen Temperexperimente mit und ohne Mineralisator, zum anderen erlaubten Transportexperimente die Gleichgewichtsbodenkörper räumlich getrennt voneinander untersuchen zu können.

2.3 Sauerstoffpartialdruckmessungen

Zum besseren Verständnis von Redox-Beziehungen im Dreistoffsystem V / P / O und zur besseren Planung von Synthesen wasserfreier Vanadiumphosphate war es wichtig Modellrechnungen mit dem Computerprogramm CVTRANS durchführen zu können. Dabei erwies es sich als problematisch einen Zugang zu den thermodynamischen Daten der wasserfreien Phosphate zu bekommen. Eine Abschätzung der Daten bzw. ein Vergleich mit anderen Modellverbindungen erweist sich dabei als sehr ungenau. Daher wurden

temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruckmessungen in Dreiphasengebieten des Systems V / P / O durchgeführt, die einen guten Zugang zu den thermodynamischen Daten bieten.

2.3.1 Apparative Grundlagen

Das Kernstück der Messapparatur [25] zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken sind zwei Festelektrolytmesszellen auf ZrO_2 -Basis. Die Funktion [2] einer solchen Messzelle ist in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt. Sauerstoffsensoren spielen bei der Optimierung von Verbrennungsprozessen eine große Rolle, sei es als Lambda-Sonde in Kraftfahrzeugen oder auch als Messsonde zur Regulierung der Sauerstoffzufuhr in Kraftwerken. ZrO_2 verfügt ab ca. $600^\circ C$ über eine gute Festkörperleitfähigkeit für Sauerstoffionen. Bei den kommerziell erhältlichen Festelektrolyten handelt es sich um ein Material welches mit Y_2O_3 dotiert ist. Die Dotierung mit Yttriumoxid führen zu einer Erhöhung der Anzahl der Fehlstellen im Kristallgitter und damit zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit für Sauerstoffionen. Y^{3+} -Ionen besetzen dabei im Kristallgitter die Plätze von Zr^{4+} . Zum Ladungsausgleich entstehen Fehlstellen auf Sauerstoffpositionen.

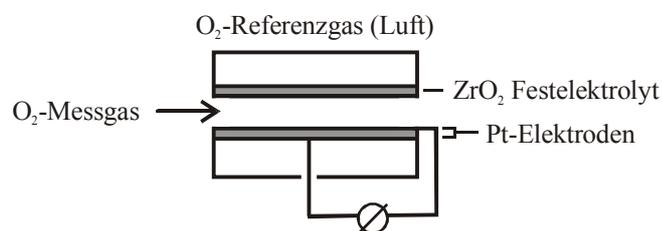


Abbildung 2-2 Schematischer Aufbau eines Sauerstoffsensors auf ZrO_2 -Basis.

Verwendet man ein Rohr aus ZrO_2 , durch welches das Gas mit der zu bestimmenden Sauerstoffkonzentration strömt und bringt auf der Innen- und Außenseite jeweils eine Platinelektrode zur Messung des Potentials an, so kann man eine Nernst-Spannung messen. Dabei wird an den beiden Grenzflächen folgende Gleichgewichtsreaktion (Gleichung 2-10) beobachtet.



$V_O^{\circ\circ}$ doppelt positiv geladene Fehlstellen im Sauerstoffgitter an der Oberfläche

O_O^x atomarer Sauerstoff auf Sauerstoffpositionen an der Oberfläche

Für die gemessene Nernstspannung (U) ergibt sich Gleichung 2-11.

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}(\text{Messgas})}{p_{\text{O}_2}(\text{Referenz})} \right) \quad \text{Gleichung 2-11}$$

R allg. Gaskonstante
 T Temperatur
 F Faradaykonstante
 p_{O_2} Sauerstoffpartialdruck

Als Referenz dient bei den Messungen die Raumluft mit einem O_2 -Partialdruck $p(\text{O}_2) = 0,209 \text{ atm}$. Zur Messung der Gleichgewichtspartialdrücke über den Proben diente der in Abbildung 2-3 dargestellte Aufbau, bei dem zwei Messzellen der Firma Zirox, Greifswald verwendet wurden.

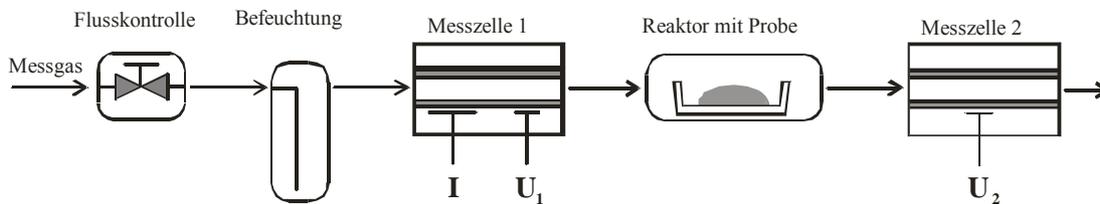


Abbildung 2-3 Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken.

Mit der Messapparatur lassen sich Sauerstoffpartialdrücke im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-25} atm messen. Als Messgas wurde Argon verwendet, dem 1000 ppm Wasserstoff beigemischt war. Mit Hilfe der angeschlossenen Elektroden an der Messzelle 1 (auch „upstream“-Zelle genannt) kann durch Anlegen eines Stroms (Dosierstrom I) Sauerstoff in die Messzelle gepumpt werden bzw. der Sauerstoffgehalt coulometrisch bestimmt werden. Das Trägergas mit bekanntem Sauerstoffgehalt strömt über die Probe, an der sich ein Gleichgewicht einstellt, das zur Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes führt. Dieser Gleichgewichtspartialdruck kann in Messzelle 2 („downstream“-Zelle) bestimmt werden. Um zu gewährleisten, dass sich die Stöchiometrie der Gleichgewichtsphasen nicht ändert, wird versucht, die Nernstspannung welche an Zelle 1 (U_1) gemessen wird, an den Wert der Zelle 2 (U_2) anzugleichen, indem man über eine Änderung des Dosierstroms (I) den Sauerstoffgehalt reguliert. Der Sauerstoffgehalt im Messgas steht dabei über das Gleichgewicht $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$ in direktem Zusammenhang mit dem Gehalt an Wasserdampf im Messgas (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Bei Messungen von hohen Sauerstoffpartialdrücken ($p(\text{O}_2) > 10^{-13}$ atm) wurde das Messgas durch eine Waschflasche geleitet und mit Wasser gesättigt.

Die Temperatur der Messzellen betrug bei den Messungen immer 750°C. Die Temperatur des Probenreaktors wurde zwischen ca. 600°C und 900°C variiert. Die Temperaturmessung erfolgte mit Ni/CrNi Thermoelementen. Zur Probenzuführung wird ein Schiffchen aus Kieselglas verwendet, das sich an einem ca. 20 cm langem Glasrohr mit Schliff befindet. Üblicherweise werden für die Messungen ca. 200 mg Substanz eingesetzt.

Je nach Verhalten der Probe wurden unterschiedliche Messmethoden verwendet. Bei reaktionsfreudigen Proben, die schnell auf eine Änderung der Temperatur mit einer Änderung des Sauerstoffdruckes reagieren, wurde versucht kontinuierlich die Temperatur zu ändern und den Dosierstrom manuell nachzuführen. Diese Methode führt zu einer großen Zahl von Messpunkten, die ausgewertet werden können. Bei reaktionsträgen Proben wurde versucht, die Proben bei wenigen unterschiedlichen Temperaturen über längere Zeit zu equilibrieren. Man erhält nur wenige Messpunkte, von denen man allerdings sicher weiß, dass sich der Gleichgewichtspartialdruck eingestellt hat. Während der Messungen werden die Messparameter I , U_1 , U_2 und T_{Probe} automatisch protokolliert und stehen für eine Auswertung zur Verfügung.

2.3.2 Auswertung der Messungen

zeigt ein typisches Protokoll wie es im Laufe einer Messung aufgenommen wird. Bei ca. 45 Minuten (vgl. Abbildung 2-4) wird die Messung gestartet und der Reaktor schnell von Raumtemperatur auf ca. 650°C aufgeheizt. Es folgt ein langsamer Aufheizvorgang bei dem der Ofen computergesteuert mit einer Aufheizrate von 8,5°C/min auf 850°C (nach ca. 70 Minuten) erwärmt wird. In mehreren Aufheiz- und Abkühlrampen wird versucht die Reaktion der Probe auf Änderungen der Temperatur zu erkennen. Aus den erhaltenen Messdaten wird der Bereich ausgewählt, bei dem die Gasphase sich mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befindet. Die Schwierigkeit besteht darin, dass bei kontinuierlichen Messungen der Experimentator durch die Vorgabe eines zu hohen oder zu niedrigen Dosierstroms während des Spannungsabgleiches zwischen „upstream“- und „downstream“-Zelle Oxidation oder Reduktion des Bodenkörpers herbeiführen kann, durch die sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert. Bei der Wahl der Messtemperatur ist auch darauf zu achten, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper ausreichend schnell verläuft.

$$n_A = \frac{a \Delta p_C}{c \sum p} \frac{\bar{T}^{0,8} q t'}{s} 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Gleichung 2-7

Die Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten ist nur bei sehr kleinen Gasteilchen oder sehr großen Molekülen nicht zulässig. Das Transportmodell nach Schäfer ist nur eingeschränkt anwendbar zur Berechnung von Transportraten wenn:

1. Sich der reine Senkenbodenkörper aus einem heterogenen Quellenbodenkörper bildet.
2. Mehrere heterogene Gleichgewichte am Transportgeschehen beteiligt sind.
3. Zeitgleich oder nacheinander mehrere kondensierte Phasen sich aus der Gasphase abscheiden.
4. Sich die Zusammensetzung der Gasphase während des Experimentes ändert (nicht stationärer Transport).

Man findet in solchen Fällen oft nur eine unzureichende Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten Transportraten.

Eine Weiterentwicklung des Schäferschen Modells stellt das kooperative Transportmodell (Abbildung 2-1) [19, 20] für mehrphasige Bodenkörper mit kompliziert zusammen gesetzten Gasphasen dar. Die beiden Subräume werden dabei aneinander gekoppelt, wobei man davon ausgeht, dass die Gesamtdrücke im Quellen- und Senkenraum gleich sind ($\sum p_{T1} = \sum p_{T2}$). Die Gasphasenzusammensetzung der Quellenseite dient dabei als Startwert für die Berechnung der Gleichgewichtsgasphase des Senkenraumes.

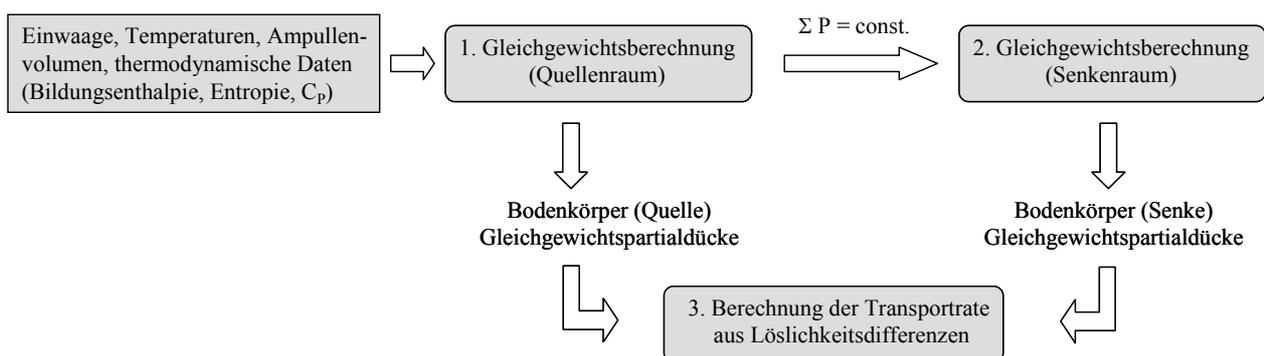


Abbildung 2-1 Flussdiagramm zum Modell des kooperativen Transports.

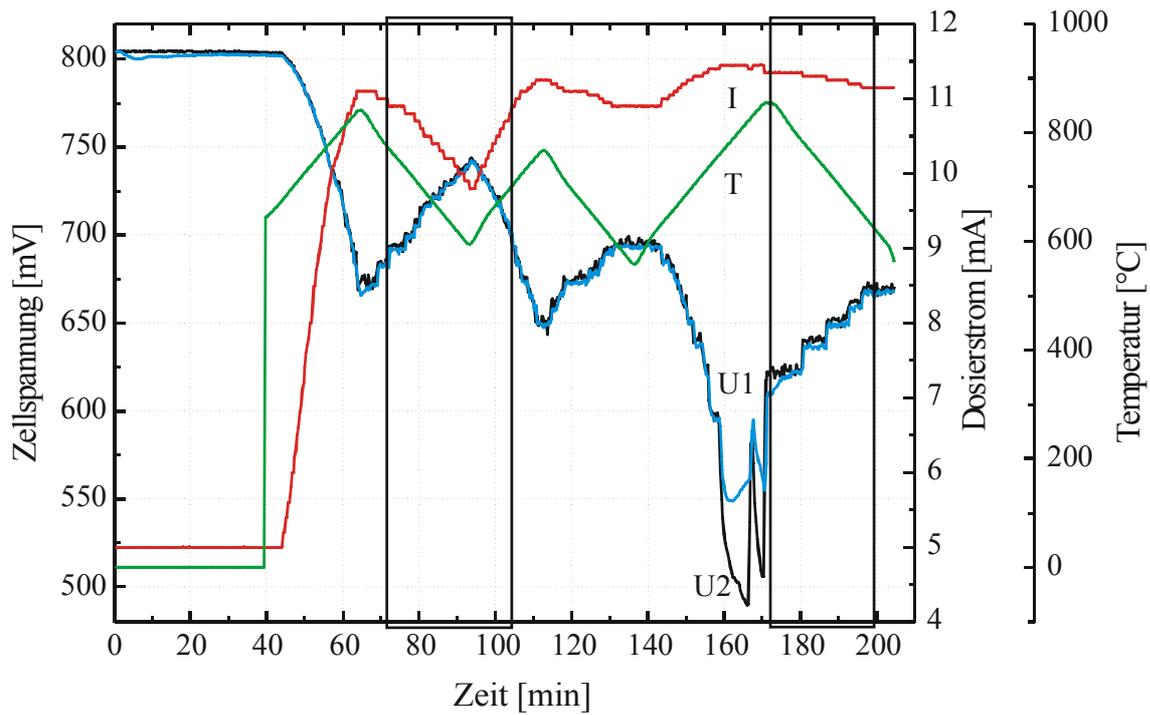


Abbildung 2-4 Typisches Protokoll einer Sauerstoffpartialdruckmessung. Markiert sind die Bereiche, die zur Auswertung verwendet wurden. Der Bereich links ist ein Beispiel für eine „kontinuierliche Messung“. Der rechte Bereich zeigt eine „Stufenmessung“.

2.3.2.1 Coulometrische Auswertung

Mit den aus den Messkurven erhaltenen Werten für den geflossenen Strom kann nach dem Faraday-Gesetz die Konzentration c_{O_2} (in ppm) an Sauerstoff im Messgas nach Gleichung 2-12 ermittelt werden.

$$c_{O_2} = \frac{k}{\dot{v}} \cdot I \quad \text{Gleichung 2-12}$$

k	Konzentration an O ₂ im Referenzgas (209 ppm)
\dot{v}	Gasfluss (5 l / h)
I	Strom [μ A]

Der Sauerstoffgehalt wird repräsentiert durch das Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser im Messgas, wobei für die Konzentrationen an Wasser und an Wasserstoff gilt, dass sie doppelt so groß sind wie die O₂-Konzentration (Gleichung 2-13).

$$K \cdot p(\text{O}_2)^{1/2} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{\frac{418}{5} \cdot I + c_{\text{H}_2\text{O}}^0}{1000 - \frac{418}{5} \cdot I} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Erfahrungswerte zeigen, dass die Restfeuchtigkeit (c^0) im Trägergas 70 ppm H_2O beträgt und bei befeuchtetem Messgas ca. 23000 ppm Wasser. Bei Kenntnis dieser Werte lässt sich mit Gleichung 2-17 der Sauerstoffpartialdruck errechnen.

2.3.2.2 Potentiometrische Auswertung

Alternativ zur coulometrischen Bestimmung der O_2 -Konzentration aus dem Dosierstrom besteht die Möglichkeit der direkten Berechnung der O_2 -Partialdrücke aus der gemessenen Nernstspannung. Legt man die Nernst-Gleichung (Gleichung 2-11) zugrunde, erhält man für den Sauerstoffpartialdruck Gleichung 2-14.

$$p(\text{O}_2(\text{Mess.})) = e^{\left(\frac{U \cdot 4F}{RT} + \ln(p(\text{O}_2(\text{Ref.})))\right)} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Der Sauerstoffpartialdruck kann durch das Verhältnis $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit der bekannten temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt werden (Gleichung 2-15).

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Zur einfacheren Auswertung der Sauerstoffpartialdruckmessungen wurden die Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe des Computerprogramms CVTRANS für neun ausgewählte Temperaturen berechnet (Abbildung 2-5). Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage der thermodynamischen Daten wie sie sich in der Datensammlung von Barin/Knacke [26] finden lassen. Die Regressionsgerade liefert einen leichten Zugang zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei einer beliebigen Temperatur. Berechnet man die Temperaturabhängigkeit, so erhält man Gleichung 2-16.

$$\log(K) = 2,899(6) - 13003(7)/T. \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Je nach Literatur finden sich leicht abweichende Werte für die thermodynamischen Daten, die auch zu geringen Abweichungen bei der Temperaturabhängigkeit führen. Diese geringfügigen Unterschiede haben keinen Einfluss auf die Auswertung der Messungen.

Setzt man die Temperaturabhängigkeit in Gleichung 2-15 ein und formt die Beziehung um, so erhält man den Ausdruck für den Sauerstoffpartialdruck (Gleichung 2-17).

$$p(\text{O}_2) = 10^{2 \cdot (2,958 - 13022 / T_{\text{pr, obs}}) - \log(p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O}))} \quad \text{Gleichung 2-17}$$

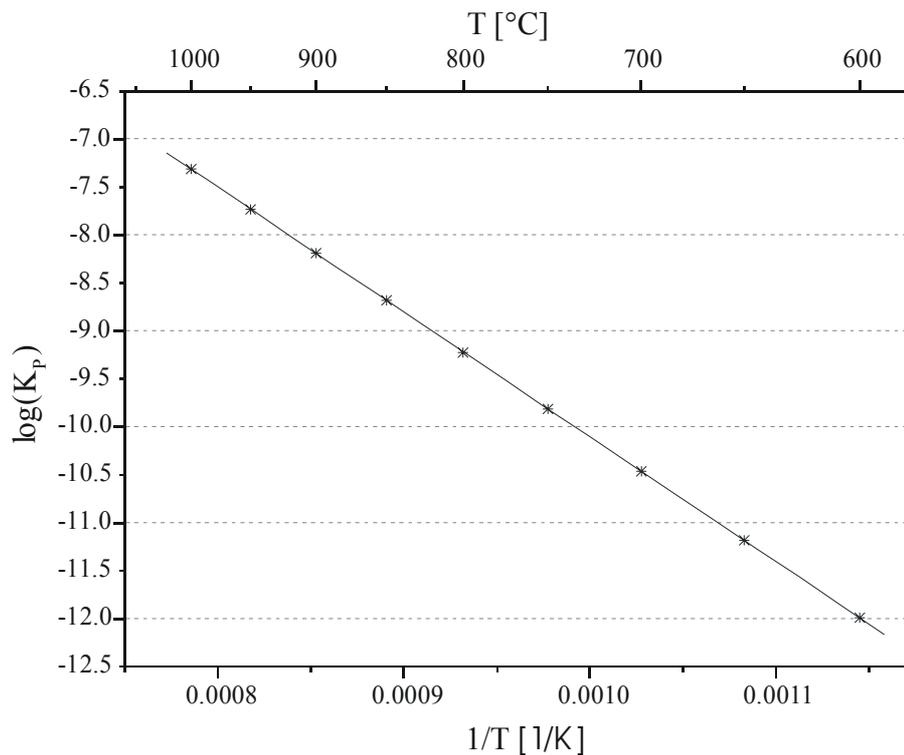


Abbildung 2-5 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Wassergleichgewichtes wie es sich aus den Modellrechnungen ergibt. Symbole: berechnete Werte, Linie: Regressionsgerade.

2.3.2.3 Ableitung von thermodynamischen Daten aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen

Die erhaltenen Messwerte ($\log(p(\text{O}_2)/\text{atm})$) werden gegen die reziproke Temperatur graphisch aufgetragen. Führt man eine lineare Regression mit den Wertepaaren durch, so erhält man die Steigung S und den Achsenabschnitt A der Ausgleichsgeraden. Legt man die Gibbs-Helmholtz- und die van't Hoff-Gleichung zu Grunde, so erhält man aus der oben

geschilderten Art der Auftragung, dem so genannten „Arrheniusplot“ die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_{\bar{T}}$ bzw. -entropie $\Delta_R S_{\bar{T}}$ der untersuchten Reaktion bei der mittleren Temperatur \bar{T} .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gleichung 2-18}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \quad \text{Gleichung 2-19}$$

$$\log K_P = -\frac{\Delta_R H_{\bar{T}}}{4,567} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S_{\bar{T}}}{4,567} \quad \text{Gleichung 2-20}$$

$$(R = 1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}; 2,303 \cdot \ln x = \log x)$$

Da es sich bei den untersuchten Reaktionen ausschließlich um solche handelt, bei denen der entstehende Sauerstoff die einzige gasförmige Komponente ist, kann K_P gleich $p(\text{O}_2)$ gesetzt werden. Damit gilt für die Reaktionsenthalpie: $\Delta_R H_{\bar{T}} = -S \cdot 4,567$ und für die Reaktionsentropie $\Delta_R S_{\bar{T}} = A \cdot 4,567$. Zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

Bei der Auswertung nach dem 2. Hauptsatz sind sowohl $\Delta_R H$ als auch $\Delta_R S$ aus den Messungen zugänglich. Bei der Auswertung nach dem 3. Hauptsatz hingegen wird die Reaktionsentropie abgeschätzt und die Reaktionsenthalpie aus der Messung ermittelt.

Die Abschätzung der Reaktionsentropien ist mit guter Genauigkeit möglich und man kann davon ausgehen, dass die Realität durch die abgeschätzten Werte für einen kleinen Temperaturbereich gut wiedergegeben wird. Ein Problem der Auswertung nach dem 2. Hauptsatz ist, dass kleine Fehler in der Geradensteigung durch Extrapolation über einen großen Temperaturbereich zu sehr großen Schwankungen im Achsenabschnitt und damit zu großen Fehlern in der Reaktionsentropie führen können.

Aus der Reaktionsenthalpie bzw. -entropie lassen sich die Bildungsenthalpie und die Entropie der gesuchten Verbindung bei der mittleren Versuchstemperatur bestimmen. Kennt man die Temperaturabhängigkeit dieser Größen nach Kirchhoff, kann man die thermodynamischen Daten der gesuchten Verbindung bei Standardbedingungen errechnen.

Diese Auswertung ist explizit möglich, allerdings rechnerisch sehr aufwendig. Das Computerprogramm CVTRANS bietet die Möglichkeit den Rechenprozess zu vereinfachen, indem man die thermodynamischen Daten iterativ solange ändert, bis die aus den Messungen erhaltenen Werte für die Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie (bei 2. Hauptsatzauswertung) oder Sauerstoffpartialdruck (bei 3. Hauptsatzauswertung) bei der Versuchstemperatur korrekt wiedergegeben werden.

2.4 Thermodynamische Daten

Im Folgenden sind alle thermodynamischen Daten zusammengestellt, die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit verwendet, bestimmt oder aus Anpassungen an Modellrechnungen hervorgegangen sind.

Tabelle 2-1 Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Thermodynamischen Daten. ($C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^{-2} \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot 10^{-6}$)

Substanz	$\Delta_B H^0_{298}$ [kcal/mol]	S^0_{298} [cal/mol·K]	A ^{a)}	B ^{b)}	C ^{c)}	D ^{d)}	Quelle
I _g	25,52	43,18	4,874	0,096	0,067	–	[126]
I _{2,g}	14,919	62,277	8,94	0,136	-0,148	–	[126]
H _{2,g}	0	31,21	6,52	0,78	0,12	–	[126]
HI _g	6,30	49,35	6,29	1,42	0,22	–	[126]
H ₂ O _g	-57,795	45,106	7,169	2,56	0,08	–	[27]
O _{2,g}	0	49,005	7,16	1,00	-0,40	–	[126]
P _{s,rot}	0	5,45	4,051	3,559	–	–	[126]
PI _{3,g}	5,50	88,34	19,7699	0,1269	-0,9495	-0,0406	[28, 29]
P ₂ I _{4,g}	-1,50	115,0	30,20	1,33	–	–	[30]
PO _g	-2,9	53,22	6,806	2,7189	0,0322	-0,927	[27]
PO _{2,g}	-71,0	60,6	10,517	4,4428	-1,647	-1,594	[27]
P ₄ O _{6,g}	-440,0	82,60	40,699	22,778	-10,969	–	[31]
P ₄ O _{10,g}	-677,4	96,5	46,841	47,5350	-12,735	-19,56	[27]
P ₄ O _{10,s}	-719,38	54,68	35,792	77,62	-7,424	–	[32]
P _{2,g}	42,68	52,11	8,675	0,1910	-0,994	–	[126]
P _{4,g}	30,77	66,89	19,562	0,162	-3,213	–	[126]
PH _{3,g}	1,3	50,24	9,11	2,86	1,71	–	[126]
V _s	0	6,88	4,90	2,58	0,2	–	[126]
VO _s	-103,13	7,906	11,992	2,828	-0,322	–	[129]
V ₂ O _{3,s}	-293,0	23,5	29,35	4,76	-5,42	–	[126]
V ₃ O _{5,s}	-465,3 ^{e)}	38,8 ^{f)}	47,2 ^{f)}	6,46 ^{f)}	-9,37 ^{f)}	–	[127]
V ₄ O _{7,s}	-635,3	54,2	65,05	8,16	-13,32	–	[127] ^{g)}
V ₅ O _{9,s}	-804,9	69,55	82,9	9,86	-17,27	–	[127] ^{g)}
V ₆ O _{11,s}	-974,8	84,3	100,75	11,56	-21,22	–	[127] ^{g)}

$V_7O_{13,s}$	-1143,8	99,6	118,6	13,26	-25,17	–	[127] ^{g)}
$V_8O_{15,s}$	-1312,8	114,8	136,45	14,96	-29,12	–	[127] ^{g)}
$VO_{2,s1}$	-169,9	12,1	14,96	–	–	–	[126]
$VO_{2,s2}$	$\Delta_U H_{345} = 1,03$		17,85	1,7	-3,95	–	
$V_6O_{13,s}$	-1040,0	98,7	117,94	2,9	-29,02	–	[127] ^{g)}
$V_2O_{5,s}$	-358,0 ^{f)}	10 ^{f)}	46,54 ^{e)}	-3,9 ^{e)}	-13,22 ^{e)}	–	[126]
$V_2O_{5,l}$	$\Delta_U H_{943} = 7,5f)$		45,60 ^{e)}	–	–	–	
$VI_{2,g}$	-5,58	76,5	14,895	0,005	-0,374	–	[33, 11]
$VI_{2,s}$	-62,61	35,0	20,09	1,74	0,001	–	[34, 11]
$VI_{3,s}$	-67,0	50,55	27,085	2,126	0,174	–	[35]
$VI_{4,g}$	-32,41	110,4	25,816	0,01	-0,803	–	[36, 11]
VP_s	-61,0	12,0	10,75	2,5	–	–	[11]
$V_2OPO_{4,s}$	-475,25 ^{f)}	44,53 ^{f)}	35,617 ^{e)}	24,60 ^{e)}	-4,897 ^{e)}	–	[11]
$VPO_{4,s}$	-365,6 ^{f)}	28,6 ^{f)}	23,625 ^{e)}	21,78 ^{e)}	-4,475 ^{e)}	–	[11]
$V_4(P_2O_7)_{3,s}$	-1871	141,8	112,3	126	-22,05	–	f)
$V(PO_3)_{3,s}$	-766	55,95	41,5	60,6	-8,31	–	f)
$V_2(VO)(P_2O_7)_{2,s}$	-1328	132,3	64,65	53,96	-22,07	–	f)
$(VO)_2P_2O_{7,s}$	-792,2	54,1	53,6	42,2	-11,63	–	f)
$VO(PO_3)_{2,s}$	-595	40,5	54,15	40,5	-7,7	–	f)

a) [cal·mol⁻¹·K⁻¹], b) [cal·mol⁻¹·K⁻²], c) [cal·K·mol⁻¹], d) [cal·K⁻³·mol⁻¹], e) Diese Daten sind unverändert der Literatur entnommen. f) Die Daten sind im Rahmen dieser Arbeit angepasst oder ermittelt worden. g) Standardbildungs-enthalpie und -entropie wurden im Rahmen dieser Arbeit modifiziert. Die Koeffizienten der C_p-Funktion wurden abgeleitet. Kursiv dargestellt sind Werte, die auf Abschätzungen beruhen.

2.5 Präparative Arbeitsweisen

2.5.1 Experimente in Kieselglasampullen

Alle Gleichgewichtsuntersuchungen und Transportexperimente wurden in geschlossenen, evakuierten Ampullen durchgeführt. Bei einigen Temperversuchen an Luft wurden Tiegel aus Kieselglas verwendet. Zur Herstellung der Ampullen wurden Glasrohre der Firma Heraeus-Quarzschmelze verwendet. Die Rohre haben einen Durchmesser von 16 mm bei einer Wandstärke von 2 mm. Für einige Gleichgewichtsexperimente wurden auch Rohre mit einem Durchmesser von nur 12 mm verwendet. Die Rohre werden auf eine Länge von ca. 30 cm gekürzt, mit einem Knallgasbrenner in der Mitte verjüngt und anschließend abgeschmolzen. Die Halbampullen werden für die weitere Behandlung mit ein Schliff NS 19,5 (lang) versehen, gründlich mit Reinigungsmittel („Pril“, Firma Henkel) gereinigt, mit demin. Wasser nachgespült und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Zur weiteren Entfernung von Wasser werden die Halbampullen an eine Ausheizapparatur angeschlossen und bei 900°C für vier Stunden im dynamischen Ölpumpenvakuum ($P = 10^{-2} - 10^{-3}$ Torr) ausgeheizt. Eine längere Dauer des Ausheizvorganges hat keinen nennenswerten Einfluss auf den Wassergehalt der Ampullen [37]. In die abgekühlten, mit Argon gefluteten Ampullen werden zur Vermeidung von Verunreinigungen der Glaswand, mit einem Ladestock vorsichtig die Edukte eingefüllt. Mit dem Knallgasbrenner wird nun an der gewünschten Stelle die Halbampulle zu einer Kapillare verjüngt und nochmals evakuiert. Befinden sich leicht flüchtige Substanzen wie z.B. Iod in der Ampulle muss diese während des Evakuierens gekühlt werden. Nach dem Evakuieren wird die Ampulle ab- und das Ende rundgeschmolzen und die Ampulle gründlich gereinigt zur Vermeidung einer Rekristallisation des Glases im Ofen.

Nach der Beendigung des Experimentes werden die Ampullen mit der Eduktseite zuerst aus dem Ofen genommen, auf dieser Seite unter dem Wasserhahn abgeschreckt und vorsichtig mit einer Diamantsäge geöffnet. Fest anhaftende Kristalle werden mit 4%-iger HF über Nacht abgelöst. Zur Identifikation werden von allen Reaktionsprodukten Guinieraufnahmen angefertigt.

2.5.2 Multifunktionelle Apparatur

Zum Abschmelzen der vorbereiteten Kieselglasampullen unter Vakuum und zum Befüllen der Ampullen mit Gasen wie z.B. Chlor oder Chlorwasserstoff als Transportmittel, oder auch Argon als Schutzgas, steht eine kombinierte Ausheiz- und Chlorierungsanlage zur Verfügung. Die für Experimente verwendeten Gase werden vor der Verwendung getrocknet. Chlor wird durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 , über Calciumchlorid, Eisen(III)-chlorid und Molekularsieb (3 \AA , Korngröße ca. 2 mm) geleitet. Argon wird ebenfalls durch konz. Schwefelsäure geleitet, strömt dann durch vier Trockentürme die mit KOH, Molekularsieb (3 \AA , Korngröße ca. 2 mm) und P_4O_{10} gefüllt sind. Zum Druckausgleich dienen bei der Argonzuführung ein Quecksilberüberdruckventil und bei der Chlorzuführung ein mit konz. KOH gefüllter Rundkolben. Über den Rundkolben kann auch die Apparatur von überschüssigem Cl_2 befreit werden, indem man das Chlor mit einer Wasserstrahlpumpe durch die KOH-Lösung saugt.

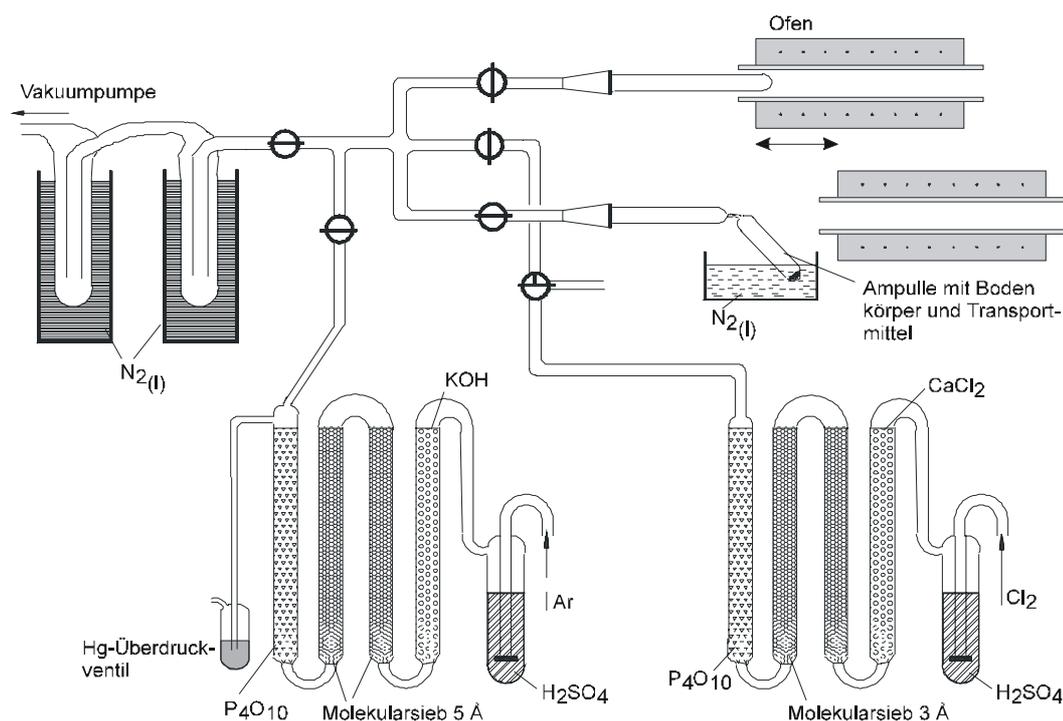


Abbildung 2-6 Schema einer kombinierten Ausheiz- und Chlorierungsapparatur.

2.5.3 Öfen

Zum Ausheizen der Ampullen und für Temperexperimente an Luft oder auch unter Schutzgas wurden Röhrenöfen verwendet. Diese bestehen aus einem Pythagorasrohr ($\varnothing = 40$ mm, Länge = 60 cm), um das eine elektrische Heizwicklung aus Kanthaldraht gewickelt ist. Die Heizwicklung ist in Ofenmörtel eingebettet und wird an den Enden über eine Anschlussbuchse aus dem Gehäuse herausgeführt. Zur thermischen Isolation und zum Schutz gegen Stöße ist das Pythagorasrohr in einem Ofenmantel aus Stahlblech fixiert, der mit Glimmerbruch gefüllt ist. Beheizt werden die Öfen über Thyristor-Regler der Firma Eurotherm mit Phasenanschnittsteuerung, die sich auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau einstellen lassen. Die Temperaturmessung erfolgt über selbst hergestellte Pt / Pt(Rh) – Thermoelemente, die eine Messung der Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 10^\circ\text{C}$ zulassen.

Die verwendeten Zweizonenöfen besitzen im Prinzip den gleichen Aufbau, haben allerdings zwei getrennte Heizwicklungen, die über zwei Eurothermregler gesteuert werden. So lassen sich für die Transportexperimente Temperaturgradienten im Ofen einstellen. Während der Experimente werden die Öfen mit Keramikstopfen verschlossen, um eine bessere Temperaturkonstanz im Ofen zu erreichen. Bei der Durchführung der Experimente ist trotzdem darauf zu achten, dass nur ein kleiner Bereich in der Mitte des Ofens (ca. 15 cm) das gewünschte Temperaturprofil aufweist.

Neben den Röhrenöfen kamen auch kommerziell erhältliche Öfen zum Einsatz. Für Temperexperimente bis 1100°C an Luft in Platin- oder Kieselglastiegeln wurde ein Muffelofen der Firma Lenton Furnaces (Hope Valley, England) mit Eurothermregler verwendet. Bei manchen Experimenten wurden Temperaturen über 1100°C benötigt. Dafür stand ein Vertikalofen der Firma Gero Hochtemperaturöfen (Neuhausen) zur Verfügung, der über einen Computer angesteuert werden kann und Experimente mit beliebigen Temperaturprofilen erlaubt. Die maximale Betriebstemperatur des Ofens beträgt 1700°C .

2.5.4 Anfertigen von Presslingen

Da Reaktionen im Festkörper immer mit langsamen Diffusionsprozessen verbunden sind, zeichnen sie sich oft durch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit aus. Durch Zugabe eines Mineralisators oder durch inniges Vereinigen der Probengemenge kann die Reaktionsgeschwindigkeit häufig erhöht werden. Das innige Vermischen der

Ausgangssubstanzen lässt sich erreichen, indem man die Gemenge der Ausgangssubstanzen gründlich im Mörser verreibt und daraus Presslinge herstellt. Dazu werden ca. 200 mg des verriebenen Gemenges vorsichtig mit einem Trichter in die vorbereitete Pressform (Abbildung 2-7) gefüllt.

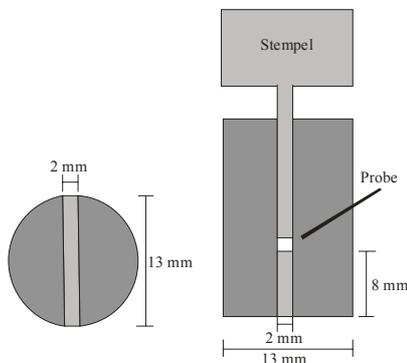


Abbildung 2-7 Schemazeichnung der verwendeten Pressform.

Mit dem verwendeten Presswerkzeug lassen sich stäbchenförmige Presslinge der ungefähren Größe 12 x 2 x 4 mm herstellen. Das Presswerkzeug wird in einer größeren Form befestigt und in einer hydraulischen Presse eingespannt. Mit einem Pumphebel kann nun eine Kraft von bis zu 50 kN erzeugt werden. Üblicherweise wurden die Presslinge mit einer Kraft von 15 kN über 10 Minuten gepresst. Danach wurde die Presse langsam entspannt und der fertige Pressling aus dem Werkzeug entnommen. Die so vorbereiteten Proben wurden dann in Kieselglasampullen überführt und wie bereits beschrieben weiter behandelt.

2.5.5 Arbeiten in Platingeräten

Für Hochtemperatursynthesen bei Temperaturen oberhalb 1200°C an Luft und für Experimente im Wasserstoffstrom wurden Platingeräte verwendet. Zum Einsatz kamen dabei Platintiegel mit einem Durchmesser von ca. 1,3 cm und einer Höhe von ca. 2 cm, sowie Platinschiffchen mit einer Breite von ca. 1 cm und Längen zwischen 3 und 5 cm. Gereinigt wurden die Geräte mit einer Schmelze von Kaliumhydrogensulfat, anschließend dem Auskochen der Geräte mit konzentrierter Salzsäure und Spülen mit demineralisiertem Wasser.

3 Probencharakterisierung

3.1 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.1.1 Grundlagen

Bei den wichtigsten, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden handelt es sich um Verfahren, die auf den Wechselwirkungen von Materie mit Röntgenstrahlen beruhen. Da sich die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung im Bereich der interatomaren Abstände bewegt (ca. 0,5 - 10 Å), kommt es zur Beugung der eingestrahnten Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome. Aus den daraus erhaltenen Interferenzmustern kann man Rückschlüsse über den atomaren Aufbau der Substanzen ziehen. Das Beugungsphänomen wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben (Gleichung 3-1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Gleichung 3-1

n	Beugungsordnung
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]
d	Abstand der Netzebenen [Å]
θ	Beugungswinkel [°]

Die Verwendung von fein gepulverten Proben führt zu einer statistischen Verteilung der Orientierung der Kristallite zum Röntgenstrahl und somit zu einer Abbildung aller Netzebenenabstände in Form eines für die Verbindung charakteristischen Beugungsmusters. Bei der Verwendung von Einkristallen müssen diese in alle Raumrichtungen gedreht werden können, um alle möglichen Reflexe beobachten zu können.

3.1.2 Röntgenpulvermethoden

3.1.2.1 Die Guiniermethode

Eine schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung von festen Substanzen oder auch Substanzgemengen stellen Röntgenpulveraufnahmen nach der Guiniermethode [38] dar. Die Pulveraufnahmen dienen auch zur Bestimmung von Gitterkonstanten mit hoher Genauigkeit.

Zur Anfertigung der Aufnahmen werden 10 bis 20 mg der zu untersuchenden Substanz in einer Achatreibeschale fein zerrieben und zusammen mit α -Quarz (Tiefquarz) als internem Standard auf den, mit einem röntgenamorphen Klebestreifen hinterklebten "Guinier-Schieber" aufgebracht. Bei dem Träger handelt es sich um ein dünnes Messingplättchen, das mit drei Aussparungen zur Probenaufnahme versehen ist. Während der Messung wird der Probenträger im Röntgenstrahl auf und ab bewegt, um eine bessere statistische Verteilung der Kristallite im Röntgenstrahl zu erreichen und so Textureffekte zu vermeiden.

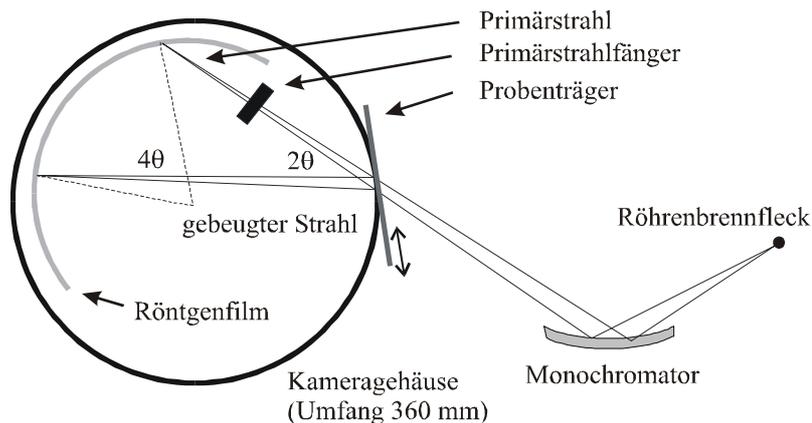


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung des Strahlenganges in einer Guinierkamera.

Die verwendeten Guinierkameras vom Typ FR552 der Firma Enraf-Nonius sind so konzipiert, dass sich die Probe auf dem, durch den Filmzylinder mit einem Umfang von 360 mm, gegebenen Beugungskreis befindet. Es ist dadurch möglich den Beugungswinkel, gemessen in 4θ , der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlen, direkt auf dem Film in Millimetern abzulesen. Ein weiterer Vorteil der Guiniermethode liegt in der Verwendung von, an einem gebogenen Einkristall aus Quarz monochromatisierter, und fokussierter Röntgenstrahlung ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Dadurch erhält man ein scharf abgebildetes Röntgeninterferenzmuster. Für das Ausmessen der Röntgenfilme stand ein Guinier-Viewer der Firma Enraf-Nonius zur Verfügung. Die Filme wurden dabei zweimal ausgemessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Die Intensität der Reflexe wurde visuell geschätzt und mit st(stark), m(mittel), sw(schwach) angegeben, +/- stellen dabei noch Abstufungen dar.

3.1.2.2 Image Plate Technik

Neben der Aufzeichnung der gebeugten Röntgenstrahlung auf röntgenempfindlichen Schwarzweißfilmen kam im Rahmen dieser Arbeit auch die so genannte „image plate“ (IP) Technik [39] zum Einsatz. Dabei wird in die Filmkammer der Guinierkamera eine für Röntgenstrahlen empfindliche Folie der Abmessungen 178 x 35 mm vom Typ BAS-IP MS 2325 der Firma Fuji eingelegt. Bei dem Film handelt es sich um einen, aus mehreren Schichten bestehenden flexiblen Streifen. Eine der Schichten enthält mit Eu^{2+} dotiertes BaFBr. Durch Absorption von Röntgenstrahlung wird ein Teil der Eu^{2+} -Ionen zu Eu^{3+} oxidiert. Die dabei freigesetzten Elektronen besetzen Leerstellen im Bromiduntergitter und bilden so genannte Farbzentren. Die gespeicherte Energie kann durch Stimulation mit einem Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) in Form von Licht der Wellenlänge $\lambda \approx 390 \text{ nm}$ wieder freigesetzt werden, wobei die Intensität der UV-Strahlung proportional zur eingestrahnten Röntgenstrahlung ist. Die IP-Folien sind wieder verwendbar. Nach einer, im Vergleich zu herkömmlichen Filmen, sehr kurzen Belichtungszeit von circa zehn Minuten wird der Film der Kammer entnommen und mit Hilfe eines Scanners (Bio-Imaging-Analyser IPR 1800) der Firma Fuji ausgelesen. Zum Auslesen und Auswerten der IP-Folie wurden die Programme BASREADER 2.26 (zur Digitalisierung) und AIDA 2.2 (Advanced Image Data Analyser) [40] (zur Integration) verwendet. Bei der Integration mit dem Programm AIDA wird vom Bediener ein Bereich des Filmstreifens ausgewählt, der für die Auswertung geeignet erscheint. Die Breite des Integrationsfensters ist variabel und erlaubt somit auch, über einen größeren Bereich des Filmstreifens zu integrieren. Große Integrationsfenster führen allerdings zu breiten, starken Reflexen, während man bei einem schmalen Integrationsfenster schwächere und schärfere Reflexe beobachtet. Das Auslesen der IP-Folien und die Verarbeitung der Daten liefern die absoluten Intensitäten des Pulverdiffraktogramms der untersuchten Substanz mit einer Winkelauflösung von $0,05^\circ$ in 2θ . Mit einem geeigneten Computerprogramm (ORIGIN 6.1) [41] können die ASCII Daten graphisch dargestellt und dann mit angefertigten Simulationen oder auch früher angefertigten Filmen verglichen werden. Das Programm ORIGIN erlaubt auch die Bestimmung der Beugungswinkel der Reflexe der untersuchten Substanz.

3.1.2.3 Simulation und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden zur Identifizierung der Phasen mit Simulationen der entsprechenden Beugungsmuster verglichen. Die kristallographischen Daten der Verbindungen wurden der ICSD Datenbank [42] entnommen. Mit Hilfe des Computerprogramms LAZY PULVERIX [43] können die Beugungswinkel der zu erwartenden Reflexe und deren relative Intensitäten (I_c) nach Gleichung 3-2 berechnet werden.

$$I_c = |F_c|^2 \text{PLG} \cdot H \cdot T \cdot A \quad \text{Gleichung 3-2}$$

F_c	berechnete Strukturamplitude
PLG	Polarisations-, Lorentz- und Geometriefaktor
H	Flächenhäufigkeitsfaktor
T	Temperaturfaktor
A	Absorptionsfaktor

Das Computerprogramm SOS [44] erlaubt die Bestimmung von Gitterkonstanten anhand der aus Guinieraufnahmen ermittelten Reflexlagen (vgl. Kapitel 3.1.2.1, 3.1.2.2). Der Programmteil SOS1 führt eine Korrektur der ausgemessenen Reflexlagen anhand des internen Standards durch. Fehler wie die Filmschrumpfung beim Entwickeln der Röntgenfilme oder auch eine nicht korrekte Lage der Filme im Filmhalter der Kamera lassen sich damit korrigieren. Auf die Korrektur der mit IP-Filmen gewonnenen Aufnahmen, auf der Grundlage eines Polynoms vierter Ordnung (SOS1), kann nicht verzichtet werden. Der Programmteil SOS2 führt nun eine Optimierung der Reflexlagen nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch, wobei die Indizierung der Reflexe und die Metrik bekannt sein müssen. Bei neuen Verbindungen erfolgte die Indizierung aufgrund von Einkristallaufnahmen oder es wurden Indizierungsversuche anhand der De Wolff-Methode [45] (Computerprogramm VISSER [46]) oder nach dem „Trial and Error“ Prinzip [47] (Computerprogramm TREOR [48]) unternommen.

3.1.3 Untersuchungen an Einkristallen

3.1.3.1 Grundlagen

Zur vollständigen Bestimmung einer unbekanntes Struktur benötigt man neben der Anordnung der Röntgenreflexe auch deren Intensität. Aus der Intensität der Reflexe lässt sich die Anordnung der Atome in der Elementarzelle bestimmen. Bei den Einkristallmethoden verwendet man MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71071 \text{ \AA}$), die auch die Messung von Reflexen mit hohen hkl-Indices ermöglicht. Die Intensitätsmessung kann auf verschiedene Weise geschehen:

1. Auf röntgenempfindlichem Fotofilm (Schwärzung) nach verschiedenen Methoden, z.B. Drehkristall-, Weissenberg- oder Präzessionsmethode.
2. Messung mit einem Zählrohr (Vierkreisdiffraktometer).
3. Aufzeichnung auf einem Flächendetektor (IPDS, CCD).

Da die verschiedenen Filmmethoden im Rahmen dieser Arbeit nur der Qualitätskontrolle der untersuchten Kristalle diene, sollen diese Methoden hier nicht weiter besprochen werden.

3.1.3.2 Auswahl und Vorbereitung geeigneter Kristalle

Kristalle die für Einkristallmethoden geeignet sein sollen, müssen einige Kriterien erfüllen. Um Absorptions- und Extinktionseffekte klein zu halten, sollten die Kristalle eine Größe von ca. 0,1 Millimeter besitzen. Die Kristalle sollten gut ausgebildete Flächen besitzen und möglichst isometrisch gewachsen sein. Man sollte bei der Begutachtung von transparenten Kristallen unter dem Polarisationsmikroskop auch keine Aufwachsungen oder Verwachsungsgrenzen von Einzelindividuen beobachten. Ein geeigneter Kristall wird entweder in einem Markröhrchen aus Lindemanglas ($\varnothing = 0,1 - 0,3 \text{ mm}$, Wandstärke = 0,02 mm) fixiert oder mit Sekundenkleber auf einen dünnen Faden aus Kieselglas geklebt. Die vorbereiteten Kapillaren werden dann mit Knetmasse oder geschmolzenem Wachs auf einem Träger befestigt, der sich zur Montage auf den Röntgenkameras in den Goniometerkopf einschrauben lässt.

3.1.3.3 Intensitätsmessungen am Vierkreisdiffraktometer

Im Rahmen dieser Arbeit kamen ein Vierkreisdiffraktometer AED - 2 der Firma Siemens - Stoe, Darmstadt und ein CAD - 4 der Firma Enraf Nonius, Delft zum Einsatz. Die Geometrie eines Vierkreisdiffraktometers ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

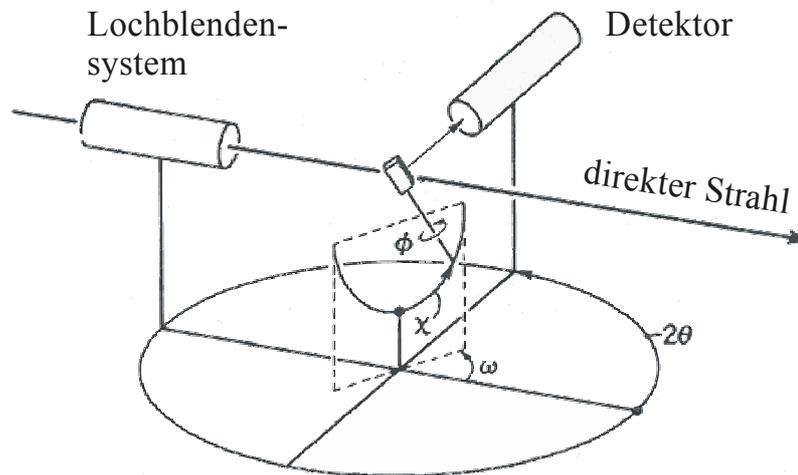


Abbildung 3-2 Die Geometrie eines Vierkreisdiffraktometers – Eulerwiege.

Mit Hilfe der drei Achsen ϕ , χ , ω kann der Kristall in alle Raumrichtungen gedreht werden. Damit werden alle Netzebenenscharen in Reflexionsstellung gebracht. Der vierte Kreis (2θ -Kreis) dient der Bewegung des Zählrohres, das die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen misst. Bei dem ebenfalls verwendeten CAD4-Diffraktometer kommt eine Kappa-Geometrie [49] zum Einsatz. Der ω - und θ -Kreis sind wie in Abbildung 3-2 angeordnet. Anstatt des χ -Kreises wird eine um 50° gegen die Horizontale geneigte κ -Achse verwendet, die den Kristallträgerarm bewegt. Dieser ist wiederum um 50° gegen die κ -Achse geneigt und trägt den Goniometerkopf mit dem ϕ -Kreis. Durch diese Anordnung lassen sich dieselben Positionen ansteuern wie bei der Eulergeometrie. Der Nachteil der Eulergeometrie gegenüber der Kappa-Geometrie liegt in der Abschattung bei bestimmten Winkeln durch den mechanisch massiven χ -Kreis. Ein Anbringen von Zusatzeinrichtungen zum Heizen oder Kühlen des Kristalls auf dem Diffraktometer ist bei der κ -Geometrie ebenfalls einfacher.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Möglichkeiten kann der reziproke Raum abgetastet und die Intensitäten I_{hkl} können gesammelt werden. Der Goniometerkopf wird auf dem Diffraktometer befestigt und zentriert. Für die Messung ist es nun wichtig, die Orientierungsmatrix zu bestimmen. Diese beschreibt die Orientierung der Gitterachsen des Kristalls bezüglich der

Drehkreise des Diffraktometers. Dazu wird ein sog. „peak-hunting“ durchgeführt, bei dem in einem bestimmten kleinen Winkelbereich 25 starke Reflexe gesucht werden, anhand derer die Metrik des untersuchten Kristalls bestimmt und die Orientierung von dessen Achsen im Raum festgelegt werden kann. Die Intensitätsmessung erfolgt dann nach der „learn-profile“ Methode [50]. Die Dauer der Messung der einzelnen Reflexe ist umgekehrt proportional zu deren Intensität. Dabei ist die Abtastrate ($^{\circ}/\text{min}$) variabel. Zur genauen Überprüfung der Konstanz der Intensität des verwendeten Röntgenstrahls werden in regelmäßigen Intervallen so genannte Intensitätskontrollreflexe vermessen. Für eine semiempirische Absorptionskorrektur werden nun noch ausgewählte Reflexe vermessen (ψ -Scan). Anschließend werden die gewonnenen Messwerte einer Datenreduktion unterzogen, und mittels Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Der erhaltene Datensatz wird im HKLF-4 Format gespeichert und kann für die Strukturlösung und Verfeinerung mit den Computerprogrammen SHELXS-86 [51], SHELXL-93 [52] und SHELXL-97 [53] verwendet werden. Die benötigten Programme sind in dem Programmpaket WinGX [54] enthalten.

3.1.3.4 Intensitätsmessungen mit Flächendetektor

Während bei der Datensammlung mit einem Zählrohr jeder Reflex einzeln vermessen wird, ist es mit Flächendetektoren möglich, viele Reflexe simultan zu registrieren. Dabei können zwei alternative Techniken verwendet werden.

CCD-Systeme (hier ein KappaCCD-System der Fa. Nonius) verwenden zur Bildspeicherung entwickelte „CCD-Chips“ (Charge Coupled Device) wie man sie aus Camcordern oder Digitalkameras kennt. Die Detektoren werden durch eine Beschichtung mit Gadoliniumoxid-sulfid für Röntgenstrahlen sensibilisiert. Mit diesen Detektoren ist eine sehr schnelle Registrierung der Reflexe möglich. Die Chips besitzen ein hohes elektrisches Untergrundrauschen, das bei der Messung von schwach streuenden Kristallen ein Problem darstellen kann.

Das Prinzip der Aufzeichnung von Beugungsdiagrammen mit Bildplatte, „Imaging Plate“, wurde bereits in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben. Bei dem verwendeten IPDS [55] der Firma Stoe ist der Kristall senkrecht zum Röntgenstrahl angebracht und wird in kleinen Winkeln $\pm 1^{\circ}$ ähnlich einer Drehkristallaufnahme gedreht. Dabei wird eine Serie von Aufnahmen angefertigt, die den reziproken Raum aufzeichnen.

3.1.3.5 Absorptionskorrektur

Auf dem Weg durch den Kristall wird die Röntgenstrahlung durch verschiedene physikalische Prozesse abgeschwächt. Dazu gehören elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-) Streuung. Da die Absorptionseffekte mit der 4. Potenz der Ordnungszahl und der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ansteigen, lässt sich der lineare Absorptionskoeffizient μ aus atomaren Inkrementen (Massenschwächungskoeffizienten) und der Dichte berechnen.

$$\frac{dI}{I} = \mu \cdot dx \quad \text{Gleichung 3-3}$$

dI/I	Absorption
μ	linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
x	Weg durch den Kristall [cm]

Bei stark anisotrop gewachsenen Kristallen oder bei stark absorbierenden Elementen (großer linearer Absorptionskoeffizient) ist eine Absorptionskorrektur des Datensatzes notwendig. Im Rahmen der Arbeit wurden die folgenden Methoden verwendet:

1. Semiempirische Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans [56]. Dazu werden neun möglichst gut im Raum verteilte Reflexe ausgewählt, die bei hohen χ -Werten nahe 90° gemessen werden. Es ist möglich komplette Ψ -Scans (Azimut-Rotation des Kristalls) durchzuführen, bei denen die Netzebenenschar immer in Reflexionsstellung bleibt. Auf diese Weise kann ein nahezu komplettes Absorptionsprofil des Kristalls erhalten werden.
2. Semiempirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen [57]. Bei Meßsystemen mit Flächendetektor werden viele Reflexe unter unterschiedlichen Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl mehrfach aufgezeichnet. Dazu kommen noch die symmetrieäquivalenten Reflexe, die dann ebenfalls bei verschiedenen Orientierungen zum Röntgenstrahl mehrfach gemessen werden. Ein Vergleich von den Intensitäten liefert ebenfalls ein Absorptionsprofil.
3. Kombiniertes numerisches und empirisches Verfahren mit dem Computerprogramm Habitus [58]. Das Programm Habitus optimiert die Kristallflächen und Größe des Kristallmodells und die Indizes solange, bis die durch gemessene Ψ -Scans experimentell bestimmte Absorption bestmöglich wiedergegeben wird. Mit dieser Kristallbeschreibung kann dann eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes vorgenommen werden.

3.1.3.6 Auswertung der Intensitätsmessungen

Die Verteilung der Atome in einem Kristall lässt sich als periodische Funktion von Elektronendichten beschreiben. Die Elektronendichte an einer bestimmten Stelle in der Elementarzelle lässt sich in Form einer dreidimensionalen Fourierreihe ausdrücken (Gleichung 2-1).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{[-\pi i(hx+ky+lz)]} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$\rho(x,y,z)$	Elektronendichtefunktion über dem Kristallraum
V	Volumen der Elementarzelle
h, k, l	Millersche Indizes
x, y, z	Koordinaten des Atoms in der Elementarzelle

Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls ist von vielen Faktoren abhängig. So spielen unter anderem die Intensität des Primärstrahls und die Messzeit eine Rolle. Der Anteil der gemessenen Intensität, der sich alleine auf die Struktur zurückführen lässt, wird als Strukturfaktor oder Strukturamplitude F_{hkl} bezeichnet (Gleichung 3-5).

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)]} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

F_{hkl}	Strukturfaktor
f_j	Atomformfaktor

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ist direkt proportional zum Quadrat des Strukturfaktors.

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Da bei den Messungen nur Intensitäten bestimmt werden können, kennt man nur den Betrag des Strukturfaktors. Die Phaseninformation ist dabei verloren gegangen. Zur Lösung dieses Phasenproblems sind im Laufe der Zeit mehrere Verfahren entwickelt worden, die im Folgenden kurz besprochen werden.

Der von Patterson [59] gefundene Lösungsweg verwendet eine Fouriersynthese, analog zur Beschreibung der Elektronendichtefunktion. Der Unterschied besteht in der Verwendung der

gemessenen F_0^2 -Werte als Fourierkoeffizienten. Man gelangt so zur Pattersonfunktion (Gleichung 3-7).

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad \text{Gleichung 3-7}$$

$P(u, v, w)$ Pattersonfunktion
 u, v, w Koordinaten im Pattersonraum

Die Pattersonfunktion beinhaltet nur noch Informationen, die nicht mit einer Phase behaftet sind. Man erhält interatomare Abstandsvektoren, deren Höhe proportional zur Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der Elektronenzahl der beiden Atome ist. Aus den Abstandsvektoren lassen sich Punktlagen für ein Strukturmodell ableiten. Die Patterson- oder Schweratom-Methode ist besonders geeignet für Strukturen, die wenige schwere Atome enthalten. Für Strukturen, die viele gleich schwere Atome enthalten (z.B. organische Strukturen) sind die „Direkten Methoden“ von Vorteil. Wie der Name sagt, versuchen die Direkten Methoden einen Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen zu finden. Karle und Hauptmann [60] konnten zeigen, dass der normierte Strukturfaktor E_{a+b} einer Netzebenenschar mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr groß ist, wenn zwei relativ große Strukturfaktoren E_a und E_b existieren, die das gleiche Vorzeichen besitzen. Bei entgegengesetztem Vorzeichen ist der resultierende Strukturfaktor minimal. So reduziert sich das Problem bei zentrosymmetrischen Strukturen auf die Bestimmung der Vorzeichen.

Das Programm SHELXL-97 beinhaltet die Möglichkeit der Ermittlung von Startpunktlagen nach beiden Methoden.

Die Verfeinerung der erhaltenen Atomkoordinaten erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Eine Differenzfouriersynthese liefert noch fehlende Atome, deren Positionen weiter verfeinert werden können. Ist die Beschreibung der Struktur gut, so liefert die Differenz zwischen den beobachteten Fourierkoeffizienten F_o und den aus dem Modell berechneten F_c keine nennenswerten Restelektronendichten. Ein Maß für die Güte einer Strukturverfeinerung stellt der so genannte R-Wert dar. Gleichung 3-8 bis Gleichung 3-10 beschreiben die Formeln zur Berechnung der R-Werte, wie sie vom Programm SHELXL-97 verwendet werden. Die dabei verwendete Wichtung ist in Gleichung 3-11 wiedergegeben.

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

$$R_w = \frac{\sum [w \cdot ||F_o| - |F_c||]}{\sum |F_o|} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$$w = \frac{q}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2) \quad \text{Gleichung 3-11}$$

F_o	beobachteter Strukturfaktor
F_c	berechneter Strukturfaktor
σ	Standardabweichung
q, a, b	Verfeinerungsparameter

3.1.4 EDX - Analyse

Die EDX Untersuchung (**E**nergy **D**ispersive **A**nalysis of **X** - Ray [61]) stellt eine Möglichkeit zur quantitativen Elementaranalyse dar. Für Elemente, die schwerer als Natrium sind (Nachweisgrenze < 0,1%), ist nach entsprechender Kalibrierung mit Referenzsubstanzen eine genaue quantitative Bestimmung möglich. Zur Messung wurden ein Durchstrahlungselektronenmikroskop CM 30 der Firma Philips und ein Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss verwendet. Beide Geräte waren mit einem EDX Detektor PV 9900 der Firma EDAX ausgestattet. Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten ausgewählte Kristalle untersucht werden, während beim CM 30 fein gepulverte Proben analysiert wurden.

Wird die Probe mit Elektronen beschossen, so kommt es zur Emission von elementspezifischer, charakteristischer Röntgenstrahlung. Mit einem Siliziumdetektor kann diese Röntgenstrahlung aufgefangen und in elektrische Impulse umgewandelt werden. Diese werden an einen Verstärker weitergeleitet und ausgewertet. Ein Vergleich der integralen Intensitäten liefert die relative Elementverteilung der untersuchten Probe.

3.2 Konzepte zur Interpretation von Kristallstrukturen

3.2.1 MAPLE - Der Madelunganteil der Gitterenergie

Als Gitterenergie eines Ionenkristalls bezeichnet man diejenige Energie, die frei wird, wenn sich die Ionen aus unendlicher Entfernung aneinander annähern. Die Gitterenergie setzt sich aus verschiedenen Energiebeträgen zusammen (Gleichung 3-12).

$$U_G = E_C + E_B + E_D + E_K + E_0 + \dots \quad \text{Gleichung 3-12}$$

U_G	Gitterenergie
E_C	Coulomb-Energie
E_B	Born'sche Abstoßungsenergie
E_D	Dispersionsenergie
E_K	Kovalenter Energieanteil
E_0	Nullpunktsenergie

Für ionische Verbindungen ist der Anteil der Coulomb-Energie der bei weitem wichtigste, so dass man die Gitterenergie (U_G) mit der Coulomb-Energie annähernd gleich setzen kann. Für die Coulomb-Energie kann man Gleichung 3-13 schreiben.

$$E_C = \frac{N_A \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \frac{Mf}{d} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

N_A	Avogadrozahl
Mf	Madelungfaktor
e	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
d	kürzester Abstand Anion-Kation

Der Madelungfaktor [62] ist ein rein geometrischer Faktor, der sich nur aus der Umgebung eines Kations durch Anionen und weiteren Kationen ergibt. Der Madelungfaktor ist für alle Verbindungen die im gleichen Strukturtyp kristallisieren gleich. Nach Hoppe [63] stellt der MAPLE Wert [64] (Gleichung 3-14) eine Möglichkeit dar, unterschiedliche ionische Strukturen vergleichen zu können.

$$\text{MAPLE} = -E_M = \frac{Q}{d} \cdot Mf \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Der Faktor Q entspricht dabei der Zusammenfassung aller Konstanten aus Gleichung 3-13. Vergleicht man die MAPLE-Werte ternärer Verbindungen mit den Summen der MAPLE-Werten der entsprechenden binären, so beträgt die Differenz in vielen Fällen weniger als ein Prozent. Ternäre Verbindungen mit komplexen Anionen, wie Sulfate oder Phosphate, also Kristallstrukturen mit erheblichen kovalenten Bindungsanteilen zeigen größere Abweichungen.

3.2.2 Effektive Ionenradien (MEFIR) und Koordinationszahlen (ECon)

Zur Beschreibung und zum besseren Verständnis von Kristallstrukturen verwendet man oft den Begriff der Koordinationszahl. Man versucht dabei im Allgemeinen einem Zentralteilchen eine bestimmte Anzahl von Liganden zuzuordnen. Betrachtet man Strukturen, bei denen man hohe Koordinationszahlen mit unregelmäßigen Koordinationspolyedern findet, stößt diese einfache Betrachtung schnell an ihre Grenzen.

$$\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j} = d_{(h \rightarrow i)_j} \frac{R_{(h)}}{R_{(h)} + R_{(i)}} \quad \text{Gleichung 3-15}$$

$\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j}$ fiktiver Ionenradius („fictive ionic radii“) des Zentralteilchens h

$d_{(h \rightarrow i)_j}$ j-ter Abstand Zentralteilchen h und Ligand i

$R_{(h)}$ Ionenradius des Zentralteilchens h

$R_{(i)}$ Ionenradius des Liganden i

Eine von Hoppe entwickelte Betrachtungsweise [65] rechnet die Abstände aller Teilchen einer Verbindung zum Zentralteilchen in fiktive Ionenradien um (Gleichung 3-15). Ordnet man die Abstände, wobei $d_{(h \rightarrow i)_j}$ der kürzeste Zentralteilchen-Ligand-Abstand ist und berücksichtigt die Häufigkeit $n_{(h \rightarrow i)_j}$ mit der sie in der Struktur auftreten, so lässt sich daraus ein gewichteter Mittelwert ${}^1\text{MEFIR}$ („**M**ean **F**ictive **I**onic **R**adius“) (Gleichung 3-16) bilden.

$${}^1\text{MEFIR}_{(h)} = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} \text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j} \cdot n_{(h \rightarrow i)_j} \cdot e^{\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j}}{\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_1}}\right)^6\right]}}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n_{(h \rightarrow i)_j} \cdot e^{\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j}}{\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_1}}\right)^6\right]}} \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Mit Hilfe der FIR- und MEFIR-Werte lässt sich eine effektive Koordinationszahl ECoN („Effective Coordination Number“) berechnen (Gleichung 3-17).

$${}^1\text{ECoN}_{(h \rightarrow i)} = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n_{(h \rightarrow i)_j} \cdot e^{-\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}_{(h \rightarrow i)_j}}{{}^1\text{MEFIR}_{(h \rightarrow i)_j}}\right)^6\right]} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

Bei Strukturen, die aufgrund von elektronischen Besonderheiten sehr kurze Bindungen aufweisen (z.B. Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen) ist die einfache Additivität der Ionenradien nicht mehr gegeben und es wird notwendig eine Korrektur der MAPLE und ECoN Werte vorzunehmen. Dies geschieht mit einer iterativen ⁿMEFIR-Berechnung mit einem Abbruchkriterium (ⁿMEFIR_(h) - (ⁿ⁻¹)MEFIR_(h) ≤ 0,001 Å) die dann auch zu einem ⁿECoN-Wert führt.

3.2.3 Betrachtungen zu Bindungslänge und Bindungsstärke

Eine weitere Möglichkeit die Bindungswertigkeit zu quantifizieren und damit zum Verständnis von Strukturen beizutragen, besteht in der Interpretation von Bindungslängen und Bindungsstärken nach Gleichung 3-18 und Gleichung 3-19. Dabei konnte gezeigt werden [66], dass ein Zusammenhang zwischen der Bindungswertigkeit und Bindungslänge besteht. Die Bindungswertigkeit ν_{ij} ist charakteristisch für die Art der Bindung und der Liganden. Bei den Untersuchungen von Brown [67] wurde der empirische Faktor von $b = 0,37 \text{ \AA}$ ermittelt und es wurden die Parameter für unterschiedlichste Bindungsverhältnisse zu verschiedenen Anionen anhand systematischer Auswertungen der kristallographischen Daten von in der ICSD („International Crystal Structure Database“) vorhandenen Verbindungen ermittelt.

$$\nu_{ij} = e^{-\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]} \quad \text{Gleichung 3-18}$$

- ν_{ij} Bindungswertigkeit eines Teilchens j zum Liganden i
- R_{ij} Standard-Einfachbindungsabstand eines Teilchens j zum Liganden i
- d_{ij} Abstand zwischen i und j
- b empirischer Faktor

$$\sum_j v_{ij} = V_j$$

Gleichung 3-19

V_j Wertigkeit eines Teilchens j

Das Modell liefert bei Verbindungen mit verzerrt oktaedrischer Umgebung von Übergangsmetallionen mit d^0 Elektronenkonfiguration unzureichende Ergebnisse [68]. Dieses Problem lässt sich allerdings bei Kenntnis der Verzerrung durch einen empirischen Wichtungsfaktor korrigieren. Auch bei Ionen mit d^4 - oder d^9 -Elektronenkonfiguration sind Betrachtungen zur Korrelation von Bindungslänge und Bindungsstärke nur eingeschränkt gültig (Jahn-Teller-Effekt).

3.3 Massenspektrometrie

Bei der Massenspektrometrie werden ionisierte Moleküle oder Atome nach ihrer Masse bzw. Ladung aufgetrennt. Hauptanwendung war lange Zeit der Nachweis von Isotopen [69]. Die Massenspektrometrie lässt sich aber auch dazu verwenden, thermodynamische Daten von Gasteilchen oder Ionisierungsenergien zu bestimmen [70,71]. Ein Massenspektrometer besteht aus mehreren Komponenten. Mit Hilfe der Probenezuführung werden geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz kontrolliert ins Vakuum verdampft. In der Ionenquelle werden die Moleküle oder Atome ionisiert. Eine häufig verwendete Methode stellt die Elektronenstoßionisation dar. Dabei wird an einer Glühkathode ein Elektronengas erzeugt, das auf eine Anode hin beschleunigt wird. Die Elektronen treffen bei ihrem Flug auf die zu ionisierenden Teilchen und schlagen dabei, bei ausreichender kinetischer Energie, Elektronen der äußeren Schalen heraus. Die zurückbleibenden positiv geladenen Radikalkationen werden aus der Ionenquelle heraus in einem elektrischen Feld in die Massentrennung beschleunigt. In einem Magnetfeld (90° Sektorfeld) werden die Ionen nach ihrer kinetischen Energie und Ladung aufgetrennt und anschließend registriert. Zur Detektion der Ionen verwendet man Sekundärelektronenvervielfacher oder auch einen Faraday-Käfig.

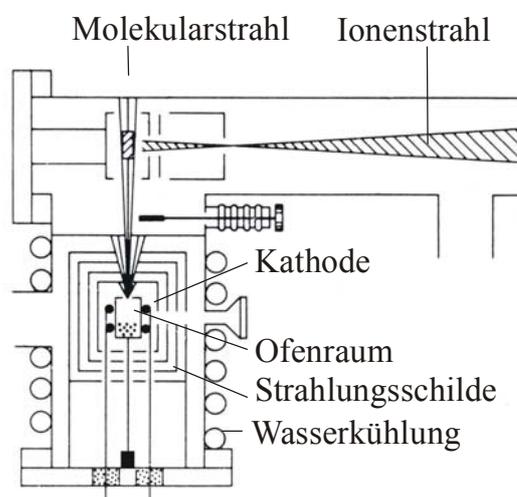


Abbildung 3-3 Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle mit Knudsenzelle.

Eine Besonderheit des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometers der Firma VarianMat CH-5 (Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie, JLU Gießen) ist die Probenezuführung. Da es sich bei den meisten anorganischen Festkörpern um Substanzen mit einem sehr hohen Siedepunkt bzw. sehr niedrigem Dampfdruck handelt, ist es notwendig hohe Temperaturen

erzeugen zu können und die dabei entstehenden Gasteilchen kontrolliert ins Vakuum entlassen zu können. Eine Möglichkeit dies zu bewerkstelligen bietet die Effusionsmassenspektrometrie. Dabei bringt man die Probe in einen gasdichten Behälter (Knudsen-Zelle) ein. Der abgedichtete Behälter besitzt eine sehr kleine, kreisförmige Öffnung. Beträgt der Durchmesser dieser Öffnung etwa ein Drittel der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen, dann ist mit einer so genannten Knudsenströmung zu rechnen. Es bildet sich ein Molekularstrahl aus, der die Knudsenzelle in Richtung der Ionenquelle verlässt. Dabei handelt es sich um einen Strahl von Teilchen ähnlicher kinetischer Energie, der in der Teilchendichte nicht schwankt. Die hohen Temperaturen (bis 2000°C) lassen sich dabei durch Strahlungsheizung, Elektronenbombardement oder auch einer Widerstandsheizung erzeugen und mit Thermoelementen oder pyrometrisch messen. Die Massenspektrometrie diente im Rahmen dieser Arbeit der Identifikation von Gasspezies, die bei chemischen Transportreaktionen eine entscheidende Rolle spielen.

3.4 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Die Lichtabsorption von diffus streuenden Substanzen kann mit Hilfe der Remissionspektroskopie untersucht werden. Aus den Remissionsspektren erhält man quantifizierbare Aussagen über die Farbigkeit von Stoffen.

Zwei bis drei Gramm der phasenreinen Untersuchungssubstanz werden zusammen mit BaSO₄ als Weißstandard verrieben und auf einem Probenteller in den Strahlengang gebracht. Für den sichtbaren und IR- Bereich wird eine Glühlampe als Lichtquelle verwendet. Für Messungen im UV-Bereich steht eine Deuteriumlampe zur Verfügung. Das durch ein Prisma monochromatisierte Licht fällt unter einem Winkel von 45° auf die Probe und wird z.T. senkrecht reflektiert. Diese Streustrahlung wird mit einem photosensitiven Widerstand detektiert und verstärkt. Als Referenz dient BaSO₄ (DIN 5033) der Firma Merck. Das aufgenommene Spektrum des Weißstandards wird vom Spektrum der Substanz abgezogen. Man erhält so das untergrundkorrigierte Spektrum der Substanz, bei dem wahlweise das diffuse Reflektionsvermögen oder die Absorption aufgetragen werden kann.

Für die Aufnahme von Polarisationspektren werden Einkristalle verwendet. Der Vorteil von solchen Spektren besteht darin, dass anisotrope optische Eigenschaften der Kristalle gemessen werden können. Die gewonnenen Messdaten lassen sich im Rahmen der Ligandenfeldtheorie [72] interpretieren.

4 Ausgangsverbindungen

Die Chemikalien, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden und die kommerziell bezogen wurden, sind in der unten stehenden Tabelle aufgeführt. Bis auf einige Gase wurden die Substanzen ohne weitere Behandlung verwendet. Argon, das als Schutzgas bei der Herstellung der Kieselglasampullen Verwendung fand, wurde wie bereits in Kapitel 2.5.2 beschrieben über eine Trockenkolonne von Restfeuchtigkeit befreit. Chlorgas wurde ebenfalls vor der Verwendung als Transportmittel getrocknet. Feuchtigkeits- und oxidationsempfindliche Substanzen wie z.B. die Metallpulver oder auch roter Phosphor wurden zum Schutz im Exsikkator unter Argon mit Trockenmittel (P_4O_{10}) gelagert.

Tabelle 4-1 Käufliche Ausgangsverbindungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
α -Quarz	Merck, Darmstadt	p. A., gewaschen, gegläht
Aceton	Riedel-de-Haën	99 % p. A.
Ammoniumdihydrogenphosphat	Merck, Darmstadt	> 99 % p. A.
Ammoniummetavanadat	Riedel-de-Haën	> 99 %, rein, p. A.
Argon	Messer-Griesheim	Schweißargon (99,996%)
Bariumcarbonat	Riedel-de-Haën	> 98,5 %, rein, p. A.
Chlor	Messer-Griesheim	99,8%
Diammoniumhydrogenphosphat	Merck, Darmstadt	> 99 % p. A.
Ethanol	Riedel-de-Haën	99 % p. A.
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38-40 %, reinst $\rho = 1,13 \text{ kg/l}$
Jod	Merck, Darmstadt	> 99 % p. A.
Kaliumhydroxid	Merck, Darmstadt	p. A.
ortho-Phosphorsäure	Merck, Darmstadt	85 %, reinst $\rho = 1,71 \text{ kg/l}$
di-Phosphorpentoxid	Merck, Darmstadt	Reinst
Phosphor, rot	Hoechst AG	„Electronic Grade“, 6N
Phosphorige Säure	Fluka	> 97,5 % p. A.
Salpetersäure	Merck, Darmstadt	65 %, reinst $\rho = 1,35 \text{ kg/l}$
Salzsäure	Merck, Darmstadt	32 % p. A. $\rho = 1,16 \text{ kg/l}$

Sauerstoff	Messer-Griesheim	99,8 %
Schwefeldioxid	Air Products	techn. 99,5 %
Schwefelsäure	Merck, Darmstadt	95-97 % p. A.
Strontiumcarbonat	Riedel-de-Haën	> 96 %
Uran	Merck, Darmstadt	> 98 %, an ²³⁵ U angereichert, ²³⁸ U nuclearrein in Plättchen
Uranylнитрат	Merck, Darmstadt	> 99 %
Vanadium(V)-oxid	Merck, Darmstadt	reinst
Vanadium, Granalien	Alfa	99,9 %
Vanadium, Pulver	Alfa	< 325 mesh, 99,5 %
Vanadium(III)-chlorid	Fluka	≈ 96%
Wasserstoff	Messer-Griesheim	99,9 %
Zirkonium, Pulver	Alfa	98,5 % Zr, ca. 2 % Hf

5 Untersuchungen im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff

5.1 Einleitung

Für die Präparation, Kristallisation und Reinigung von Phosphaten in chemischen Transportexperimenten ist die genaue Kenntnis der Gleichgewichtsbeziehungen im jeweiligen Dreistoffsystem Metall / Phosphor / Sauerstoff sehr hilfreich. Die scheinbar einfache Frage, welche Verbindungen sich unter Gleichgewichtsbedingungen bei der Umsetzung von z.B. V_2O_5 mit Phosphor bilden, kann nur beantwortet werden, wenn die Phasenverhältnisse bekannt sind. Mit entsprechenden Informationen sind bei gegebenen Stoffmengen von V_2O_5 und Phosphor für eine Reaktionstemperatur genaue Vorhersagen möglich, welche Phasen auftreten und in welchen Mengenverhältnissen diese zu erwarten sind. Neben diesem qualitativen Verständnis der Redox-Verhältnisse ermöglichen die in den Experimenten erhaltenen dreiphasigen Proben die Durchführung von Sauerstoffpartialdruckmessungen. Der Sauerstoffpartialdruck stellt die quantifizierbare Größe zur Beschreibung der Redox-Beziehungen im System dar. Daneben sind aus den Messungen für die Vanadiumphosphate auch thermodynamische Daten wie Bildungsenthalpie und -entropie zugänglich, die bislang noch nicht experimentell bestimmt wurden.

Sind die Beziehungen in einem Phasendreieck vollständig aufgeklärt, kann man sicher sein, alle thermodynamisch stabilen Phasen, die bei der untersuchten Temperatur auftreten, zu kennen. Die Kenntnis der Phasenbeziehungen trägt auch zum Verständnis der maßgeblichen chemischen Transportreaktionen bei.

Im Fall des hier untersuchten Dreistoffsystems richtete sich unser besonderes Augenmerk auf die, mit dem Diphosphat des vierwertigen Vanadiums koexistierenden Gleichgewichtsphasen. $(VO)_2P_2O_7$ ist bekannt für seine katalytischen Eigenschaften und findet industriellen Einsatz als heterogener Katalysator bei der Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid [5]. Die Koexistenz von $(VO)_2P_2O_7$ mit seinen Nachbarphasen, wie auch etwaige Phasenbreiten des Diphosphats aufzuklären, erscheint uns im Hinblick auf die Redox-Reaktionen im Laufe katalytischer Reaktionen wichtig. Weitere Motivation für die hier vorgelegten Untersuchungen im System V / P / O war ein Vergleich der Gleichgewichtsbeziehungen mit jenen in den benachbarten Systemen Ti / P / O [7], Cr / P / O [73] und Mn / P / O [74]. Die Stabilität von V^{2+} in wässriger Lösung und das Auftreten des gemischtvalenten

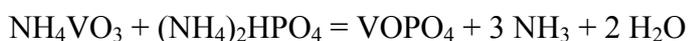
Oxidphosphates V_2OPO_4 [75] lies vermuten, dass es möglich sein sollte mit Vanadium, wie bei Chrom [76, 77] Phosphate herzustellen, in denen das Metall nur zweiwertig vorliegt.

5.2 Darstellung von Ausgangsverbindungen

Voraussetzung für reproduzierbare Gleichgewichtsuntersuchungen sind definiert zusammengesetzte Ausgangsverbindungen, die leicht zu handhaben sind. Bei der Verwendung von fein gepulvertem Vanadium war darauf zu achten, dass das Metall bereits bei Raumtemperatur an Luft im Laufe der Zeit deutliche Mengen Sauerstoff aufnimmt und eine genaue Vanadiumeinwaage nicht mehr möglich ist. Größere Vanadiumgranalien (z.B. 20 mesh) oder gar Vanadiumblech zeigten ein zu träges Reaktionsverhalten. Man findet selbst nach längeren Reaktionszeiten noch nicht umgesetztes Metall in den Proben. Es wurde auch versucht, die Verwendung von P_4O_{10} als Ausgangssubstanz wegen dessen Feuchtigkeitsempfindlichkeit und der damit verbundenen Ungenauigkeit bei der Einwaage weitgehend zu vermeiden. Stattdessen wurden eine Reihe von Phosphaten, Oxiden und ein Phosphid hergestellt, die definiert in Grammengen und hoher Reinheit zugänglich sind. Die Reinheit der hergestellten Verbindungen wurde mit Röntgenpulveraufnahmen nach der Guinier-IP Methode ($CuK\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Quarzmonochromator) überprüft. Im Folgenden soll die Darstellung der wichtigsten, für Gleichgewichtsuntersuchungen verwendeten Substanzen beschrieben werden. Neben diesen selbst hergestellten Verbindungen wurden für die Gleichgewichtsexperimente noch einige Substanzen wie Phosphor (rot), V_2O_5 , P_4O_{10} und Iod (vgl. Tabelle 4-1) verwendet, die käuflich erhältlich sind.

5.2.1 Darstellung von α , β - $VOPO_4$

Die Darstellung der orthorhombischen β -Modifikation [78] geht von einer schwach salpetersauren, wässrigen Suspension von Ammoniummetavanadat aus, die mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Diammoniumhydrogenphosphat versetzt wird. Die Lösung wird langsam eingedampft ($T_{\max} \approx 200^\circ\text{C}$) und der röntgenamorphe, gepulverte, rotbraune Rückstand im Platintiegel bei 550°C 24 Stunden getempert. Man erhält auf diese Weise (Gleichung 5-1) β - $VOPO_4$ als gelbgrünes, mikrokristallines Pulver.



Gleichung 5-1

Abbildung 14-2 (Anhang A) zeigt das Röntgenpulverdiagramm von β -VOPO₄. Alternativ kann auch ein stöchiometrisches Gemenge von festem Ammoniummetavanadat und Diammoniumhydrogenphosphat in einem Platintiegel zur Reaktion gebracht werden, wobei allerdings die Durchmischung der Ausgangssubstanzen schlechter und das erhaltene Reaktionsprodukt nicht immer homogen ist. Da das Reaktionsgemenge aus NH₄VO₃ und (NH₄)₂HPO₄ durch die Gasentwicklung eine starke Volumenzunahme erfährt, ist es notwendig, die Probe während der Reaktion dem Tiegel zu entnehmen und nochmals zu homogenisieren. VOPO₄ ist in geschlossenen Ampullen unter Luftabschluss bis zu Temperaturen von 1140°C stabil [79], zeigt aber beim Erhitzen an Luft bereits ab 500° Zersetzungserscheinungen, wobei die Farbe der Produkte bei Raumtemperatur von gelb-grün bis orange variiert. Für das Auftreten der vielfältigen Farben lassen sich mehrere Gründe finden. ESR Untersuchungen [80] zeigen, dass in β -VOPO₄ V⁴⁺ in Mengen kleiner 1% nachweisbar ist, was mit der Abgabe geringer Mengen Sauerstoff verbunden ist. Weiter zeigte eine Einkristallstrukturanalyse von α -V_{1,08}OP_{0,92}O₄ [81], dass V⁵⁺ in der Lage ist, Phosphor bis 8% zu substituieren, woraus sich für α -VOPO₄ eine Variabilität im Verhältnis von V : P ergibt. Geringe Ungenauigkeiten bei der Einwaage von NH₄VO₃ und (NH₄)₂HPO₄ können so schon zu Änderungen der Farbe führen. Auch besteht die Möglichkeit, dass es durch das mehrmalige Mörsern der Substanzen im Achatmörser zu schwankenden Partikelgrößen kommt, die eine Änderung des Farbeindruckes hervorrufen. Die Röntgenpulverdiagramme der verschiedenfarbigen Proben unterscheiden sich allerdings nicht. Die tetragonale Modifikation α -VOPO₄ [79] wurde durch Entwässerung von VOPO₄·2H₂O bei 400°C an Luft hergestellt. In Abbildung 14-1 (Anhang A) ist das Guinierdiagramm von α -VOPO₄ dargestellt. Zur Darstellung von VOPO₄·2H₂O [82] wurden 24g V₂O₅ in einem 1l Dreihalskolben in 300 ml demin. Wasser aufgeschlämmt, 132 ml konz. H₃PO₄ zugegeben, nochmals 300 ml demin. Wasser und 2 ml konz. HNO₃ zugegeben. Die Suspension wird für 16 h unter Rückflusskühlung und Rühren zum Sieden erhitzt. Das feste, kristalline, gelbgrüne VOPO₄·2H₂O wird abfiltriert, mit demin. Wasser und Aceton gewaschen und anschließend an Luft getrocknet.



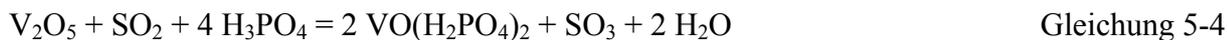
Gleichung 5-2

5.2.2 Darstellung von $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$

Die Darstellung der monoklinen α -Modifikation [83] von $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ gelingt in großen Mengen (> 10 g) und hoher Ausbeute durch Entwässern des Hydrogenphosphates $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [84] bei 800°C über 12 Stunden an Luft im Platintiegel [85]. Man erhält ein türkisfarbenes, mikrokristallines Pulver. Die Guinieraufnahme von α - $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ist in Abbildung 14-4 dargestellt. Im Rahmen der hier beschriebenen Synthese wurde das Auftreten der tetragonalen Modifikation, β - $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, nie beobachtet.



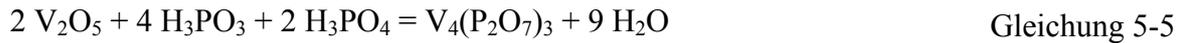
Zur Darstellung von $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wird eine Suspension von V_2O_5 in Wasser mit einer wässrigen Lösung der stöchiometrischen Menge $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ versetzt. Unter Rühren und Rückflusskühlung wird die Suspension zum Sieden erhitzt und über drei Stunden SO_2 eingeleitet. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei von orange über rotbraun nach türkis.



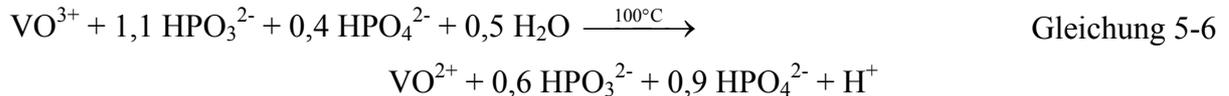
Ist die Reaktion beendet wird das schwerlösliche Produkt abgesaugt, mit demin. Wasser vorsichtig gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank für 24 Stunden getrocknet. Abbildung 14-3 zeigt das Guinierdiagramm des phasenreinen Dihydrogenphosphates [86].

5.2.3 Darstellung von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

Zur Darstellung von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [87] wurde eine wässrige Suspension von V_2O_5 mit einer Mischung stöchiometrischer Mengen H_3PO_3 und H_3PO_4 versetzt und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der Darstellungsvorschrift von Schlesinger et al. [88] soll das Atomverhältnis von Vanadium zu Phosphor 1:1,5 betragen. Im Vergleich zu Gleichung 5-5 wurde gemäß den Angaben in [88] die Einwaage an H_3PO_3 etwas erhöht und dafür etwas weniger H_3PO_4 eingesetzt (Gleichung 5-6). Die blaue Lösung wurde anschließend an Luft zur Trockne eingedampft und der braune, röntgenamorphe Trockenrückstand bei 800°C im Platinschiffchen im Argonstrom vier Stunden geglüht. Man erhält $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ als braunes mikrokristallines Pulver. Die Bruttoreaktion der Umsetzung ist in Gleichung 5-5 beschrieben. Abbildung 14-5 zeigt ein Guinierdiagramm von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.



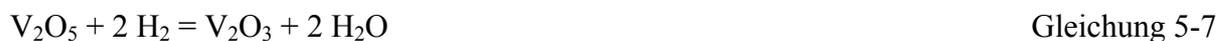
Die Darstellung lässt sich in mehreren Schritten beschreiben. Im ersten Schritt wird aus dem Ausgangsgemisch von V_2O_5 und den Phosphorsäuren eine Oxovanadium(IV)-Lösung hergestellt.



Das nach dem Eindampfen der Lösung erhaltene röntgenamorphe Zwischenprodukt enthält noch Phosphitgruppen, die dann bei höherer Temperatur ($> 600^\circ\text{C}$) unter weiterer Redoxumsetzung und Kondensation zu Vanadium(III)-diphosphat reagieren.

5.2.4 Darstellung von V_2O_3

V_2O_3 wurde durch Reduktion von V_2O_5 mit Wasserstoff dargestellt [89]. Das Oxid wird in einem Platin-Schiffchen im Wasserstoffstrom 3 Stunden bei 600°C und anschließend 6 Stunden bei 900°C getempert.



Eine chemische Transportreaktion mit TeCl_4 als Transportmittel ist zur weiteren Reinigung und Kristallisation von V_2O_3 geeignet [124]. Da es sich jedoch bei den durch Reduktion mit H_2 dargestellten Proben um guinierreines V_2O_3 [90] handelte, wurde auf die Reinigung verzichtet. Das Pulverdiagramm von phasenreinem V_2O_3 ist in Abbildung 14-6 dargestellt.

5.2.5 Darstellung von VP

VP [91] ist direkt aus den Elementen darstellbar [92]. Dazu werden äquimolare Mengen Vanadiumpulver und Phosphor mit 200 mg Iod in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen. Wegen der starken Wärmeentwicklung bei der Umsetzung ist es notwendig, das Reaktionsgemisch einer kontrollierten Vorreaktion zu unterziehen, indem man die Reaktion mit einem Bunsenbrenner startet und noch ca. 30 Minuten glüht bevor man bei der eigentlichen Reaktionstemperatur von 900°C für 24 Stunden im Röhrenofen tempert.

Bei der Verwendung von älterem, teilweise oxidiertem Vanadiumpulver kann es zur Bildung von VPO_4 und V_2OPO_4 als Nebenprodukten kommen. Nebenprodukte lassen sich vermeiden, wenn man zur Darstellung von VP frisches Vanadiumpulver verwendet, das nach Gebrauch im Exsikkator unter Argon gelagert wird.

Aus solchen Gemengen kann VP durch chemische Transportreaktionen mit Iod als Transportmittel im Temperaturgradienten von $900 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ abgetrennt werden (Pulverdiagramm im Anhang, Abbildung 14-7).

5.3 Bisheriger Kenntnisstand

Aufgrund der großen Variabilität im Redoxverhalten des Vanadiums mit Oxidationsstufen von +II bis +V und der verschiedenen Kondensationsmöglichkeiten von Phosphaten existieren im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff eine ganze Reihe von ternären Verbindungen. Man kennt „volloxydiertes“ Vanadium(V)-oxidphosphat, $VOPO_4$, von dem eine orthorhombische (β - $VOPO_4$ [78]) und eine tetragonale Modifikation (α - $VOPO_4$ [79]) beschrieben sind. Je nach Darstellungsbedingungen [80] kann man zwischen zwei Formen von α - $VOPO_4$ unterscheiden. Durch Entwässern des Dihydrates $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ bei 220°C erhält man eine α_I -Form und durch Erhitzen der Oxide über 800°C gelangt man zur α_{II} -Modifikation. Zu der α_{II} -Phase findet man isotype Verbindungen mit Niob [93], Tantal [94] und Molybdän [95].

Neuere Untersuchungen [96] zeigen, dass ein metastabiles Vanadium(IV, V)-orthophosphat existiert, das hexagonal im NASICON-Strukturtyp kristallisiert. Es wird durch Deintercalation von Natrium unter oxidierenden Bedingungen aus $Na_3V_2(PO_4)_3$ gewonnen und weist die typischen Hohlräume der NASICON-Struktur auf. Diese Verbindung ist allerdings nicht als thermodynamisch stabile Gleichgewichtsphase bei Temperaturen um 800°C zu erwarten. Über die Zerfallsprodukte bei höheren Temperaturen ($T > 200^\circ\text{C}$) machen die Autoren keine Angaben.

Es existieren im Dreieck V / P / O zwei Phosphate mit Vanadium in der alleinigen Oxidationsstufe +IV. Ein Vanadyl(IV)-diphosphat $(VO)_2P_2O_7$ [97], das für seine katalytischen Eigenschaften bekannt ist. Es findet industriellen Einsatz als heterogener Katalysator bei der Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid [5]. Daneben existiert noch das Metaphosphat $VO(PO_3)_2$, von dem zwei Modifikationen bekannt sind. Die tetragonale α -Modifikation zeichnet sich durch endlose Zickzack-Ketten von eckenverknüpften PO_4 -Tetraedern und linear angeordneten, ebenfalls eckenverknüpften VO_6 -

Oktaedern aus, die sich entlang der kristallographischen c-Achse erstrecken. Der Vanadium-Sauerstoff-Abstand der verbrückenden Sauerstoffatome beträgt innerhalb der Ketten 2,3 Å. Bei der orthorhombischen β -Modifikation beobachtet man ebenfalls endlose Ketten von PO_4 -Tetraedern und VO_6 -Oktaedern, die sich entlang der kristallographischen b-Achse orientieren. Im Unterschied zur α -Modifikation sind die Vanadium-Sauerstoffabstände innerhalb der Ketten nicht äquidistant sondern alternieren zwischen 1,64 und 2,56 Å.

Es existiert ein gemischtvalentes Diphosphat [98] mit Vanadium in den Oxidationsstufen +III und +IV. $\text{V}_2^{+III}(\text{V}^{+IV}\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ enthält als charakteristische Bauelemente $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen und quadratisch pyramidale V^{+IV}O_5 -Gruppen, die über zwei gegenüberliegende Kanten der Grundfläche mit $\text{V}^{+III}\text{O}_6$ -Oktaedern kantenverknüpft sind, so dass sich V_3O_{13} -Baueinheiten ergeben. Gemischtvalente Phosphate vom Typ R1 ($\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$), R2 ($\text{Ti}_{95}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$) oder R3 ($\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$), wie sie sich im System Ti / P / O [7] finden, wurden bisher noch nicht beobachtet.

Von den Phosphaten mit dreiwertigem Vanadium sind bisher drei durch Einkristallstrukturen (VPO_4 [99], $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [88], $\text{V}(\text{PO}_3)$ (C-Typ) [100]) charakterisiert worden. Von den Metaphosphaten $\text{M}^{III}(\text{PO}_3)_3$ (z.B. M = Al, In, Sc, Ti, Cr, Fe, ...) existieren in der Regel mehrere Modifikationen. Man kennt von Vanadium drei Modifikationen von $\text{V}(\text{PO}_3)_3$. Der durch Einkristallstrukturanalyse charakterisierte C-Typ enthält endlose Ketten von PO_4 -Tetraedern. Der A-Typ [101] zeichnet sich durch Cyclotetraphosphatanionen und der G-Typ [102] durch Cyclotriphosphatgruppen aus. Vom Tetrphosphat $\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ist das Pulverdiagramm bekannt [12], aus dem durch Vergleich mit der isotypen Chromverbindung die Gitterkonstanten bestimmt werden konnten.

Die Struktur des im CrVO_4 -Typ kristallisierenden VPO_4 konnte an Einkristallen aus chemischen Transportexperimenten verfeinert werden. Es ist durch Reduktion von VOPO_4 mit VP darstellbar. Während man bei der Rutilstruktur Ketten von trans-eckenverknüpften $[\text{MO}_{6/2}]$ -Oktaedern findet, kann man bei der Struktur von VPO_4 $[\text{VO}_{4/2}\text{O}_{2/1}]$ -Oktaederketten beobachten, die parallel zur c-Achse über PO_4 -Tetraeder verknüpft sind.

Die Struktur des in orthorhombischer Metrik kristallisierenden $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ zeichnet sich durch flächenverknüpfte VO_6 -Oktaeder aus, die über eine gemeinsame Fläche miteinander zu V_2O_9 -Doppeloktaedern verknüpft sind. Daneben finden sich in der Struktur verknüpfende Diphosphatgruppen. Die Strukturverfeinerung endete bei einem hohen Gütefaktor von $R_1 = 0,094$, was von den Autoren [87] mit einer Teilbesetzung der Phosphorpositionen durch Vanadium erklärt wird. Sie beobachten ebenfalls mit der Änderung des V : P Verhältnisses eine Verschiebung des Farbeindruckes von beige nach braun.

Eine Verfeinerung der Kristallstruktur der isostrukturellen Verbindung $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [103] brachte bei monokliner Metrik ein besseres Ergebnis. Ein genauer Vergleich der Intensitäten der symmetrieäquivalenten Reflexe führte zur monoklinen Metrik und systematischen Auslöschungen die mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ verträglich sind.

Das catena-Metaphosphat vom dreiwertigen Vanadium $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Man findet isolierte VO_6 -Oktaeder, die über endlose Ketten von PO_4 -Tetraedern verknüpft sind. Die Autoren [100] verwenden zur Darstellung von $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ eine Reaktion von V_2O_5 mit P_4O_{10} in evakuierten Kieselglasampullen. Sie erhalten dabei ein Produktgemisch von $\text{V}(\text{PO}_3)_3$, $\text{VO}(\text{SiP}_2\text{O}_8)$ und zwei weiteren, nicht näher beschriebenen Phasen. Eine weitere Synthesemöglichkeit [85] besteht in der Reaktion von V_2O_5 mit konzentrierter Phosphorsäure bei über 450°C .

Vanadiumphosphate die ausschließlich Vanadium in der Oxidationsstufe +II enthalten, sind nicht bekannt. Es existiert allerdings ein gemischtvalentes Vanadium(II, III)-oxidphosphat V_2OPO_4 [75], dessen tetragonale Struktur anhand von Einkristalldaten gelöst werden konnte. Diese Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-V}_2\text{OPO}_4$ wandelt sich beim Verreiben der Kristalle tribochemisch in die orthorhombische Tieftemperaturphase (α -Form, $T_U = 320^\circ\text{C}$) um. Von $\alpha\text{-V}_2\text{OPO}_4$ ist das Röntgenpulverdiagramm bekannt. Das wesentliche Strukturmerkmal von $\beta\text{-V}_2\text{OPO}_4$ sind unendliche Ketten von flächenverknüpften VO_6 -Oktaedern, die sich parallel der a- und b-Achse erstrecken. Bemerkenswert ist der sehr kurze Vanadium-Vanadium-Abstand von $2,68 \text{ \AA}$.

Neben den Vanadiumphosphaten konnte man bei Experimenten im untersuchten System immer wieder das Auftreten der Silicophosphate $(\text{VO})\text{SiP}_2\text{O}_8$ [104] und $\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [11] beobachten. Das in der Literatur beschriebenen „ $\text{V}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ “ [105] ist nach neueren Untersuchungen eher als $\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [73] zu formulieren.

Im Folgenden sollen kurz die bisher bekannten Gleichgewichtsbeziehungen beschrieben werden. Systematische Untersuchungen der Gleichgewichtsbeziehungen [12] haben gezeigt, dass im Unterschied zum System $\text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ [7] das Monophosphid VP mit dem Orthophosphat VPO_4 und dem Oxidphosphat V_2OPO_4 im Gleichgewicht steht. Die beiden Phosphate koexistieren wiederum mit V_2O_3 . Von allen Phosphaten mit Vanadium in der Oxidationsstufe +III (VPO_4 , $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{V}(\text{PO}_3)_3$) ist bekannt, dass sie mit Phosphordampf und den jeweils benachbarten Phosphaten, bzw. im Fall von $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ mit P_4O_{10} im Gleichgewicht stehen. Über die Koexistenzen der Phosphate VOPO_4 , $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und VPO_4 zu den Vanadiumoxiden, außer zu V_2O_3 , war bisher nichts bekannt. Ebenso sind die

Gleichgewichtslinien im P_4O_{10} -reichen Bereich des Phasendreieckes zu den Phosphaten $VO(PO_3)_2$ und $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ bisher noch nicht geklärt worden. Ein Ziel der hier vorliegenden Arbeit bestand darin, die noch nicht bekannten Phasenbeziehungen zu ermitteln. Zusätzlich sollten durch gezielte isotherme Temperexperimente und chemische Transportexperimente der thermische Existenzbereich von $V_2P_4O_{13}$ eingegrenzt und Kristalle für eine Einkristallstrukturbestimmung erhalten werden.

5.4 Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Mehrzahl der in dieser Arbeit vorgestellten Gleichgewichtsbeziehungen wurde anhand isothermen Temperexperimenten nachgewiesen. Dazu wurden geeignete Ausgangsverbindungen in den gewünschten Molzahlverhältnissen V : P : O eingewogen und in evakuierte Kieselglasampullen eingebracht. Zur Gewährleistung einer hinreichend schnellen Gleichgewichtseinstellung wurde den Gemengen Iod als Mineralisator (ca. 50mg) zugesetzt. Nach der Reaktion wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen, unter Wasser abgeschreckt, geöffnet, die Reaktionsprodukte entnommen und zur Entfernung von Iodresten mit verd. NaOH, demin. Wasser und Aceton gewaschen. Die Proben wurden anschließend bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. In einigen Fällen musste auf den Einsatz von Iod als Mineralisator verzichtet werden. Im " P_4O_{10} -reichen" Bereich (vgl. Abbildung 5-3 B) des Phasendreieckes führt ein Zusatz von Iod zur Bildung von Silicophosphaten ($(VO)SiP_2O_8$, $V_4P_6Si_2O_{25}$, VP_3SiO_{11}), die bei Gleichgewichtsexperimenten unerwünscht sind. Bei Verwendung von Cl_2 als Mineralisator war die Bildung der Silicophosphate die dominierende Reaktion. Für entsprechende Experimente ohne Mineralisator wurden deshalb zur Verbesserung der Reaktivität stäbchenförmige Presslinge der ungefähren Abmessungen 2 mm x 13 mm x 4 mm ($m \approx 250\text{mg}$) angefertigt und in evakuierten Kieselglasampullen bei 800°C im Röhrenofen getempert. Die Reaktionszeit wurde bei diesen Experimenten auf 21 Tage verlängert, um die langsamere Gleichgewichtseinstellung ohne Mineralisator auszugleichen. In Abbildung 5-1 sind Fotos einiger typischer Ampullen nach Ende der Experimente abgebildet.

Die Phasenanalyse der erhaltenen Substanzproben erfolgte röntgenographisch durch Vergleich der Guinieraufnahmen ($CuK\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Quarzmonochromator) mit Simulationen der Pulverdiagramme der betreffenden Phasen. Eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Pulverdiagramme der dreiphasigen Substanzgemische erwies sich oft als schwierig. Besonders im Fall der strukturverwandten Magnéli-Phasen führte die Ähnlichkeit der Beugungsdiagramme zu komplexen Mustern. Hier war die hohe Empfindlichkeit der

verwendeten IP-Filme und die gute Winkelauflösung der Guinieraufnahmen für die Auswertung sehr hilfreich.

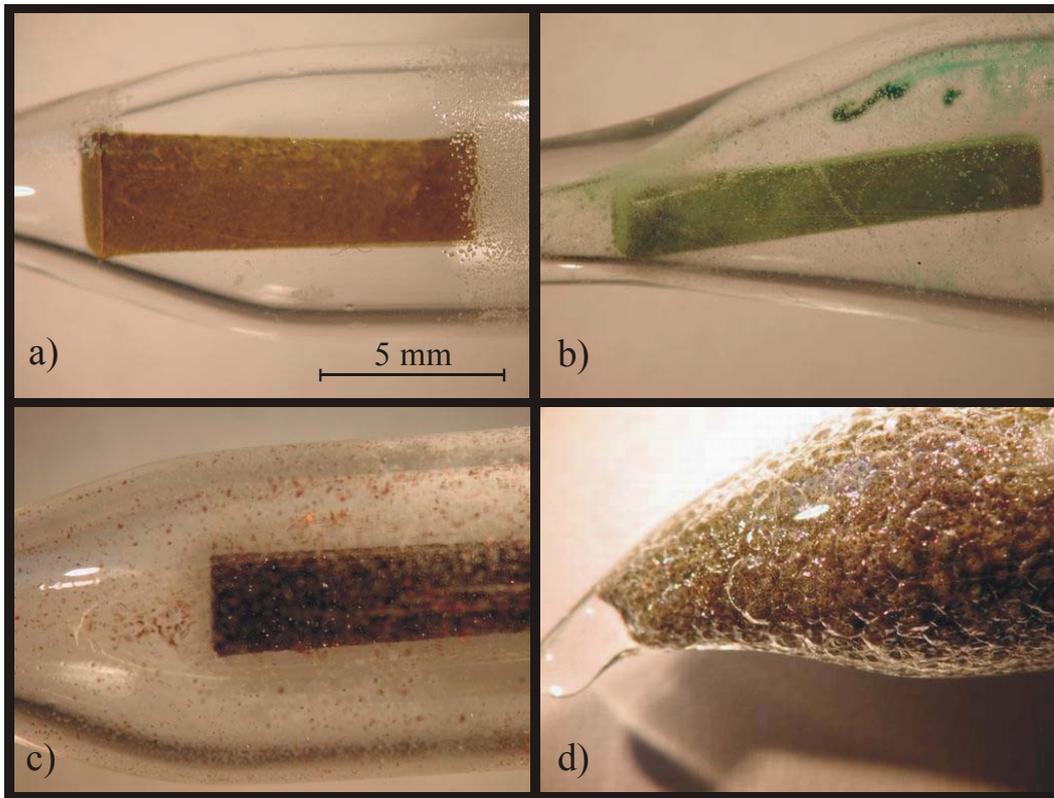


Abbildung 5-1 Bodenkörper aus Gleichgewichtsexperimenten. a) Pressling der Zusammensetzung $VPO_4 / V_4(P_2O_7)_3 / V_2(VO)(P_2O_7)_2$, b) Pressling der Zusammensetzung $(VO)_2P_2O_7 / VO(PO_3)_2 / V_2(VO)(P_2O_7)_2$, türkisfarbene Kristalle an der Ampullenwand $(VO)SiP_2O_8$; c) Pressling der Zusammensetzung $V_2O_3 / V_3O_5 / VPO_4$; d) Ampulle mit starkem Glasangriff unter Bildung von $V_4P_6Si_2O_{25}$.

In Tabelle 5-1 sind einige repräsentative Experimente zusammengestellt, die für die Klärung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem wichtig waren. Experimente deren Versuchsbedingungen von den üblichen Bedingungen (800°C , Mineralisator: 50 mg I_2 , Reaktionsdauer: 5d) abweichen, sind gekennzeichnet.

Tabelle 5-1 Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im Dreistoffsystem V / P / O.

	Einwaage [mmol]	x(V) : x(P) : x(O)	Gleichgewichtsbodenkörper nach Guinieraufnahme
1	β -VOPO ₄ 1,0; P 0,5	0,133 : 0,200 : 0,667	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃
2	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,2; VP 0,4	0,171 : 0,229 : 0,600	VPO ₄ , VP
3	β -VOPO ₄ 1,0; P 1,0	0,125 : 0,250 : 0,625	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , VPO ₄
4	VO(PO ₃) ₂ 2,73; P 0,97	0,097 : 0,227 : 0,676	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , V(PO ₃) ₃
5	V ₂ O ₃ 1,0; P 0,48	0,365 : 0,088 : 0,547	β -V ₂ OPO ₄ , V ₂ O ₃ , VP
6	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,5; V 2,0	0,250 : 0,094 : 0,656	β -V ₂ OPO ₄ , VPO ₄ , VP
7	V ₂ O ₅ 1,03; VP 0,61; VPO ₄ 1,12	0,250 : 0,114 : 0,636	β -V ₂ OPO ₄ ^{e)} , VPO ₄ , V ₂ O ₃
8 ^{a)}	VP 3,67; P 2,79	0,362 : 0,638 : 0,000	VP, VP ₂
9 ^{b)}	V 2,55; P 7,56	0,252 : 0,748 : 0,000	VP ₂ , VP ₄
10 ^{d)}	VPO ₄ 0,55; β -VOPO ₄ 0,54; V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,33	0,139 : 0,177 : 0,683	VPO ₄ , V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂ , (VO) ₂ P ₂ O ₇
11 ^{d)}	VPO ₄ 0,60; β -VOPO ₄ 0,13; V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,22	0,142 : 0,181 : 0,677	VPO ₄ , (VO) ₂ P ₂ O ₇ , V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂
12	VO(PO ₃) ₂ 0,85; P ₄ O ₁₀ 0,19; V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,24	0,097 : 0,210 : 0,693	V(PO ₃) ₃ , VO(PO ₃) ₂
13 ^{d)}	VO(PO ₃) ₂ 0,85; V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 0,095	0,107 : 0,198 : 0,694	VO(PO ₃) ₂ , V(PO ₃) ₃ , V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂
14 ^{d)}	VO(PO ₃) ₂ 0,12; VPO ₄ 0,19; β -VOPO ₄ 0,11	0,135 : 0,174 : 0,691	VO(PO ₃) ₂ , (VO) ₂ P ₂ O ₇ , V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂
15 ^{c)}	β -VOPO ₄ 2,47; P ₄ O ₁₀ 0,53	0,100 : 0,186 : 0,714	VO(PO ₃) ₂ , β -VOPO ₄
16	V ₂ O ₅ 0,49; V 0,79; β -VOPO ₄ 0,45	0,301 : 0,061 : 0,638	V ₃ O ₅ , V ₄ O ₇ , VPO ₄
17	V ₂ O ₃ 0,64; V ₂ O ₅ 0,19; VO(PO ₃) ₂ 0,32	0,256 : 0,083 : 0,661	VO ₂ , VPO ₄
18	V ₂ O ₃ 0,30; V ₂ O ₅ 0,67; β -VOPO ₄ 0,22	0,257 : 0,052 : 0,690	VO ₂ , V ₆ O ₁₃ , (VO) ₂ P ₂ O ₇

19 ^{b)}	β -VOPO ₄ 0,99; V ₂ O ₅ 0,99; VPO ₄ 1,00	0,229 : 0,064 : 0,707	β -VOPO ₄ , (VO) ₂ P ₂ O ₇ , V ₂ O ₅
20	V ₂ O ₃ 1,43; V ₂ O ₅ 0,21; VPO ₄ 0,24	0,350 : 0,024 : 0,626	V ₂ O ₃ , V ₃ O ₅ , VPO ₄
21	V ₂ O ₃ 1,22; V ₂ O ₅ 0,59; VPO ₄ 0,04	0,344 : 0,008 : 0,648	V ₆ O ₁₁ , V ₇ O ₁₃ , VPO ₄
22	β -VOPO ₄ 0,28; VO ₂ 0,14; VPO ₄ 1,27	0,169 : 0,155 : 0,676	VPO ₄ , R2(V)
23	β -VOPO ₄ 0,602; VO ₂ 0,124; VPO ₄ 0,892	0,162 : 0,152 : 0,686	(VO) ₂ P ₂ O ₇ , R2(V)

a) Gleichgewichtseinstellung bei 700°C. b) Gleichgewichtseinstellung bei 550°C. c) Gleichgewichtseinstellung bei 600°C. d) Ausgangssubstanz in Form eines Presslings eingesetzt.

5.5 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Mit den erhaltenen Informationen über die Gleichgewichtsphasen lässt sich das Gibbsche Phasendreieck für das untersuchte Dreistoffsystem bei 800°C wie in Abbildung 5-2 gezeigt darstellen.

Neben den Phosphaten V₂OPO₄, VPO₄, V₄(P₂O₇)₃, V(PO₃)₃, V₂(VO)(P₂O₇)₂, (VO)₂P₂O₇, VO(PO₃)₂, VOPO₄, dem bisher unbekanntem R2(V) und dem Phosphid VP konnten die Oxide V₂O₃, V_nO_{2n-1} (3 ≤ n ≤ 8) VO₂ und V₆O₁₃ bei 800°C unter Gleichgewichtsbedingungen auftretende, feste Phasen gefunden werden. V₂O₅, Phosphor, VP₂, VP₄ und P₄O₁₀ sind dagegen keine bei 800°C zu beobachtenden festen Phasen. Ein großer Bereich des Phasendreieckes wird durch das Phasengebiet VPO₄, VP, Phosphordampf und die Koexistenzen der phosphorreichereren Phosphate des dreiwertigen Vanadiums mit Phosphordampf bestimmt. Vanadium(III)-phosphate sind stabil gegenüber Reduktion durch Phosphor zu Vanadium(II).

Zusätzlich zu den bei 800°C beobachteten Koexistenzen konnten noch weitere Gleichgewichte gefunden werden, die nur bei niedrigeren Temperaturen auftreten. So koexistiert V₂O₅ bei 550°C mit VOPO₄ und (VO)₂P₂O₇, schmilzt jedoch bei 670°C [106] und ist bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes nicht mehr stabil gegenüber der Zersetzung in VO₂ und Sauerstoff [107].

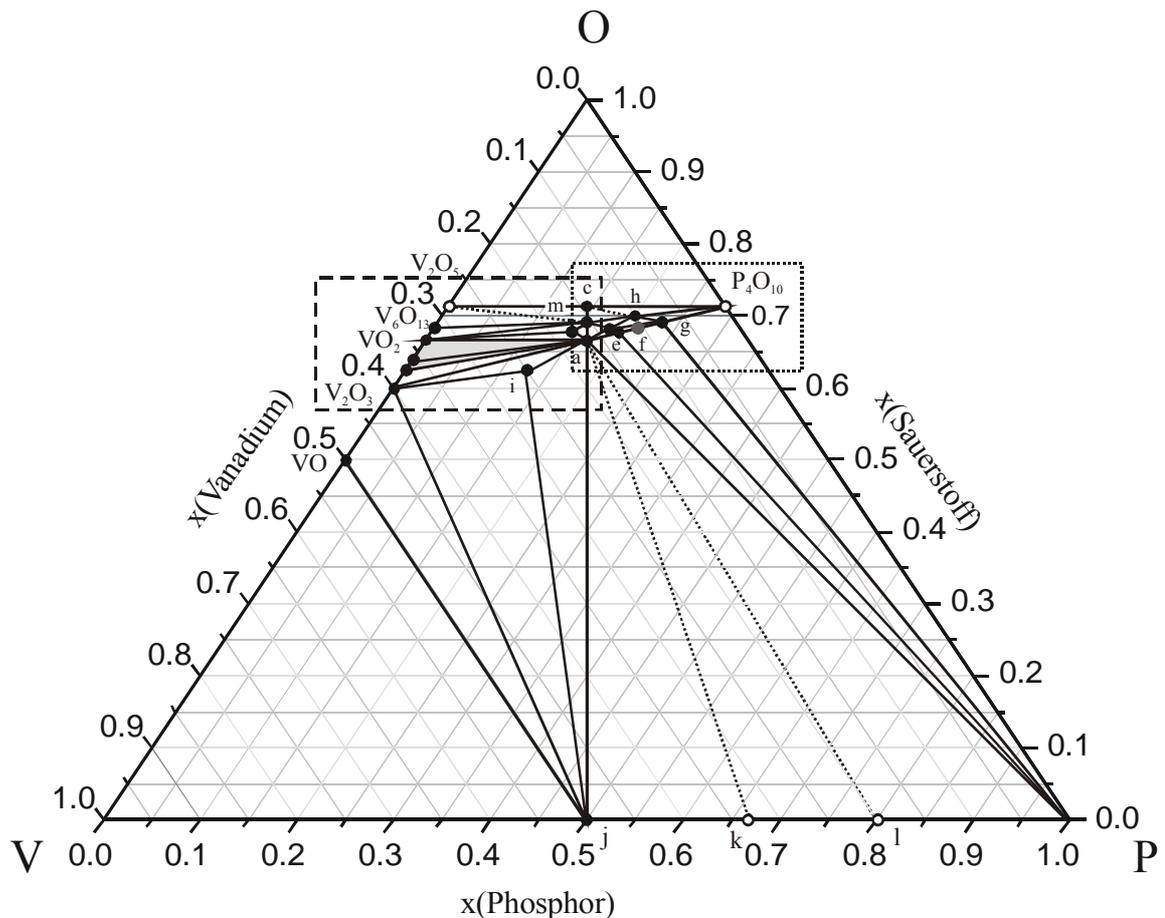


Abbildung 5-2 Übersicht über die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff bei 800°C. Gestrichelte Linien symbolisieren Gleichgewichtsbeziehungen bei Temperaturen unterhalb 800°C, offene Kreise kennzeichnen Gleichgewichtsphasen, die bei 800°C nicht als Festkörper vorliegen. a) VPO_4 , b) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, c) VOPO_4 , d) $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, e) $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, f) $\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, g) $\text{V}(\text{PO})_3$, h) $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, i) V_2OPO_4 , j) VP , k) VP_2 , l) VP_4 , m) $\text{R}_2(\text{V})$.

Die Gleichgewichtslinie von VOPO_4 zum Metaphosphat $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ findet man nur bei Temperaturen unterhalb 600°C. Hier findet man bei höheren Temperaturen eine Zersetzung von VOPO_4 in Sauerstoff und $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Die Phosphide VP_2 [108] und VP_4 [109] können bei höheren Temperaturen unter einem erhöhten Phosphordampfdruck gegen einen Zerfall in niedrigere Phosphide stabilisiert werden. VP_4 zersetzt sich ab 650°C in Phosphor und VP_2 . Ebenso zeigen die Experimente (Tabelle 5-1, Nr. 8), dass VP_2 bei 800°C in VP und Phosphordampf zerfällt [110].

Aus den Gleichgewichtsverhältnissen folgt, dass bei 800° keine Vanadiumphosphate existieren, in denen das Vanadium ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Es konnte, anders als im System Chrom / Phosphor / Sauerstoff [114], weder ein Diphosphat

" $V_2P_2O_7$ " noch ein Orthophosphat " $V_3(PO_4)_2$ " gefunden werden. Ergänzende Experimente zur Suche nach Vanadium(II)-phosphaten sind in Kapitel 5.6 zusammengestellt.

Die Reduktion von VPO_4 mit Vanadium liefert statt des Orthophosphates " $V_3(PO_4)_2$ " V_2OPO_4 und VP als Produkte. " $V_2P_2O_7$ " ist instabil gegenüber den koexistierenden Nachbarphasen VPO_4 und VP. Vanadium(II) ist offenbar in der Lage Phosphor(V) zu Phosphor(-III) bzw. elementarem Phosphor zu reduzieren. Es existiert allerdings seit längerer Zeit die Strukturbeschreibung des gemischtvalenten Vanadium(II,III)-oxidphosphats V_2OPO_4 , dessen zu Fe_2PO_5 [111] isotype tetragonale Hochtemperaturmodifikation ($T_U = 320^\circ C$) bekannt ist [75]. Das bereits seit 1996 bekannte Vanadium(III)-tetraphosphat $V_2P_4O_{13}$ [12] konnte bei den neueren Untersuchungen des Phasendreieckes nicht reproduziert werden. Ein Vergleich früherer Ergebnisse mit den hier durchgeführten Untersuchungen legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der zu $Cr_2P_4O_{13}$ [112] isotypen Vanadiumverbindung um eine metastabile Phase handelt, die bei Gleichgewichtsbedingungen nicht auftritt und deren kinetisch kontrollierte Bildung aus einer übersättigten Gasphase nur unterhalb von ca. $900^\circ C$ als Alternative zu den Nachbarphasen $V_4(P_2O_7)_3$ und $V(PO_3)_3$ möglich ist. Es sei in diesem Zusammenhang angemerkt, dass sich laut Literaturangaben auch $Cr_2P_4O_{13}$ nur in kleinen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung des Silicophosphates „ $Cr_3P_5SiO_{19}$ “ (vgl. Anmerkungen zu „ $V_3P_5SiO_{19}$ “ Kapitel 5.3) aus Cr_2O_3 und P_4O_{10} in Kieselglasampullen darstellen lässt.

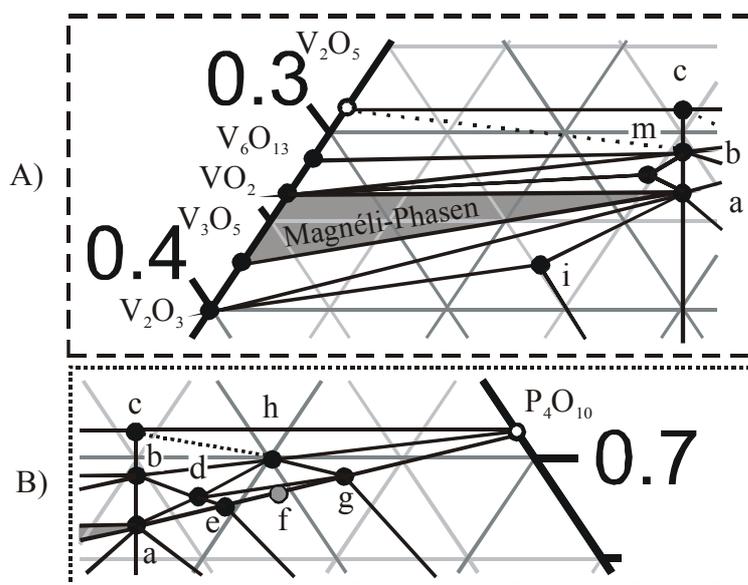


Abbildung 5-3 A) Ausschnitt mit den Koexistenzen der Vanadiumoxide und Vanadiumphosphate. B) Ausschnitt mit den Koexistenzen im „ P_4O_{10} -reichen“ Bereich des Phasendreieckes V / P / O.

Bisher war nicht vollständig bekannt, mit welchen Phasen das katalytisch aktive Vanadium(IV)-diphosphat koexistiert. Die Experimente (vgl. Tabelle 5-1) zeigen, dass $(VO)_2P_2O_7$ mit den Oxiden VO_2 , V_6O_{13} (Nr. 18), V_2O_5 (bei $550^\circ C$, Nr. 19) und den Phosphaten VPO_4 (Nr. 10), $VOPO_5$ (Nr. 19), $VO(PO_3)_2$ (Nr. 14) sowie $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (Nr. 11) im Gleichgewicht steht. Bemerkenswert war bei den Experimenten Nr. 22 und 23 das Auftreten einer unbekannt Phase. Das Pulverdiagramm der unbekannt Phase zeigt große Ähnlichkeit mit dem im System Ti / P / O auftretenden gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphat R2(Ti) [7]. Die Abkürzungen R1, R2 und R3 stehen dabei für den Strukturtyp und die konstituierenden Elemente sind in Klammer angegeben. Abbildung 5-4 zeigt einen Vergleich der Röntgenpulverdiagramme der Phasen R2(V) ($V_{96}O_{72}(PO_4)_{72}$) und R2(Ti). Die zugehörigen d-Werte sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt. Die Phase R2(V) koexistiert mit $(VO)P_2O_7$, VPO_4 und VO_2 . Aufgrund der Komplexität der Röntgenpulverdiagramme und der damit verbundenen Unsicherheit der Zuordnung der Reflexe zu den entsprechenden Phasen ist nicht auszuschließen, dass noch weitere Phasen wie im System Ti / P / O existieren, deren Strukturen sich wie jene von $V_2O(PO_4)$ und R2(V) vom Lipscombit [113] ableiten. Der Koexistenzbereich $VO_2 / VPO_4 / (VO)_2P_2O_7$ bedarf noch einer genaueren Untersuchung, die aber nicht mehr Teil dieser Arbeit ist. Das schon länger bekannte $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ besitzt einen eigenen Strukturtyp.

Weiterhin fällt im Phasendreieck V / P / O auf, dass alle Vanadiumoxide zwischen V_2O_3 und VO_2 mit VPO_4 (Exp. Nr. 20, 17, 16) im Gleichgewicht stehen. Im Bereich der Magnéli-Phasen wurden die Dreiecke $V_3O_5 / V_4O_7 / VPO_4$ (Exp. Nr. 16) und $V_6O_{11} / V_7O_{13} / VPO_4$ (Exp. Nr. 21) explizit bestätigt. Aus Röntgenpulverdiagrammen und EDX-Analysen konnten keine Hinweise auf den Einbau von Phosphor in die Magléli-Phasen erhalten werden.

Mit den hier vorgelegten Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen im System V / P / O lassen sich Trends zum Redox-Verhalten in der Reihe M / P / O ($M = Ti, V, Cr, Mn$) aufzeigen. Der Vergleich der Dreistoffsysteme V / P / O und Ti / P / O zeigt deutliche Unterschiede. Alle Titanoxide koexistieren mit TiP, während die Phosphate $TiPO_4$, $Ti(PO_3)_3$, TiP_2O_7 mit Phosphor im Gleichgewicht stehen. Im Bereich zwischen $Ti_5O_4(PO_4)_4$ und $TiPO_4$ existieren eine Reihe gemischtvalenter Titan(III, IV)-phosphate, für die hier nur eine vergleichbare Verbindung R2(V) gefunden werden konnte.

Das Dreistoffsystem Cr / P / O ist dem des Vanadiums ähnlicher. Während die Phosphate $Cr_2P_2O_7$ [74], $Cr_3(PO_4)_2$ [76] mit CrP koexistieren und $Cr(PO_3)_3$ mit CrP und Phosphordampf koexistiert, findet man im System Ti / P / O keine Koexistenzen der Phosphate mit TiP,

sondern ausschließlich mit Phosphordampf. Die Stabilität von Phosphaten mit Kationen der Oxidationsstufe +II nimmt von Titan über Vanadium, Chrom zu Mangan hin zu.

Tabelle 5-2 Guinieraufnahme von R2(V). Intensitäten und d-Werte der beobachteten Reflexe; die Intensitätsskala reicht von st(ark) über m(ittel) bis sw (schwach). "+" und "-" zeigen Abstufungen an. Die beobachteten Reflexlagen wurden anhand von α -Quarz als Standard korrigiert.

d - Wert	I_{beob.}	d - Wert	I_{beob.}	d - Wert	I_{beob.}
6,8112	sw	3,1694	st-	2,0285	m+
6,1002	sw	3,1384	sw	2,0121	sw+
5,1635	sw	3,1020	sw-	1,8557	sw-
4,7809	sw	2,9849	sw-	1,8169	sw+
4,3358	sw-	2,8264	sw+	1,7183	sw-
4,1718	sw+	2,7806	sw	1,6522	m+
3,8962	sw-	2,6226	sw-	1,6185	sw-
3,7231	sw+	2,5937	sw-	1,5923	m-
3,6425	m+	2,5697	m+	1,5845	m+
3,5922	sw+	2,5452	m-	1,5764	sw+
3,4493	sw	2,5127	sw-	1,4725	sw-
3,3954	sw	2,4060	sw-	1,4411	sw+
3,3695	sw-	2,2633	m-	1,4168	sw-
3,3058	st+	2,1386	sw-	1,2983	sw
3,2505	sw	2,0918	sw-	1,2847	sw+

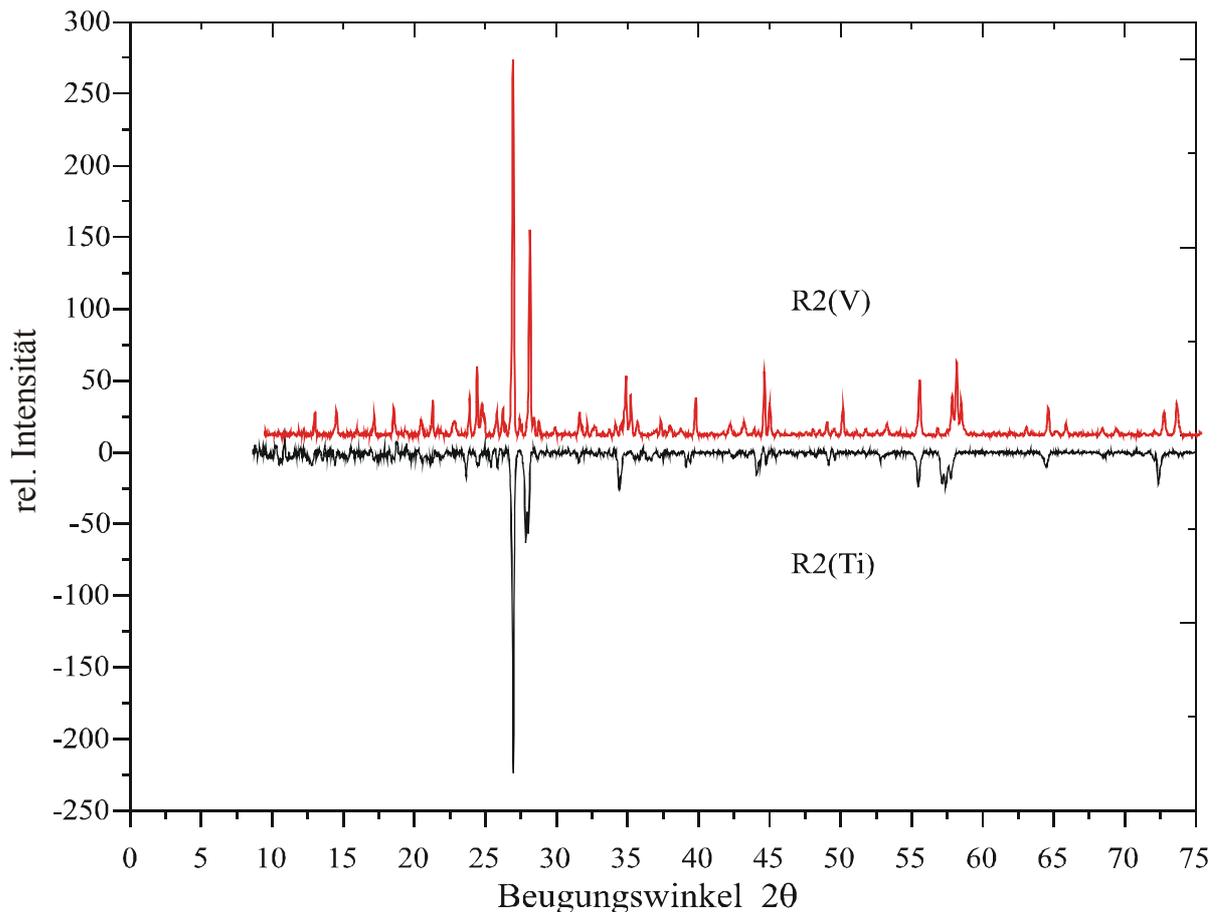


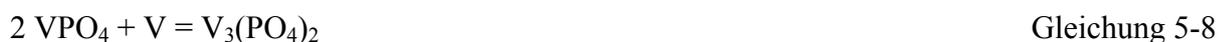
Abbildung 5-4 Vergleich der Guinierdiagramme von R2(Ti) (unten) und der neuen Verbindung R2(V).

5.6 Versuche zur Darstellung von Vanadium(II)-phosphaten

Bereits in früheren Arbeiten wurde versucht Phosphate darzustellen, in denen Vanadium ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vorliegt [12]. Entsprechende Experimente im Dreistoffsystem Cr / P / O konnten die Existenz von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ beweisen. Daneben existieren vom zweiwertigen Chrom noch die Phosphathalogenide $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [114] sowie eine Reihe quaternärer Phosphate $\text{A} / \text{Cr}^{\text{II}} / \text{P} / \text{O}$ ($\text{A} = \text{Erdalkalimetall}$) [115]. Dies und die Existenz des gemischtvalenten Vanadium(II, III)-oxidphosphats ließen vermuten, dass es möglich sein sollte, die analogen Vanadiumverbindungen darstellen zu können.

$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde von A. Schmidt [114] dargestellt, indem bei 1200°C CrPO_4 und elementares Chrom im Verhältnis 2 : 1 mit einigen mg Iod oder NH_4I als Mineralisator in evakuierten Kieselglasampullen zur Reaktion gebracht wurden. In den abgeschreckten Ampullen findet man reines Chrom(II)-orthophosphat. Bei Temperaturen unterhalb von 1200°C findet man die

Gleichgewichtsbodenkörper $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CrP und Cr_2O_3 . Entsprechend Gleichung 5-8 wurde versucht, bei 1250°C in evakuierten Kieselglasampullen VPO_4 mit Vanadium Pulver, in Gegenwart von Iod als Mineralisator, umzusetzen. Da die Ampullen bei 1250°C schon eine deutliche Erweichung des Glases aufweisen wurde die Versuchsdauer auf drei Tage beschränkt. Wegen der höheren thermochemischen Stabilität wurden Ampullen mit einem kleinem Querschnitt verwendet ($l = 10 \text{ cm}$; $d = 12 \text{ mm}$). Auch die verwendeten Mengen an Mineralisator wurden klein gewählt um den Druck in der Ampulle niedrig zu halten ($\Sigma P \approx 1 \text{ atm}$ bei 1250°C).



Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-3 zusammengestellt. Das Hauptreaktionsprodukt der Umsetzungen ist V_2OPO_4 , das neben sehr geringen Mengen V_2O_3 im Produktgemenge zu finden ist. „ $\text{V}_3(\text{PO}_4)_2$ “ liegt im Dreiphasengebiet $\text{V}_2\text{OPO}_4 / \text{VPO}_4 / \text{VP}$, nahe bei V_2OPO_4 (vgl. Abbildung 5-2). Dessen Auftreten als Hauptprodukt wird damit verständlich. Das Vorliegen geringer Mengen V_2O_3 in zweiphasigen Produktgemengen kann verschiedene Ursachen haben.

1. Abspaltung von P_4O_{10} oder O_2 .
2. Einwaagefehler.

Tabelle 5-3 Hochtemperaturversuche zur Darstellung von „ $\text{V}_3(\text{PO}_4)_2$ “.

Ausgangsverbindungen [mg], [mmol]	Bedingungen [d], [$^\circ\text{C}$]	Ergebnis der Guinieraufnahmen
VPO_4 291,0 2,0	3, 1250	V_2OPO_4 (Hauptprodukt)
V 53,0 1,0		V_2O_3 (sehr geringe Menge)
I_2 28,0 0,1103		
VPO_4 90,0 0,6	3, 1250	V_2OPO_4 (Hauptprodukt)
V 20,0 0,4		V_2O_3 (sehr geringe Menge)
I_2 25,0 0,0985		

Zur Darstellung von $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ verwendete A. Schmidt die Umsetzung von CrPO_4 mit CrCl_3 und Chrom. Man findet im Transportexperiment mit einem Temperaturgradienten von

1000 → 900°C nach einer Reaktionsdauer von ca. 10 Tagen auf der Quellen-, wie auch im besonderen auf der Senkenseite großen Kristalle von $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$.

Nach Gleichung 5-9 wurde versucht VPO_4 mit Vanadiummetall und VCl_3 umzusetzen.



Die Ausgangsprodukte wurden 24h bei 800°C vorgetempert und anschließend fünf Tage einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Die genauen Einwaagen und die Reaktionsprodukte sind in Tabelle 5-4 zusammengestellt.

Tabelle 5-4 Versuche zur Darstellung von „ $\text{V}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ “.

Nr.	VPO_4		VCl_3		V		Temperaturen [°C]	Quelle ^{a)}	Senke ^{a)}
	[mg], [mmol]	[mg], [mmol]	[mg], [mmol]	[mg], [mmol]	[mg], [mmol]	[mg], [mmol]			
1	48,9	0,335	17,6	0,1117	11,37	0,2233	1000 → 900	—	V_2OPO_4
2	43,7	0,2999	15,7	0,0998	10,2	0,1996	900 → 800	—	$\text{VPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3$
3	141,4	0,9691	48,3	0,3071	36,2	0,7106	1000 → 900	—	$\text{V}_2\text{OPO}_4,$ V_2O_3
4	128,9	0,9692	46,4	0,295	32,9	0,6458	900 → 800	—	$\text{V}_2\text{OPO}_4,$ V_2O_3

^{a)} nach Guinieraufnahme

Bei den Experimenten Nr.1 und 2 wurden die Stöchiometrien, so wie sie nach Gleichung 5-9 vorgegeben sind, verwendet. Da sich bei den Experimenten zeigte, dass große Mengen Vanadium bzw. Chlor in Form von Vanadiumchloriden bzw. -oxidchloriden in der Gasphase zu sein scheinen, wurde versucht, dies durch eine 10%-ige Erhöhung des Vanadiumanteils zu kompensieren. Wie die Experimente Nr. 3 und 4 zeigen, gelangt man durch Zugabe von Vanadium zum Bodenkörper wieder in das Dreiphasengebiet $\text{V}_2\text{O}_3 / \text{VPO}_4 / \text{V}_2\text{OPO}_4$.

Auffällig war bei diesen Experimenten, dass die Gasphase in der Ampulle auch nach dem Abschrecken noch eine tiefgelbe Farbe aufweist, die erst nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur verschwindet. Man hat es hier mit einem Beispiel für eine übersättigte Gasphase zu tun.

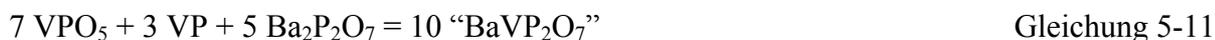
Es hat sich bei diesen Experimenten auch gezeigt, dass VCl_3 sehr gut als Transportmittel für V_2OPO_4 geeignet ist. Bei allen Experimenten war bereits nach 5 Tagen ein vollständiger Transport des Bodenkörpers zu beobachten.

Alle Versuche zur Darstellung von „ $V_2P_2O_7$ “ durch Reduktion von VPO_4 bzw. mit VP endeten mit der Erkenntnis, dass „ $V_2P_2O_7$ “ nicht stabil ist gegenüber dem Zerfall in seine Nachbarphasen VPO_4 und VP (vgl. Abschnitt 5.5).



Da die Syntheseveruche zur Darstellung von ternären Vanadium(II)-phosphaten nicht erfolgreich waren, wurde versucht, durch Einbau von schweren Erdalkalimetall-Ionen Vanadium(II) in quaternären Phosphaten zu stabilisieren.

Dazu wurden 156 mg (0,96 mmol) $VOPO_4$ mit 34 mg (0,41 mmol) VP und 310 mg (0,69 mmol) $Ba_2P_2O_7$ innig verrieben und aus dem Gemenge ein Pressling angefertigt. Der Pressling wurde dann mit 150 mg I_2 in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen und zunächst für 3 Tage bei $800^\circ C$ und anschließend für weitere fünf Tage bei $1050^\circ C$ im Kammerofen getempert.



Nach dem Abschrecken wurde der Pressling entnommen und man konnte gut ausgebildete gelb-grüne Kristalle im Bodenkörper finden. Ein Indizierungsversuch des bisher unbekanntes, einfachen Pulverdiffraktogramms ergab eine kubische Metrik. Eine sich anschließende Röntgenstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5) zeigte, dass es sich bei den Kristallen um ein Orthophosphat $Ba_3V_4(PO_4)_6$ handelte.

In keinem Experiment gelang die Synthese eines Vanadium(II)-phosphates. Die möglichen Versuche zur Stabilisierung der Oxidationsstufe in Phosphathalogeniden, wie beim Chrom(II), oder die Stabilisierung in quaternären Erdalkalimetall-Vanadiumphosphaten erwiesen sich als nicht erfolgreich.

5.7 Transportexperimente

Die Transporteigenschaften einiger Vanadiumphosphate waren bereits früher Gegenstand von Untersuchungen [11, 12]. Zum chemischen Transport von VPO_4 ist bekannt, dass es mit Phosphor/Iod Gemischen oder mit Iod in Gegenwart von wenigen Milligramm VP im

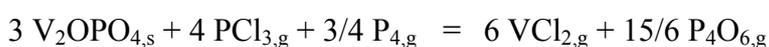
Temperaturgradienten von 1000 → 900°C mit hohen Transportraten wandert. V_2OPO_4 zeigt mit I_2 im gleichen Temperaturgradienten ebenfalls einen Transporteffekt. Zum chemischen Transport von $V_4(P_2O_7)_3$ war bekannt, dass es mit einem Gemisch aus Phosphor und Iod als Transportmittel aus einem Ausgangsbodenkörper von VPO_4 und $V_4(P_2O_7)_3$ neben VPO_4 und $V(PO_3)_3$ auch auf der Senkenseite zu finden ist [12]. Der Temperaturgradient betrug bei den schlecht zu reproduzierenden Ergebnissen 900 → 800°C.

Ergänzend zu diesen Untersuchungen sollte im Rahmen dieser Arbeit die Verwendbarkeit anderer Transportmittel erprobt werden. In Tabelle 5-5 sind Experimente zum chemischen Transport von Vanadiumphosphaten zusammengestellt.

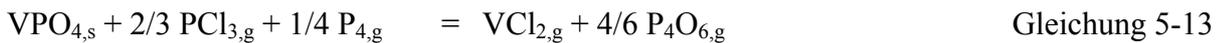
Wie sich bereits bei den Gleichgewichtsuntersuchungen (vgl. Tabelle 5-4) zeigte, ist VCl_3 in Gegenwart von Vanadium sehr gut als Transportmittel für VPO_4 und V_2OPO_4 geeignet.

VCl_3 ist stark hygroskopisch und damit an Luft sehr schwer exakt einzuwiegen. Deshalb wurde anstelle von VCl_3 Vanadumpulver und aus $PtCl_2$ erzeugtes Chlor eingesetzt. Die Experimente Nr.1 und 2 in Tabelle 5-5 zeigen, dass auch der Ersatz von VCl_3 durch in situ aus $PtCl_2$ und Vanadumpulver hergestelltes VCl_3 gute Transportraten und reproduzierbare Ergebnisse liefert, ohne dass es bei den Experimenten zu einem Angriff der Wand der Kieselglasampullen gekommen ist. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die Menge an Chlor so bemessen ist, dass das Verhältnis V:Cl ca. 1:1 (Einwaage an Vanadium und $PtCl_2$) beträgt. Im Fall von Experiment Nr.1 (Tabelle 5-5) hat man formal aus 0,3587 mmol $PtCl_2$ und 0,7165 mmol Vanadium 0,2391 mmol VCl_3 erzeugt. 0,1196 mmol nicht umgesetztes Vanadium verbleiben damit in der Ampulle (vgl. auch Gleichung 5-9). Eine Erhöhung des Verhältnisses von V:Cl (Einwaage an Vanadium und $PtCl_2$) auf 4:1 führt dazu, dass kein chemischer Transport mehr zu beobachten ist (vgl. Tabelle 5-5, Exp. Nr. 3, 4).

Modellrechnungen der Gasphasengleichgewichte zeigen, dass bei den Transportexperimenten mit Chlor unter „reduzierenden“ Bedingungen (TM: „VCl“) $P_4O_{6,g}$, $PCl_{3,g}$, $VCl_{2,g}$ und Phosphordampf mit Partialdrücken $p > 10^{-4}$ atm bei 900°C die dominierenden Spezies in der Gasphase sind. Die Gasteilchen $P_{4,g}$ und $PCl_{3,g}$ sind dabei als Transportmittel anzusehen, womit sich für den Transport von V_2OPO_4 und VPO_4 die Transportreaktionen gemäß den Gleichungen 5-14 und 5-15 formulieren lassen. Man findet in Transportratenberechnungen nach dem kooperativen Transportmodell für V_2OPO_4 und VPO_4 Transportraten von ca. 1 mg/h, die in Einklang mit den experimentellen Befunden stehen.

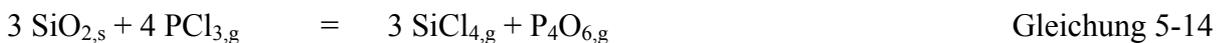


Gleichung 5-12



Die Erhöhung der Vanadiummenge bei den Experimenten Nr. 3 und 4 (Tabelle 5-5) führt zu einer Verschiebung der Bodenkörperzusammensetzung in das Dreiphasengebiet V_2O_3 , V_2OPO_4 , VP. Man beobachtet hier die Bindung des Sauerstoffs im Bodenkörper, was sich in den thermodynamischen Modellrechnungen in einem sehr geringen Partialdruck für P_4O_6 äußert ($p(\text{P}_4\text{O}_6) = 10^{-20}$ atm), der für einen Transporteffekt nicht mehr ausreichend ist.

Entgegen den früheren Beobachtungen, dass es bei der Verwendung von chlorierenden Transportmitteln zu einem Angriff der Ampullenwand und der Bildung von Silicophosphaten kommt, wurden bei den hier durchgeführten Experimenten keine solchen Nebenreaktionen gefunden. Die thermodynamischen Betrachtungen (Gleichung 5-14 und Gleichung 5-15) zeigen, dass die Auflösung von $\text{SiO}_{2,s}$ im Lösungsmittel $\text{PCl}_{3,g}$ in Gegenwart von überschüssigem Chlor stark begünstigt ist. Bei Abwesenheit von $\text{Cl}_{2,g}$ kommt es zur Bildung von $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$ welches auch für den chemischen Transport der Vanadiumphosphate VPO_4 und V_2OPO_4 mit verantwortlich ist.



$$\Delta_R H(1200 \text{ K}) = -6,546 \text{ kcal/FU} \quad \Delta_R S(1200 \text{ K}) = -6,425 \text{ cal/(FU}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_R G(1200 \text{ K}) = 1,164 \text{ kcal/FU} \quad \log K_p = -0,2112$$

$$p(\text{P}_4\text{O}_{6,g}; 1200 \text{ K}) \approx p(\text{PCl}_{3,g}; 1200 \text{ K}) \approx 1 \text{ atm};$$

$$p(\text{POCl}_{3,g}; 1200 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$



$$\Delta_R H(1200 \text{ K}) = -59,892 \text{ kcal/FU} \quad \Delta_R S(1200 \text{ K}) = -28,766 \text{ cal/(FU}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_R G(1200 \text{ K}) = -25,372 \text{ kcal/FU} \quad \log K_p = 4,6$$

$$p(\text{P}_4\text{O}_{6,g}; 1200 \text{ K}) \approx 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}; \quad p(\text{PCl}_{3,g}; 1200 \text{ K}) \approx 0,1 \text{ atm};$$

$$p(\text{POCl}_{3,g}; 1200 \text{ K}) \approx 4 \text{ atm}$$

Die Experimente Nr. 5 und 6 zeigen, dass VPO_4 in Gegenwart von V_2O_3 mit Iod als Transportmittel, wenn auch mit sehr geringen Transportraten, transportierbar ist. Bei Experiment Nr. 6 wurden zur Darstellung von V_2OPO_4 Vanadiumblech und VOPO_4

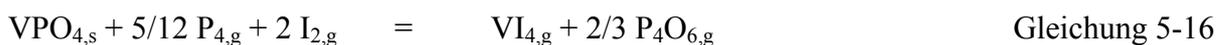
eingesetzt. Das verwendete Vanadiumblech war stark anoxidiert und man fand nach Beendigung des Experimentes auf den Quellenseiten einen Bodenkörper in Form des ursprünglichen Bleches bestehend aus V_2O_3 . Die daraus resultierende, zu geringe Einwaage an Vanadium führte, wie die Guinieraufnahme zeigte, zu einer Bodenkörperzusammensetzung nahe der Gleichgewichtslinie VPO_4 - V_2O_3 .

Experiment Nr. 7 zeigt die Transportierbarkeit von V_2O_3 mit I_2 in Gegenwart von VP. Bei diesem Experiment bildeten sich sehr geringe Mengen V_2OPO_4 , was noch das Vorhandensein von zusätzlichem Sauerstoff in der Ampulle anzeigt.

Setzt man als Ausgangssubstanzen V_2O_3 und Phosphor ein und wählt die Einwaagen so, dass man sich im Koexistenzgebiet V_2O_3 / VP / V_2OPO_4 befindet, so beobachtet man einen vollständigen Transport von V_2OPO_4 (Nr. 8) auf die Senkenseite, während VP im Quellenbodenkörper zurück bleibt.

Damit scheint VP, welches auch ein endothermes Transportverhalten zeigen kann, in Koexistenz mit den entsprechenden Phosphaten VPO_4 und V_2OPO_4 ausschließlich exotherm zu transportieren. Die Experimente Nr. 9 und 10 veranschaulichen die Möglichkeit zur Trennung eines Stoffgemenges aus VPO_4 und VP durch endothermen Transport von VPO_4 bzw. exothermen Transport von VP aus dem Stoffgemisch.

Thermodynamische Modellrechnungen zeigen, dass beim endothermen Transport von VPO_4 in Gegenwart von VP die Gasteilchen $P_4O_{6,g}$, $I_{2,g}$, $VI_{4,g}$, und in geringeren Mengen ($p \approx 10^{-4}$ atm) $P_{2,g}$ und $PI_{3,g}$ eine wichtige Rolle spielen. $I_{2,g}$ und $PI_{3,g}$ können dabei als Transportmittel angesehen werden. Die Transportreaktion kann nach Gleichung 5-16 formuliert werden. Bei Abwesenheit von VP im Bodenkörper beobachtet man in den Modellrechnungen die thermodynamisch ungünstige Bildung von Sauerstoff ($p(O_2) \approx 10^{-4}$ atm). Alle Gasteilchen die für den chemischen Transport von VPO_4 wichtig sind weisen unter diesen Bedingungen in Modellrechnungen nur noch geringe, für einen Transporteffekt nicht ausreichende Partialdrücke auf.



Der exotherme Transport von VP ist über die Gasteilchen $VI_{4,g}$ und $PI_{3,g}$ möglich. I_g ist dabei das Transportmittel (Gleichung 5-17).

Das Transportexperiment Nr. 15 zeigt, dass VPO_4 in Gegenwart von V_2OPO_4 bevorzugt wandert.

Um die Eignung unterschiedlicher Transportmittel für den chemischen Transport von $V_4(P_2O_7)_3$ zu prüfen, wurden zwischen 150 und 200 mg $V_4(P_2O_7)_3$ eingewogen, in eine evakuierte Kieselglasampulle mit unterschiedlichen Transportmitteln eingeschmolzen und ein Temperaturgradient von $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ angelegt. Bei allen Experimenten (Nr. 11-14) ist ein starker Angriff der Kieselglasampulle unter Bildung der Silicophosphate $V_4P_6Si_2O_{25}$ und VP_3SiO_{11} zu beobachten. Bei den Experimenten mit einer Atmosphäre Chlor ist eine Oxidation des Bodenkörpers zu $\beta\text{-VO}(\text{PO}_3)_2$ bzw. dem Silicophosphat des vierwertigen Vanadiums, $\text{VO}(\text{SiP}_2\text{O}_8)$ zu erkennen. In keinem Fall konnte ein chemischer Transport von $V_4(P_2O_7)_3$ beobachtet werden.

Experimente zum chemischen Transport von Vanadium(IV)-phosphaten blieben ebenfalls erfolglos. Weder mit Chlor noch mit Iod als Transportmittel konnte eine Reaktion beobachtet werden.

Tabelle 5-5 Experimente zum chemischen Transport von Vanadiumphosphaten.

Nr.	Einwaage	[mg], [mmol]	Dauer [d]	$T_2 \rightarrow T_1$ [°C]	QBK ^{a)}	SBK ^{b)}
1	VPO_4	104,7 0,7176	7	900 \rightarrow 800	_____	VPO_4
	$PtCl_2$	95,4 0,3587				
	V	36,5 0,7165				
2	VPO_4	83,8 0,5743	5	900 \rightarrow 800	_____	VPO_4
	$PtCl_2$	76,3 0,2869				
	V	29,2 0,5732				
3	VPO_4	70,9 0,4859	28	900 \rightarrow 800	VPO_4 ^{c)}	_____
	$PtCl_2$	64,55 0,2427				
	V	98,93 1,9414				
4	VPO_4	89,2 0,6113	28	900 \rightarrow 800	VPO_4 ^{c)}	_____
	$PtCl_2$	81,3 0,3057				
	V	124,5 2,4459				

5	V ₂ O ₃ ,	65,0	0,4336	21	1000 → 900	V ₂ O ₃ ,	VPO ₄ (-)
	VPO ₄	262,6	1,7997			VPO ₄ (+)	
	I ₂	100,0	0,985				
6	V	112,3	2,2045	10	1000 → 900	V ₂ O ₃ ,	VPO ₄ (-)
	VOPO ₄	342,7	2,1166			VPO ₄	
	I ₂	100,0	0,985				
7	V ₂ O ₃	133,0	0,8874	7	1000 → 900	V ₂ O ₃ (+)	V ₂ O ₃ (+)
	VP	20,1	0,2454			VP (+)	V ₂ OPO ₄ (-)
	I ₂	101,0	0,985				
8	V ₂ O ₃	126,4	0,8433	21	1000 → 900	V ₂ O ₃ (+)	V ₂ O ₃ (-)
	P	21,9	0,7071			VP (+)	V ₂ OPO ₄ (+)
	I ₂	76,9	0,303				
9	VPO ₄	502,0	3,4404	4	1000 → 900	VPO ₄ (-)	VPO ₄ (+)
	VP	80,7	0,9852			VP (+)	
	I ₂	150,0	0,591				
10	VPO ₄	408,0	2,7962	4	900 → 1000	VPO ₄ (+)	VP (+)
	VP	102,4	0,7018			VP (-)	
	I ₂	170,0	0,6698				
11	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	150,0	0,207	7	1000 → 900	V ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	_____
	P	5,0	0,1614			V(PO ₃) ₃	
	I ₂	147,0	0,5792			V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	
12	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	193,9	0,2672	7	1000 → 900	β-VO(PO ₃) ₂	_____
	Cl ₂	1 atm					
13	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	193,9	0,2672	7	1000 → 900	VO(SiP ₂ O ₈)	_____
	Cl ₂	1 atm					
	P	10,0	0,3228				
14	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	193,9	0,2672	12	1000 → 900	VPO ₄	SiP ₂ O ₇
	VCl ₃	45,0	0,2861			V ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	
15	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	197,5	0,2722	8	1000 → 900	V ₂ OPO ₄ (+)	VPO ₄ (+)
	VCl ₃	43,0	0,2734				
	V	46,2	0,9069				

16	V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	221,0	0,3046	12	1000 → 900	VP ₃ SiO ₁₁	VP ₃ SiO ₁₁
	P ₄ O ₁₀	129,8	0,457			VO(SiP ₂ O ₈)	
	VCl ₃	29,3	0,1863				
17	VO(PO ₃) ₂	98,0	0,4358	12	900 → 800	VO(PO ₃) ₂	_____
	Cl ₂ aus	163,4	1,0388				
	PtCl ₂						
18	VO(PO ₃) ₂	71,3	0,3171	12	900 → 800	VO(PO ₃) ₂	_____
	I ₂	189,0	0,7447				

a) QBK Quellenbodenkörper nach Guinieraufnahme; b) SBK Senkenbodenkörper nach Guinieraufnahme; (+) viel; (-) wenig; c) Sehr viel Kondensat nach dem Abschrecken der Ampullen.

6 Sauerstoffpartialdruckmessungen

6.1 Einleitung

Zum besseren Verständnis der Redox-Beziehungen im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff wurden Messungen des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt. Die Höhe des Sauerstoffpartialdruckes über einer Probe ist ein direktes Maß für die Redox-Eigenschaften im untersuchten System. Zusätzliche Informationen lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes gewinnen. Die entsprechende Auswertung der Messungen bietet die Möglichkeit, thermodynamische Daten von Vanadiumphosphaten zu bestimmen. Mit der Kenntnis der thermodynamischen Daten der Phosphate ist es möglich die Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem, sowie Gasphasenzusammensetzungen zu berechnen und den Verlauf chemischer Transportreaktionen vorherzusagen. Bisher lagen keine experimentellen Untersuchungen zu den thermodynamischen Daten von Vanadiumphosphaten vor. Abschätzungen auf der Grundlage der Ergebnisse chemischer Transportreaktionen erlaubten eine Eingrenzung der Bildungsenthalpien von VPO_4 [11]. Eine Bestätigung dieser Daten mit einem unabhängigen Messverfahren erscheint wünschenswert.

Für die Messungen des Sauerstoffpartialdruckes stand eine Messapparatur zur Verfügung, die als sauerstoffsensitive Messzelle Festelektrolyt-Elektroden auf Zirkondioxidbasis verwendet. Der Aufbau der Apparatur wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Tabelle 6-1 zeigt eine Übersicht der möglichen Messungen und Auswerteverfahren.

Nicht alle Bereiche des Phasendreieckes V / P / O sind für Sauerstoffpartialdruckmessungen zugänglich. Generell sind in den „Ecken“ des Dreiphasensystems keine Messungen möglich. Der vanadiumreiche Bereich entfällt, wegen der dort vorherrschenden sehr geringen Sauerstoffpartialdrücke ($p(O_2) < 10^{-24}$ atm), welche nicht mehr mit der hier verwendeten Methode messbar sind. Der phosphorreiche Bereich kann nicht untersucht werden, da die Bildung von nennenswerten Phosphordampfdrücken ($p(P_2, P_4) > 10^{-5}$ atm) bei der Messung zu einer Vergiftung der Elektroden führt. Koexistenzgebiete im Bereich von $V_2O_5 / VOPO_4$ sind nicht mehr zugänglich, da hier Sauerstoffpartialdrücke erreicht werden, die zu hoch für eine Messung mit ZrO_2 -Elektroden sind ($p(O_2) > 10^{-10}$ atm).

Tabelle 6-1 Übersicht über die möglichen Vorgehensweisen zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken und deren thermodynamischer Auswertung.

Messvorgang	Messgrößen zur Bestimmung von $p(\text{O}_2)$	Thermodynamische Auswertung
dynamisch	Elektrolysestrom („coulometrisch“)	II. Hauptsatz ^{a)} oder III. Hauptsatz ^{b)}
	Zellspannung („potentiometrisch“)	II. Hauptsatz ^{a)} oder III. Hauptsatz ^{b)}
statisch	Elektrolysestrom („coulometrisch“)	II. Hauptsatz ^{a)} oder III. Hauptsatz ^{b)}
	Zellspannung („potentiometrisch“)	II. Hauptsatz ^{a)} oder III. Hauptsatz ^{b)}

^{a)} $\Delta_{\text{R}}\text{H}$ und $\Delta_{\text{R}}\text{S}$ werden bestimmt; ^{b)} $\Delta_{\text{R}}\text{S}$ wird abgeschätzt, $\Delta_{\text{R}}\text{H}$ wird bestimmt

Die durchgeführten Messungen wurden in drei Gruppen aufgeteilt, die jeweils Besonderheiten aufweisen, welche in den entsprechenden Abschnitten besprochen werden.

1. Messungen bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($10^{-24} \leq p(\text{O}_2) \leq 10^{-18}$ atm). Bestimmung der thermodynamischen Daten von VPO_4 und V_2OPO_4 .
2. Messungen zur Überprüfung der thermodynamischen Daten von V_3O_5 , V_4O_7 und V_7O_{13} ($10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 10^{-12}$ atm).
3. Messungen im Koexistenzbereich von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($10^{-18} \leq p(\text{O}_2) \leq 10^{-10}$ atm).

Besonderes Augenmerk wurde auf die Bestimmung der thermodynamischen Daten von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ gelegt. Vanadium(IV)-diphosphat ist bekannt für seine katalytischen Eigenschaften bei der Partialoxidation von Alkanen und industriell deshalb sehr bedeutend. Trotz dieser großtechnischen Anwendung sind bisher noch keine thermodynamischen Daten für $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt worden, welche zu einem besseren Verständnis von dessen katalytischen Eigenschaften beitragen könnten.

6.2 Abschätzung thermodynamischer Daten der wasserfreien Vanadiumphosphate

Die Abschätzung thermodynamischer Daten ($\Delta_{\text{B}}\text{H}^0$, S^0) für die Vanadiumphosphate vor deren experimenteller Bestimmung ist aus verschiedenen Gründen sinnvoll. So erlauben die Abschätzungen die Auswahl günstiger Messbedingungen, die Beurteilung der erhaltenen

experimentellen Daten sowie thermodynamische Modellrechnungen unter Berücksichtigung von Phasen, die einer Messung nicht zugänglich sind.

Die Vorgehensweise zur Abschätzung von thermodynamischen Daten wird im Folgenden kurz beschrieben.

Bei der Abschätzung von thermodynamischen Daten nutzt man die Tatsache, dass ternäre Verbindungen dann gegenüber dem Zerfall in die binären Komponenten stabil sind, wenn die freie Bildungsenthalpie der ternären Verbindung kleiner ist, als die Summe der freien Bildungsenthalpien der binären Komponenten ($\Delta_B G_{\text{ternär}} < \sum \Delta_B G_{\text{binär}}$). Die Summe der freien Bildungsenthalpien der binären Komponenten entspricht also einer Mindeststabilität der ternären Verbindung. Da die ternäre Phase stabiler sein soll, muss der wirkliche Wert für die freie Bildungsenthalpie noch unterhalb dieser Enthalpie liegen. Bei der Reaktion eines Metalloxids mit P_4O_{10} zum Phosphat kann die Differenz zwischen der Summe der freien Enthalpien der binären Komponenten und der Bildungsenthalpie der ternären Phase als Neutralisationsenthalpie verstanden werden, welche bei der Reaktion des basischen Metalloxids mit dem sauren Oxid P_4O_{10} frei wird. Dieser Wert kann in weiten Grenzen variieren, je nach Basizität des Metalloxids. So liefert die Umsetzung von 1/4 Mol P_4O_{10} mit 3/2 Mol CaO zu 1/2 Mol $Ca_3(PO_4)_2$ $\Delta_R H_{298} = -84,7$ kcal/mol [26], während bei der Bildung von $AlPO_4$ $\Delta_R H_{298} = -34,2$ kcal/mol beträgt [11].

Betrachtet man die besonderen Bedingungen bei Festkörperreaktionen, so gilt nach Kopp-Neumann und Dulong-Petit [116], dass sowohl die Änderung der Entropie $\Delta_R S$ (Gleichung 6-1) bei der Reaktion der binären Komponenten zum ternären Produkt wie auch die Änderung der Wärmekapazität $\Delta_R C_P(T)$ (Gleichung 6-2) bei der Reaktion nahe bei Null liegen.

$$\Delta_R S^0 = S^0_{\text{ternär}} - \sum S^0_{\text{binär}} \approx 0 \quad \text{Gleichung 6-1}$$

$$\Delta_R C_P = C_{P,\text{ternär}} - \sum C_{P,\text{binär}} \approx 0 \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Das bedeutet, dass man für Feststoffreaktionen die Gibbs-Helmholtz-Gleichung vereinfachen kann und für eine gegebene Temperatur die Näherung (Gleichung 6-3) ansetzen kann.

$$\Delta_R G \approx \Delta_R H \quad \text{Gleichung 6-3}$$

Zur Abschätzung von $\Delta_B H$ geht man üblicherweise so vor, dass man die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Bildung der ternären Phase aus den binären Komponenten eingrenzt [32,117]. Dieses Vorgehen erlaubt einen Vergleich der betrachteten Reaktion mit ähnlichen

Umsetzungen. Der Anteil der abgeschätzten Reaktionsenthalpie an der gesuchten Bildungsenthalpie beträgt nur ca. 10-20%, so dass sich Fehler bei der Abschätzung nur geringfügig auf die Bildungsenthalpie der gesuchten Phase auswirken.

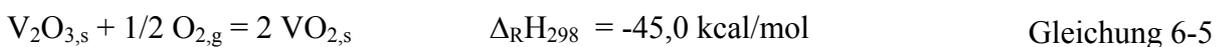
In Tabelle 6-2 sind die Mindestbildungsenthalpien der wasserfreien Phosphate zusammengestellt. Die zugrunde liegenden Bildungsenthalpien der Oxide sind Tabelle 2-1 zu entnehmen.

Tabelle 6-2 Mindestbildungsenthalpien und abgeschätzte Bildungsenthalpien der Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-phosphate.

Phosphat	Reaktionsgleichung	$\Delta_B H^0_{\min}$	$\Delta_B H^0_{\text{est.}}$
		[kcal/mol]	[kcal/mol]
$(VO)_2P_2O_7$	$2 VO_{2,s} + 1/2 P_4O_{10,s} = (VO)_2P_2O_{7,s}$	-696,4	-777
$VO(PO_3)_2$	$VO_{2,s} + 1/2 P_4O_{10,s} = VO(PO_3)_{2,s}$	-526,5	-599
$V_2(VO)(P_2O_7)_2$	$V_2O_{3,s} + VO_{2,s} + P_4O_{10,s} = V_2(VO)(P_2O_7)_{2,s}$	-1152,7	-1319
VPO_4	$1/2 V_2O_{3,s} + 1/4 P_4O_{10,s} = VPO_{4,s}$	-326,3	-358 ^{a)}
$V_4(P_2O_7)_3$	$2 V_2O_{3,s} + 3/2 P_4O_{10,s} = V_4(P_2O_7)_{3,s}$	-1655,8	-1860
$V(PO_3)_3$	$1/2 V_2O_{3,s} + 3/4 P_4O_{10,s} = V(PO_3)_{3,s}$	-681,4	-763

^{a)} vgl. [11]

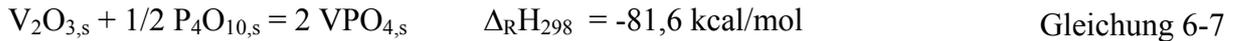
$(VO)_2P_2O_7$. Für die Bildung von $(VO)_2P_2O_7$ und die Abschätzung der jeweiligen Reaktionsenthalpie wurden verschiedene Ansätze gewählt.



Die Reaktionsenthalpie für die Oxidation von VPO_4 mit O_2 zu $(VO)_2P_2O_7$ (Gleichung 6-4) lässt sich mit der gut bekannten Reaktionsenthalpie vergleichen, die bei der Oxidation von V_2O_3 mit O_2 zu VO_2 frei wird (Gleichung 6-5). Man gelangt zu einer Bildungsenthalpie für $(VO)_2P_2O_{7,s}$ von $\Delta_B H^0 = -777 \text{ kcal/mol}$.

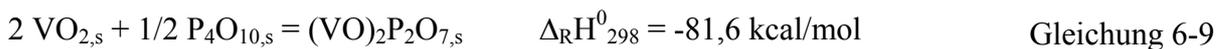
Für die Umsetzung der Oxide VO_2 und P_4O_{10} zu $(VO)_2P_2O_7$ gilt Gleichung 6-6.





Die Enthalpie für die in Gleichung 6-6 formulierte Reaktion lässt sich aus der Reaktion von V_2O_3 mit P_4O_{10} zu VPO_4 ableiten. Mit der später in dieser Arbeit bestimmten Bildungsenthalpie von VPO_4 (vgl. Abschnitt 6.4.2) lässt sich die Reaktionsenthalpie von $-81,6 \text{ kcal/mol}$ berechnen. Damit ergibt sich der Schätzwert $\Delta_{\text{B}}H^0((\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}) = -776 \text{ kcal/mol}$.

$\text{VO}(\text{PO}_3)_2$. Die Enthalpie für die Reaktion von VO_2 mit P_4O_{10} zu $\text{VO}(\text{PO}_3)_{2,s}$ (Gleichung 6-8) lässt sich nach Gleichung 6-9 abschätzen.



Bezieht man die Reaktionsenthalpie der Bildung von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf die Molzahlen der umgesetzten Oxide, so ergibt sich für Gleichung 6-8 eine Enthalpie von $\Delta_{\text{R}}H^0_{298} = -72,9 \text{ kcal/mol}$. Die geschätzte Bildungsenthalpie beträgt somit $\Delta_{\text{B}}H^0(\text{VO}(\text{PO}_3)_{2,s}) = -599 \text{ kcal/mol}$.

$\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Die Enthalpie für Gleichung 6-10 kann aus Gleichung 6-7 abgeleitet werden, indem man die Enthalpie auf die umgesetzten Stoffmengen an Oxid bezieht.



Damit ergibt sich $\Delta_{\text{R}}H_{298} = 10/4 \cdot (-81,6) \text{ kcal/mol} = -204,0 \text{ kcal/mol}$. Für die Bildungsenthalpie von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_{3,s}$ gelangt man damit zu einem Schätzwert von $\Delta_{\text{B}}H^0 = -1860 \text{ kcal/mol}$.

$\text{V}(\text{PO}_3)_3$. $\Delta_{\text{R}}H$ für Gleichung 6-11 lässt sich analog zu den Überlegungen für $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ableiten. Es ergibt sich $\Delta_{\text{R}}H^0_{298} = -81,6 \text{ kcal/mol}$.



Die abgeschätzte Bildungsenthalpie beträgt $\Delta_{\text{B}}H^0(\text{V}(\text{PO}_3)_{3,s}) = -763,0 \text{ kcal/mol}$.

$V_2(VO)(P_2O_7)_2$. Um die Bildungsenthalpie von $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ in der beschriebenen Weise abschätzen zu können, benötigt man die Reaktionsenthalpie von Gleichung 6-12.



Die Reaktion lässt sich in zwei Teilreaktionen zerlegen:

1. $V_2O_{3,s} + 1/2 P_4O_{10,s} = 2 VPO_{4,s}$; Für diese Reaktion wurde die Reaktionsenthalpie bereits zu $\Delta_R H_{298} = -81,6$ kcal/mol bestimmt.
2. $VO_{2,s} + 1/2 P_4O_{10,s} = \text{„}VP_2O_7\text{“}$; Wenn man hierfür die gleiche Reaktion wie bei 1. zugrunde legt und den Stoffumsatz berücksichtigt, so gelangt man zu $\Delta_R H_{298} = -61,2$ kcal/mol.

Durch Addition der beiden Neutralisationsenthalpien gelangt man zur geschätzten Bildungsenthalpie von $\Delta_B H^0(V_2(VO)(P_2O_7)_{2,s}) = -1319$ kcal/mol.

6.2.1 Standardentropien und C_p -Koeffizienten

Die Standardentropien und Koeffizienten zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wurden anteilig aus den Werten der entsprechenden binären Oxide berechnet. Die damit erhaltenen Werte sind in Tabelle 6-3 zusammengestellt. Die C_p -Funktion wird dabei in der Form verwendet, wie sie in Gleichung 6-13 (Abschnitt 6.5.1) beschrieben wird.

Tabelle 6-3 Schätzwerte für S^0 und Koeffizienten der C_p -Funktionen wasserfreier Vanadiumphosphate.

Phosphat	S^0	A	B	C
	[cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	[cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	[cal·mol ⁻¹ ·K ⁻²]	[cal·K·mol ⁻¹]
(V ^{IV} O) ₂ P ₂ O ₇	51,75	53,60	42,20	-11,63
V ^{IV} O(PO ₃) ₂	39,55	54,15	40,50	-7,68
V ^{III} ₂ (V ^{IV} O)(P ₂ O ₇) ₂	132,30	64,65	53,96	-22,07
V ^{III} PO ₄	25,40 ^{a)}	23,63 ^{a)}	21,78 ^{a)}	-4,58 ^{a)}
V ^{III} ₄ (P ₂ O ₇) ₃	141,75	112,30	126,00	-22,05
V ^{III} (PO ₃) ₃	55,95	41,50	60,60	-8,31
V ₂ OPO ₄	36,6 ^{a)}	35,62 ^{a)}	24,61 ^{a)}	-4,89 ^{a)}

^{a)} vgl. [11]

6.2.2 Fehlerbetrachtung

Im Folgenden soll eine Betrachtung der möglichen Fehler durchgeführt werden, die zu einer Ungenauigkeit der abgeschätzten thermodynamischen Daten führen können. Fehler die entstehen, weil die zur Abschätzung verwendeten Bildungsenthalpien der binären Oxide bereits mit Fehlern behaftet sind, sollen hier nicht berücksichtigt werden. Wie bereits in der Einleitung zu der Abschätzung der thermodynamischen Daten erwähnt wurde, ergibt sich generell ein kleiner Fehler durch die Ungenauigkeit der verwendeten Reaktionsenthalpien. Die in Tabelle 6-4 zusammengestellten relativen Anteile der Reaktionsenthalpie an der Bildungsenthalpie der Phosphate zeigen, dass die Reaktionsenthalpie nur ca. 10 Prozent der Bildungsenthalpie beträgt. Praktisch bedeutet dies, dass eine Ungenauigkeit von 10 kcal/mol bei der Reaktionsenthalpie nur zu einem Fehler von $\pm 1\%$ bei der Bildungsenthalpie führt und somit kaum Einfluss auf die Qualität der abgeschätzten Daten hat. Zur besseren Verdeutlichung der relativen Stabilitäten dient eine Auftragung der normierten (auf ein Mol Oxid) bezogenen Standardbildungsenthalpien gegen den Molenbruch $x(\text{PO}_{2,5})$ (Abbildung 6-1).

Tabelle 6-4 Relativer Anteil der Reaktionsenthalpie an der Bildungsenthalpie der Vanadiumphosphate.

Phosphat	$\Delta_B H^0_{298}$ [kcal/mol]	$\Delta_R H^0_{298}$ [kcal/mol]	Prozent
VPO ₄ ^{a)}	-358	-34,0	9,5
VPO ₄ ^{b)}	-365,6	-----	-----
V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	-1860	-204,0	10,9
V(PO ₃) ₃	-763	-81,6	10,7
(VO) ₂ P ₂ O ₇	-776	-81,6	10,5
VO(PO) ₂	-599	-72,9	12,2
V ₂ (VO)(P ₂ O ₇) ₂	-1319	-142,8	10,8

a) vgl. Abschätzung [11]

b) vgl. experimentelle Bestimmung in Abschnitt 6.4.2

Tabelle 6-5 Bildungsenthalpien pro Mol Oxid.

Verbindung	n(VO _{1,5})	n(PO _{2,5})	$\Delta_B H^0_{298}$ [kcal/mol]	norm. ^{a)} $\Delta_B H^0_{298}$ [kcal/mol]
V ₂ O ₃	2	0	-293,0	-146,5
VPO ₄ ^{b)}	1	1	-358	-179,0
V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	4	6	-1860	-185,98
V(PO ₃) ₃	1	3	-763	-190,75
	n(VO ₂)	n(PO _{2,5})		
VO ₂	1	0	-169,9	-169,9
(VO) ₂ P ₂ O ₇	2	2	-776	-194
VO(PO ₃) ₂	1	2	-599	-199,6
P ₄ O ₁₀	0	4	-713,2	-178,3

$$a) \text{ norm. } \Delta_B H_{298} = \frac{\Delta_B H_{298}}{(n(\text{VO}_{1,5}; \text{VO}_2) + n(\text{PO}_{2,5}))}$$

b) vgl. [11]

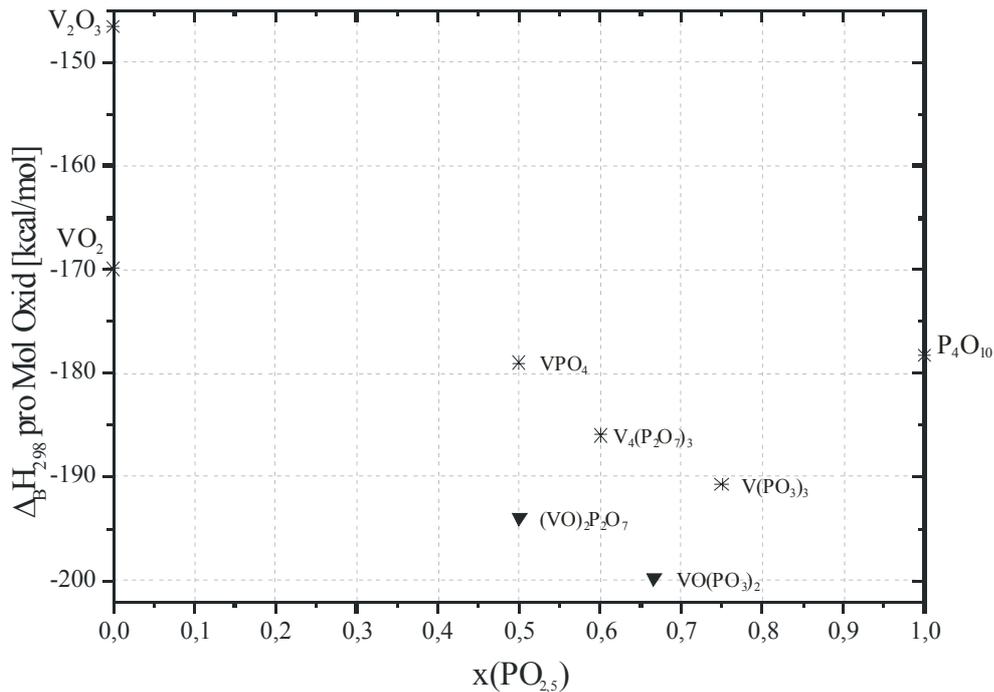


Abbildung 6-1 Abschätzungen der auf ein Mol Oxid bezogenen Bildungsenthalpien der Vanadiumphosphate.

Die Abbildung zeigt die zunehmende Stabilisierung der Vanadiumphosphate bei zunehmendem Gehalt an Phosphorpentoxid. Bei den Phosphaten des dreiwertigen Vanadiums finden sich normierte Neutralisationswärmen von $\Delta_R H^0(\text{VPO}_4) = -16,6$ kcal/mol, $\Delta_R H^0(\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3) = -20,4$ kcal/mol und $\Delta_R H^0(\text{V}(\text{PO}_3)_3) = -20,4$ kcal/mol. Bei den Phosphaten mit Vanadium der Oxidationsstufe +IV findet man für $\Delta_R H^0((\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7) = -19,9$ kcal/mol und $\Delta_R H^0(\text{VO}(\text{PO}_3)_2) = -24,4$ kcal/mol. Das gemischtvalente Diphosphat $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeigt eine normierte Neutralisationswärme von ebenfalls $\Delta_R H^0(\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2) = -20,4$ kcal/mol.

Die identischen Werte für die Phosphate $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ergeben sich aus der identischen Art der Abschätzung der Reaktionsenthalpien. Bei den vierwertigen Vanadiumphosphaten zeigt sich deutlich die zusätzliche Stabilisierung der Phosphate mit erhöhtem P_4O_{10} Gehalt.

6.3 Probenpräparation

Der Aufbau der Messapparatur und die Auswertung der Messungen wurden bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Darstellung der dreiphasigen Proben in den verschiedenen Dreiecken erfolgte in evakuierten Kieselglasampullen mit geringen Mengen Iod (ca. 2,5 mg I_2 / ml Ampullenvolumen) als Mineralisator. Die Verwendung nur geringer

Iodmengen stellt sicher, dass sich die Bodenkörperzusammensetzung nicht wesentlich durch Reaktion mit dem Mineralisator verändert und sich keine größere Menge leicht flüchtiger Verbindungen bildet.

Geeignete Ausgangsverbindungen wurden möglichst exakt eingewogen, in Kieselglasampullen eingefüllt und wie bereits beschrieben unter Vakuum abgeschmolzen. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Proben dann für eine Woche bei 800°C getempert. Die Ampullen wurden daraufhin aus dem Ofen genommen, abgeschreckt und geöffnet. Zur Entfernung von Iodresten und leichtflüchtigen Reaktionsprodukten wurden die Proben mit verdünnter Natronlauge, Aceton und demin. Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Die Bodenkörperzusammensetzung wurde mit Guinieraufnahmen überprüft. Zum Austreiben noch vorhandener, leicht flüchtiger Verbindungen (Vanadiumiodide, Phosphor), die eine Vergiftung der Pt-Elektroden bewirken, wurden die Proben anschließend nochmals drei Tage bei 800°C in evakuierten Kieselglasampullen ohne Mineralisator ausgeheizt.

Im Folgenden wird auf die Messungen und deren Auswertung im Einzelnen eingegangen.

6.4 Messungen von niedrigen Sauerstoffpartialdrücken im Koexistenzbereich von V_2OPO_4

Im Bereich des Phasendiagramms um das gemischtvalente Oxidphosphat V_2OPO_4 wurden drei Messungen durchgeführt (vgl. Abbildung 6-2). Zu erwarten waren nach thermodynamischen Abschätzungen in diesen Bereichen des Phasendreieckes niedrige Sauerstoffpartialdrücke $p(O_2) \approx 10^{-22}$ atm (bei 800°C), die an der unteren Grenze des Messbereichs der Methode liegen.

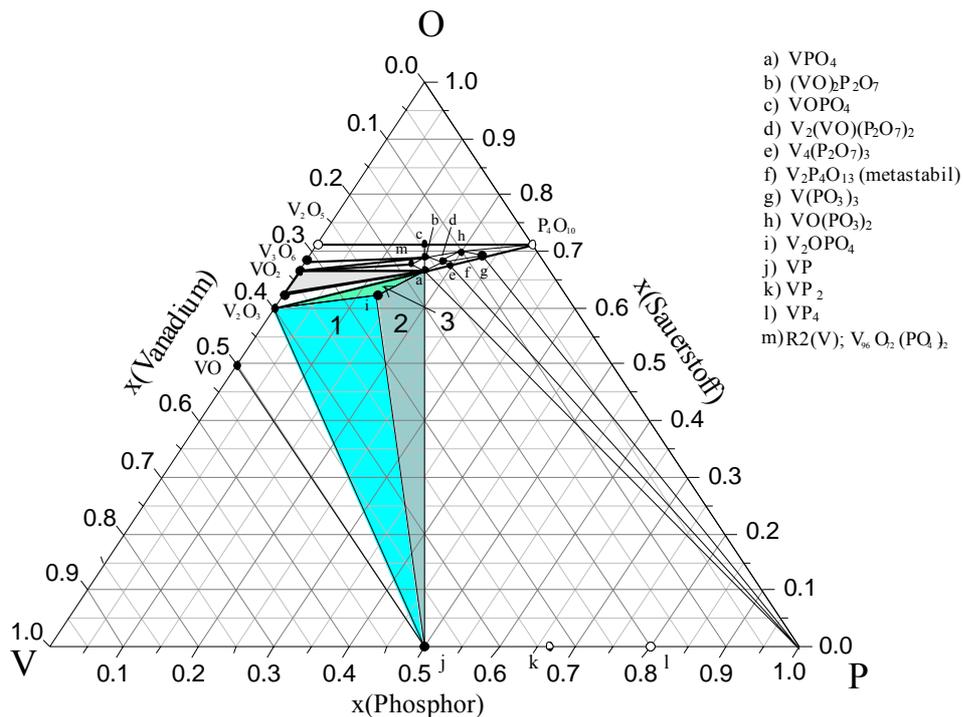


Abbildung 6-2 Gleichgewichtsgebiete VPO-1, VPO-2 und VPO-3.

6.4.1 Messung VPO-1 (V_2OPO_4 / V_2O_3 / VP)

Die Messung des Sauerstoffpartialdruckes erfolgte mit Argon, dem 1000 ppm Wasserstoff beigemischt waren. Bei Messung 1 (Anhang B, Abbildung 15-1) wurde versucht im Bereich von ca. 300 bis 600°C zu messen. Dabei stellte sich heraus, dass es nicht möglich war, die beiden Messzellen durch eine Änderung des Dosierstromes anzugleichen. Ein zweiter Versuch (Messung 2: Anhang B, Abbildung 15-2) im Bereich von 650 bis 800°C brachte keine Verbesserung des Ergebnisses, obwohl die Sauerstoffpartialdrücke bei dieser Messung höher liegen sollten als bei der ersten. Dieser Befund legt nahe, dass bei dem hier

untersuchten System der Sauerstoffpartialdruck so gering ist, dass eine Messung im Gleichgewicht nicht möglich ist. Zur Orientierung wurde aus den gemessenen Zellspannungen an Messzelle 2 der Sauerstoffpartialdruck überschlägig errechnet. Bei 800°C wurde $U_2 = 1,090 \text{ V}$ gefunden. Dies entspricht nach Gleichung 2-14 einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 7 \cdot 10^{-23} \text{ atm}$. Dieser Wert stellt aber eher die Obergrenze der Abschätzung dar. Der tatsächliche Druck sollte etwas tiefer liegen. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ bei dieser Messung, so sieht man, dass der Druck mit der Temperatur abnimmt. Dieses unerwartete Verhalten lässt sich mit der Annahme erklären, dass erst mit steigender Temperatur die Reaktivität der Probe ausreichend ist, um eine Reaktion des Bodenkörpers mit der Gasphase zu bewirken. Da sich die Probe nicht im Gleichgewicht befindet und auch eine Beeinflussung des Bodenkörpers durch das Messgas nicht ausgeschlossen werden kann, wurde von einer weiteren Auswertung der Messergebnisse abgesehen.

Zur Einordnung des Messergebnisses wurde eine Modellrechnung durchgeführt. Grundlage dafür bildeten die thermodynamischen Daten von V_2OPO_4 , die aus dem Experiment VPO-3 gewonnen wurden.

Die Modellrechnung liefert bei einer Auftragung von $\log(p(\text{O}_2))$ gegen $1/T$ die Geradengleichung: $\log(p(\text{O}_2)) = -32846(44) \cdot 1/T + 7,18(4)$. Daraus ergibt sich für 800°C ein Sauerstoffpartialdruck von $3,9 \cdot 10^{-24} \text{ atm}$, der gut mit der Messung in Einklang steht.

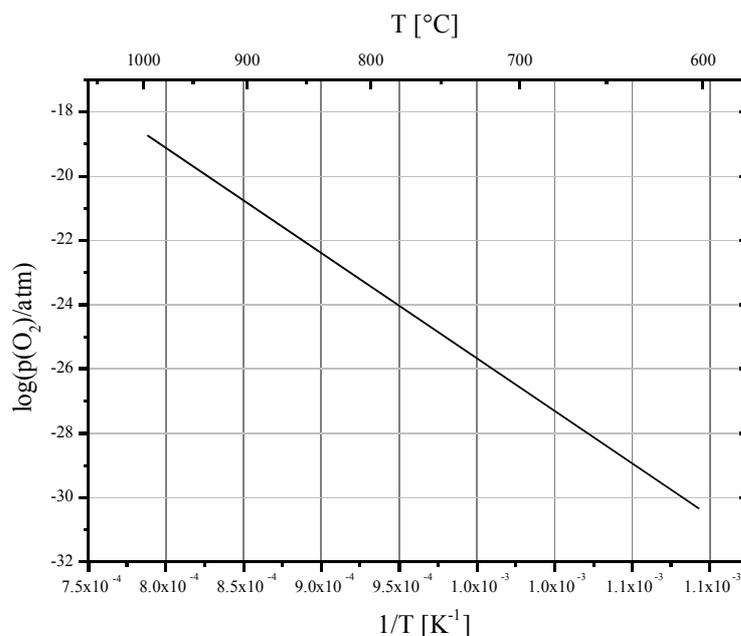


Abbildung 6-3 Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes im System VPO-1, Modellrechnung.

6.4.2 Messung VPO-2 (V_2OPO_4 / VPO_4 / VP)

Die Messung im System VPO-2 (Anhang B, Abbildung 15-3) erfolgte mit Argon, dem 10000 ppm Wasserstoff beigemischt waren. Um das Verhalten der Probe auf Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks kennen zu lernen, wurde zunächst versucht die Probe dynamisch zu messen (vgl. Abschnitt 2.3.1), wobei eine Aufheiz- und eine Abkühlkurve aufgenommen wurden. Es zeigte sich, dass die Probe nur sehr träge reagiert und dabei eine große Hysterese aufweist. Die Aufheiz- und Abkühlkurven zeigen im gleichen Temperaturbereich starke Unterschiede für $p(O_2)$. Aus diesem Grund wurden zusätzlich vier stationäre Messpunkte aufgenommen, bei denen die Probe Zeit hatte sich bei den vorgegebenen Temperaturen ins Gleichgewicht zu setzen. Zur coulometrischen Auswertung wurden die Messpunkte in Tabelle 6-6 verwendet. In Abbildung 6-4 sind alle erhaltenen Messkurven zusammengestellt. Die unterschiedlichen Steigungen von Aufheiz- und Abkühlkurve lassen sich durch Unterschiede in der Reaktionskinetik erklären.

Tabelle 6-6 Messpunkte der stationären Messung im System VPO-2.

T [°C]	Dosierstrom [mA]	1/T [K ⁻¹]	(H ₂ /H ₂ O) ^{a)}	log (p(O ₂)/atm) ^{b)}
800	0,1	9,319·10 ⁻⁴	113,079	-22,46
820	0,3	9,149·10 ⁻⁴	94,927	-21,87
870	0,6	8,749·10 ⁻⁴	76,443	-20,64
920	1,2	8,382·10 ⁻⁴	54,900	-19,39

a) Auswertung mit Gleichung 2-13

b) Auswertung mit Gleichung 2-17

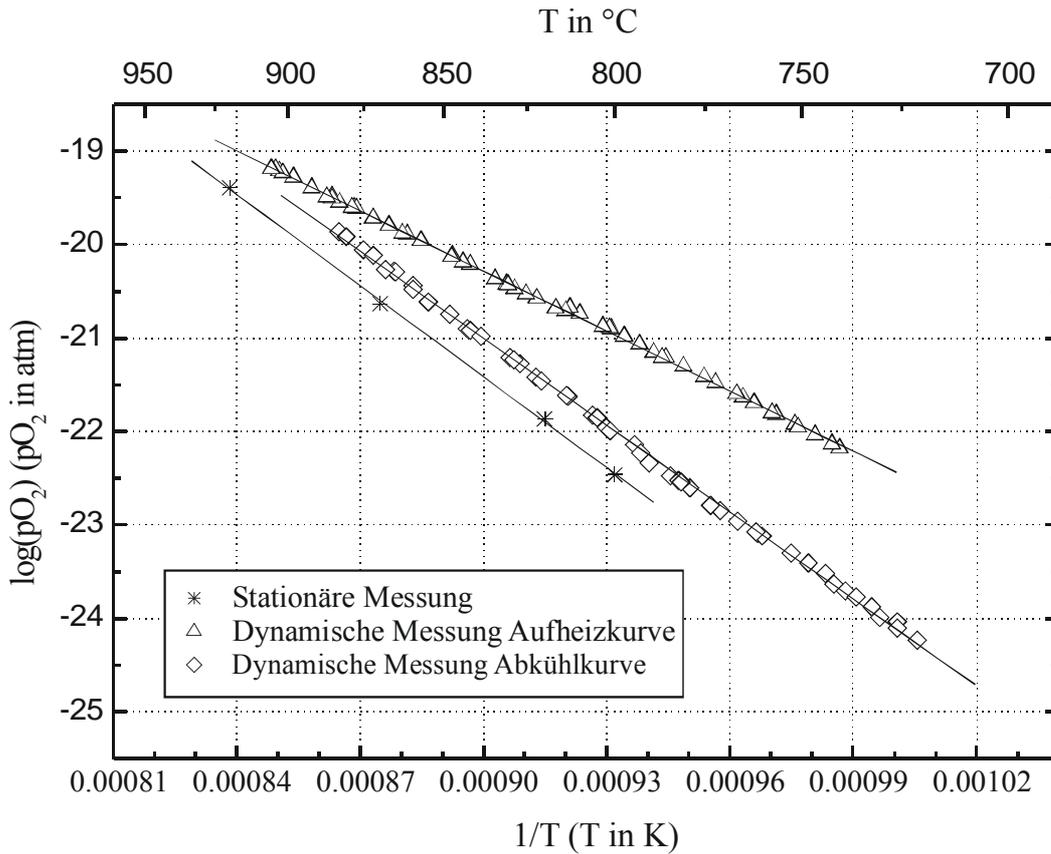


Abbildung 6-4 Coulometrische Auswertung der Aufheiz- und Abkühlkurve sowie der stationären Messung im Dreieck VPO-2 mit zugehörigen Regressionsgeraden.

Tabelle 6-7 Auswertung der Partialdruck-Messungen im System VPO-2.

Messung	Steigung B	Achsenab- schnitt A	\bar{T} [K]	$\Delta_R H_{T(av.)}^{a)}$ [kcal/mol]	$\Delta_R S_{T(av.)}^{a)}$ [cal/(molK ⁻¹)]
Dynamisch Aufheizkurve	-21406(77)	-1,01(7)	1100	97,7(3)	-4,50(5)
Dynamisch Abkühlkurve	-30976(133)	6,8(1)	1068	141,5(6)	31,1(5)
Statisch	-32441(507)	7,78(45)	1123	148(2)	35(2)

^{a)} Für die Reaktion $1/2 \text{VPO}_{4,s} = 1/2 \text{VP}_s + \text{O}_{2,g}$

Tabelle 6-7 zeigt eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse mit den anhand von Gleichung 2-20 errechneten Reaktionsenthalpien und -entropien.

Da die Ergebnisse der dynamischen Messungen nicht mit der gewünschten Zuverlässigkeit ausgewertet werden konnten, wurde zur Bestimmung der thermodynamischen Daten von

VPO₄ die statische Messung bevorzugt. Dabei liefert die Berechnung nach dem 2. Hauptsatz bei vollständiger Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit aller thermodynamischen Daten (Programm CVTRANS) für VPO₄ die Werte $\Delta_{\text{B}}H_{298} = -365,6 \text{ kcal/mol}$ und $S^0 = 28,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Für eine Auswertung nach dem 3. Hauptsatz wurde die von Glaum [11] abgeschätzte Standardentropie von $S^0(\text{VPO}_4) = 25,4 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ verwendet. Eine Anpassung der Bildungsenthalpie für den bei der mittleren Temperatur von 1123 K herrschenden Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 7,8\cdot 10^{-22} \text{ atm}$ liefert für die Standardbildungsenthalpie von VPO₄ $\Delta_{\text{B}}H_{298} = -369,1 \text{ kcal/mol}$. Der Vergleich der aus den beiden Auswertungen gewonnen Bildungsenthalpien für VPO₄ mit der Abschätzung von Glaum [11] ($\Delta_{\text{B}}H_{298} = -358 \text{ kcal/mol}$) zeigt eine akzeptable Übereinstimmung.

Die Fehler der thermodynamischen Daten ergeben sich aus dem Fehler der Steigung und des Achsenabschnittes, die sich in den Fehlern von Reaktionsenthalpie und -entropie äußern. Bei Beachtung der Stöchiometrie der Gleichgewichtsreaktion kann für das vorliegende System VPO-2 ein Fehler ermittelt werden, der sich aus dem halben Fehler von Reaktionsenthalpie und -entropie errechnet.

Da in die Berechnung der Bildungsenthalpie von VPO₄ auch die Bildungsenthalpie von VP eingeht (vgl. Tabelle 6-7), sollen die Literaturangaben zu $\Delta_{\text{B}}H^0(\text{VP})$ kurz betrachtet werden. Myers [118] gibt für die Bildungsenthalpie von VP einen Wert von $\Delta_{\text{B}}H_{298} = -42,37 \text{ kcal/mol}$ (auf der Basis von rotem Phosphor) an. Glaum [119] hingegen ermittelt einen Wert von $\Delta_{\text{B}}H_{298} = -61 \pm 5 \text{ kcal/mol}$. Die thermodynamischen Daten, wie sie von Glaum angegeben werden beruhen auf Modellrechnungen zum chemischen Transport von VP.

Beide Zahlenwerte sind mit Fehlern behaftet. Die von Myers bestimmte Bildungsenthalpie wurde aus massenspektrometrischen Messungen bei ca. 1700 K abgeleitet. Neben der problematischen Extrapolation über einen großen Temperaturbereich auf Standardbedingungen ist die dafür zugrunde gelegte C_p -Funktion fragwürdig. Der von Glaum gewählte Weg zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von VP ist fehlerbehaftet, da er einen komplexen experimentellen Sachverhalt (chemischer Transport von VPO₄ / VP) auf einen thermodynamischen Wert zurückführt. Hierbei kann es zu nicht zu überblickenden Fehlerkompensationen kommen.

Die Verwendung des von Glaum abgeleiteten Wertes zur Bestimmung der Bildungsenthalpien der Vanadiumphosphate erlaubt allerdings die Modellierung der Phasenbeziehungen (vgl. Abschnitt 5.5) und die Wiedergabe des Transportverhaltens (vgl. Abschnitt 5.7) von VPO₄ und VP. Die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H_{298}(\text{VPO}_{4,\text{s}}) = -365,6 \text{ kcal/mol}$

auf der Grundlage des Wertes von Glaum steht besser mit der Abschätzung ($\Delta_B H_{298}(\text{VPO}_{4,s}) = -358 \text{ kcal/mol}$) in Einklang, als die Bestimmung der Bildungsenthalpie auf der Grundlage des Wertes von Myers die $\Delta_B H_{298}(\text{VPO}_{4,s}) = -346 \text{ kcal/mol}$ liefert. Für die Reaktion der Oxide V_2O_3 und P_4O_{10} zu VPO_4 ergibt sich daraus eine unrealistisch kleine Neutralisationsenthalpie von $\Delta_R H_{298} \approx -12 \text{ kcal/mol}$ (vgl. [11]).

6.4.3 Messung VPO-3 (V_2OPO_4 / VPO_4 / V_2O_3)

Die Messung im System VPO-3 erfolgte mit 1000 ppm Wasserstoff (Anhang B, Abbildung 15-4). Es wurde zweimal der Bereich von 600 bis ca. 900°C gemessen. Die erste Messung diente der Orientierung und der Prüfung des Systems auf dessen Reaktionsfähigkeit. Sie zeigte, dass das System VPO-3 sehr viel schneller als VPO-1 und VPO-2 auf Änderungen der Temperatur mit einer merklichen Änderung des Sauerstoffpartialdruckes reagiert. Darauf hin wurde eine zweite Messung mit mehr Messpunkten durchgeführt. Im Messprotokoll sind die beiden Messbereiche, die zur weiteren Auswertung verwendet wurden, grau unterlegt. Die Messwerte wurden sowohl coulometrisch wie auch potentiometrisch ausgewertet (Abbildung 6-5). Zum Vergleich der Messdaten wurden der erste und der zweite Durchlauf der Messung ausgewertet. Wie man aus dem Messprotokoll ersieht, folgt die Probe bei der zweiten Messung besser dem vorgegebenen Temperaturverlauf. Weiter war es bei der zweiten Messung auch besser möglich, die gemessenen Spannungen U_1 und U_2 durch Änderungen des Dosierstroms anzugleichen. Aus diesen Gründen wird der zweiten Messung der Vorzug gegeben.

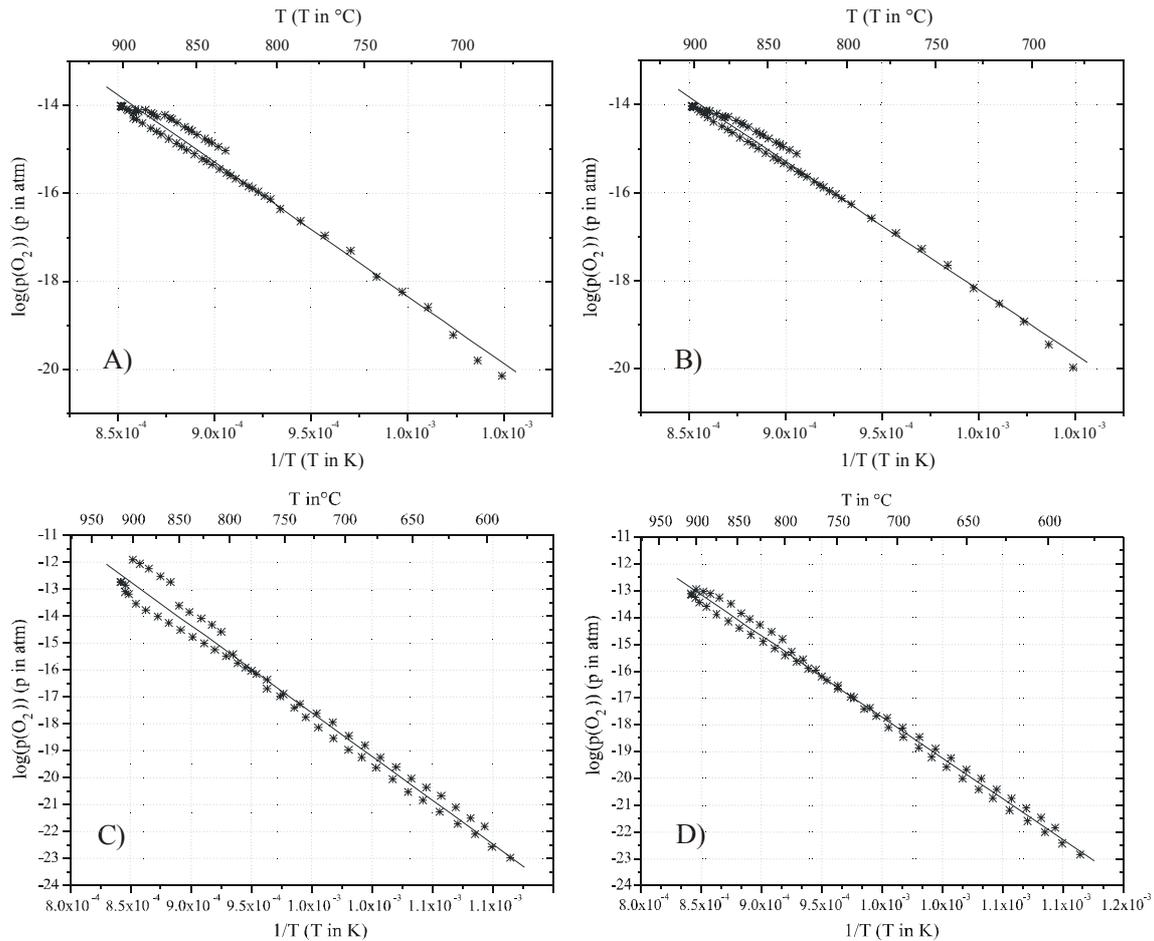


Abbildung 6-5 Auswertungen der Messungen im Dreieck VPO-3 mit zugehörigen Regressionsgeraden. A) 1. Messlauf, potentiometrische Auswertung. B) 1. Messlauf, coulometrische Auswertung. C) 2. Messlauf, potentiometrische Auswertung. D) 2. Messlauf, coulometrische Auswertung.

Tabelle 6-8 Auswertung der Messungen im System VPO-3.

Messung	Steigung	Achsen- abschnitt	\bar{T} [K]	$\Delta_R H_{T(av.)}^a$ [kcal/mol]	$\Delta_R S_{T(av.)}^a$ [cal/(mol·K)]	$p(O_2)_{T(av.)}$ [atm]
2, coulom.	-32483(577)	14,9(6)	1023,5	148(2)	68(2)	$1,45 \cdot 10^{-17}$
2, pot.	-30444(299)	12,7(3)	1023,5	139(1)	58(1)	$9,02 \cdot 10^{-18}$
1, coulom.	-30532(588)	12,2(5)	1064,6	139(2)	55(2)	$3,31 \cdot 10^{-17}$
1, pot.	-29212(434)	11,0(4)	1064,6	133(2)	50(2)	$3,64 \cdot 10^{-17}$

^{a)} Für die Reaktion $2 V_2O_{3,s} + 4 VPO_{4,s} = 4 V_2OPO_{4,s} + O_{2,g}$

In Tabelle 6-8 sind alle aus den Messkurven erhaltenen Geradensteigungen, sowie die daraus nach Gleichung 2-20 errechneten Reaktionsenthalpien und -entropien zusammengestellt.

Mit Hilfe des Computerprogramms CVTRANS wurden die in Tabelle 6-9 aufgeführten Auswertungen durchgeführt. Die für die Berechnung benötigten thermodynamischen Daten von VPO_4 wurden dabei der Auswertung der Messung im Dreieck VPO-2 entnommen ($\Delta_B H_{298}(VPO_{4,s}) = -365,6 \text{ kcal/mol}$, $S^0(VPO_{4,s}) = 28,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; vgl. auch Tabelle 2-1).

Tabelle 6-9 Übersicht über die Auswertungen zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie und Standardentropie von V_2OPO_4 .

Auswertung	Messung	$\Delta_B H_{298} / [\text{kcal/mol}]$	$S^0 / [\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
Abschätzung (VO + VPO_4)	-	< -461	36,6
2. HS, potentiometrisch	2	-477,4(8,0)	42,08(8,0)
2. HS, coulometrisch	2	-475,25(4,0)	44,53(4,0)
3. HS, potentiometrisch	2	-483,1(8,0)	36,6 ^{a)}
3. HS, coulometrisch	2	-483,35(8,0)	36,6 ^{a)}
2. HS, potentiometrisch	1	-478,98(8,0)	40,07(8,0)
2. HS, coulometrisch	1	-477,48(8,0)	41,32(8,0)
3. HS, potentiometrisch	1	-482,65(8,0)	36,6 ^{a)}
3. HS, coulometrisch	1	-482,6(8,0)	36,6 ^{a)}

^{a)} abgeschätzte Werte

Für nachfolgende Berechnungen, bei denen thermodynamische Daten von V_2OPO_4 eine Rolle spielen, wird der Mittelwert der vertrauenswürdigen Werte (grau unterlegt) aus Tabelle 6-9 verwendet: $\Delta_B H_{298} = 476(8) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S^0 = 43(8) \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Die Fehler der thermodynamischen Daten ergeben sich aus dem Fehler der Steigung und des Achsenabschnittes. Beachtet man noch die Stöchiometrie der Gleichgewichtsreaktion, so ergibt sich für das vorliegende System VPO-3 für die Fehler von Bildungsenthalpie und -entropie der vierfache Wert der zugehörigen Reaktionsenthalpie und -entropie.

6.5 Messungen im Koexistenzbereich der Vanadiumoxide mit VPO_4

Im binären System Vanadium / Sauerstoff sind eine Reihe von Oxiden bekannt. Im Bereich zwischen Vanadiumsesquioxid und Vanadiumdioxid finden sich gemischtvalente Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M_nO_{2n-1} (wobei $3 \leq n \leq \text{ca. } 10$) mit Vanadium in den Oxidationsstufen +III und +IV. Diese werden nach ihrem Entdecker Magnéli-Phasen [120] genannt. Im System Titan / Sauerstoff findet man kristallographisch gut charakterisierte Magnéli-Phasen mit einer Zusammensetzung bis $n = 9$ [121]. Die Literatur berichtet weiterhin von Phasen mit $n = 10$ und $n = 11$, die nur über Röntgenpulvermethoden charakterisiert sind [122]. Vom Vanadium sind die Phasen V_nO_{2n-1} mit $3 \leq n \leq 8$ kristallographisch gut untersucht [123]. Die von Magnéli und Andersson beschriebenen Verbindungen [120], stellen homogene Phasen dar, die sich in ihrer Stöchiometrie nur gering unterscheiden. Die Strukturprinzipien, denen diese Verbindungen unterliegen, wurden ebenfalls von Magnéli aufgeklärt. Im Wesentlichen stellen die Strukturen Defektvarianten des Rutil-Strukturtyps dar. Bei teilweiser Reduktion der vierwertigen Kationen zu dreiwertigen, kommt es zur Ausbildung von so genannten „crystallographic shear planes“ (CS). Man findet nun in den Strukturen anstatt von Ketten aus kantenverknüpften $[MO_6]$ -Oktaedern, die nur über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind (Rutil-Typ), Ebenen von kantenverknüpften Oktaedern. Die Koordinationszahl des Sauerstoffs erhöht sich dadurch von drei auf vier. Parallel dazu kommt es zu einer Verringerung des Sauerstoffanteils in der Struktur und damit einhergehend einer teilweisen Reduktion von M^{4+} zu M^{3+} . Bedingt durch diese sehr enge strukturelle Verwandtschaft der Magnéli-Phasen zeigen auch deren Beugungsdiagramme sehr große Ähnlichkeit. Bemerkenswert ist auch, dass sich die Struktur von VPO_4 ($CrVO_4$ -Typ) ebenfalls von jener des Rutils ableiten lässt [73].

Obwohl die Sauerstoffkoexistenzdrücke in den binären Systemen $V_nO_{2n-1} / V_{(n-1)}O_{2(n-1)-1}$ bekannt sind [124, 125], wurden in der vorliegenden Arbeit Messungen in Dreistoffsystemen $V_nO_{2n-1} / V_{(n-1)}O_{2(n-1)-1} / VPO_4$ durchgeführt. Sie sollten zum einen der experimentellen Überprüfung der in der Literatur angegebenen Drücke mit einer alternativen Messmethode dienen und zum anderen Hinweise auf den möglichen Einbau von Phosphor in die Magnéli-Phasen liefern. Letzterer erschien wegen der kristallchemischen Verwandtschaft von VPO_4 mit VO_2 und den Magnéli-Phasen nicht ausgeschlossen.

Bei den hier zu berichtenden Sauerstoffpartialdruckmessungen wurden dreiphasige Proben verwendet. Da alle Oxide zwischen V_2O_3 und VO_2 mit VPO_4 koexistieren, war es zum Teil sehr schwierig, die durch Überlagerung dreier sehr ähnlicher Diffraktogramme zustande kommenden Beugungsmuster eindeutig zuzuordnen.

Ein weiteres Problem ergab sich durch die geringen Unterschiede im Sauerstoffgehalt, gerade bei den höheren Magnéli-Phasen. Die sehr nahe beieinander liegende Zusammensetzung von z. B. V_7O_{13} ($VO_{1,8571}$) im Vergleich zu V_8O_{15} ($VO_{1,8750}$) äußert sich in einem nur sehr geringen Unterschied der Sauerstoffzersetzungsdrücke.

Für die Messungen der Sauerstoffpartialdrücke im Koexistenzbereich der Vanadiumoxide mit VPO_4 war zu erwarten, dass die Partialdrücke deutlich über den in Abschnitt 6.4 gemessenen Drücken liegen sollten. Überschlagsrechnungen lieferten für das Dreieck $V_2O_3 / V_3O_5 / VPO_4$ bei $800^\circ C$ einen Druck von $p(O_2) \approx 3 \cdot 10^{-14}$ atm und $p(O_2) \approx 9 \cdot 10^{-9}$ atm für das Dreieck $V_8O_{15} / VO_2 / VPO_4$, dem Koexistenzbereich der am weitesten oxidierten Magnéli-Phase mit VO_2 und VPO_4 . Die erwarteten Drücke sollten mit der zur Verfügung stehenden Messapparatur gut zu erfassen sein. Abbildung 6-6 zeigt die Bereiche, in denen Sauerstoffpartialdruckmessungen durchgeführt wurden.

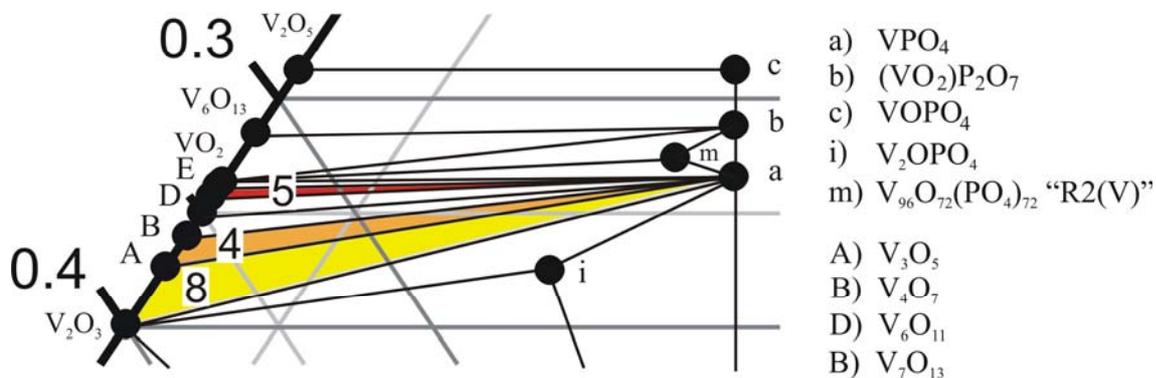


Abbildung 6-6 Übersicht der Messungen im Koexistenzbereich der Vanadiumoxide mit VPO_4 (Messungen VPO-8, VPO-4, VPO-5).

6.5.1 Modellierung der thermodynamischen Daten der Vanadiumoxide

Für die Bestimmung der thermodynamischen Daten der Phosphate aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen war es wichtig, die thermodynamischen Daten aller weiteren an den Reaktionen beteiligten Phasen möglichst genau zu kennen. Gerade im

Bereich der Vanadiumoxide ist die Auswahl der Daten aus Literaturangaben schwierig. Die freien Bildungsenthalpien der Oxide unterscheiden sich nur um sehr geringe Beträge. So enthält die Literatur eine Vielzahl von Daten, die meist nicht in sich konsistent sind. Das bedeutet, Datensätze sind in sich widersprüchlich und erlauben keine Modellierung der im Dreistoffsystem V / P / O beobachteten Gleichgewichtsverhältnisse. Zunächst wurde deshalb auf Basis von Literaturangaben ein Satz thermodynamischer Daten für die Vanadiumoxide abgeleitet, der diese Anforderungen erfüllt. Dazu wurden gemessene Sauerstoffpartialdrucke aus der Literatur [124, 125] und wenige zusätzliche Annahmen zugrunde gelegt. Bei den Messungen handelt es sich um thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung von Vanadiumoxiden und um Untersuchungen von Proben, die einem definierten Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt waren (eingestellt durch ein CO_2/H_2 Gaspuffer-Gemisch), anschließend abgeschreckt und röntgenographisch sowie gravimetrisch untersucht wurden. Die Autoren geben Sauerstoffpartialdrucke und freie Reaktionsenthalpien für die Zersetzung der Oxide bei 1300 K an. Die in der Literatur zu findenden Normalentropien der Vanadiumoxide werden, da die Werte von $(S^0_{\text{T}} - S^0_{298})$ und $(H^0_{\text{T}} - H^0_{298})$ bei einer Auftragung gegen x (Stöchiometrikoeffizienten in VO_x) eine Gerade ergeben, ebenfalls auf einer Geraden liegen. Mit dieser Annahme werden von den Autoren die Normalentropien S^0_{298} im Bereich von $\text{VO}_{1,5}$ (11,75 cal/mol·K [126]) bis VO_2 (15,3 cal/mol·K [126]) linear interpoliert und mit den freien Enthalpien die Standardbildungsenthalpien errechnet. Man erhält auf diese Weise einen konsistenten Datensatz mit sinnvoll abgestuften Werten (vgl. Tabelle 6-12).

Es gelingt allerdings nicht, mit diesen Daten die Sauerstoffkoexistenzdrücke, wie sie von Endo et. al. angegeben werden (Tabelle 6-10), über einen größeren Temperaturbereich korrekt wieder zu geben. Es kommt zu größeren Abweichungen und z. T. auch zu chemisch unsinnigen Überschneidungen der Partialdruckkurven. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit $\Delta_{\text{B}}H_{298}$ und S^0_{298} , wie sie von Oppermann angegeben werden so modifiziert, dass sie bei Berechnungen des Sauerstoffzersetzungsdruckes über einen großen Temperaturbereich sinnvolle Ergebnisse liefern. Dazu wurden die von Oppermann angegebenen Werte als Startwerte für eine Neuanpassung von $\Delta_{\text{B}}H_{298}$ und S^0_{298} im Sinne einer Auswertung nach dem 2. Hauptsatz an die Messwerte von Endo et al. verwendet. Die zugrunde liegenden Zersetzungsgleichgewichte sind in Tabelle 6-10 wiedergegeben.

Bei der Modellierung der Daten musste auf einige Besonderheiten geachtet werden. Von den bekannten Vanadiumoxiden besitzen V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 und V_6O_{13} nachweisbare Homogenitätsgebiete. Da allerdings die Homogenitätsgebiete sehr klein sind, vernachlässigen

die Autoren die Lösungsenthalpien des Sauerstoffs in den Phasen V_2O_3 bis VO_2 . Zur Beschreibung von VO_2 werden die thermodynamischen Daten der Hochtemperaturphase β - VO_2 verwendet. Daneben ist zu beachten, dass V_6O_{13} oberhalb 700°C in VO_2 und $V_2O_{5,1}$ zerfällt. Der Schmelzpunkt von V_2O_5 liegt bei 675°C . Für die Koexistenzen von VO_2 bedeutet dies, dass VO_2 bis ca. 700°C mit $V_6O_{13,s}$ koexistiert und oberhalb mit $V_2O_{5,1}$ im Gleichgewicht steht. V_6O_{13} koexistiert bis 675°C mit $V_2O_{5,s}$, steht dann mit der Schmelze von V_2O_5 im Gleichgewicht und disproportioniert bei 700°C in VO_2 und V_2O_5 .

Tabelle 6-10 Experimentell bestimmte Sauerstoff-Zersetzungsgleichgewichte nach [125]; $\log(p(\text{O}_2)) = A + B / T$ ($p(\text{O}_2)$ in atm, T in K).

Zersetzungsgleichgewicht	B	A
$2 V_2O_3 = 4 VO + O_2$	-40000	10
$4 V_3O_5 = 6 V_2O_3 + O_2$	-22237	7,108
$6 V_4O_7 = 8 V_3O_5 + O_2$	-19326	7,082
$8 V_5O_9 = 10 V_4O_7 + O_2$	-18533	7,082
$10 V_6O_{11} = 12 V_5O_9 + O_2$	-17731	7,082
$12 V_7O_{13} = 14 V_6O_{11} + O_2$	-17204	7,344
$14 V_8O_{15} = 16 V_7O_{13} + O_2$	-17185	7,589
$16 VO_2 = 2 V_8O_{15} + O_2$	-16300	7,099
$2 V_2O_{5,1} = 4 VO_2 + O_2$ ^{a)}	-5133	0,667
$6 V_6O_{13} = 12 VO_2 + O_2$ ^{b)}	-11704	7,344
$3 V_2O_{5,s} = V_6O_{13} + O_2$ ^{c)}	-7250	2,88

^{a)} [127] ^{b)} T = 924 K [128] ^{c)} T = 800 K

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur wurde im Rahmen der Arbeit für die Magnéli-Phasen durch lineare Interpolation der Koeffizienten zwischen den bekannten, experimentell bestimmten Koeffizienten von VO_2 und V_2O_3 [26,126] gewonnen. Die Koeffizienten von V_6O_{13} wurden durch Interpolation zwischen VO_2 und V_2O_5 errechnet. Die folgende Tabelle 6-11 zeigt eine Zusammenstellung der Koeffizienten der C_p -Funktion, wie sie für die Berechnungen abgeleitet wurden. Die C_p -Funktion wird dabei in der Form einer Potenzreihe (Gleichung 6-13) verwendet.

$$C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^{-2} \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot 10^{-6}$$

Gleichung 6-13

 Tabelle 6-11 Koeffizienten der C_p -Funktion der Vanadiumoxide mit Abschätzungen.

Oxid	A	B	C	Quelle
$V_2O_{3,s}$	29,35	4,76	-5,42	[126]
$V_3O_{5,s}$	47,20	6,46	-9,37	
$V_4O_{7,s}$	65,05	8,16	-13,32	lineare
$V_5O_{9,s}$	82,90	9,86	-17,27	Interpolation
$V_6O_{11,s}$	100,75	11,56	-21,22	zwischen V_2O_3 und
$V_7O_{13,s}$	118,60	13,26	-25,17	VO_2
$V_8O_{15,s}$	136,45	14,96	-29,12	
$VO_{2,s}$	17,85	1,70	-3,95	[126]
$V_6O_{13,s}$	117,94	2,9	-29,02	lineare Interpolation zwischen VO_2 und V_2O_5
$V_2O_{5,s}$	46,54	-3,90	-13,22	[126]
$V_2O_{5,l}$	45,6	-	-	[126], $T_U = 943$ K

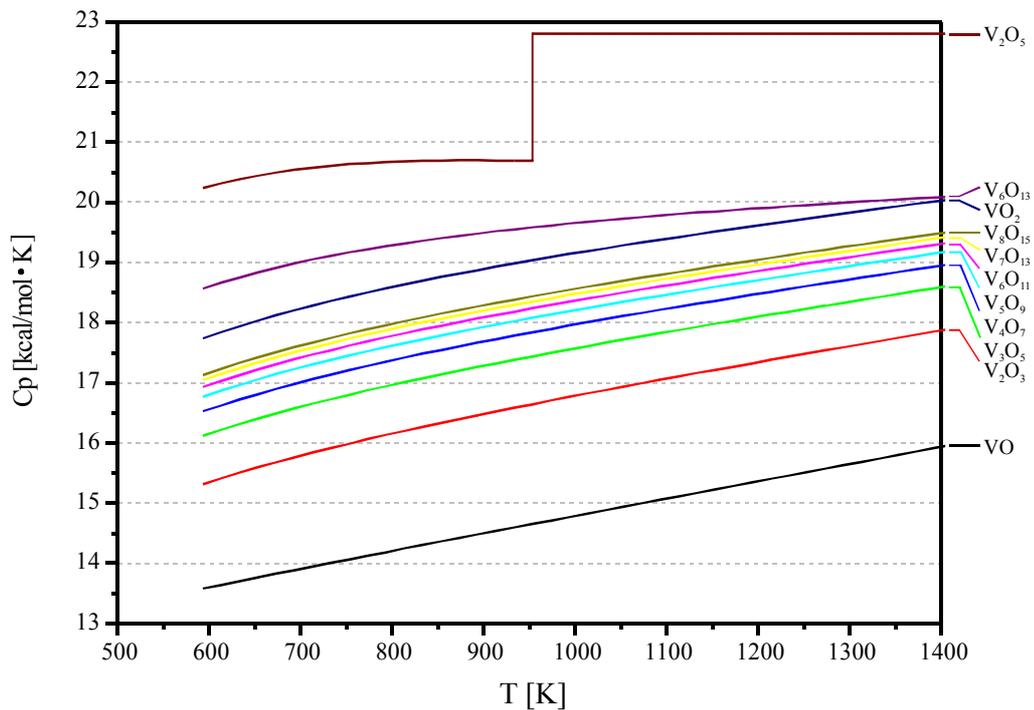


Abbildung 6-7 Der berechnete Verlauf der molaren Wärmekapazitäten der Vanadiumoxide mit der Temperatur nach Gleichung 6-13.

Tabelle 6-12 Standardbildungsenthalpien und Entropien der Vanadiumoxide **vor** der Modellierung. Werte für VO_x normiert auf ein Vanadiumatom.

Oxid	$\Delta_B H_{298}$ [kcal/mol]	S^0_{298} [cal/mol·K]	x (VO _x)	$\Delta_B H_{298}$ [kcal/mol]	S^0_{298} [cal/mol·K]	Quelle
VO _s	-103,134	7,906	1,000	-103,134	7,906	[129]
V ₂ O _{3,s}	-293,000	23,500	1,500	-146,500	11,750	[126]
V ₃ O _{5,s}	-465,300	38,800	1,667	-155,100	12,933	[124]
V ₄ O _{7,s}	-635,600	54,000	1,750	-158,900	13,500	[124]
V ₅ O _{9,s}	-806,500	69,500	1,800	-161,300	13,900	[124]
V ₆ O _{11,s}	-973,800	84,600	1,833	-162,300	14,100	[124]
V ₇ O _{13,s}	-1144,500	100,100	1,857	-163,500	14,300	[124]
V ₈ O _{15,s}	-1312,800	115,200	1,875	-164,100	14,400	[124]
VO _{2,s}	-169,769	15,300	2,000	-169,769	15,286	[126]
V ₆ O _{13,s}	-1044,000	99,000	2,167	-174,000	16,500	[124]
V ₂ O _{5,s} ^{a)}	-372,300	31,300	2,500	-186,150	15,650	[126]

^{a)} $\Delta_U H(V_2O_{5,l}) = 15,6$; $T_U = 943$ K [126]

Tabelle 6-13 Standardbildungsenthalpien und Entropien der Vanadiumoxide **nach** der Modellierung. Werte für VO_x normiert auf ein Vanadiumatom. Grau unterlegt sind die Oxide, die eine Veränderung erfahren haben.

Oxid	$\Delta_B H_{298}$ [kcal/mol]	S^0_{298} [cal/mol·K]	x (VO _x)	$\Delta_B H_{298}$ [kcal/mol]	S^0_{298} [cal/mol·K]	Quelle
VO _s	-103,134	7,906	1,000	-103,134	7,906	[129]
V ₂ O _{3,s}	-293,000	23,500	1,500	-146,500	11,750	[126]
V ₃ O _{5,s}	-465,300	38,800	1,667	-155,100	12,933	[124]
V ₄ O _{7,s}	-635,300	54,200	1,750	-158,825	13,550	
V ₅ O _{9,s}	-804,900	69,550	1,800	-160,980	13,910	
V ₆ O _{11,s}	-974,800	84,300	1,833	-162,467	14,050	
V ₇ O _{13,s}	-1143,800	99,600	1,857	-163,400	14,229	
V ₈ O _{15,s}	-1312,800	114,800	1,875	-164,100	14,350	
VO _{2,s}	-169,900	12,200	2,000	-169,900	15,100	
V ₆ O _{13,s}	-1040,000	98,700	2,167	-173,333	16,450	
V ₂ O _{5,s} ^{a)}	-358,000	43,400	2,500	-179,000	21,700	

^{a)} $\Delta_U H(V_2O_{5,l}) = 7,5$; $T_U = 943$ K

Zur Veranschaulichung ist die Entwicklung der Wärmekapazitäten der Vanadiumoxide mit der Temperatur in Abbildung 6-7 dargestellt. Der Sprung in der Darstellung von $C_p(\text{V}_2\text{O}_5)$ zeigt die Änderung der Wärmekapazität am Schmelzpunkt.

Unter Verwendung der C_p -Funktionen lassen sich die errechneten Sauerstoffpartialdrücke durch Modifizierung der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der Oxide an die gemessenen Kurven, wie sie in Tabelle 6-10 zusammengefasst sind anpassen.

Abbildung 6-8 zeigt die graphische Darstellung der Sauerstoffzersetzungsdrücke im binären System Vanadium / Sauerstoff. Die durchgezogenen Linien sind die experimentellen Messkurven wie sie in Tabelle 6-10 wiedergegeben sind. Die ausgefüllten Symbole stellen die für ausgewählte Temperaturen berechneten Drücke dar, die unter Verwendung der **angepassten** thermodynamischen Daten erhalten wurden. Zu beachten ist, dass für die Oxide V_2O_3 und V_3O_5 keine Veränderungen der thermodynamischen Werte vorgenommen wurden. Gut wiedergegeben werden in den Rechnungen auch der Schmelzpunkt von V_2O_5 und der Wechsel der Koexistenz bei ca. 700°C von $\text{VO}_{2,s}$ mit $\text{V}_6\text{O}_{13,s}$ zu $\text{VO}_{2,s}$ mit $\text{V}_2\text{O}_{5,l}$.

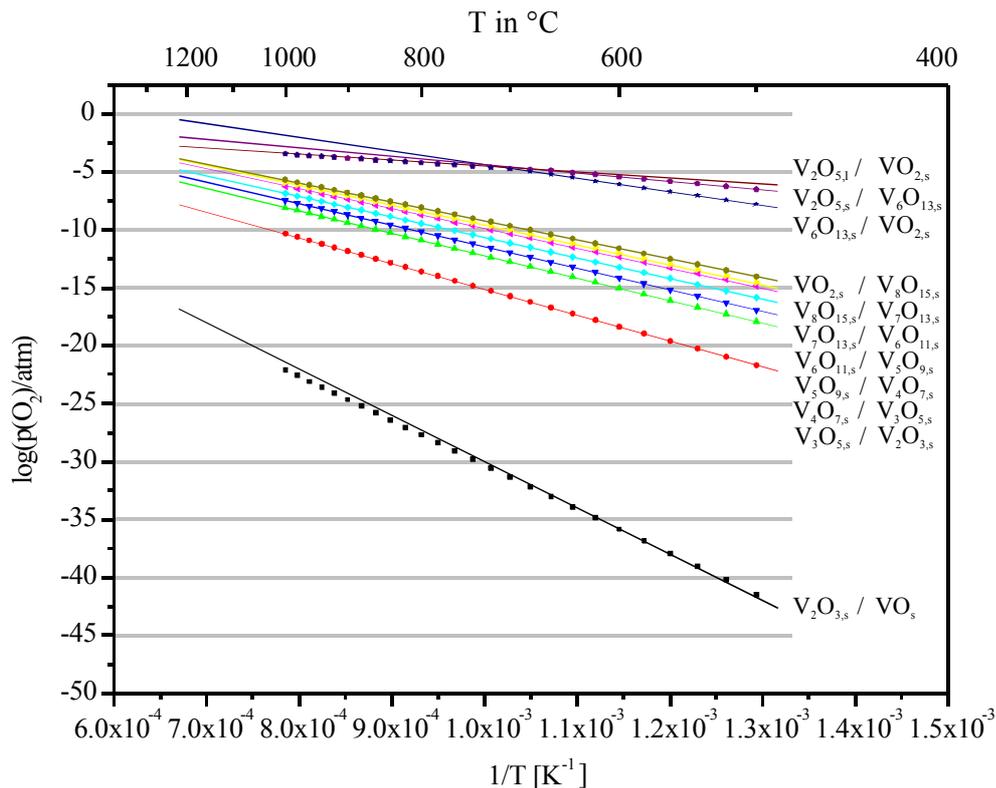


Abbildung 6-8 Gegenüberstellung von beobachteten [124] und berechneten Sauerstoffpartialdrücken (Daten aus Tabelle 6-13). Durchgezogene Linien entsprechen den beobachteten Druckverläufen. Symbole zeigen die berechneten Drücke für ausgewählte Temperaturen.

Zur Veranschaulichung der Änderungen, die für die Anpassung der thermodynamischen Daten notwendig waren, sind in Abbildung 6-9 die neu gewonnenen (Tabelle 6-13) und die Literaturwerte (Tabelle 6-12) für $\Delta_B H_{298}$ und S^0_{298} graphisch dargestellt. Man sieht, dass zur Anpassung der meisten Vanadiumoxide nur eine geringe Änderung der Werte notwendig war. Die größte Änderung hat V_2O_5 erfahren. Es fällt auf, dass die Standardbildungsenthalpie mit $\Delta_B H_{298} = -372,3$ kcal/mol sehr niedrig liegt. Nach einer Abschätzung der Bildungsenthalpie aus den Werten für $TiO_{2,s}$ ($\Delta_B H_{298}(\text{Rutil}) = -225,8$ kcal/mol [26]) und $CrO_{3,s}$ ($\Delta_B H_{298} = -140,2$ kcal/mol [129]) könnte man $\Delta_B H_{298}(V_2O_{5,s}) = -366$ kcal/mol erwarten, was der aus der Modellierung erhaltenen Bildungsenthalpie von $\Delta_B H_{298} = -358$ kcal/mol entgegenkommt. Man sollte auch beachten, dass es bei der Anpassung der thermodynamischen Daten von V_2O_5 zu einer Kumulierung aller Fehler in den Daten der binären Vanadiumoxide in der Bildungsenthalpie von V_2O_5 kommen kann.

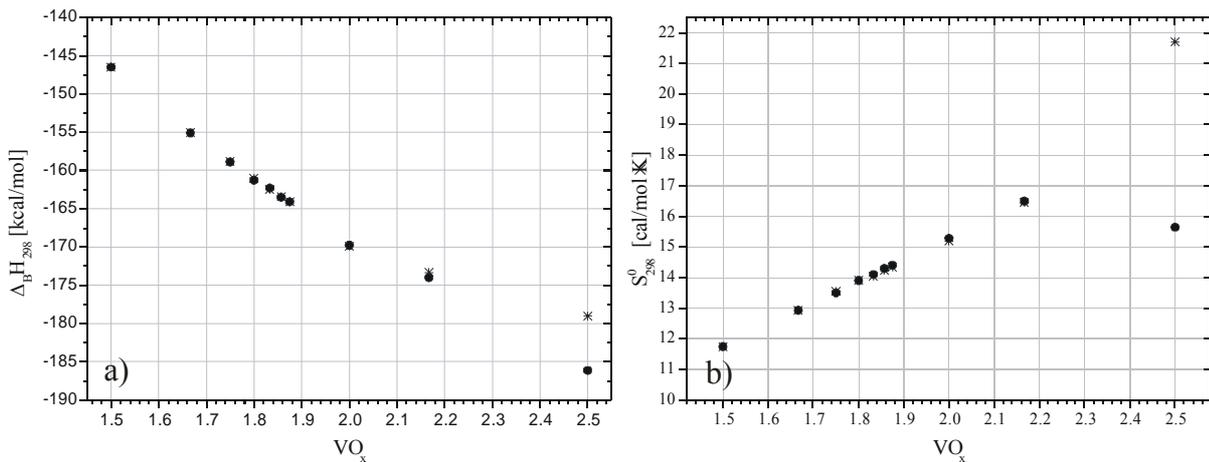


Abbildung 6-9 Vergleich der aus der Modellierung (Sterne) neu gewonnenen Standardbildungsenthalpien ^{a)} und Standardentropien ^{b)} der Vanadiumoxide VO_x ($1,5 \leq x \leq 2,5$) mit den Literaturwerten (Kreise). Die Werte sind bezogen auf ein Mol Vanadium.

6.5.2 Messung VPO-8 (V_2O_3 / V_3O_5 / VPO_4)

Die erste Messung im Dreieck VPO-8 (Anhang B, Abbildung 15-5) erfolgte mit trockenem Messgas, dem 1000 ppm Wasserstoff beigemischt waren. Wie in den vorhergegangenen Messungen wurden zwei Messdurchgänge im Temperaturbereich von ca. 600 bis 800°C durchgeführt. Im Laufe der Messung zeigte sich, dass auch in diesem System der Sauerstoffpartialdruck mit $p(O_2) > 1 \cdot 10^{-15}$ atm eine Größe erreicht, die mit Wasserdampf gesättigtem Messgas besser zu erfassen ist. Aus diesem Grund wurde eine zweite Messung mit befeuchtetem Messgas (Anhang B, Abbildung 15-6) durchgeführt. Die zweite Messung ergänzt dabei die erste Messung um den Druckbereich von ca. $5 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-15}$ atm. Um die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Messungen in diesem Gebiet des Phasendreieckes zu überprüfen, wurden alle Aufheiz- und Abkühlkurven zur Auswertung herangezogen. Die coulometrischen und potentiometrischen Auswertungen, wie sie sich aus den Messprotokollen ergeben, sind für die erste Messung mit trockenem Messgas in Abbildung 15-7 (Anhang B) und Abbildung 15-8 (Anhang B) dargestellt. Die Auswertung der zweiten Messung mit befeuchtetem Argon ist in Abbildung 15-9 (Anhang B) wiedergegeben. In Tabelle 15-5 sind alle experimentell gewonnenen Daten zusammengetragen.

Wie man an den Auswertungen der einzelnen Bereiche der Messkurven sehen kann, unterschieden sich die daraus erhaltenen Reaktionsenthalpien und -entropien zum Teil sehr stark. Die Erfahrungen bei den vorangegangenen Messungen zeigen, dass der erste Messdurchgang oft für eine Auswertung nicht geeignet ist, da die Probe noch sehr träge auf Änderungen der Temperatur reagiert und der Experimentator für die Durchführung der Messung geeignete Parameter finden muss. Alle Messungen (VPO-4, VPO-5 und VPO-8) in den Koexistenzgebieten der Vanadiumoxide mit VPO_4 zeigen große Unterschiede, was das Verhalten der Proben beim Aufheizen und Abkühlen angeht. Auch ist auffällig, dass es bei der coulometrischen Auswertung der Messungen mit trockenem Messgas zu Unstetigkeiten kommt, die sich dadurch erklären lassen, dass die stufenweise Änderung des Dosierstroms an der Grenze der Messmöglichkeit für trockenes Messgas erfolgt (vgl. Abschnitt 6.6). Vergleicht man nun die Auswertungen miteinander, so sind nur noch zwei Messkurven im System VPO-8 für eine Bestimmung von thermodynamischen Daten geeignet (1. Messung, 2. Durchgang Abkühlkurve, Tabelle 15-5, Nr. 9 und 2. Messung Aufheizkurve, Tabelle 15-5,

Nr. 10). Die beiden Messungen sind in Abbildung 6-10 den Messkurven, wie sie aus der Literatur bekannt sind, gegenübergestellt.

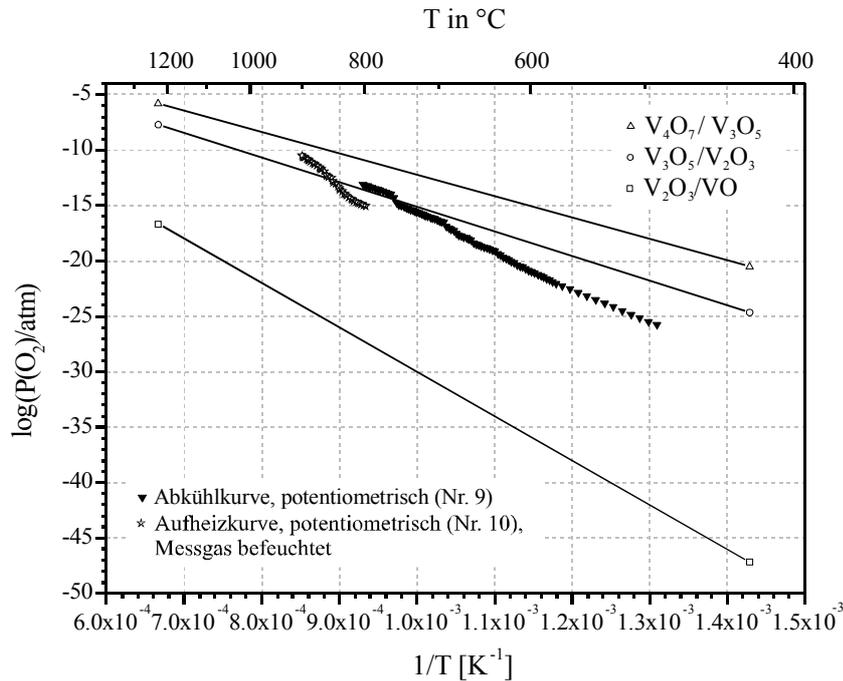


Abbildung 6-10 Vergleich der Messkurven (ausgefüllte Symbole) im System VPO-8 mit den aus der Literatur bekannten Drücken (offene Symbole, gemäß Tabelle 6-10).

Wie sich bereits bei der Modellierung der thermodynamischen Daten der Vanadiumoxide gezeigt hat, sind die thermodynamischen Daten für V_2O_3 mit hoher Genauigkeit bekannt. Man kann zur Überprüfung der Messung die thermodynamischen Daten von V_3O_5 nach dem 2. und 3. Hauptsatz mit bestimmen (Tabelle 6-14).

Tabelle 6-14 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V_3O_5 .

Auswertung	$\Delta_B H_{298}$ [kcal/mol]	S^0 / [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
Modellierte Daten	-465,3	38,8
1. Messung (Tabelle 15-5, Nr. 9), 2. HS	-481(4)	24(4)
2. Messung (Tabelle 15-5, Nr. 10), 2. HS	-509(16)	94(16)
1. Messung (Tabelle 15-5, Nr. 9), 3. HS	-466,9	38,8 ^{a)}
2. Messung (Tabelle 15-5, Nr. 10), 3. HS	-465,4	38,8 ^{a)}

^{a)} Abschätzung

Die Ergebnisse zeigen für die beiden Auswertungen nach dem 3. Hauptsatz eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Modellierung erhaltenen Daten. Die beiden Auswertungen nach dem 2. Hauptsatz sind deutlich schlechter mit den Modellwerten in Einklang zu bringen.

6.5.3 Messung VPO-4 (V_3O_5 / V_4O_7 / VPO_4)

Die Messung im Dreieck VPO-4 wurde mit trockenem Messgas (Restfeuchte 70 vppm H_2O) im Bereich von 650 bis 900°C durchgeführt. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erlaubte die Auswertung im vergleichsweise weiten Temperaturbereich von 750 bis 900°, wobei sowohl die Aufheiz- wie auch die Abkühlkurve verwendet wurden. Im Verlauf von I, U_1 und U_2 im Messprotokoll (Anhang B, Abbildung 15-10) fällt trotzdem auf, dass sich auch hier das Verhalten der Probe beim Aufheizen und Abkühlen unterscheidet (Hysterese, Anhang B, Abbildung 15-11). Bei der Auswertung wird über die Aufheiz- und Abkühlkurve gemittelt. In Tabelle 6-15 sind die beiden Geradengleichungen der Arrheniusplots (coulometrische bzw. potentiometrisch) und die sich daraus ergebenden Reaktionsenthalpien und -entropien zusammengestellt.

Für die weitere Auswertung der Messwerte wurden die thermodynamischen Daten von V_3O_5 [126] zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 6.5.1).

Tabelle 6-15 Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung im System VPO-4.

Auswertung	Steigung	Achsen- abschnitt	T _{av.} [K]	Δ _R H _{T(av.)} ^{a)} [kcal/mol]	Δ _R S _{T(av.)} ^{a)} [cal/(mol·K)]	p(O ₂) _{T(av.)} [atm]
coulom.	-31192(360)	13,2(3)	1101,16	142,5(1,6)	60,3(1,3)	7,47·10 ⁻¹⁶
potentiom.	-29728(265)	11,6(2)	1101,16	135,8(1,2)	52,9(1,0)	3,97·10 ⁻¹⁶

^{a)} Für die Reaktion $6 \text{V}_4\text{O}_{7,s} = 8 \text{V}_3\text{O}_{5,s} + \text{O}_{2,g}$

Tabelle 6-16 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V₄O₇.

Auswertung	Δ _B H ₂₉₈ / [kcal/mol]	S ⁰ / [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
Modellierte Daten	-635,6	54,2
2. HS, coulometrisch	-644(9)	49(8)
2. HS, potentiometrisch	-643(7)	50(6)
3. HS, coulometrisch	-639,25	54,2 ^{a)}
3. HS, potentiometrisch	-639,46	54,2 ^{a)}

^{a)} Abschätzung

Wie bereits im System VPO-8 (V₂O₃ / V₃O₅) beobachtet, zeigen auch im System VPO-4 die thermodynamischen Daten, aus der Auswertung nach dem 3. Hauptsatz gewonnen wurden (vgl. Abschnitt 6.5.2) eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den modellierten Daten und den Literaturangaben. In Abbildung 6-11 sind die beiden Auswertungen nach Tabelle 6-15 in einem Diagramm den für die Modellierung der thermodynamischen Daten verwendeten Sauerstoffpartialdrücken (vgl. Tabelle 6-10) gegenüber gestellt. Man erkennt leicht, dass die Höhe der Drücke, die hier gemessen wurden (ca. 10⁻¹⁶ atm) um etwa vier bis sechs Zehnerpotenzen von den Angaben in der Literatur abweicht. Wie sich allerdings auch leicht zeigen lässt (Tabelle 6-17), hat eine geringe Änderung der Standardbildungsenthalpie von V₄O₇ einen dramatischen Einfluss auf den Sauerstoffpartialdruck über der Probe. Berechnet man die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes, die sich ergeben würde, wenn man die Fehlergrenzen, die sich aus den Standardabweichungen für Achsenabschnitt und Steigung des Arrheniusplots ergeben, zu Grunde legt, so erhält man bei einer Ungenauigkeit der experimentell bestimmten Werte von ±7 kcal/mol eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes von log(p(O₂)) = -12,5 bei einer Bildungsenthalpie von 639,0 kcal/mol auf log(p(O₂)) = -16,2

bei 642,0 kcal/mol. Wie sich zeigt, wird mit den variierten Daten der thermodynamische Existenzbereich dieser Magnéli-Phase in Modellrechnungen noch nicht verlassen.

Tabelle 6-17 Einfluss der Bildungsenthalpie von V_4O_7 auf den Sauerstoffpartialdruck bei 800°C.

$\Delta_B H_{298}(V_4O_7)$ [kcal/mol]	$\log(p(O_2)/\text{atm}, 800^\circ\text{C})$
635,6	-7,8
637,0	-10,0
638,0	-11,3
639,0	-12,5
642,0	-16,2

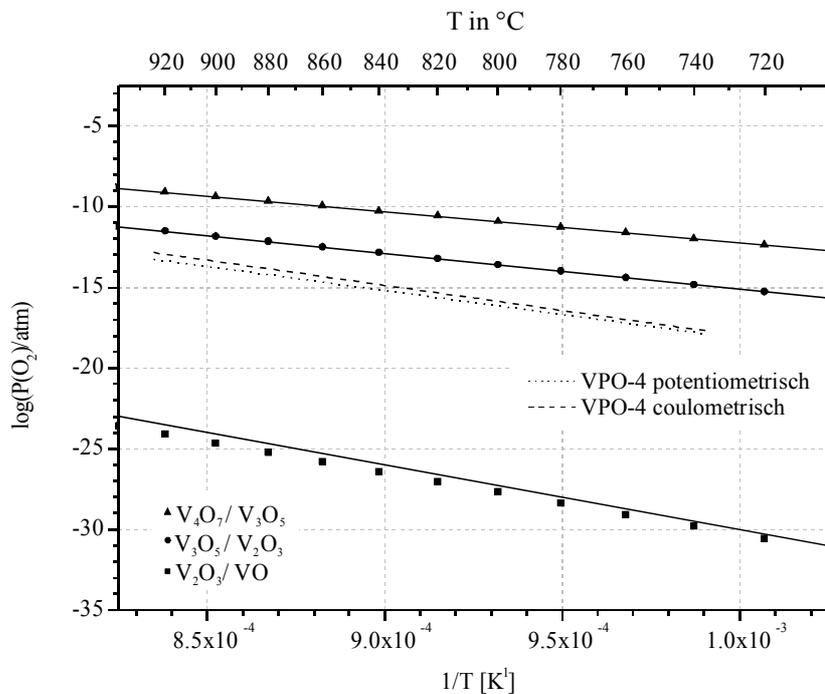


Abbildung 6-11 Vergleich der Messung VPO-4 mit Literaturangaben (durchgezogene Linien) und den daraus berechneten Partialdrücken (Symbole) für verschiedene Bodenkörper.

6.5.4 Messung VPO-5 (V_6O_{11} / V_7O_{13} / VPO_4)

Für die Herstellung dieser Probe wurden aus Transportexperimenten erhaltene Kristalle von V_6O_{11} und V_7O_{13} sowie Kristalle von VPO_4 verwendet. Die Kristalle wurden fein verrieben und die pulverisierte Probe nochmals in einer evakuierten Kieselglasampulle equilibriert. Wie die Modellrechnungen zeigen, ist bei diesem System ein Sauerstoffpartialdruck zu erwarten, der mit trockenem Messgas mit 1000 ppm Wasserstoffzugabe gut zu erfassen sein sollte. In diesem System wurden zwei Messungen durchgeführt, deren Messprotokolle in Abbildung 15-12 (Anhang B) und Abbildung 15-13 (Anhang B) wiedergegeben sind. Aus den Messungen wurde je ein Bereich ausgewählt, der für eine Auswertung geeignet erschien. Es wurde jeweils eine potentiometrische und coulometrische Auswertung durchgeführt (Anhang B, Abbildung 15-14 und Abbildung 15-15). Die daraus durch lineare Regression erhaltenen Geradengleichungen und die zugehörigen Reaktionsenthalpien und -entropien sind in Tabelle 15-6 (Anhang B) zusammengestellt. Die Qualität der Messung ist sehr gut und die gemessenen Sauerstoffpartialdrücke sind reproduzierbar.

Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von V_7O_{13} wurde die Standardbildungsenthalpie von V_6O_{11} verwendet (vgl. Abschnitt 6.5.1), wie sie aus der Optimierung hervorgegangen ist. Die in Tabelle 15-7 (Anhang B) aufgelisteten Werte für die Bildungsenthalpie von V_7O_{13} zeigen ein sehr einheitliches Bild. Die Standardbildungsenthalpie von V_7O_{13} errechnet sich im Mittel zu $\Delta_B H_{298} = -1148(6)$ kcal/mol. Die berechnete Standardentropie aus den Auswertungen nach dem 2. Hauptsatz beträgt $S^0_{298} = 98(5)$ cal/mol·K. Die berechneten thermodynamischen Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (vgl. Abschnitt 6.5.1). Auffällig ist bei dieser Messung, wie schon in Kapitel 6.5.3 besprochen wurde, der große Unterschied der absolut gemessenen Sauerstoffpartialdrücke ($\log(p(O_2, 800^\circ C/atm)) = -17,8$) im Vergleich zu den erwarteten Drücken ($\log(p(O_2, 800^\circ C/atm)) = -8,7$). Abbildung 6-12 zeigt den Verlauf der der Messung VPO-8 im Vergleich zu den bereits bekannten Partialdruckmessungen der anderen Oxide. Berechnet man auch für dieses System den Einfluss des Fehlers der Bildungsenthalpie von V_7O_{13} auf den Sauerstoffpartialdruck, so findet man, dass bei $800^\circ C$ eine Änderung der Bildungsenthalpie von V_7O_{13} um 1 kcal/mol zu einer Änderung der Sauerstoffpartialdruckes von 2,4 Zehnerpotenzen führt. Geringe Fehler bei der Bestimmung der Entropie (± 1 cal·mol⁻¹·K⁻¹) haben einen ähnlich dramatischen Effekt auf den Sauerstoffpartialdruck. Es

ist also möglich, durch ganz geringe Änderungen der Standardbildungsenthalpie und der Standardentropie die gemessenen, deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdrücke nachzuvollziehen.

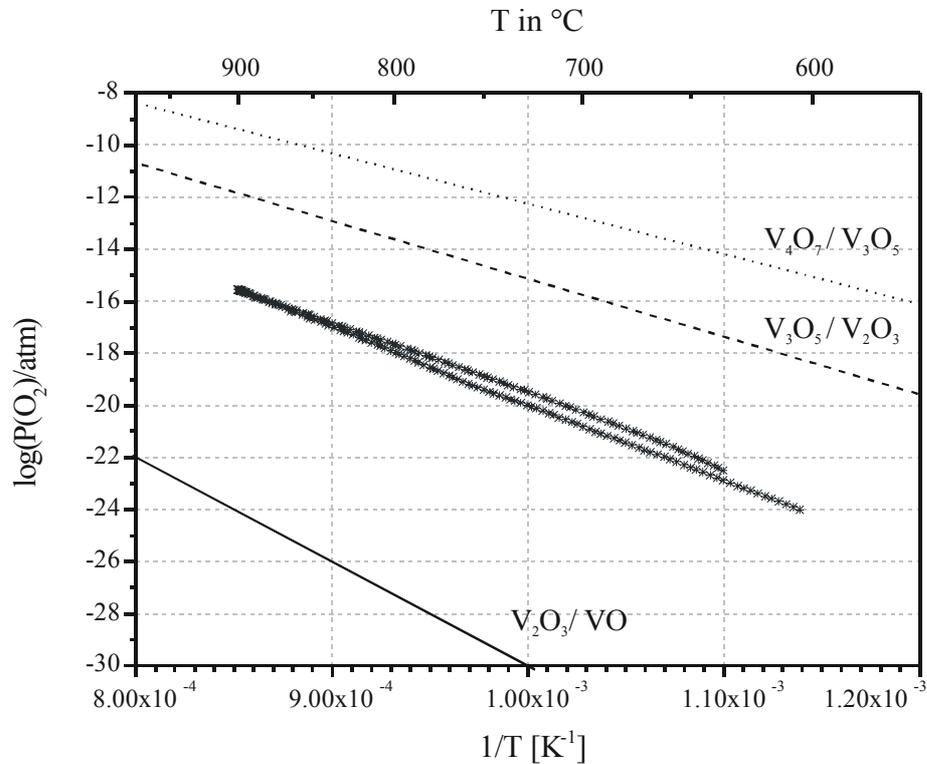


Abbildung 6-12 Vergleich der Messung VPO-5 (2. Messung, potentiometrisch) mit den für die Modellierung der thermodynamischen Daten verwendeten Partialdruckkurven.

6.6 Messungen von Sauerstoffpartialdrücken im Koexistenzgebiet mit $(VO)_2P_2O_7$

Wie die vorangegangenen Untersuchungen schon zeigten, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die es dem Experimentator erlauben, den Messvorgang an die besonderen Eigenheiten der Probe anzupassen. Die Höhe des Sauerstoffpartialdruckes und die Reaktionsfähigkeit der Probe bestimmen dabei, unter welchen experimentellen Bedingungen der Sauerstoffpartialdruck bestimmt wird. Bei den bisherigen Messungen wurde mit unterschiedlichen Messgasen (Ar/H₂ 1000 ppm, Ar/H₂ 10000 ppm), trockenem (Restfeuchte 70 ppm H₂O) oder befeuchtetem Messgas (bei Raumtemperatur gesättigt) und kontinuierlich bzw. stufenweise gemessen. Die H₂-Beimengung sollte zu einem $p(O_2)$ führen, der jenem der Probe ähnlich ist. Träge Proben, bei denen die Gleichgewichtseinstellung nur langsam vonstatten geht, sind nur bei höheren Temperaturen messbar. Im Folgenden sollen die Messungen in Koexistenzgebieten beschrieben werden bei denen $(VO)_2P_2O_7$ als Gleichgewichtsbodenkörper auftritt. Die untersuchten Dreiecke sind in Abbildung 15-17 graphisch dargestellt.

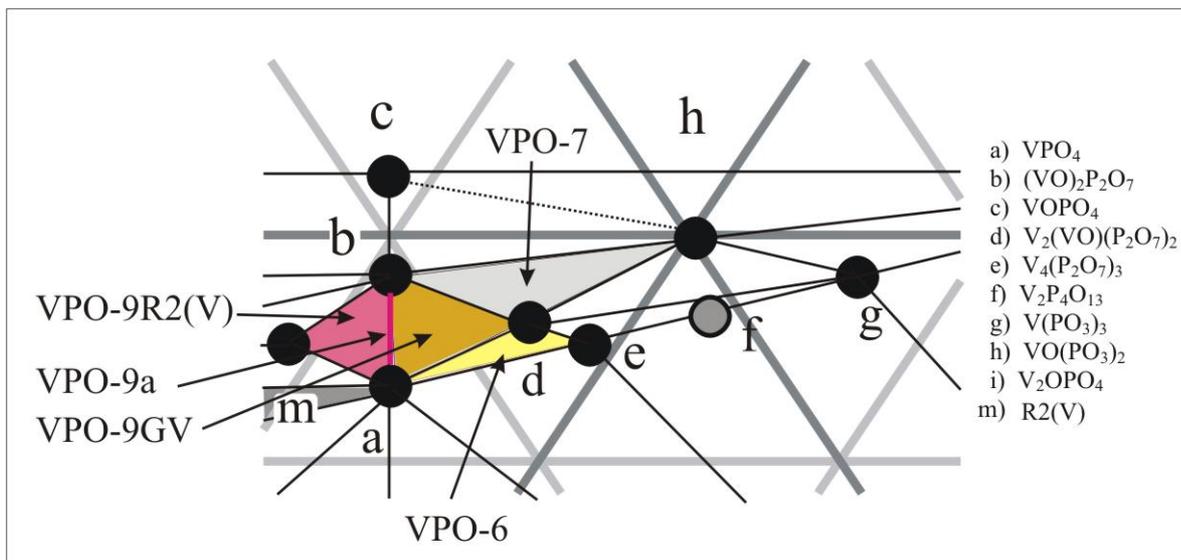


Abbildung 6-13 Übersicht über die Messungen im Bereich des Phasendreieckes mit hohem Sauerstoffpartialdruck.

Allen in diesem Kapitel beschriebenen Dreiecken ist gemeinsam, dass sie Sauerstoffpartialdrücke aufweisen, die an der oberen Grenze des Messbereichs der Methode liegen. $p(O_2)$ liegt noch deutlich über den in Abschnitt 6.5 beobachteten Drücken. Wie man bereits dort gesehen hat, lassen sich oftmals die Messungen nicht mehr coulometrisch

auswerten, da nur noch geringe Änderungen des Dosierstroms vorgenommen werden, die sich am Rande der Messmöglichkeiten der Apparatur befinden.

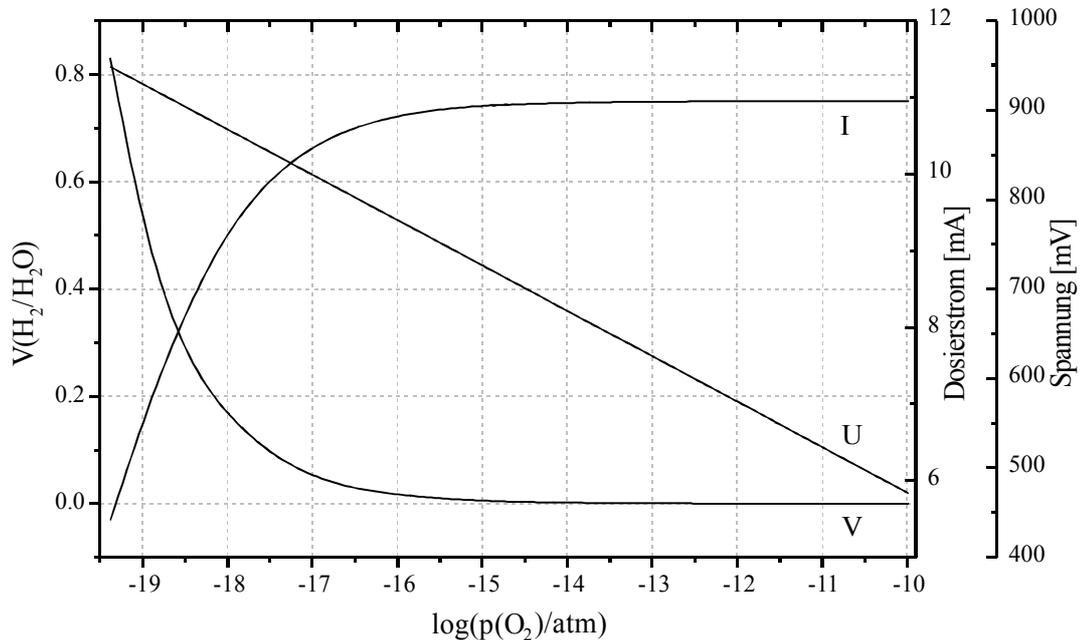


Abbildung 6-14 Übersicht über den Verlauf von Dosierstrom I, Nernstspannung U und dem zugehörigen Volumenverhältnis von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit der Änderung des Druckes.

Wie man in Abbildung 6-14 erkennen kann, muss oberhalb einer Grenze von ca. 10^{-15} atm der Dosierstrom nur noch geringfügig geändert werden um einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck einzustellen. Dies führt zu Schwierigkeiten, da sich zum einen der Strom nicht mehr so exakt regeln und messen lässt und zum anderen die hohen Ströme, die fließen, auch zu einer Zerstörung der Elektroden führen können. Es bleibt also oft im Bereich oberhalb von 10^{-15} atm nur die potentiometrische Auswertung der Messungen. Dies bedeutet aber auch, dass bei diesen hohen Drücken die Probe nicht mehr bei den gewünschten isostöchiometrischen Bedingungen gemessen werden kann. Im Folgenden wird bei den Messungen immer auf die Besonderheiten der speziellen Messung eingegangen.

6.6.1 Der Koexistenzbereich von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$

Von besonderem Interesse war im Rahmen dieser Arbeit neben der Untersuchung der Phasenbeziehungen von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ auch die thermochemische Charakterisierung dieses Diphosphats. Bei $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist mit Phasenbreiten bezüglich des Gehalts an Sauerstoff wie

auch bezüglich des Verhältnisses $V : P$ zu rechnen. Deshalb wurde versucht, möglichst viele Messungen in den unterschiedlichen Koexistenzgebieten durchzuführen. Die Gebiete in Koexistenz mit $V_2(VO)(P_2O_7)_2 / VPO_4$ und $R_2(V) / VPO_4$ wurden gemessen. Eine Messung der Zersetzungsdrücke von $(VO)_2P_2O_7$ in Koexistenz mit $VOPO_4$ wurden nicht untersucht, da sich hier schon bei niedrigen Temperaturen ein vergleichsweise hoher Sauerstoffpartialdruck einstellen sollte, der mit der verwendeten Messapparatur nicht zugänglich ist.

6.6.1.1 Messung VPO-9a ($(VO)_2P_2O_7 / VPO_4$)

Bei der hier vermessenen Probe handelt es sich um ein zweiphasiges Gemenge aus VPO_4 und $(VO)_2P_2O_7$, das im Temperaturbereich von 650 bis ca. 800°C untersucht wurde. Dem verwendeten Messgas waren 1000 ppm Wasserstoff beigemischt. Das Messgas wurde durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet um eine Sättigung des Gases mit Wasserdampf zu erreichen. Betrachtet man das Messprotokoll (Anhang B, Abbildung 15-16), so erkennt man, dass die Probe erst nach Aufheizen auf über 600°C einen merklichen Sauerstoffdruck entwickelt. Der Druck steigt dann aber sehr schnell an, was man an der schnellen Steigerung des Dosierstroms sieht, der schon zu Beginn der eigentlichen Messung bei über 10 mA liegt. Der Versuch einer coulometrischen Auswertung scheidet bereits an der Berechnung des Wasserstoff zu Wasser Verhältnisses aus den Dosierströmen. Man erhält hier physikalisch nicht sinnvolle negative Werte. Dieses Resultat zeigt eindeutig, dass man hier nicht mehr in der Lage ist durch eine Erhöhung des Dosierstroms genügend Sauerstoff in die Messzelle zu pumpen. Bei dieser Messung entfällt also die coulometrische Auswertung. Die Unfähigkeit die beiden gemessenen Potentiale an den beiden Messzellen abzugleichen hat natürlich auch zur Folge, dass man nicht mehr unter „isostöchiometrischen“ Bedingungen arbeitet. Es ist also möglich, die Bodenkörperzusammensetzung durch Reaktion mit der Gasphase zu verändern. Die mittlere Abweichung über den Messzeitraum vom 45 min beträgt 5 mV.

Da die Änderung des Dosierstroms keinen Einfluss mehr auf den Sauerstoffpartialdruck in Messzelle 1 hat, wurde versucht, bei fast konstantem Dosierstrom durch Änderungen der Temperatur auch eine Änderung des Potentials an Messzelle 2 herbei zu führen und diese für eine potentiometrische Auswertung zu nutzen. Die Ergebnisse der Messung sollen im Weiteren durch zusätzliche Messungen noch überprüft werden. Abbildung 15-17 (Anhang B) zeigt das Ergebnis der potentiometrischen Auswertung der Messkurve im grau unterlegten Bereich (Anhang B, Abbildung 15-16).

Eine lineare Regression mit den vorhandenen Messpunkten lieferte eine Steigung von $B = -24386(195) \text{ K}$ und einen Achsenabschnitt von $A = 11,7(2)$. Die mittlere Temperatur betrug $T_{\text{av.}} = 1048 \text{ K}$. Für die Zersetzungsreaktion $2 (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{s} = 4 \text{ VPO}_{4,\text{s}} + \text{O}_{2,\text{g}}$ ergeben sich somit eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_{\text{R}}H_{1048} = 115,9(9) \text{ kcal/mol}$ und eine Reaktionsentropie von $\Delta_{\text{R}}S_{1048} = 53,4(9) \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$. Der Sauerstoffpartialdruck bei der mittleren Temperatur betrug $2,99 \cdot 10^{-13} \text{ atm}$.

Die zur Berechnung der thermodynamischen Daten von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ benötigten Werte für VPO_4 wurden der Messung VPO - 2 entnommen (vgl. Abschnitt 6.4.2). Die erhaltenen Werte für $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind in Tabelle 6-18 zusammengefasst.

Tabelle 6-18 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus der Messung VPO-9a.

Auswertung	$\Delta_{\text{B}}H_{298} / [\text{kcal/mol}]$	$S^0 / [\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
Abschätzung ($2\text{VPO}_{4,\text{s}} + 1/2 \text{O}_{2,\text{g}}$)	-779,7	51,75
2. HS, potentiometrisch	-789,7(2,0)	54,1(2,0)
3. HS, potentiometrisch	-792,2(2,0)	51,75 ^{a)}

^{a)} Abschätzung

6.6.1.2 Messung VPO-9R2(V) ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{VPO}_4 / \text{R2(V)}$)

Da für Messung VPO-9a nur eine zweiphasige Probe zur Verfügung stand, wurde versucht, mit neu hergestellten Proben das Ergebnis der Messung zu überprüfen. Bei der Messung VPO-9R2(V) wurde zur Bestimmung der Sauerstoffpartialdrücke eine dreiphasige Probe verwendet, bestehend aus $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, VPO_4 und der bisher noch nicht beobachteten Phase R2(V). Wie die Guinieraufnahme zeigte, befanden sich alle Stoffe in ausreichend großen Mengen in der Probe. Abbildung 15-18 (Anhang B) zeigt den Verlauf der Messung. Gemessen wurde mit wasserdampfgesättigtem Argon, mit einem Wasserstoffgehalt von 1000 ppm. Zuerst wurde, wie üblich zur Orientierung eine Aufheiz- und Abkühlrampe gefahren. Danach erfolgte der eigentliche Messvorgang. Nach einer Messzeit von ca. 150 Minuten kam es zu einem rapiden Einbruch der Spannung U_2 am Reaktor durch einer Undichtigkeit. Diese führte dazu, dass Luftsauerstoff in die Messapparatur eindringen konnte, der eine weitere Messung unmöglich machte. Die Messung wurde hier abgebrochen.

Abbildung 15-19 (Anhang B) zeigt die potentiometrische Auswertung der verwendeten Messpunkte aus dem Zeitraum von 107 bis 147 Minuten. Es wurde eine Steigung von $m = -26461(139) \text{ K}$ und einen Achsenabschnitt von $b = 12,7(1)$ ermittelt. Die mittlere Temperatur betrug $T_{\text{av.}} = 1048,15 \text{ K}$. Für die Zersetzungsreaktion $2 (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{s} = 4 \text{VPO}_{4, \text{s}} + \text{O}_{2, \text{g}}$ ergeben sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_{\text{R}}H_{1048,15} = 120,8(6) \text{ kcal/mol}$ und eine Reaktionsentropie von $\Delta_{\text{R}}S_{1048,15} = 58,0(5) \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$. Der Sauerstoffpartialdruck bei der mittleren Temperatur beträgt $2,84 \cdot 10^{-13} \text{ atm}$.

Die mit Hilfe dieser Daten berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien sind in Tabelle 6-19 zu sehen.

Tabelle 6-19 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus der Messung VPO-9R2(V).

Auswertung	$\Delta_{\text{B}}H_{298} / [\text{kcal/mol}]$	$S^0 / [\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
2. HS, potentiometrisch	-792,2(1,0)	51,79(1,0)
3. HS, potentiometrisch	-792,31(1,0)	51,75 ^{a)}

^{a)} Abschätzung

6.6.1.3 Messung VPO-9GV ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{VPO}_4 / \text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$)

Ergänzend zu den beiden vorangegangenen Messungen VPO-9a (auf der Gleichgewichtslinie zwischen $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und VPO_4) und VPO-9R2(V) (neben der Gleichgewichtslinie zu höherem Metall-Gehalt) wurde noch zur Vervollständigung das Dreieck neben der Gleichgewichtslinie zu höherem P_4O_{10} -Gehalt vermessen. Die Messung wurde mit befeuchtetem Argon mit 1000 ppm Wasserstoff durchgeführt. Da auch bei diesem Experiment mit einem hohen Sauerstoffpartialdruck zu rechnen war, wurde mit einem konstanten, hohen Dosierstrom von 10 mA gearbeitet. Auf den Versuch eines Abgleichs der beiden Messzellen wurde verzichtet und zur Auswertung nur das an Messzelle 2 registrierte Potential verwendet. Abbildung 15-21 (Anhang B) zeigt das Messprotokoll der Messung. Im Vergleich zur Messung im System VPO-9R2(V) zeigt die hier vermessene Probe eine deutlich geringere Reaktionsfähigkeit. Bei Temperaturen unterhalb 750°C wird keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Aus diesem Grund wurden nur die Messpunkte im Bereich von 132 bis 156 Minuten (Abbildung 15-21, Anhang B) zur potentiometrischen Auswertung verwendet

(Abbildung 15-20, Anhang B). Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt $B = -26461(139) \text{ K}$ bei einem Achsenabschnitt von $A = 12,7(1)$ ($T_{\text{av.}} = 1105,15 \text{ K}$). Für die Reaktionswärme ergibt sich damit $\Delta_{\text{R}}H_{1105,15} = 126,6(9) \text{ kcal/mol}$. Die Reaktionsentropie beträgt $\Delta_{\text{R}}S_{1105,15} = 53,4(8) \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$. Der Sauerstoffpartialdruck bei der mittleren Temperatur beträgt $4,7\cdot 10^{-14} \text{ atm}$.

Die weitere Berechnung der thermodynamischen Daten nach dem 2. und 3. Hauptsatz von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ gemäß der bekannten Zersetzungsgleichung (vgl. Abschnitt 6.6.1.2) führt für dieses System zu den in Tabelle 6-20 wiedergegebenen Werten.

Tabelle 6-20 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus der Messung VPO-9GV.

Auswertung	$\Delta_{\text{B}}H_{298} / [\text{kcal/mol}]$	$S^0 / [\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
2. Hauptsatz	-795,1(1,8)	54,0(1,8)
3. Hauptsatz	-797,7(1,6)	51,75 ^{a)}

^{a)} Abschätzung

6.6.2 Messung VPO-6 ($\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{VPO}_4 / \text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)

Bei der Messung im System VPO-6 wurde mit Argon (Restfeuchte 70 ppm H_2O) mit 1000 ppm Wasserstoffzugabe gemessen. Es wurden zwei Aufheiz- und Abkühlkurven aufgenommen, wobei die erste der Orientierung diene. Beim ersten Aufheizen der Probe ließen sich die beiden Zellspannungen U_1 und U_2 noch nicht optimal abgleichen. Wie man aus dem entsprechenden Messprotokoll (Anhang B, Abbildung 15-22) ersehen kann, weisen die beiden Spannungen noch deutliche Abweichungen auf. Aus diesem Grund wurde der Aufheizvorgang (von ca. 30 bis 70 Minuten) nicht für eine weitere Auswertung herangezogen. Abbildung 15-23 (Anhang B) zeigt die potentiometrische und die coulometrische Auswertung des Messbereiches 1 (Abkühlkurve) von ca. 80 bis 120 Minuten. Die beiden Methoden zur Auswertung der Messkurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, die auch für die hohe Qualität dieser Messung spricht.

In Abbildung 15-24 (Anhang B) ist die Auswertung des Messbereiches 2 von 210 bis 270 Minuten aufgetragen. Man sieht deutlich eine Abweichung zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve. Es ist ebenfalls eine im Vergleich zu Abbildung 15-23 (Anhang B) größere

Abweichung zwischen der coulometrischen und potentiometrischen Auswertung zu beobachten.

Die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Sauerstoffzersetzungsdrücke lässt sich nach Gleichung 2-20 beschreiben und ist zusammen mit den sich daraus ergebenden Reaktionsenthalpien und -entropien in Tabelle 6-21 wiedergegeben. Die beiden Auswertungen, die die zuverlässigsten Ergebnisse liefern, sind grau unterlegt.

Tabelle 6-21 Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung im System VPO-6.

Bereich ^{a)}	Steigung	Achsen- abschnitt	T _{av.} [K]	$\Delta_R H_{T(av.)}^{b)}$ [kcal/mol]	$\Delta_R S_{T(av.)}^{b)}$ [cal/(mol·K)]	p(O ₂) _{T(av.)} [atm]
1 ^{c)}	-34359(159)	14,8(2)	1016,8	-156,9(7)	67,6(9)	1,02·10 ⁻¹⁹
1 ^{d)}	-30739(391)	11,4(4)	1016,8	-140,4(1,8)	52,1(1,8)	1,48·10 ⁻¹⁹
2 ^{c)}	-31625(496)	12,4(5)	1038,0	-144,4(2,2)	56,6(2,2)	8,57·10 ⁻¹⁹
2 ^{d)}	-33485(127)	13,9(1)	1038,0	-152,9(6)	63,6(5)	4,37·10 ⁻¹⁹

^{a)} Bereich 1: 80 – 120 min Messzeit; Bereich 2: 210 – 270 min Messzeit, ^{b)} Für die Reaktion $4 V_2(VO)(P_2O_7)_2 = 4 VPO_4 + 2 V_4(P_2O_7)_3 + O_2$, ^{c)} coulometrisch, ^{d)} potentiometrisch.

Eine weitere Gewinnung von thermodynamischen Daten in diesem System ist leider nicht möglich, da für die Auswertung der Messung noch thermodynamische Daten entweder von $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ oder $V_4(P_2O_7)_3$ benötigt würden.

Auf eine Auswertung mit abgeschätzten Daten soll verzichtet werden, da diese nicht die benötigte Genauigkeit aufweisen. Die Messung liefert allerdings einen sehr guten Eindruck von den Sauerstoffpartialdrücken in diesem Bereich des Dreistoffsystems V / P / O.

6.6.3 Messung VPO-7 ((VO)₂P₂O₇ / V₂(VO)(P₂O₇)₂ / VO(PO₃)₂)

Die Messung VPO-7 wurde mit Argon durchgeführt, dem 1000 ppm Wasserstoff beigegeben waren. Wie es bei diesen hohen Sauerstoffdrücken notwendig ist, wurde das Messgas durch Einleiten in Wasser bei Raumtemperatur mit Wasserdampf gesättigt. Aus dem Messprotokoll (Abbildung 15-25, Anhang B) lassen sich zwei Bereiche entnehmen, die für eine Auswertung geeignet sind. Der erste Bereich erstreckt sich über den Zeitraum von 71 bis 105 Minuten. In diesem wurde versucht, die beiden Spannungen an den Messzellen durch Änderung des Dosierstroms kontinuierlich abzugleichen. Wie man bereits aus dem Messprotokoll ersehen

kann, zeigen die Spannungsänderungen bei Aufheizen und Abkühlen bei gleichen Temperaturen deutliche Unterschiede. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass das Potential an den Messzellen im Laufe der Zeit stark schwankt. Aus diesen Gründen wurde versucht, bei zwei weiteren Aufheiz- und Abkühlvorgängen, einen besseren Abgleich der beiden Messzellen zu erreichen. Zum Vergleich wurde noch ein zweiter Bereich von 173 bis 199 Minuten ausgewertet. Abbildung 15-26 (Anhang B) zeigt die Auswertung des ersten Bereiches. Man erkennt auch hier sowohl große Unterschiede zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang innerhalb einer Kurve als auch große Abweichungen zwischen potentiometrischer und coulometrischer Auswertung. In Abbildung 15-27 (Anhang B) ist die potentiometrische Auswertung des zweiten Bereiches dargestellt. In diesem Bereich kann eine coulometrische Auswertung wegen des hohen Sauerstoffpartialdruckes nicht mehr durchgeführt werden. Vergleicht man die beiden Auswertungen miteinander, so sieht man, dass sich die Sauerstoffdrücke bei den gleichen Temperaturen um ca. eine Größenordnung unterscheiden. In Tabelle 6-22 sind die aus den Messkurven gewonnen Reaktionsenthalpien und -entropien zusammengetragen.

Tabelle 6-22 Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung VPO-7.

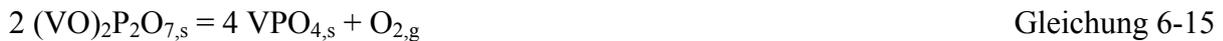
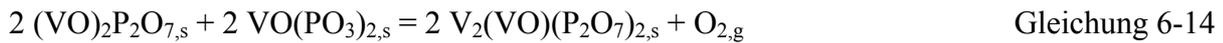
Bereich ^{a)}	Steigung	Achsen- abschnitt	T _{av.} [K]	Δ _R H _{T(av.)} [kcal/mol]	Δ _R S _{T(av.)} [cal/(mol·K)]	p(O ₂) _{T(av.)} [atm]
1 ^{b)}	-41136(639)	27,9(7)	956,0	-189(3)	127(3)	3,60·10 ⁻¹⁶
1 ^{c)}	-32686(232)	17,7(2)	988,3	-149(1)	80,8(9)	4,24·10 ⁻¹⁶
2 ^{c)}	-31164(105)	17,2(1)	1014,9	-142,3(5)	78,5(5)	3,12·10 ⁻¹⁴

^{a)} Bereich 1: 71 – 105 min Messzeit; Bereich 2: 173 – 199 min Messzeit, ^{b)} coulometrisch, ^{c)} potentiometrisch

Man erkennt bei der Betrachtung der gewonnenen Werte die Schwierigkeiten der coulometrischen Auswertung bei hohen Sauerstoffpartialdrücken. Geringe Änderungen des Dosierstroms führen auch hier wieder zu großen Änderungen des entsprechenden Potentials an den Elektroden. Die potentiometrischen Auswertungen sind bei hohen Partialdrücken ($p(\text{O}_2) \geq 10^{-15}$ atm) immer zu bevorzugen.

Die Probleme bei der Auswertung der Messung liegen in der Zusammensetzung der Probe begründet. Zu Beginn der Messungen wurde davon ausgegangen, dass sich die Probe aus $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zusammensetzt. Eine genauere Begutachtung des sehr komplexen Beugungsdiagramms zeigte jedoch die Zusammensetzung $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$,

$\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ und VPO_4 . Diese drei Phasen stehen nicht miteinander im Gleichgewicht (vgl. Abschnitt 5.5). Man beobachtet also hier einen Sauerstoffpartialdruck, der sich im Laufe der Reaktion zu den Gleichgewichtsbodenkörpern ändern kann. Auf der Grundlage der Phasenzusammensetzung wie sie sich aus dem Pulverdiagramm ergibt sind zwei Zusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen im Bodenkörper möglich ($\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{VO}(\text{PO}_3)_2 / (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{VPO}_4 / (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$) für die sich die Zersetzungsgleichgewichte gemäß Gleichung 6-14 und Gleichung 6-15 formulieren lassen.



Während im Fall von Gleichung 6-15, genau wie in dem bereits diskutierten System VPO-9 die Sauerstoffpartialdrücke im gleichen Bereich wie in den Messungen im System VPO-9a liegen sollten, lässt sich der Sauerstoffpartialdruck wie er sich nach Gleichung 6-14 ergibt aus Unkenntnis der thermischen Stabilität von $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ nicht exakt vorhersagen. Ein Vergleich der Sauerstoffpartialdrücke bei 800°C zeigt allerdings die Ähnlichkeit der Systeme. Man findet bei Messung VPO-9a $\log(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -11,95$ und bei der Messung VPO-7 im Mittel $\log(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -11,8$.

6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sauerstoffpartialdruckmessungen

Abschließend sollen noch einmal die aus den Messungen gewonnenen thermodynamischen Daten zusammengestellt werden, die für zuverlässig gehalten werden und als repräsentativ anzusehen sind. Mit den Untersuchungen in den Koexistenzgebieten der Vanadiumoxide konnten Standardbildungsenthalpien für die Vanadiumoxide V_3O_5 , V_4O_7 und V_7O_{13} überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-23 zusammengestellt. Nur die Auswertungen nach dem 3. Hauptsatz liefern befriedigende Ergebnisse, die in Einklang mit den Literaturwerten stehen. Die absolute Höhe des Sauerstoffpartialdruckes ließ sich nicht nachvollziehen. Wie die unten stehende Tabelle am Beispiel der Zersetzungsdrücke $p(O_2)$ bei $800^\circ C$ zeigt, wurden mit höherem Sauerstoffgehalt der Vanadiumoxide niedrigere Drücke gemessen, was nicht den Erwartungen entspricht. Während der Messungen hat sich gezeigt, dass die Proben sehr unterschiedlich auf Temperaturänderungen mit einer Änderung des O_2 -Partialdrucks reagieren. Die Gründe dafür könnten z.B. in einer nicht vergleichbaren Körnung der Proben, welche möglicherweise durch geringe Unterschiede in der Behandlung der Proben während der Präparation liegen. Auch das bereits früher in der Literatur beschriebene Auftreten von Hystereseerscheinungen bei der Oxidation/Reduktion von Vanadiumoxiden zeigt den Einfluss der Kinetik auf diese Messungen. Die absolute Höhe des gemessenen Sauerstoffpartialdruckes drückt sich hauptsächlich in einer großen Abweichung der Standardentropie von den sicher abschätzbaren Werten aus. Dies führt dazu, dass die Auswertungen nach dem 2. Hauptsatz keine guten Ergebnisse liefern, während man mit 3. Hauptsatzauswertungen zu befriedigenden Ergebnissen kommt. Berechnet man aus den hier zusammengestellten Werten der Oxide V_3O_5 , V_4O_7 und V_7O_{13} die molaren Enthalpien und trägt diese im Vergleich zu den modellierten Werten auf (Tabelle 6-23), so beobachtet man eine recht gute Übereinstimmung der nach dem 3. Hauptsatz ausgewerteten Messungen mit den zu erwartenden Werten. Man findet im Falle von V_3O_5 eine sehr gute Übereinstimmung und bei V_4O_7 und V_7O_{13} eine erhöhte Stabilität der Oxide von ca. 4 kcal/mol.

In Tabelle 6-24 sind die thermodynamischen Daten der Vanadiumphosphate zusammengestellt, die aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen abgeleitet werden konnten. Die gewonnenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten, die sich aus den Abschätzungen, bzw. aus vorhergehenden Untersuchungen ergeben haben. Die Standardbildungsenthalpie von $(VO)_2P_2O_7$ konnte aus mehreren, unabhängig voneinander durchgeführten Messungen bestimmt werden. Der Sauerstoffpartialdruck im Dreieck

$(VO)_2P_2O_7 / VPO_4 / V_2(VO)P_2O_7$ liegt etwas niedriger als man es in Koexistenz mit $VPO_4 / R_2(V)$ findet. Das führt zu der um ca. 3 kcal/mol höheren Stabilität von $(VO)_2P_2O_7$ bei der Auswertung dieser Daten, die nicht mehr im Rahmen der Fehlergrenzen der Messung liegt.

Tabelle 6-23 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sauerstoffpartialdruckmessungen im Koexistenzgebiet der Vanadiumoxide mit VPO_4

Verbindung	$\Delta_B H_{298} / [\text{kcal/mol}]$	$S^0 / [\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	$\log(p(\text{O}_2)/\text{atm}, 800^\circ\text{C})$
$V_3O_5^{\text{a)}}$	-466,1	-	-14,2
$V_4O_7^{\text{b)}}$	-639,4	-	-15,9
$V_4O_7^{\text{b)}}$	-643,5(7)	49,5(8,0)	-15,9
$V_7O_{13}^{\text{d)}}$	-1148,4	-	-17,8
$V_7O_{13}^{\text{e)}}$	-1147,5(5,0)	98,75(5,4)	-17,8

a) VPO_8 , 3. HS Auswertung der potentiometrischen Messung.

b) VPO_4 , 3. HS Auswertung der potentiometrischen und coulometrischen Messung.

c) VPO_4 , 2. HS Auswertung der potentiometrischen und coulometrischen Messung.

d) VPO_5 , 3. HS Auswertung der potentiometrischen und coulometrischen Messung.

e) VPO_5 , 2. HS Auswertung der potentiometrischen und coulometrischen Messung.

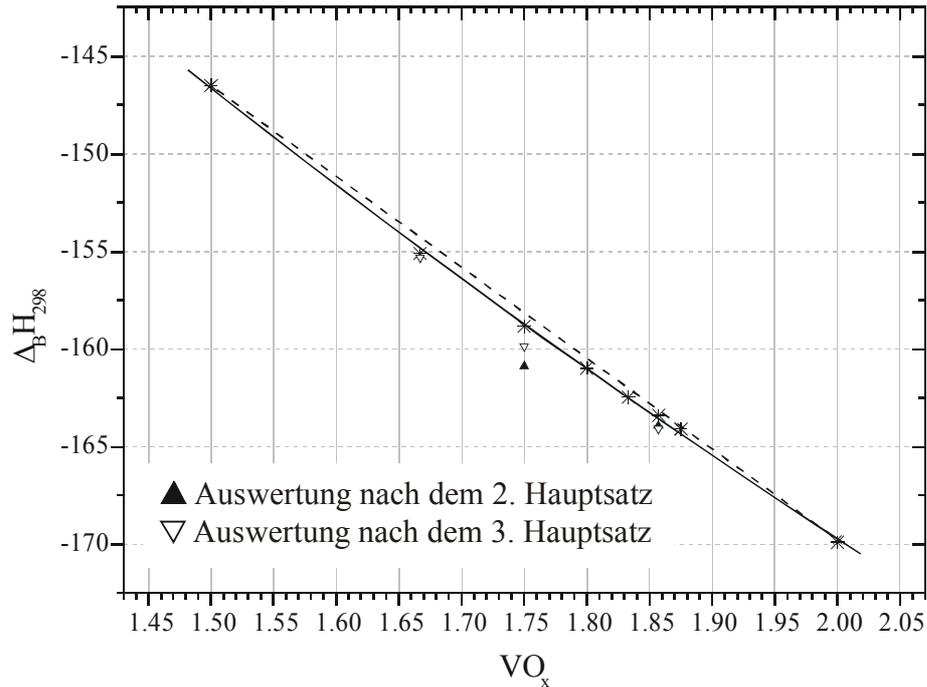


Abbildung 6-15 Vergleich der experimentell bestimmten molaren Standardbildungsenthalpien (Dreiecke) von V_3O_5 , V_4O_7 und V_7O_{13} mit den Bildungsenthalpien, wie sie sich aus der Modellierung ergeben haben (Sterne, vgl. Abschnitt 6.5.1).

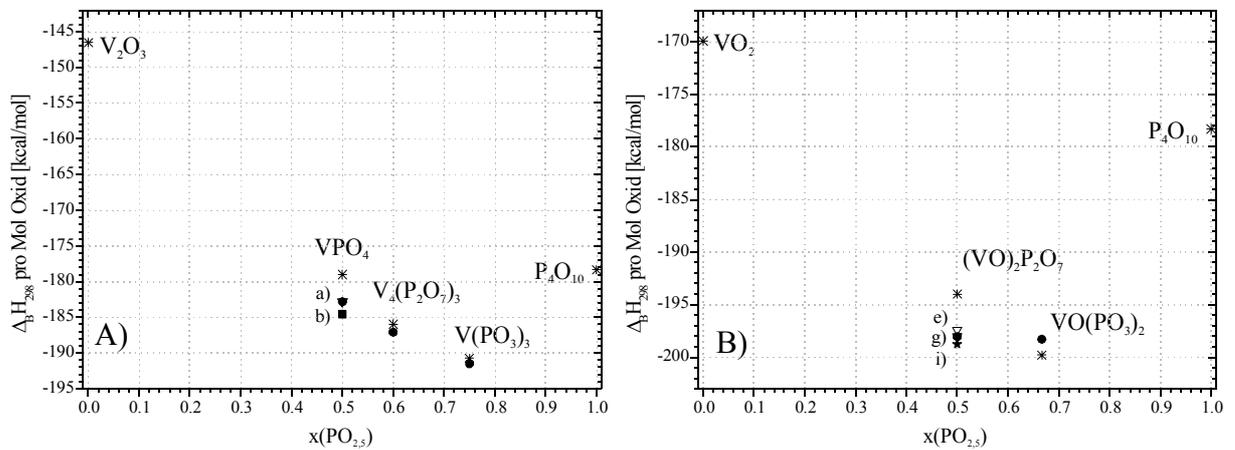


Abbildung 6-16 Vergleich der aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen gewonnenen thermodynamischen Daten mit den abgeschätzten Werten (Sterne). A) Vanadium(III)-phosphate, B) Vanadium(IV)-phosphate. Die Kleinbuchstaben an den Symbolen verweisen auf die Fußnoten von Tabelle 6-24. Ausgefüllte Kreise symbolisieren die Werte, die für die Modellrechnungen verwendet wurden.

Tabelle 6-24 Zusammenfassung der aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen gewonnenen thermodynamischen Daten der Vanadiumphosphate. Grau unterlegt sind diejenigen Auswertungen, die auch zur Simulation der Gleichgewichtsbeziehungen verwendet wurden.

Verbindung	$\Delta_B H_{298}$ / [kcal/mol]	S^0 / [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	log(p(O ₂)/atm, 800°C)
VPO ₄ ^{a)}	-365,6(1,0)	28,6(1,0)	-22,4
VPO ₄ ^{b)}	-369,1(1,0)	-	-22,4
V ₂ OPO ₄ ^{c)}	-476,3(8,0)	43,3(8,0)	-15,5
V ₂ OPO ₄ ^{d)}	-483,2(8,0)	-	-15,5
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^{e)}	-789,7(2,0)	54,1(2,0)	-11,9
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^{f)}	-792,2(2,0)	-	-11,9
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^{g)}	-792,2(1,0)	51,8(1,0)	-11,9
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^{h)}	-792,31(1,0)	-	-11,9
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ⁱ⁾	-795,1(1,8)	54,0(1,8)	-14,1
(VO) ₂ P ₂ O ₇ ^{j)}	-797,7(1,6)	-	-14,1

a) VPO-2, stufenweise Messung, 2. HS Auswertung der coul. Messung.

b) VPO-2, stufenweise Messung, 3. HS Auswertung der coul. Messung.

c) VPO-3, Messung, 2. HS Auswertung der pot. und coul. Messung.

d) VPO-3, Messung, 3. HS Auswertung der pot. und coul. Messung.

e) VPO-9a, 2. HS Auswertung der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄.

f) VPO-9a, 3. HS Auswertung der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄.

g) VPO-9R2(V), 2. HS Auswertung der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄ / R2(V).

h) VPO-9R2(V), 3. HS Auswertung der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄ / R2(V).

i) VPO-9GV, 2. HS Ausw. der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄/V₂(VO)(P₂O₇)₂.

j) VPO-9GV, 3. HS Ausw. der pot. Messung, Koexistenz mit VPO₄/V₂(VO)(P₂O₇)₂.

Zur besseren Veranschaulichung der gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 6-16 noch einmal die normierten Bildungsenthalpien aller im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzten Phosphate zusammen mit den aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen ermittelten Bildungsenthalpien aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sowohl die normierten Bildungsenthalpien von VPO₄ wie auch die von (VO)₂P₂O₇ 3-4 kcal/mol unter den abgeschätzten Daten liegen.

Mit den neu gewonnenen Bildungsenthalpien der Vanadiumphosphate lassen sich die Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem simulieren. Die Berechnungen der Phasenverhältnisse der isothermen Temperexperimenten (Abschnitt 5.4) mit dem Computerprogramm CVTRANS erlauben bei einer leichten Anpassung der abgeschätzten Bildungsenthalpien (Abschnitt 6.2) eine exakte Wiedergabe der experimentell gefunden Phasenbeziehungen (Abschnitt 5.5). Die Bildungsenthalpien von VPO_4 , V_2OPO_4 und $(VO)_2P_2O_7$ wurden dabei unverändert den Auswertungen der Sauerstoffpartialdruckmessungen aus Kapitel 6.4 und 6.6 entnommen. Die Anpassung der abgeschätzten Bildungsenthalpien an die experimentellen Befunde ergibt für die durch Partialdruckmessungen nicht zugänglichen Phosphate folgende Standardbildungsenthalpien: $\Delta_B H^0_{298}(V_4(P_2O_7)_3) = -1871$ kcal/mol, $\Delta_B H^0_{298}(V(PO)_3) = -766$ kcal/mol, $\Delta_B H^0_{298}(VO(PO_3)_2) = -595$ kcal/mol, $\Delta_B H^0_{298}(V_2(VO)(P_2O_7)_2) = -1328$ kcal/mol. Die Stabilitäten von $V_4(P_2O_7)_3$, $V(PO)_3$, $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ wurden im Vergleich zur Abschätzung dabei leicht erhöht, während die Stabilität von $VO(PO_3)_2$ verringert werden musste. Mit diesen Werten ist es möglich auch die gegen Veränderung der Stabilitäten der Phosphate sehr empfindlichen Gleichgewichte, wie sie im Dreistoffsystem V/P/O um das gemischtvalente Diphosphat $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ zu finden sind, wiederzugeben. Alle für die Modellrechnungen verwendeten thermodynamischen Daten sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

7 Bariumvanadium(III)-orthophosphat $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$

7.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel 5.5 beschrieben, führten Versuchen zur Darstellung von quaternären Erdalkalimetall-Vanadium(II)-phosphaten zur Bildung eines neuen Bariumvanadium(III)-orthophosphates, welches im Langbeinit-Strukturtyp [130] kristallisiert.

Bei dem Mineral Langbeinit handelt es sich um kubisch kristallisierendes Sulfat der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_2^{+I}\text{M}_2^{+II}(\text{SO}_4)_3$ mit $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ als Hauptvertreter. Neben der kubisch (meist in der Raumgruppe $\text{P}2_13$) kristallisierenden Hochtemperaturphase existiert noch eine Reihe von Tieftemperaturmodifikationen, die nur bei wenigen Verbindungen genau charakterisiert werden konnten. Ein Beispiel für die strukturelle Komplexität Tieftemperaturmodifikationen sind die Phasenübergänge der beim Abkühlen von $\text{Tl}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ [131]:

$\text{P}2_13 \xrightarrow{128\text{K}} \text{P}2_1 \xrightarrow{119\text{K}} \text{P}1 \xrightarrow{98\text{K}} \text{P}2_12_12_1$. Der Langbeinit-Strukturtyp ist nicht nur auf Sulfate beschränkt, sondern lässt sich auch bei Phosphaten finden. Bekannte Phosphate dieses Strukturtyps sind z. B. $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [132] oder $\text{KBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [133]. Eine weitere Möglichkeit diesen Strukturtyp zu verwirklichen, zeigen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{+I}\text{M}_2^{+IV}(\text{PO}_4)_3$ (z.B. $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [134]). Durch die Variation der Oxidationsstufen sind Phosphate mit unterschiedlichen Kationen-Kombinationen möglich. Auch gemischtvalente Verbindungen, z. B. vom Titan, sind bekannt. Man beobachtet hier ein variables Verhältnis von Ti^{+III} und Ti^{+IV} , welches durch einen entsprechenden Gehalt an Kalium ausgeglichen wird, so dass man zu Zusammensetzungen $\text{K}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}^{+III}\text{Ti}_{1-x}^{+IV}(\text{PO}_4)_3$ gelangt [135].

Bei dem hier untersuchten Kristall der Verbindung $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ beobachtet man eine Kombination aus zwei- und dreiwertigen Kationen. Diese Kombination ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben und lässt sich nur realisieren, wenn ein Viertel der möglichen Bariumpositionen der Struktur unbesetzt bleiben, was sich in der Verdopplung der Summenformel von $\text{Ba}_{1,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ auf $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ äußert.

7.2 Darstellung

Die gezielte Synthese von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ gelingt durch Umsetzung von $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ mit V_2O_3 gemäß der Reaktion in Gleichung 7-1.



Gleichung 7-1

Dazu werden 150 mg (0,5071 mmol) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (aus $\text{BaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$) mit 50,667 mg (0,3381 mmol) V_2O_3 in einer Achatreibeschale innig zu einem grauen Pulver verrieben und zu einem Stäbchen verpresst. Der Pressling wird bei 1000°C in einem Quarztiegel drei Tage an Luft getempert. Man erhält als Reaktionsprodukt phasenreines, mikrokristallines $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$. Die Züchtung von Kristallen gelingt beim Tempern von 100 mg der Substanz mit 50 mg Iod als Mineralisator bei 1050°C in evakuierten Kieselglasampullen. Man erhält so einige wenige kleine Kristalle mit wohl definierten Kristallflächen in einem phasenrein aus $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ bestehenden Pressling.

Zur Kristallisation von größeren Mengen der Substanz ist das Aufschmelzen im Platintiegel geeignet. $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ schmilzt bei ca. 1100°C kongruent und kann durch langsames Abkühlen der Schmelze rekristallisiert werden. Dazu wurde ein mittels Computer regelbarer Vertikalröhrenofen verwendet. Die Probe wurde zunächst mit $50^\circ/\text{h}$ auf 1200°C aufgeheizt, bei der Temperatur für eine Stunde gehalten, dann mit $10^\circ/\text{h}$ bis auf 800°C und mit $50^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält auf diese Weise eine rekristallisierte Schmelze, aus der durch Zertrümmern der großen Fragmente kleinere gut kristallisierte Kristallbruchstücke gewonnen werden konnten.

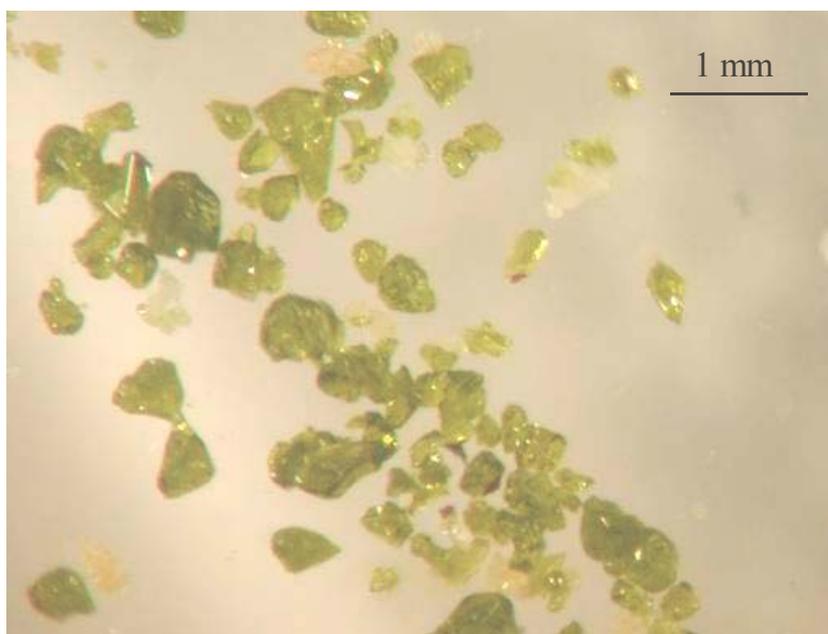


Abbildung 7-1 Gelb-grüne Kristalle von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$, die aus einem isothermen Temperexperiment mit Iod als Mineralisator gewonnen wurden.

In Tabelle 7-1 sind die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung.

Tabelle 7-1 EDX Untersuchungen an Kristallen von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$.

Kristall	Atomprozent Ba	Atomprozent V	Atomprozent P	Summe
1	25,58	26,32	48,10	100
2	22,36	24,54	53,10	100
3	24,78	26,89	48,32	100
4	21,93	24,84	53,23	100
5	20,39	25,96	53,65	100
6	25,05	22,34	52,60	100
7	23,33	35,54	52,60	100
Mittelwert	23,35	26,63	50,02	100
$\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$	23,08	30,77	46,15	100

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

7.3.1 Untersuchungen am Pulver

Die kubische Gitterkonstante der Verbindung wurden aus Guinier-IP Aufnahmen bestimmt. Dazu wurden die Reflexlagen der Substanz, wie auch von Tiefquarz mit dem Computerprogramm ORIGIN [41] ausgelesen und die Reflexlagen von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ anhand der genau bekannten Reflexlagen des Tiefquarzes korrigiert. Das Guinierdiagramm von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation. Eine Zusammenstellung der korrigierten, ausgemessenen und berechneten Reflexlagen findet sich in Tabelle 7-2. Mit 29 Reflexen konnte die kubische Gitterkonstante zu $a = 8,8825(7) \text{ \AA}$ mit dem Programmpaket SOS [44] verfeinert werden.

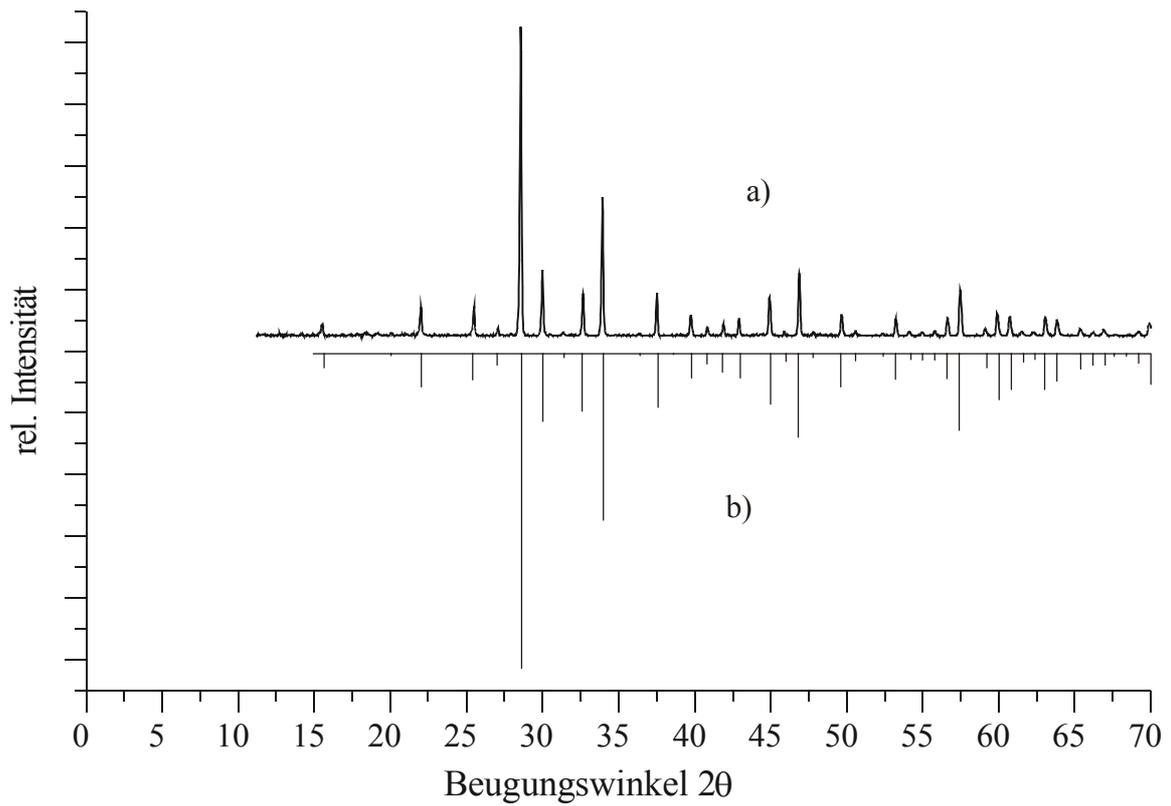


Abbildung 7-2 a) Guinierdiagramm von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$, b) simuliertes Strichdiagramm.

Tabelle 7-2 Auswertung eines Guinierdiagramms von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$. Beobachtete und berechnete Reflexlagen (Cu $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $I_{\text{beob.}}$: st(stark), m(mittel), sw(schwach), +/- stellen Abstufungen dar).

h	k	l	4$\theta_{\text{ber.}}$	4$\theta_{\text{beob.}}$	I$_{\text{ber.}}$	I$_{\text{beob.}}$	d-Wert
1	1	1	31,034	31,062	147,20	sw	5,7057
2	1	0	40,147	40,505	10,10	sw-	4,4196
2	2	0	50,942	50,984	146,90	m	3,4940
3	1	0	57,075	57,110	1000,0	st+	3,1251
3	1	1	59,925	59,949	295,00	st-	2,9797
3	2	1	67,822	67,818	523,60	st	2,6412
4	1	0	74,981	74,990	90,30	st-	2,3969
3	3	1	79,443	79,423	85,50	m-	2,2672
4	2	0	81,598	81,514	28,50	sw-	2,2098
4	2	1	83,706	83,706	145,80	sw	2,1565
3	3	2	85,772	85,798	69,00	sw	2,1070
4	2	2	89,789	89,782	213,10	m	2,0173
5	1	1	95,563	95,609	206,40	st-	1,9019
4	4	1	106,394	106,417	89,60	m	1,7203
6	0	0	111,526	111,547	8,30	sw-	1,6471
6	3	0	126,093	126,090	43,50	sw+	1,4732
6	3	1	127,650	127,684	88,80	sw+	1,4571
4	4	4	130,732	130,672	69,60	sw-	1,4264
5	4	3	133,777	133,810	28,70	sw-	1,3976
7	2	0	138,282	138,242	18,30	sw-	1,3575
7	2	1	139,768	139,786	73,80	sw	1,3448

7.3.2 Strukturverfeinerung

Für die Einkristallstrukturbestimmung wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein kleiner Kristall mit wohl definierten Kristallflächen mit den ungefähren Abmessungen $0,1 \times 0,1 \times 0,1$ mm ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Sekundenkleber (Fa. Uhu) befestigt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer der Firma Nonius.

An dem gemessenen Datensatz wurde mit dem Computerprogramm Habitus [58] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die anschließende Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit den im Paket WinGX v1.64.05 [54] enthaltenen Programmen SHELXS-97 [53] und SHELXL-97 [53]. Die Strukturverfeinerung endete bei einem konventionellen R-Wert von 2,67 % ($wR_2 = 0,0578$). Bei der Strukturverfeinerung wurden keine ungewöhnlichen Auslenkungsparameter beobachtet.

Die Strukturverfeinerung mit zusätzlicher Verfeinerung des Besetzungsgrades der Bariumlagen ergab, dass diese nicht gleichmäßig entvölkert werden. Statt eines Besetzungsgrads von 0,75 für Ba1 und Ba2 findet man für Ba1 einen Besetzungsgrad von 0,776(4) und für Ba2 0,732(4). Verknüpft man bei der Verfeinerung die beiden Besetzungsparameter von Ba1 und Ba2 (SUMP Befehl in SHELX) gemäß der Elektroneutralität, so gelangt man zu Besetzungsparametern von 0,772(2) für Ba1 und 0,728(2) für Ba2 bei identischem Gütefaktor im Vergleich zur freien Verfeinerung. Eine Gemischtvalenz von Vanadium +III und +IV konnte bei der Verfeinerung ausgeschlossen werden. Eine Verfeinerung mit freien Besetzungsparametern für Barium und Vanadium endet bei einem identischem Gütefaktor und einer Besetzung der Vanadiumlagen die nahe 1 lag.

U_{eq} von Ba1 ($U_{\text{eq}} = 0,0182(2) \text{ \AA}^2$) und Ba2 ($U_{\text{eq}} = 0,0282(3) \text{ \AA}^2$) unterscheiden sich deutlich voneinander. Um die Besetzung der Bariumlagen aufgrund der Korrelation mit den Auslenkungsparametern vergleichen zu können, wurden die Auslenkungsparameter der beiden Lagen bei der Verfeinerung aneinander gekoppelt. Man findet nun eine Besetzung von 0,818(2) für Ba1 und 0,681(2) für Ba2 mit $U_{\text{eq}} = 0,021(3) \text{ \AA}^2$. Die Verfeinerung endet bei einem deutlich schlechteren konventionellen R-Wert von 5,24 % und einer höheren Restelektronendichte in der Nähe von Ba2. Man erkennt allerdings klar, dass bevorzugt die Lage Ba2 entvölkert wird.

Tabelle 7-3 Ba₃V₄(PO₄)₆; Kristallographische Daten und wichtige Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

Ba₃V₄(PO₄)₆	
Kristallgröße [mm]	0,1 x 0,1 x 0,1
Kristallform, Kristallsystem	würfelförmig, kubisch
Farbe	grün
Gitterkonstante (aus Guinieraufnahmen) [Å]	a = 8,8825(7)
Zellvolumen [Å ³]	965,16(1)
Molgewicht [g/mol]	1187,21
Temperatur [K]	293(2)
Raumgruppe	P2 ₁ 3 (Nr. 198)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8,548
Diffraktometer	Kappa-CCD
Strahlung, Monochromator	Mo K ᾱ (λ = 0,71063 Å), Graphit
Dichte ρ _{röntg.} [g/cm ³]	4,105
Anzahl der Reflexe	22900
Symmetrieunabhängige Reflexe	930, alle mit F ₀ > 4 σ(F ₀)
Parameter	61, eine Einschränkung
Messbereich	2,92° ≤ θ ≤ 30,04° (volle Kugel) -13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Innerer R-Wert	0,0475
Korrektur der Reflexe	Lorentz- und Polarisationskorrektur Numerische Absorptionskorrektur (Habitus [58])
Verfeinerung	Differenzfouriersynthese, „least square refinement“ SHELXL-97 [53]
Extinktionsparameter (SHELXL-97)	0,021(1)
$R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0,027 für alle Reflexe
$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$	0,057
Wichtungsschema:	a = 0; b = 7,2584
$w = \frac{q}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P}$ $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$	

Tabelle 7-4 Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von Ba₃V₄(PO₄)₆ (Raumgruppe P2₁3, Z = 2, a = 8,8825(7) Å).

Atom	Lage	s.o.f	x / c	y / b	z / c	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
Ba1	4a	0,772(2) ^{b)}	0,06743(4)	0,06743(4)	0,06743(4)	0,0182(2)
Ba2	4a	0,728(2) ^{b)}	0,29438(6)	0,29438(6)	0,29438(6)	0,0282(3)
V1	4a	1	0,58620(7)	0,58620(7)	0,58620(7)	0,0086(2)
V2	4a	1	0,85303(7)	0,85303(7)	0,85303(7)	0,0073(2)
P	12b	1	0,6257(1)	0,6257(1)	0,6257(1)	0,0067(2)
O1	12b	1	0,65297(39)	0,50148(38)	0,41703(35)	0,0216(7)
O2	12b	1	0,75719(41)	0,48408(42)	0,19303(44)	0,0238(8)
O3	12b	1	0,57764(40)	0,31359(33)	0,26175(39)	0,0279(9)
O4	12b	1	0,52177(38)	0,55165(38)	0,20369(40)	0,0218(7)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_j^* \cdot a_i^* \cdot a_i \cdot a_j$ b) Besetzungsparameter mit SUMP (SHELX) verknüpft.

Tabelle 7-5 Anisotrope Auslenkungsparameter von Ba₃V₄(PO₄)₆.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	0,0182(2)	0,0182(2)	0,0182(2)	0,00074(13)	0,00074(13)	0,00074(13)
Ba2	0,0282(3)	0,0282(3)	0,0282(3)	0,0107(2)	0,0107(2)	0,0107(2)
V1	0,0073(2)	0,0073(2)	0,0073(2)	-0,0006(2)	-0,0006(2)	-0,0006(2)
V2	0,0086(2)	0,0086(2)	0,0086(2)	0,0010(2)	0,0010(2)	0,0010(2)
P	0,0068(4)	0,0065(4)	0,0068(4)	0,0002(3)	0,0005(3)	0,0016(3)
O1	0,0250(17)	0,0280(18)	0,0118(15)	-0,0119(14)	-0,0028(13)	0,0032(15)
O2	0,0211(17)	0,032(2)	0,031(2)	0,0087(16)	0,0193(15)	0,0097(15)
O3	0,0254(18)	0,0099(14)	0,0300(18)	0,0040(13)	-0,0131(16)	-0,0046(13)
O4	0,0232(17)	0,0212(18)	0,0270(18)	0,0011(15)	-0,0084(15)	0,0125(14)

Um die ungleichmäßige Unterbesetzung der Bariumlagen besser verstehen zu können, wurden Berechnungen der Lagepotentiale, MAPLE-Werte und des Coulombanteils der Gitterenergie mit dem Computerprogramm MAPLE [64] durchgeführt. Aus den Rechnungen der Struktur mit Vollbesetzung aller Lagen lässt sich ersehen, dass das Coulombpotential von Ba1 mit -0,838 leicht negativer ist als das von Ba2 mit -0,827. Den gleichen Trend beobachtet man auch bei allen Rechnungen mit Unterbesetzung. Der MAPLE-Wert von Ba1 ist mit 278,0 leicht höher als der von Ba2 mit 274,3. Diese Befunde sprechen dafür, dass es energetisch

günstiger ist, die Lage Ba2 ansatt von Ba1 nur teilweise zu besetzen. Dies entspricht genau dem Befund der Einkristallstrukturanalyse. Betrachtet man die Elementarzelle von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$, so findet man jeweils vier Ba1- und Ba2-Positionen für Ba^{2+} -Ionen. Es wurde versucht durch Berechnung des Coulombanteils der Gitterenergie nachzuvollziehen, welche dieser insgesamt acht Positionen bevorzugt entvölkert werden. Dazu wurden die Unterbesetzungen auf den verschiedenen Bariumpositionen permutiert und für jede Kombination der Coulombanteil der Gitterenergie berechnet. Entvölkert man eine Ba1 und eine Ba2 Position, so fällt auf, dass der Coulombanteil für die Gitterenergie dann groß wird, wenn diese nicht durch die gleiche Symmetrieoperation erzeugt werden. Das bedeutet, dass sie in der Elementarzelle weiter voneinander entfernt und nicht, wie es später noch aus der Strukturbeschreibung ersichtlich wird, im gleichen Käfig liegen. Unterbesetzungen auf einer Lage sind ebenfalls dann besonders günstig, wenn die Positionen weiter voneinander entfernt sind. Der höchste berechnete Wert findet sich bei einer Entvölkerung der Positionen Ba^{II} und Ba^{IV} , was in Einklang mit den Ergebnissen der Verfeinerung steht.

Tabelle 7-6 Coulombanteil der Gitterenergie in [kcal/mol] in Abhängigkeit der Unterbesetzung der Ba^{2+} -Positionen. Hellgrau: Kombinationen mit niedrigem Coulombanteil. Dunkelgrau: Kombinationen mit hohem Coulombanteil der Gitterenergie. Berechnungen in der Raumgruppe $\text{P}2_13$.

	Ba1^I	Ba1^{II}	Ba1^{III}	Ba1^{IV}
Ba2^I	42825,73	42515,57	42489,25	42895,00
Ba2^{II}	43412,99	42982,45	42986,97	43392,77
Ba2^{III}	43009,14	42608,44	42615,90	43018,76
Ba2^{IV}	43487,93	43087,23	43091,75	42982,45
	Ba1^I	Ba1^{II}	Ba1^{III}	Ba1^{IV}
Ba1^{II}	43010,03			
Ba1^{III}	43014,56	42603,91		
Ba1^{IV}	43420,35	43009,71	43014,24	
	Ba2^I	Ba2^{II}	Ba2^{III}	Ba2^{IV}
Ba2^{II}	42911,23			
Ba2^{III}	42537,22	43025,00		
Ba2^{IV}	43016,02	43503,79	43129,78	

I: x, x, x; II: -x+1/2, -x, x+1/2; III: -x, x+1/2, -x+1/2; IV: x+1/2, -x+1/2, -x

7.4 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ wird von einem Netzwerk aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und VO_6 -Oktaedern aufgebaut. Der ORTEP-Plot des $[\text{PO}_4]$ -Tetraeders ist in Abbildung 7-3 E) dargestellt. Man findet ein sehr regelmäßiges Tetraeder, welches von vier kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen erzeugt wird. Die Abstände $d(\text{P-O})$ liegen zwischen 1,51 und 1,53 Å, die Tetraederwinkel reichen von 105° bis 112° . Die interatomaren Winkel und Abstände finden sich in Tabelle 7-8.

Die beiden Oktaeder $[\text{V}(1)\text{O}_6]$ und $[\text{V}(2)\text{O}_6]$ sind in den Abbildungen 7-3 C und 7-3 D als ORTEP-Darstellung zu sehen. Die Polyeder werden jeweils von zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen gebildet, so dass man innerhalb eines Oktaeders zwei ungleiche Abstände $d(\text{V-O})$ findet. Man beobachtet die typische trigonale Verzerrung von Vanadium mit der Oxidationsstufe +III in Sauerstoffumgebung, wie sie in Kapitel 9 diskutiert wird. Die interatomaren Winkel und -abstände sind in Tabelle 7-9 und Tabelle 7-10 zusammengetragen. Die Koordinationssphäre des Bariums ist unregelmäßig. Man findet zwei kristallographisch unterschiedliche Bariumlagen. Abbildung 7-3 A zeigt das zwölffach mit Sauerstoff koordinierte Ba1. (vgl. auch Tabelle 7-11). Sauerstoffatome mit einem Abstand größer 3,23 Å wurden nicht mehr dargestellt. Man findet neben den zwölf Sauerstoffatomen in einem Abstand bis 3,225(5) Å drei weitere Sauerstoffatome O3 in einem Abstand von 3,460(4) Å.

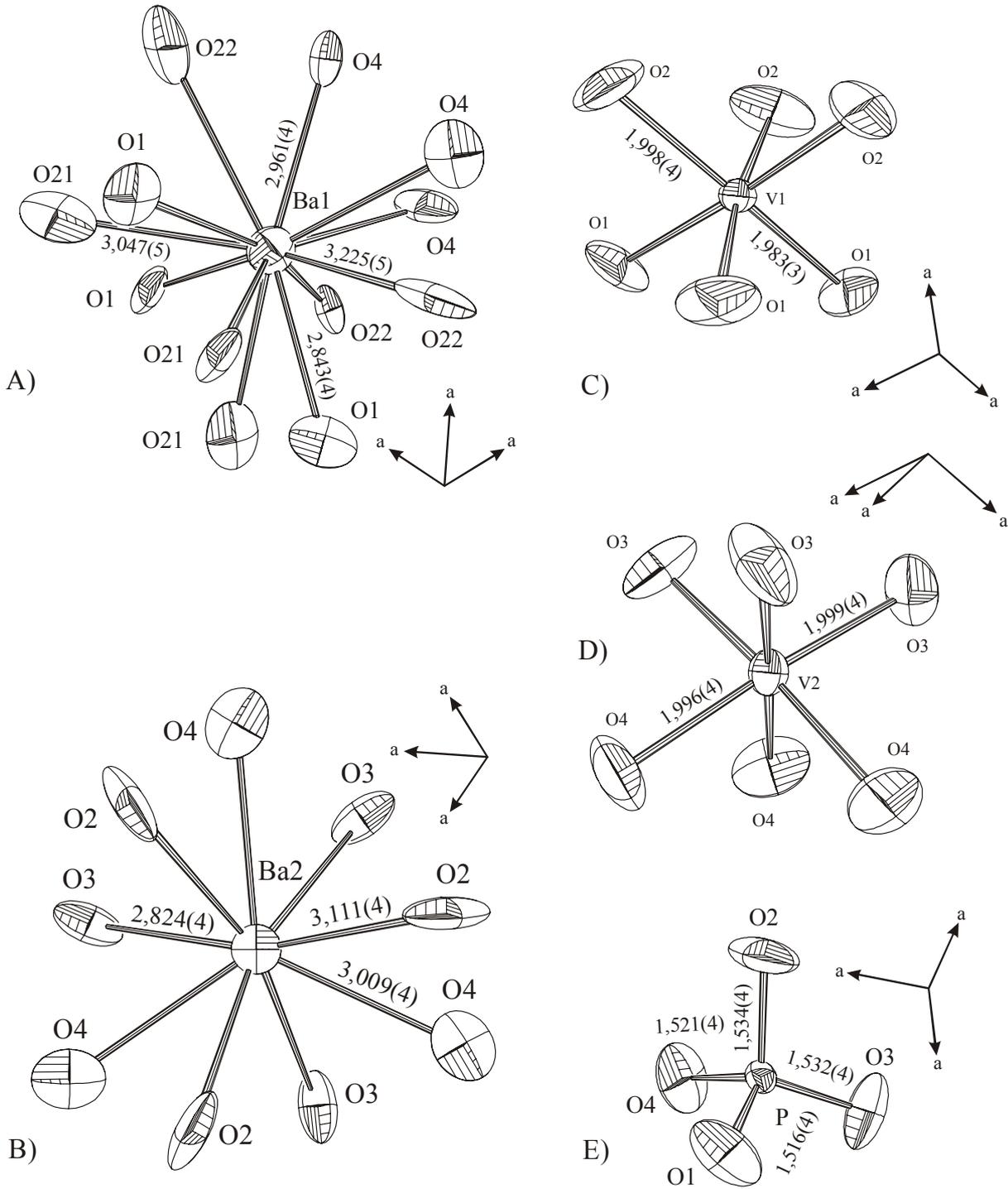


Abbildung 7-3 $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellung der Polyeder mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%) und Bindungslängen in Å. A) [Ba(1)O₁₂]-Polyeder, B) [Ba(2)O₉]-Polyeder, C) [V(1)O₆]-Oktaeder, D) [V(2)O₆]-Oktaeder, E) [PO₄]-Tetraeder.

Da sich aber auch der nächste Kationen-Kationen Abstand zu Phosphor mit 3,411(1) Å in diesem Bereich befindet, kann man hier darauf verzichten, die drei Sauerstoffatome O3 noch zur Koordinationssphäre zu rechnen. Um einen besseren Eindruck von der Koordinationssphäre der Bariumatome zu bekommen, wurden Berechnungen mit dem Computerprogramm MAPLE durchgeführt. Diese liefern die Beiträge der einzelnen Liganden zur Koordinationszahl in Form des sogenannten $\delta(\text{ECoN})$ -Wertes. Man erkennt an den Rechnungen, dass ECoN für Ba1 relativ genau bei 12 liegt. Der Beitrag der drei, schon relativ weit entfernten O3, ist mit insgesamt 0,819 nur noch gering. Für Ba2 findet man einen ECoN-Wert von ca. 10. Der Beitrag der weiter entfernten Sauerstoffatome O4'' ist auch hier mit 0,687 nur noch sehr gering. Auch hier ist wieder zu beachten, dass der nächste Barium-Phosphor-Abstand bei 3,452(1) Å liegt, und somit geringer ist, als der Abstand Ba2-O4'' (3,5096 Å). Da in diesem Abstand schon repulsive Wechselwirkungen zwischen Kationen auftreten, ist es legitim, die Sauerstoffatome O4'' nicht mehr zur Koordinationssphäre zu rechnen.

Tabelle 7-7 Berechnung der ECoN-Werte für die Atome Ba1 und Ba2.

Ba1	Abstand [Å]	¹ECoN	⁴ECoN
O1	2,843	1,292 x 3	1,340 x 3
O4	2,961	1,052 x 3	1,103 x 3
O2'	3,047	0,880 x 3	0,930 x 3
O2''	3,225	0,557 x 3	0,603 x 3
O3	3,461	0,242 x 3	0,273 x 3
Summe		12,065	12,746
BA2	Abstand [Å]	¹ECoN	⁴ECoN
O3	2,824	1,300 x 3	1,388 x 3
O4'	3,009	0,924 x 3	1,017 x 3
O2	3,111	0,728 x 3	0,818 x 3
O4''	3,510	0,180 x 3	0,229 x 3
Summe		9,726	10,799

Tabelle 7-8 Ba₃V₄(PO₄)₆. Abstände (in Å) und Winkel im [PO₄]-Tetraeder.

Phosphor	O1	O4	O3	O2
O1	1,516(4)	2,524(2)	2,448(2)	2,521(2)
O4	112,5(2)	1,521(4)	2,423(2)	2,484(2)
O3	106,9(2)	105,1(2)	1,532(4)	2,539(2)
O2	111,6(2)	108,8(2)	111,9(2)	1,534(4)

Tabelle 7-9 Ba₃V₄(PO₄)₆. Abstände (in Å) und Winkel im [V(1)O₆]-Oktaeder.

Vanadium	O1 ^{XXIV}	O1 ^{XXI}	O1	O2 ^{XXVIII}	O2 ^{XXVII}	O2 ^{IX}
O1 ^{XXIV}	1,983(3)	2,894(4)	2,894(4)	2,872(4)	2,608(4)	3,973(4)
O1 ^{XXI}	93,7(2)	1,983(3)	2,894(4)	3,973(4)	2,872(4)	2,608(4)
O1	93,7(2)	93,7(2)	1,983(3)	2,608(4)	3,973(4)	2,872(4)
O2 ^{XXVIII}	92,4(2)	172,7(2)	81,8(2)	1,998(4)	2,887(4)	2,887(4)
O2 ^{XXVII}	81,8(2)	92,4(2)	172,7(2)	92,58(2)	1,998(4)	2,887(4)
O2 ^{IX}	172,7(2)	81,8(2)	92,4(2)	92,58(2)	92,58(2)	1,998(4)

XXIV: z, x, y ; XXI : y, z, x ; XXVIII: z+1/2, -x+3/2, -y+1 ; XXVII: -y+1, z+1/2, -x+3/2 ; IX: -x+3/2, -y+1, z+1/2

Tabelle 7-10 Ba₃V₄(PO₄)₆. Abstände (in Å) und Winkel im im [V(2)O₆]-Oktaeder.

Vanadium	O4 ^{XXX}	O4 ^{XXIX}	O4 ^{XI}	O3 ^{XXVIII}	O3 ^{XXVII}	O3 ^{IX}
O4 ^{XXX}	1,996(4)	2,784(4)	2,784(4)	2,790(4)	2,802(4)	3,992(4)
O4 ^{XXIX}	88,4(2)	1,996(4)	2,784(4)	3,992(4)	2,790(4)	2,802(4)
O4 ^{XI}	88,4(2)	88,44(2)	1,996(4)	2,802(4)	3,992(4)	2,790(4)
O3 ^{XXVIII}	88,6(2)	176,20(2)	89,1(2)	1,999(4)	2,917(4)	2,917(4)
O3 ^{XXVII}	89,1(2)	88,61(2)	176,2(2)	93,8(2)	1,999(4)	2,917(4)
O3 ^{IX}	176,2(2)	89,08(2)	88,6(2)	93,8(2)	93,8(2)	1,999(4)

XXX: -z+1, x+1/2, -y+3/2; XXIX: -y+3/2, -z+1, x+1/2; XI: x+1/2, -y+3/2, -z+1; XXVIII: z+1/2, -x+3/2, -y+1 ; XXVII: -y+1, z+1/2, -x+3/2; IX: -x+3/2, -y+1, z+1/2

Tabelle 7-11 Ba₃V₄(PO₄)₆. Abstände (in Å) und Winkel im [Ba(1)O₁₂]-Polyeder.

Ba1	O1 ^{XXVI}	O1 ^{XXIII}	O1 ^{XVII}	O4 ^{XXV}	O4 ^{XXII}	O4 ^X
O1 ^{XXVI}	2,843(4)	4,373(4)	4,373(4)	4,317(4)	5,606(5)	4,472(4)
O1 ^{XXIII}	100,5(1)	2,843(4)	4,373(4)	4,472(4)	4,317(4)	5,607(5)
O1 ^{XVII}	100,5(1)	100,5(1)	2,843(4)	5,606(5)	4,472(4)	4,317(4)
O4 ^{XXV}	96,1(1)	100,8(1)	149,9(1)	2,961(4)	2,784(4)	2,784(4)
O4 ^{XXII}	149,9(1)	96,1(1)	100,8(1)	56,1(1)	2,961(4)	2,784(4)
O4 ^X	100,8(1)	149,9(1)	96,1(1)	56,1(1)	56,1(1)	2,961(4)
O2 ^{XXVI}	48,9(1)	114,2(1)	52,4(1)	133,0(1)	141,5(1)	95,7(1)
O2 ^{XXIII}	52,4(1)	48,9(1)	114,2(1)	95,7(1)	133,0(1)	141,5(1)
O2 ^{VII}	114,2(1)	52,4(1)	48,9(1)	141,5(1)	95,7(1)	133,0(1)
O2 ^{XXV}	56,1(1)	86,5(1)	156,6(1)	45,9(1)	100,7(1)	88,1(1)
O2 ^{XXII}	156,6(1)	56,1(1)	86,5(1)	88,1(1)	45,9(1)	100,7(1)
O2 ^X	86,5(1)	156,7(1)	56,1(1)	100,7(1)	88,1(1)	45,9(1)

XXVI: -z+1/2, -x+1, y-1/2; XXIII: y-1/2, -z+1/2, -x+1; XVII: -x+1, y-1/2, -z+1/2; XXV: -z, x-1/2, -y+1/2; XXII : -y+1/2, -z, x-1/2; X: x-1/2, -y+1/2, -z; VII: -x+1, y+1/2, -z+1/2

	O2 ^{XXVI}	O2 ^{XXIII}	O2 ^{VII}	O2 ^{XXV}	O2 ^{XXII}	O2 ^X
O1 ^{XXVI}	2,448(4)	2,608(4)	4,947(4)	2,872(4)	5,840(5)	4,167(4)
O1 ^{XXIII}	4,947(4)	2,448(4)	2,608(4)	4,167(4)	2,872(4)	5,942(5)
O1 ^{XVII}	2,608(4)	4,947(4)	2,448(4)	5,942(5)	4,167(4)	2,872(4)
O4 ^{XXV}	5,510(5)	4,456(4)	5,672(5)	2,423(4)	4,305(4)	4,764(4)
O4 ^{XXII}	5,672(5)	5,510(5)	4,456(4)	4,764(4)	2,423(4)	4,305(4)
O4 ^X	4,456(4)	5,672(5)	5,510(5)	4,305(4)	4,764(4)	2,423(4)
O2 ^{XXVI}	3,047(5)	4,138(4)	4,138(4)	4,953(4)	5,840(5)	2,887(4)
O2 ^{XXIII}	85,5(1)	3,047(5)	4,138(4)	2,887(4)	4,953(4)	5,840(5)
O2 ^{VII}	85,5(1)	85,5(1)	3,047(5)	5,840(5)	2,887(4)	4,953(4)
O2 ^{XXV}	104,3(1)	54,7(1)	137,2(1)	3,225(5)	5,454(5)	5,454(5)
O2 ^{XXII}	137,2(1)	104,3(1)	115,5(1)	115,5(1)	3,225(5)	5,454(5)
O2 ^X	54,7(1)	137,2(1)	115,5(1)	115,5(1)	115,5(1)	3,225(5)

Tabelle 7-12 Ba₃V₄(PO₄)₆. Abstände (in Å) und Winkel im [Ba(2)O₉]-Polyeder.

Ba2	O3	O3 ^{XXIV}	O3 ^{XXI}	O4 ^{XXVI}	O4 ^{XXIII}
O3	2,824(4)	4,101(4)	4,101(4)	2,790(4)	3,833(4)
O3 ^{XXIV}	93,1(1)	2,824(4)	4,101(4)	5,624(4)	2,790(4)
O3 ^{XXI}	93,1(1)	93,1(1)	2,824(4)	3,833(4)	5,624(4)
O4 ^{XXVI}	82,1(1)	57,0(1)	149,2(1)	3,009(4)	5,182(4)
O4 ^{XXIII}	149,2(1)	82,1(1)	57,0(1)	118,9(1)	3,009(4)
O4 ^{XVII}	57,0(1)	149,2(1)	82,1(1)	118,9(1)	118,9(1)
O2 ^{XXVI}	81,9(1)	103,5(1)	162,9(1)	46,6(1)	128,9(1)
O2 ^{XXIII}	162,9(1)	81,9(1)	103,5(1)	81,5(1)	46,6(1)
O2 ^{XVII}	103,5(1)	162,9(1)	81,9(1)	128,9(1)	81,5(1)

XXIV: z, x, y; XXI: -y+1/2, -z, x-1/2; XXVI: -z+1/2, -x+1, y-1/2; XXIII: y-1/2, -z+1/2, -x+1;
XVII: -x+1, y-1/2, -z+1/2

	O4 ^{XVII}	O2 ^{XXVI}	O2 ^{XXIII}	O2 ^{XVII}
O3	5,624(4)	4,664(4)	3,895(4)	5,869(4)
O3 ^{XXIV}	3,833(4)	5,869(4)	4,664(4)	3,895(4)
O3 ^{XXI}	2,790(4)	3,895(4)	5,869(4)	4,664(4)
O4 ^{XXVI}	5,182(4)	2,423(4)	3,994(4)	5,522(4)
O4 ^{XXIII}	5,182(4)	5,522(4)	2,423(4)	3,994(4)
O4 ^{XVII}	3,009(4)	3,994(4)	5,522(4)	2,423(4)
O2 ^{XXVI}	81,5(1)	3,111(4)	4,138(4)	4,138(4)
O2 ^{XXIII}	128,9(1)	83,4(1)	3,111(4)	4,138(4)
O2 ^{XVII}	46,6(1)	83,4(1)	83,4(1)	3,111(4)

XXIV: z, x, y; XXI: -y+1/2, -z, x-1/2; XXVI: -z+1/2, -x+1, y-1/2; XXIII: y-1/2, -z+1/2, -x+1;
XVII: -x+1, y-1/2, -z+1/2

Abbildung 7-4 zeigt die Projektion der Struktur von Ba₃V₄(PO₄)₆ auf die Grundfläche der Elementarzelle. Man erkennt in dieser Darstellung die komplexe kubische Struktur, die von eckenverknüpften [VO₆]-Oktaedern und [PO₄]-Tetraedern aufgebaut wird. Man findet nur isolierte VO₆-Oktaeder, zwischen denen kein Elektronenaustausch möglich ist. Der kürzeste

Vanadium-Vanadium-Abstand beträgt $d(\text{V-V}) = 4,567 \text{ \AA}$. Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, in dessen Hohlräumen die Bariumionen eingelagert sind.

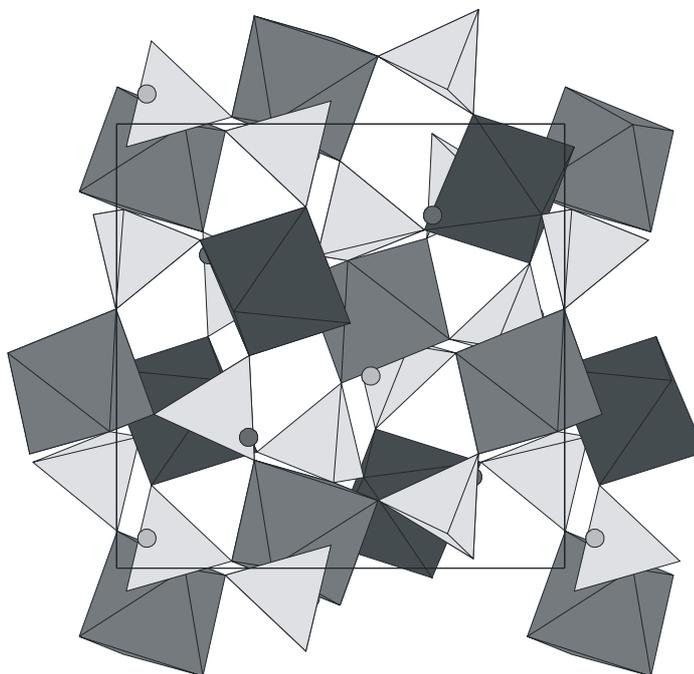


Abbildung 7-4 Projektion der Struktur von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ entlang der a-Achse ([PO_4]-Tetraeder: hellgrau, [$\text{V}(1)\text{O}_6$]-Oktaeder: mittelgrau; [$\text{V}(2)\text{O}_6$]-Oktaeder: dunkelgrau; Ba(1): helle Kreise; Ba(2): dunkle Kreise).

Um die Struktur besser veranschaulichen zu können, existieren in der Literatur [136] unterschiedliche Beschreibungen der Verknüpfungsmuster. Eine Möglichkeit der Beschreibung besteht in der Zerlegung der Struktur in [$\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$]-Aggregate, mit denen man in der Lage ist, die dreidimensionalen Verknüpfungen aufzubauen. Das Aussehen einer solchen Baueinheit und die Käfige, die sich durch Zusammenfügen mehrere solcher Einheiten ergeben, sind in Abbildung 7-5 dargestellt. In diesen Käfigen finden sich die beiden Bariumionen mit einem Abstand von $d(\text{Ba-Ba}) = 3,885 \text{ \AA}$.

Der weitere Aufbau des Netzwerkes ergibt sich durch Verknüpfung von [$\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$]-Einheiten, indem jede der [PO_4]-Gruppen zwei weitere [$\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$]-Aggregate über [VO_6]-Oktaeder miteinander verknüpft. Man kann die Struktur auch beschreiben, indem man die Stapelung der stäbchenförmigen [$\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$]-Einheiten betrachtet. Die komplexe Netzwerkstruktur, die sich durch Stapelung dieser Stäbchen ergibt, ist in Abbildung 7-6 dargestellt. In der Abbildung sind auch leicht die dabei entstehenden Hohlräume zu erkennen.

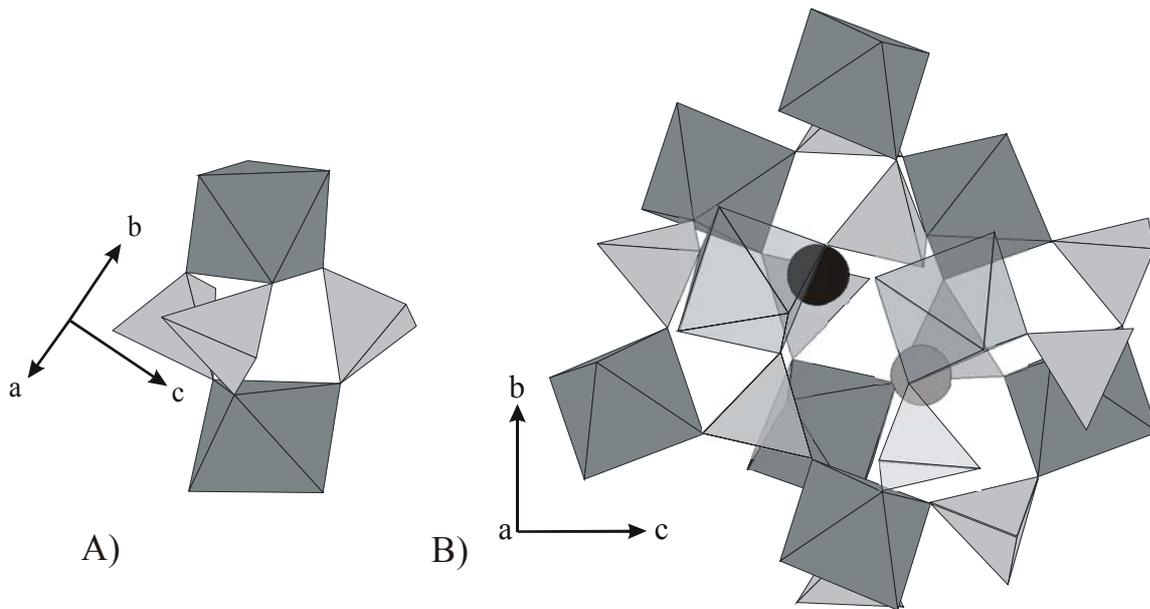


Abbildung 7-5 Strukturelemente der $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ Struktur; A) $[\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -Gruppe, B) Käfig aus $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern mit zwei Ba^{2+} -Ionen (schwarz: Ba1, hellgrau: Ba2). Zur besseren Übersicht sind Polyeder im Vordergrund transparent dargestellt.

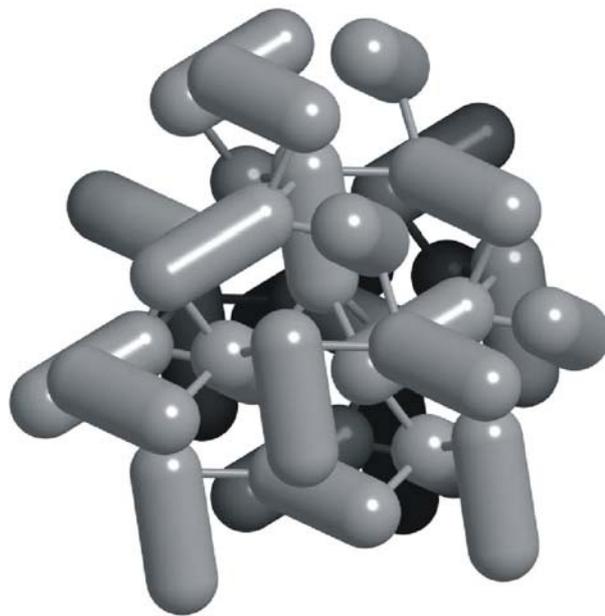


Abbildung 7-6 Stapelung von $[\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -„Stäbchen“ [136].

Vergleicht man die Struktur von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ mit der NASICON-Struktur [137], so fallen Ähnlichkeiten auf. In Abbildung 7-7 findet sich eine Gegenüberstellung der Strukturen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind bei der Darstellung der Strukturen die Na^+ bzw. Ba^{2+} -Ionen

nicht dargestellt. Beide Strukturen besitzen als typische Baueinheit $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -Gruppen ($\text{M} = \text{Zr}, \text{V}$; Abbildung 7-5 A). Während sich bei der NASICON-Struktur die Baueinheiten entlang der kristallographischen c-Achse zu Stäben anordnen (Abbildung 7-7 a)), ist bei der Struktur von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ das Verknüpfungsmotiv der $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -Gruppe mit weiteren Baueinheiten deutlich komplexer. Die NASICON-Struktur lässt sich beschreiben als hexagonal-dichteste Packung von $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern, bei der 2/3 der Oktaederlücken mit Metallionen besetzt sind. Die Anordnung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ kann hingegen nicht auf eine dichteste Packung zurückgeführt werden.

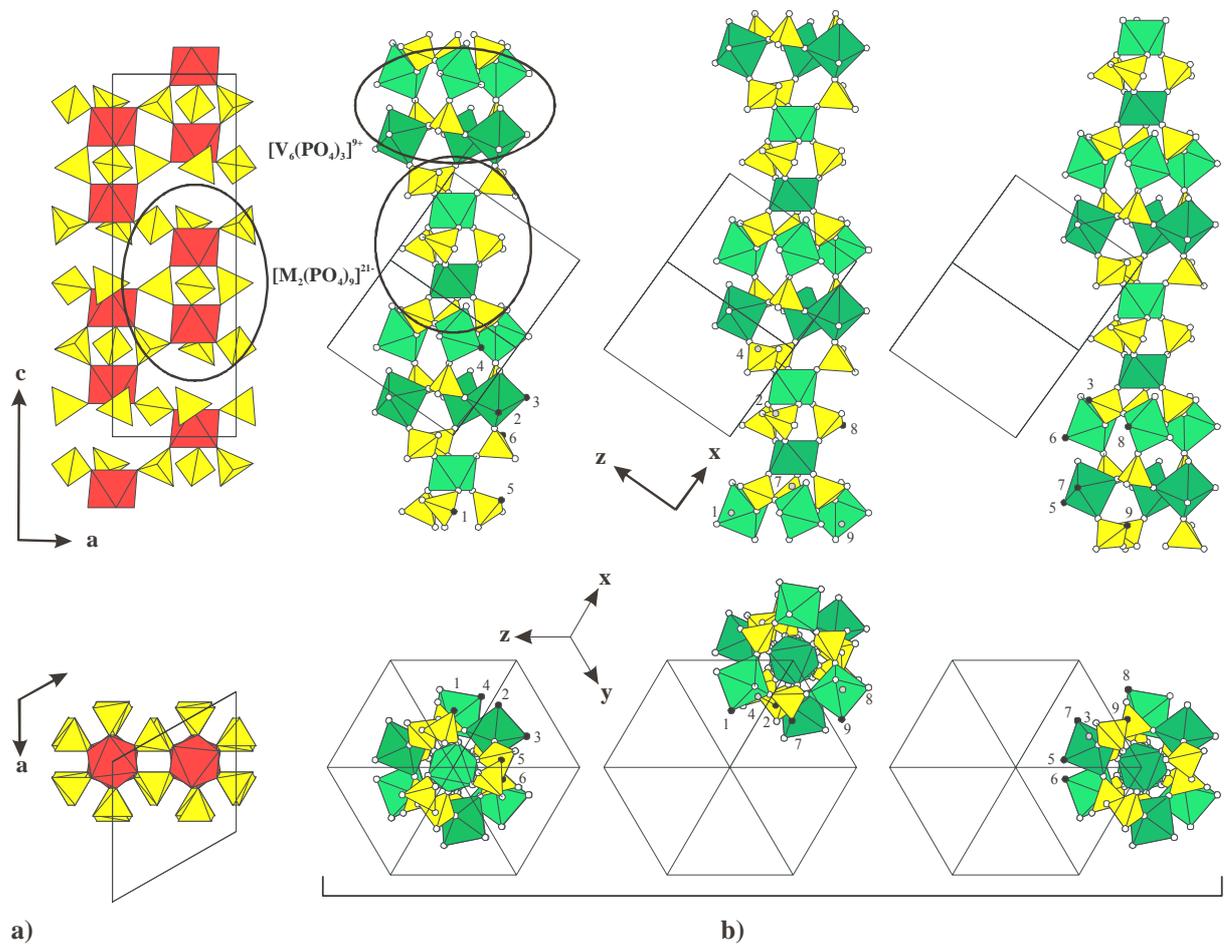


Abbildung 7-7 Vergleich des Netzwerks aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern (gelb) und $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern der a) NASICON-Struktur ($\text{M} = \text{Zr}$; rot) und b) der Langbeinitstruktur von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ (grün).

Die Langbeinitstruktur zeigt entlang der [111]-Richtung drei identische Säulen (vgl. Abbildung 7-7 b), die sich zu einer hexagonalen Packung von Stäben anordnen. Die drei Säulen sind dabei jeweils um ein $1/3$ einer Translationsperiode gegeneinander verschoben. Die Stäbe werden von alternierenden anionischen $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_9]^{21-}$ und kationischen $[\text{V}_6(\text{PO}_4)_3]^{9+}$ Baugruppen gebildet, die sich entlang der [111] Richtung erstrecken.

In Abbildung 7-7 b) sind verknüpfende Sauerstoffatome mit Ziffern gekennzeichnet.

8 Vanadium(III)-silicophosphat $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$

8.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel 5.7 beschrieben, wurde bei chemischen Transportexperimenten mit Vanadiumphosphaten häufig das Auftreten von Silicophosphaten beobachtet. Neben den bereits bekannten Silicophosphaten $\text{VO}(\text{SiP}_2\text{O}_8)$ [104] und $\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [11, 105] konnte das bisher noch nicht bekannte $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ erhalten werden.

Zu $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ isotype Verbindungen sind bereits von Titan [7], Molybdän [138, 7] und Eisen [139] bekannt. Die erste Strukturverfeinerung von $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ der Arbeitsgruppe von Raveau [138] erfolgte in der orthorhombischen Raumgruppe $C 2/c$. Wie spätere Untersuchungen an $\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$ und $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ von Reinauer [7] zeigten, lassen sich die Strukturen mit besseren Gütefaktoren, kleineren Auslenkungsparametern für die Sauerstoffatome und einer erheblich kleineren Anzahl von Parametern in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ verfeinern.

8.2 Darstellung

$\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ lässt sich darstellen, indem man $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ (200 mg) mit einigen Milligramm P_4O_{10} und 1 atm Chlor als Transportmittel in einer Kieselglasampulle einem Temperaturgradienten von $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ aussetzt. Man beobachtet sowohl auf der Quellen- wie auch auf der Senkenseite die Bildung von $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ als einzigem Reaktionsprodukt. Beim chemischen Transport von $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ handelt es sich nicht um einen reversiblen Vorgang.

Alternativ kann auch, wie in Tabelle 5-5 (Nr. 16) beschrieben, $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit P_4O_{10} und VCl_3 als Transportmittel, im Temperaturgradienten von $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ umgesetzt werden. Man findet hier neben $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$, welches sich über den gesamten Ampullenraum verteilt bildet, zusätzlich noch geringe Mengen von $\text{VO}(\text{SiP}_2\text{O}_8)$ auf der Quellenseite der Ampulle.

Abbildung 8-1 zeigt einige typische Kristalle von $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. Man erkennt den typischen blättchenförmigen Habitus mit zum Teil sehr großen Flächen (mehrere Millimeter im Durchmesser) bei einer extrem geringen Dicke von nur wenigen hundertstel Millimetern. Neben den Blättchen fanden sich in den Proben auch wenige sehr kleine, quaderförmige Kristalle, die für eine Messung am Vierkreisdiffraktometer besser geeignet waren. In Tabelle 8-1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse, wie man sie aus EDX-Messungen erhält, zusammengestellt. Die EDX-Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Stöchiometrie, wie sie sich aus der Einkristallstrukturanalyse ergibt.



Abbildung 8-1 Typische Kristalle von VP_3SiO_{11} .

Tabelle 8-1 EDX-Untersuchungen an Kristallen von VP_3SiO_{11} .

Kristall	Atomprozent V	Atomprozent P	Atomprozent Si	Summe
1	18,61	62,59	18,80	100
2	18,60	62,60	18,80	100
3	19,11	62,29	18,60	100
4	19,10	62,29	18,61	100
Mittelwert	18,86	62,44	18,70	100
VP_3SiO_{11}	20	60	20	

8.3 Röntgenographische Untersuchungen

8.3.1 Untersuchungen am Pulver

Die Gitterkonstanten von VP_3SiO_{11} wurden aus Guinier-IP-Aufnahmen mit Hilfe des Programmpaketes SOS [44] verfeinert. Die Reflexlagen wurden anhand der Reflexe von

Tiefquarz als internem Standard korrigiert. Die für die Gitterkonstantenbestimmung verwendeten Reflexe von $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ sind in Tabelle 8-2 zusammengestellt.

Die Guinieraufnahme mit den berechneten Reflexlagen, wie sie sich aus der Strukturverfeinerung ergeben, sind in Abbildung 8-2 dargestellt. Die berechneten Reflexlagen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm. Leichte Unterschiede der Intensitäten sind durch Textureffekte bedingt.

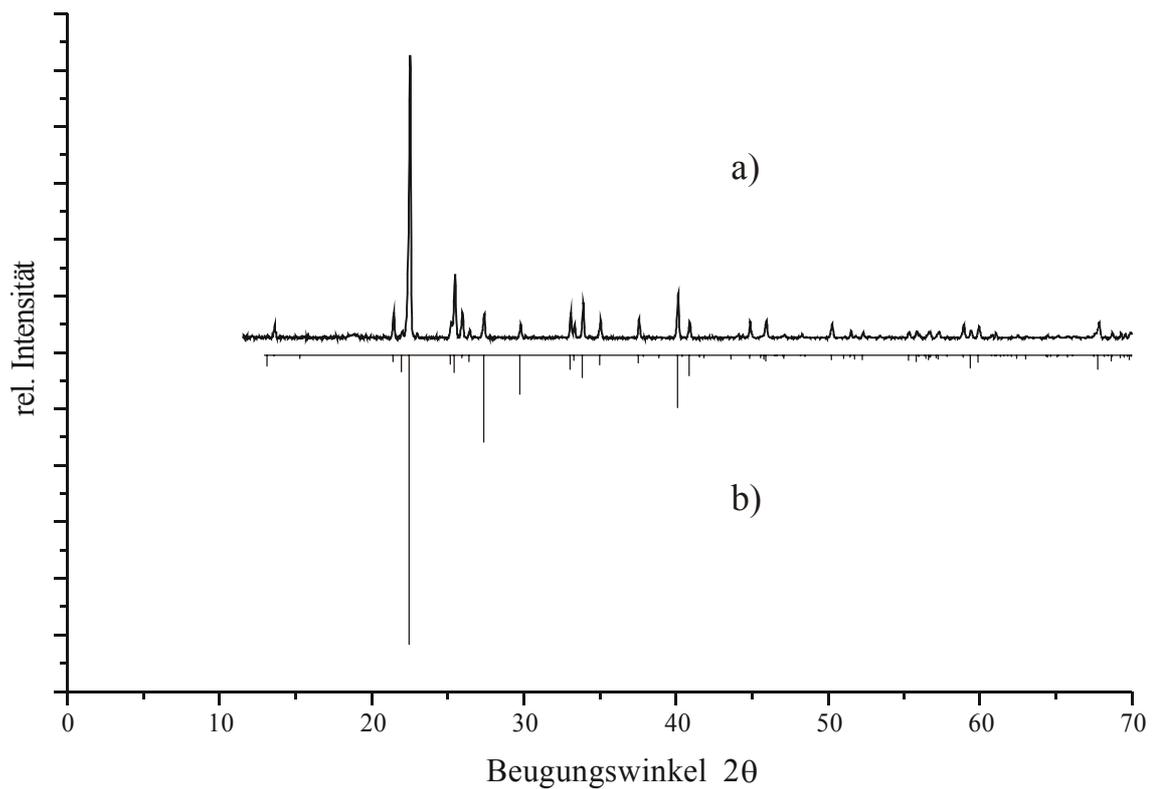


Abbildung 8-2 Guinierdiagramm von $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ a) mit Simulation b).

Tabelle 8-2 $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. Auswertung eines Guinierdiagramms. Beobachtete und berechnete Reflexlagen ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, $I_{\text{beob.}}$ st(stark), m(mittel), sw(schwach)).

h	K	l	$4\theta_{\text{beob.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$4\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{rel.}}$
0	0	6	27,2653	sw+	27,17	111
1	1	0	42,8930	m-	42,84	190
0	1	8	44,0297	sw-	43,99	89
1	1	3	45,0247	st+	44,99	1000
2	0	2	50,4787	m-	50,41	121
1	1	6	50,9270	st-	50,91	346
0	2	4	52,8739	sw	52,87	79
0	0	12	54,7582	m-	54,74	359
1	1	9	59,5541	sw-	59,56	66
2	1	1	66,1271	m-	66,13	59
1	2	2	66,6147	sw-	66,62	50
0	2	10	67,7559	m-	67,77	85
1	1	12	70,0347	sw+	70,03	90
3	0	0	75,0899	sw+	75,11	263
0	3	6	80,2117	st-	80,23	304
1	1	15	81,7399	sw+	81,77	110
0	2	16	89,6903	sw	89,71	100
2	2	6	91,8219	sw	91,83	93
2	1	16	100,4599	sw+	100,44	101

8.3.2 Strukturverfeinerung

Für Einkristallstrukturbestimmung wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein Kristallfragment der Größe 0,2 x 0,2 x 0,03 mm ausgesucht und für die Sammlung des Datensatzes mit Sekundenkleber (Fa. Uhu) auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Messung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius. Die anschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit den im Programmpaket WinGX v1.64.05 [54] enthaltenen Programmen SHELXS-97 [53] und SHELXL-97 [53] durchgeführt.

Die Verfeinerung endete bei einem konventionellen R-Wert von 2,14% ($wR_2 = 0,0627$). Die Verfeinerung ergab keine ungewöhnlichen Auslenkungsparameter.

Tabelle 8-3 VP₃SiO₁₁. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

	VP ₃ SiO ₁₁
Kristallgröße [mm]	0,2 x 0,2 x 0,03
Kristallform	dünnes Blättchen, irregulär
Kristallfarbe	gelb-grün
Gitterkonstanten (aus Guinieraufnahmen) [Å]	a = 8,289(1), c = 39,071(7)
Zellvolumen [Å ³]	2325,05
Molgewicht [g/mol]	347,94
Temperatur [K]	293(2)
Raumgruppe	R $\bar{3}$ c (Nr. 167)
Z	12
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2,115
Diffraktometer	CAD-4
Strahlung, Monochromator	Mo K α ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Dichte $\rho_{\text{röntg.}}$ [g/cm ³]	2,982
Anzahl der Reflexe	12567
Symmetrieunabhängige Reflexe	1149, 977 > 4 $\sigma(F_0)$
Parameter	51
Meßbereich	3,02° ≤ θ ≤ 35,0° (volle Kugel) -13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -62 ≤ l ≤ 62
Innerer R-Wert	0,0513
Korrektur der Reflexe	Lorentz- und Polarisationskorrektur Numerische Korrektur (Habitus [58])
Verfeinerung	Differenzfouriersynthese, „least square refinement“ SHELXL-97 [53]
Extinktionsparameter (SHELXL-97)	0,00052(11)
$R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0,0214 für 978 $F_0 > 4 \sigma(F_0)$ 0,0303 für alle 1149 Reflexe

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}} \quad 0,0627$$

Wichtungsschema:

$$w = \frac{q}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2) \quad a = 0,0304, b = 6,87$$

Tabelle 8-4 VP₃SiO₁₁. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Raumgruppe R $\bar{3}$ c, Z = 12, a = 8,289(1) Å, c = 39,071(7) Å).

Atom	Lage	x / c	y / b	z / c	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
V	12c	0	0	0,15808(1)	0,00581(9)
P	36f	0,00007(5)	0,29417(5)	0,21336(1)	0,00631(8)
Si	12c	0	0	0,54006(2)	0,00624(12)
O 1	36f	0,58928(15)	0,47564(15)	0,96131(3)	0,0102(2)
O 2	36f	0,55797(16)	0,75542(15)	0,97809(3)	0,0109(2)
O 3	18e	0,20986(18)	0	1/4	0,0092(2)
O 4	36f	0,84159(14)	0,79876(15)	0,94658(3)	0,0101(2)
O 5	6b	0	0	0	0,0164(5)

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

Tabelle 8-5 Anisotrope Auslenkungsparameter von VP₃SiO₁₁.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V	0,0054(1)	0,0054(1)	0,0066(2)	0	0	0,0027(1)
P	0,0056(1)	0,0057(1)	0,0075(1)	-0,0006(1)	-0,0004(1)	0,0028(1)
Si	0,0059(2)	0,0059(1)	0,0070(2)	0	0	0,0029(1)
O 1	0,0106(4)	0,0071(4)	0,0132(4)	0,0018(3)	-0,0010(3)	0,0046(3)
O 2	0,0114(4)	0,0110(4)	0,0113(4)	-0,0004(3)	0,0040(3)	0,0062(3)
O 3	0,0084(4)	0,0135(6)	0,0075(5)	0,0017(4)	0,0009(2)	0,0067(3)
O 4	0,0061(4)	0,0073(4)	0,0143(4)	-0,0019(3)	0,0009(3)	0,0014(3)
O 5	0,0212(8)	0,0212(8)	0,0067(9)	0	0	0,0106(4)

8.4 Strukturbeschreibung

Ein wesentliches Strukturelement des Vanadium(III)-silicophosphates sind Diphosphatgruppen, die über Disilikatgruppen zu einem Netzwerk verknüpft sind [7]. Dabei sind jeweils drei Diphosphatgruppen über gemeinsame Ecken an eine $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe gebunden. Es entstehen so Einheiten von $[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_6]^{30-}$ -Gruppen die ihrerseits wieder über $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Einheiten zu einem Silicophosphatnetzwerk $[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]^{18-}$ ($= [\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{22}]^{18-} \hat{=} 2 [\text{P}_3\text{SiO}_{11}]^{6-}$) verknüpft sind. Nach dem entsprechenden Ladungsausgleich mit Vanadiumionen ergibt sich die Formel $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$.

In Abbildung 8-3 A erkennt man den schichtartigen Aufbau, bei dem sich Schichten von Diphosphatgruppen mit Schichten aus $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern und Disilikatgruppen abwechseln. Die Schichten sind entlang der trigonalen c -Achse gestapelt.

In Abbildung 8-3 B erkennt man sehr gut die dreizählige Symmetrie entlang dieser kristallographischen Achse. Es fällt in dieser Blickrichtung auf, dass $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder und Disilikatgruppen zu Säulen gestapelt werden, die sich im Sinne einer hexagonal dichtesten Packung von Stäben anordnen. Diese Packung wird durch Diphosphatgruppen zusammen gehalten. Alle Sauerstoffatome sind zweifach koordiniert. Man findet in dieser Struktur im Unterschied zum Strukturtyp von $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe}$) [7, 11] keine dreifach koordinierten Sauerstoffatome wie sie durch Verknüpfung von $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern entstehen.

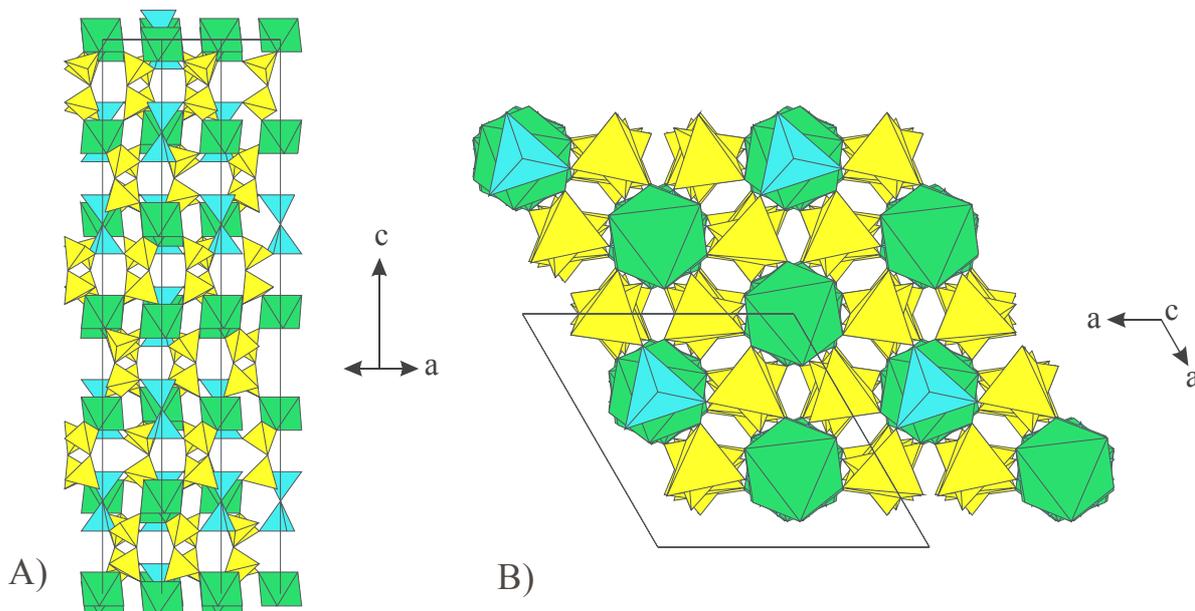


Abbildung 8-3 $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. A) Projektion der Kristallstruktur entlang $[210]$ B) Projektion der Kristallstruktur entlang $[001]$ (grün: $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder, gelb: $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen, türkis: $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen).

Der $[\text{VO}_6]$ -Koordinationspolyeder (Abbildung 8-4 C) wird von jeweils drei O1 und O2 gebildet. Man findet zwei leicht unterschiedliche Vanadium-Sauerstoff-Abstände. Tabelle 8-6 zeigt alle Abstände und Winkel innerhalb dieses Polyeders. Man beobachtet eine trigonale Verzerrung, bei der das Vanadium leicht entlang der trigonalen c-Achse aus dem Mittelpunkt des Oktaeders verschoben ist. Die Sauerstoffatome sind ihrerseits alle mit Phosphor verknüpft und bilden die terminalen Sauerstoffatome der Diphosphatgruppen.

Der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (Abbildung 8-4 B) wird von vier kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen gebildet. Es entsteht dadurch ein verzerrter Tetraeder mit zwei längeren Bindungen zu O3, dem verbrückenden Sauerstoffatom der Diphosphateinheit, und zu O4, dem verbrückenden Sauerstoff zwischen Diphosphat und Disilikatgruppe. Die zwei kürzeren Bindungen befinden sich zwischen Phosphor und O1 bzw. O2, den beiden verbrückenden Sauerstoffatomen zu den $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern. Man findet bei der Diphosphatgruppe einen Brückenwinkel $\angle (\text{P}, \text{O}_3, \text{P}) = 127,9(1)^\circ$. Der Winkel $\angle (\text{P}, \text{O}_4, \text{Si})$ beträgt $135,98(8)^\circ$. Weitere Abstände und Winkel gibt Tabelle 8-7 wieder.

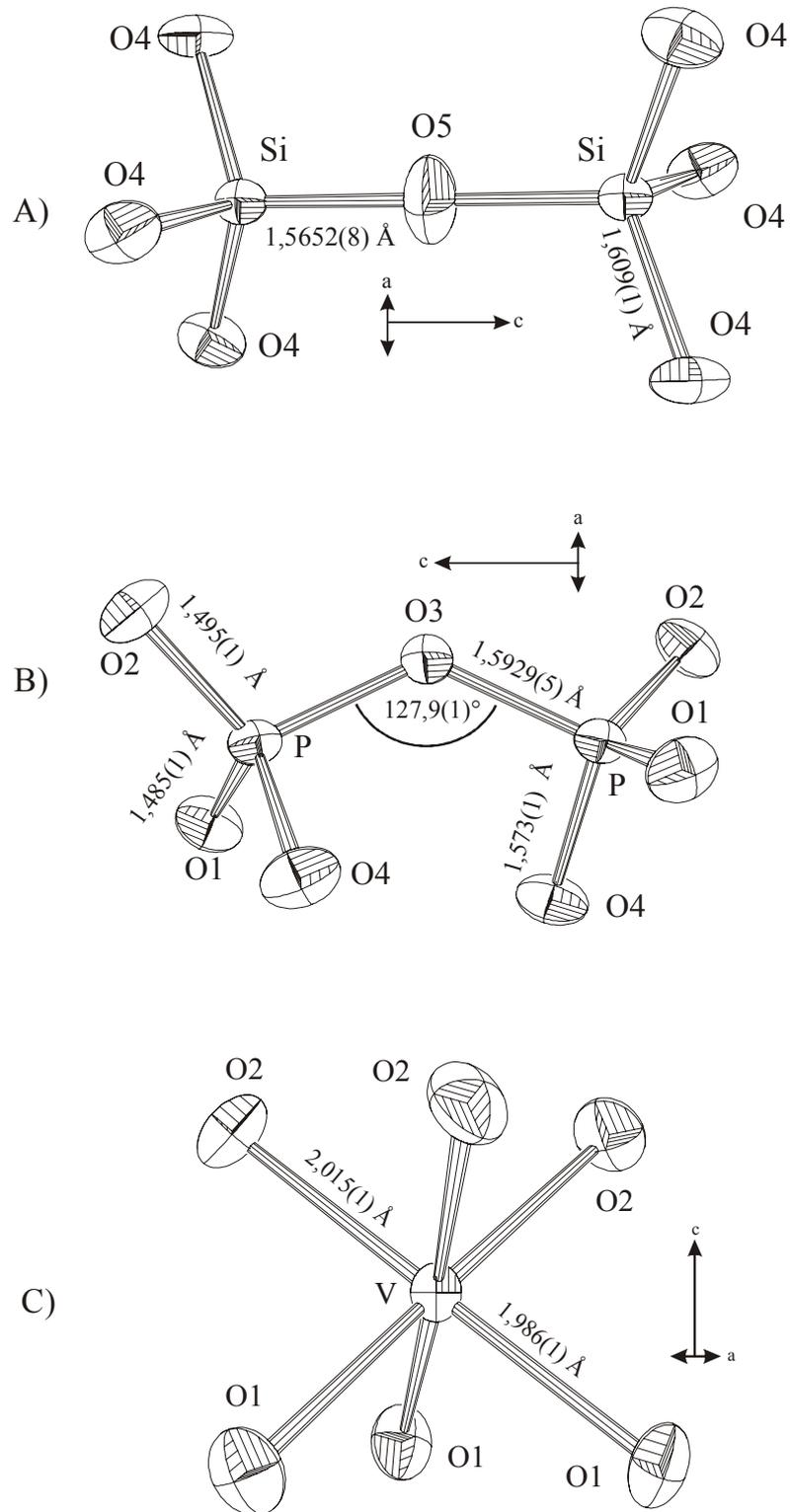


Abbildung 8-4 ORTEP-Darstellung der Polyeder mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%) und Bindungslängen in \AA . A) $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe, B) $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe, C) $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder.

Wie bei allen weiteren bekannten Silicophosphaten findet man bei $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ die für diese Strukturen charakteristische lineare $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheit (Abbildung 8-4 A).

Tabelle 8-6 $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. Abstände (in Å) und Winkel im $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder.

Vanadium	O1^{VIII}	O1^{X}	O1^{IX}	O2^{VII}	O2^{XI}	O2^{XII}
O1^{VIII}	1,986(1)	2,7711(15)	2,7711(15)	2,9029(16)	2,8268(19)	3,9994(18)
O1^{X}	88,49(5)	1,986(1)	2,7711(15)	3,9994(18)	2,9029(16)	2,8268(19)
O1^{IX}	88,49(5)	88,49(5)	1,986(1)	2,8268(19)	3,9994(18)	2,9029(16)
O2^{VII}	93,05(5)	89,92(5)	177,76(4)	2,014(1)	2,8135(16)	2,8135(16)
O2^{XI}	89,92(5)	177,76(4)	93,04(5)	88,59(5)	2,014(1)	2,8135(16)
O2^{XII}	177,76(4)	93,04(5)	89,92(5)	88,59(5)	88,59(5)	2,014(1)

VIII: $-y+1/3, -x+2/3, z-5/6$; X: $-x+y+1/3, y-1/3, z-5/6$; IX: $x-2/3, x-y-1/3, z-5/6$

VII: $y-2/3, x-1/3, -z+7/6$; XI: $-x+1/3, -x+y-1/3, -z+7/6$; XII: $x-y+1/3, -y+2/3, -z+7/6$

Tabelle 8-7 $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. Abstände (in Å) und Winkel im $[\text{PO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder.

Phosphor	O1	O2	O3	O4
O1	1,485(1)	2,7711(15)	2,7711(15)	2,9029(16)
O2	117,33(6)	1,495(1)	2,7711(15)	3,9994(18)
O3	110,00(6)	110,15(6)	1,5931(8)	2,8268(19)
O4	109,23(5)	107,78(7)	101,09(6)	1,573(1)
Silizium	O5	O4^{XIV}	O4^{XVI}	O4^{XV}
O5	1,5653(7)	2,5832(11)	2,5832(11)	2,5832(11)
O4^{XIV}	108,92(5)	1,609(1)	2,6362(15)	2,6362(15)
O4^{XVI}	108,92(5)	110,02(4)	1,609(1)	2,6362(15)
O4^{XV}	108,92(5)	110,02(4)	110,02(4)	1,609(1)

XIV: $y-1, x-1, -z+3/2$; XVI: $x-y, -y+1, -z+3/2$; XV: $-x+1, -x+y, -z+3/2$

$\angle (\text{P}, \text{O3}, \text{P}) = 127,9(1)^\circ$; $\angle (\text{P}, \text{O4}, \text{Si}) = 135,98(8)^\circ$; $\angle (\text{Si}, \text{O5}, \text{Si}) = 180^\circ$.

Der Brückenwinkel $\angle (\text{Si}, \text{O5}, \text{Si})$ beträgt genau 180° . Wie man aus Tabelle 8-7 entnehmen kann wird diese Baugruppe unter Beteiligung von zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen gebildet. Man findet einen etwas kürzeren Abstand von Silizium zu dem

verbrückenden Sauerstoff O5 und einen geringfügig längeren Abstand zu dem terminalen Sauerstoffatom O4 der Disilikatgruppe.

In Tabelle 8-8 sind die Gitterkonstanten der bisher bekannten Silicophosphate vom Typ $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{SiO}_{11}$ zusammengestellt. Man erkennt einen Trend innerhalb der ersten Periode der 3d-Elemente zu kleiner werdenden Gitterkonstanten. $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ besitzt auf Grund der höheren Elektronenzahl von Molybdän im Vergleich zu den Elementen der 3d-Reihe auch größere Gitterkonstanten.

Tabelle 8-8 Vergleich der Gitterkonstanten der bisher bekannten Silicophosphate vom Typ $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{SiO}_{11}$.

	TiP₃SiO₁₁ [7]	MoP₃SiO₁₁ [7]	VP₃SiO₁₁	FeP₃SiO₁₁ [139]	RuP₃SiO₁₁ [140]
Kristallform			dünne Blättchen		
Kristallfarbe	hellblau	hellgelb	grün-gelb		
Gitterkonstanten [Å]	a = 8,369(2) c = 39,55(2)	a = 8,410(3) c = 39,920(6)	a = 8,289(1) c = 39,071(7)	a = 8,265(1) c = 38,976(8)	a = 8,253(3) c = 39,317(4)

Wie bereits zuvor beschrieben, findet man bei den $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaedern zwei unterschiedliche Abstände, die sich durch eine trigonale Verzerrung beschreiben lassen. Die Größe der Verzerrung ist abhängig von der Stabilisierung, die der Polyeder durch diese Verzerrung erfahren kann. Vergleicht man die Metall-Sauerstoff Abstände im $[\text{M}^{3+}\text{O}_6]$ -Oktaeder bei den bekannten Silicophosphaten vom Typ $\text{M}^{3+}\text{P}_3\text{SiO}_{11}$ (vgl. Tabelle 8-9), so findet man die größte Verzerrung bei $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$. $\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$ weist eine geringere Verzerrung und $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ fast keine Verzerrung auf. Abbildung 8-5 zeigt schematisch die Stabilisierung, die durch den Übergang von einem kugelförmigen Ligandenfeld (vgl. Abbildung 8-5) über ein oktaedrisches zum trigonal verzerrten Oktaeder erreicht werden kann. Man erkennt, dass bei einer Besetzung des aufgespaltenen t_{2g} Satzes des oktaedrischen Feldes mit einem Elektron, wie man es bei Ti^{3+} (d^1) findet, das System eine leichte Stabilisierung erfährt. Das Hinzufügen eines weiteren Elektrons wie es bei V^{3+} -Ionen vorliegt, verstärkt diese Stabilisierung noch. Bei Mo^{3+} -Ionen, mit d^3 Elektronenkonfiguration, besetzt eins der drei Elektronen entsprechend der Hundschen-Regel das energetisch höher liegende Orbital, wodurch der Energiegewinn der ersten beiden Elektronen wieder aufgehoben wird. Dies äußert sich in der Struktur in nahezu gleichen Bindungslängen $d(\text{Mo-O})$ (Tabelle 8-9).

Tabelle 8-9 Vergleich der Bindungslängen $d(\text{M}^{3+}\text{-O})$ bei verschiedenen Silicophosphaten der Übergangsmetalle.

Abstände	$\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$	$\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$	$\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$	$\text{FeP}_3\text{SiO}_{11}$	$\text{RuP}_3\text{SiO}_{11}$
M-O1 [\AA]	2,022	1,986	2,081	2,04 ^{a)}	2,040
M-O2 [\AA]	2,049	2,014	2,099	2,113 ^{a)}	2,045
(M-O1) / (M-O2)	0,9868	0,9861	0,9914	0,965	0,9975
Anzahl der d-Elektronen	1	2	3	5	5

^{a)} Strukturdaten aus Pulververeinigung

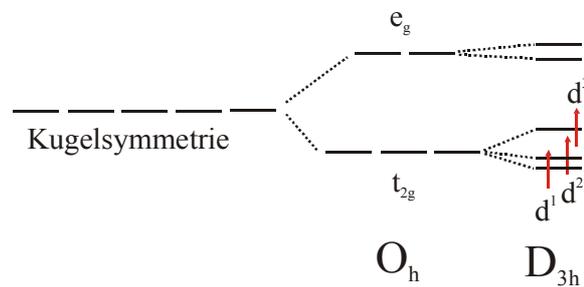


Abbildung 8-5 Schematische Darstellung der Stabilisierung von Elektronen im t_{2g} -Orbital durch trigonale Verzerrung eines regulären Oktaeders.

9 Spektroskopische Eigenschaften von Vanadium(III)-phosphaten

Die in Abbildung 9-1 bis Abbildung 9-4 dargestellten Einkristallspektren zeigen die für Vanadium(III)-Ionen in oktaedrischer Umgebung typischen Elektronenübergänge. Der elektronische Grundterm für das freie V^{3+} -Ion (d^2) ist ein 3F -Term. Im Oktaederfeld resultiert daraus der ${}^3T_{1g}$ -Folgeterm als Grundzustand. Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm lassen sich die möglichen angeregten Zustände des V^{3+} entnehmen [141]. Man sollte demnach drei spinerlaubte Übergänge ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$ und ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ beobachten. Neben den spinerlaubten Übergängen können noch die spinverbotenen Übergänge ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(G)$ zu beobachten sein.

Die energetische Abfolge der Übergänge und damit die Zuordnung der Banden, wurde in Anlehnung an das bereits in der Literatur beschriebene Pulverremissionsspektrum von $V(PO_3)_3$ [85, 73] vorgenommen.

Man findet sowohl im Einkristallspektrum wie auch im Pulverremissionsspektrum von $Ba_3V_4(PO_4)_3$ (vgl. Abbildung 9-1) einen Übergang bei 14100 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) und einen bei 21900 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$).

Der energiereichere Übergang ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, der bei ca. 29000 cm^{-1} als breite Bande im Remissionsspektrum zu beobachten ist, tritt im Einkristallspektrum nicht auf, da er von Charge-Transfer-Übergängen verdeckt wird. Die Strukturierung der Bande im Pulverspektrum bei 29000 cm^{-1} könnte ihre Ursache in spinverbotenen Übergängen wie z.B. ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(G)$ haben. Allerdings sollte dann im Einkristallspektrum im Bereich unterhalb von 10000 cm^{-1} der spinverbotene Übergang ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ zu beobachten sein, der nicht auftritt.

Ergänzend zu den Messungen an $Ba_3V_4(PO_4)_6$ wurden noch an Kristallen von $V(PO_3)_3$ (Abbildung 9-3) Einkristallspektren aufgenommen (Abbildung 9-4). Auch bei $V(PO_3)_3$ lassen sich die typischen Elektronenübergänge bei 14400 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) und 22400 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$) finden. Der dritte noch zu erwartende Übergang ist wiederum durch überlagernde Charge-Transfer-Übergänge nicht zu erkennen.

Das in Abbildung 9-4 dargestellte Einkristallspektrum von VP_3SiO_{11} zeigt ebenfalls große Ähnlichkeit zu den beiden vorangegangenen Spektren. Man findet hier die typischen Elektronenübergänge bei 13900 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) und bei 22200 cm^{-1} (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$). Eine Modellierung der Elektronenübergänge im Rahmen des Angular-Overlap-Modells führt zu guten Übereinstimmungen. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 9-1 zusammengestellt.

Tabelle 9-1 Bindungsparameter wie sie sich aus der Modellierung der Elektronenspektren (Computerprogramm CAMMAG [142, 143]) ergeben ($C/B = 4,8$).

Verbindung	B [cm^{-1}]	$e_{\sigma, \max}$ [cm^{-1}]	$d(\text{V-O})_{\min}$ [\AA]
$\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$	628	7800	1,986
$\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$	596	7754	1,982
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$	611	8050	1,964

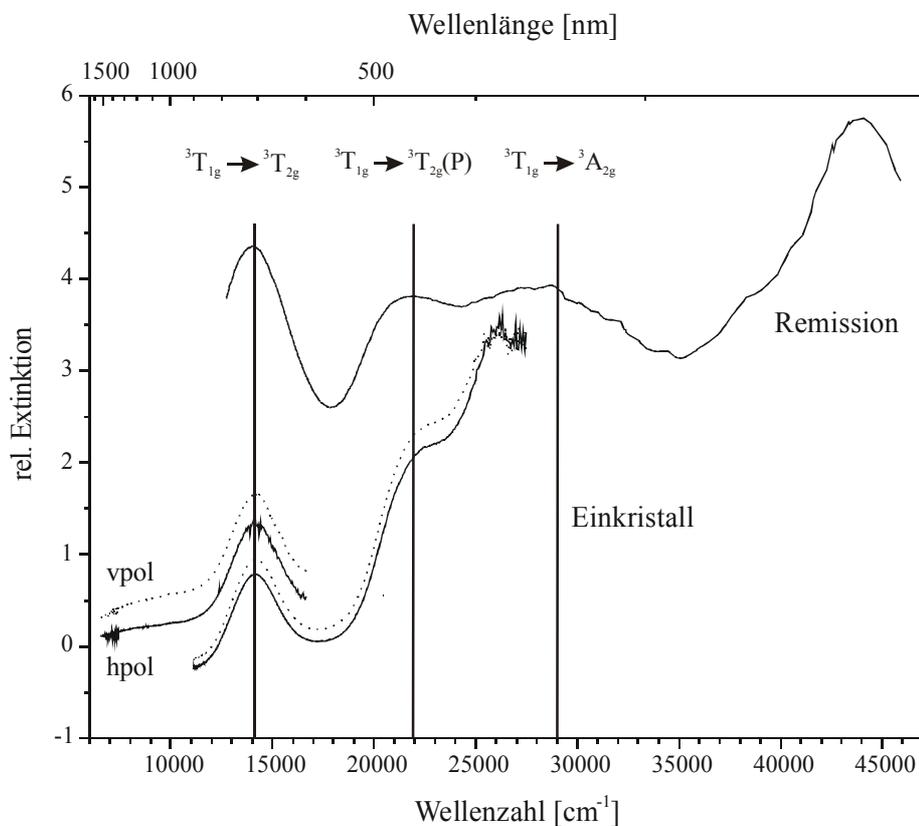


Abbildung 9-1 UV/VIS/NIR-Mikroekristall- und Remissionsspektrum von $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$.

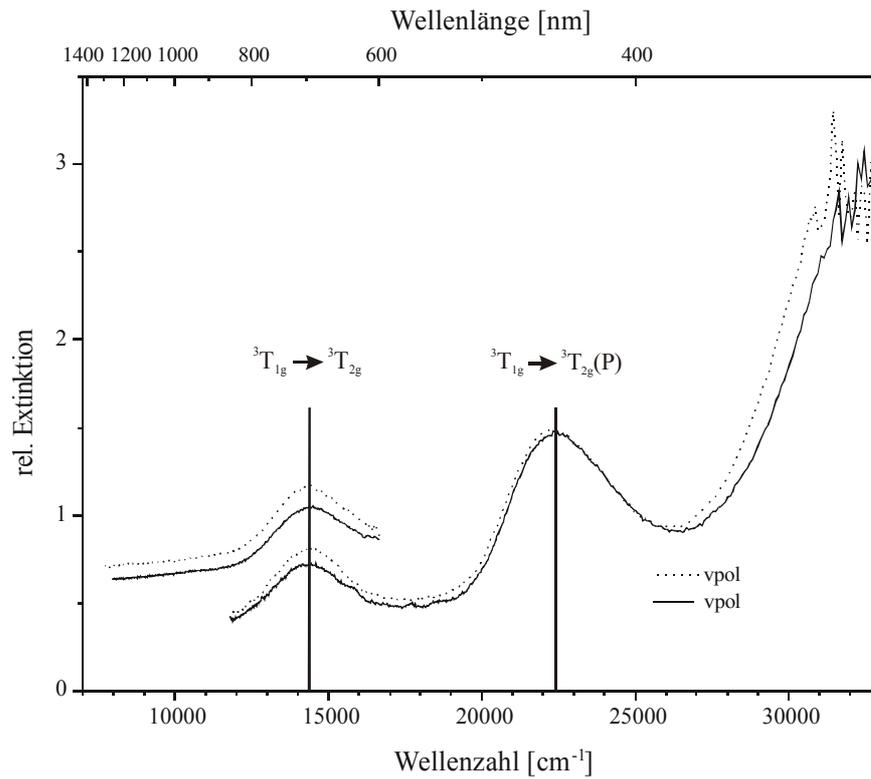


Abbildung 9-2 UV/VIS/NIR-Mikroelektronenspektrum von $V(PO_3)_3$.

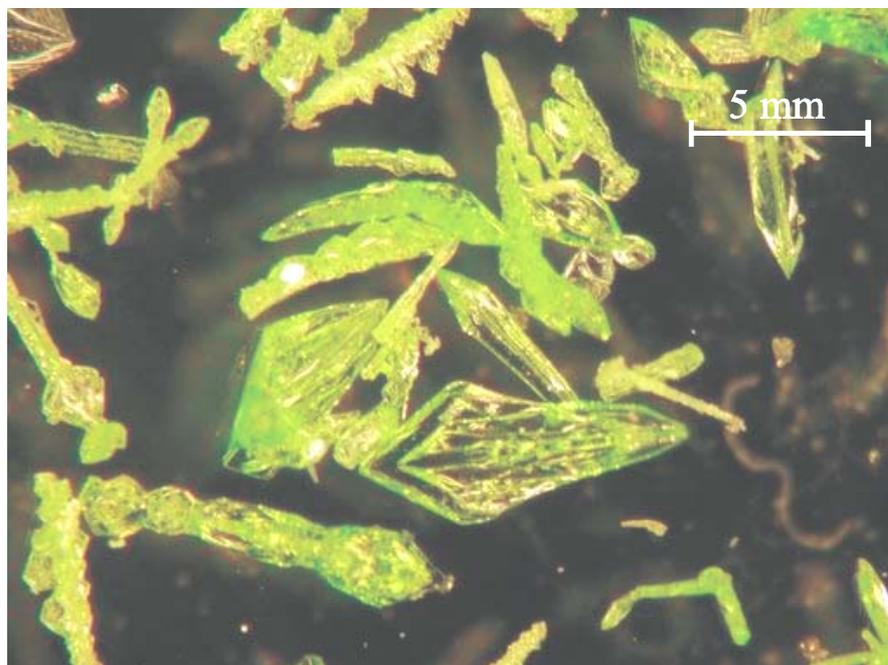


Abbildung 9-3 Gelb-grüne Kristalle von $V(PO_3)_3$ aus einem Temperexperiment (Nr.12, Tabelle 5-1).

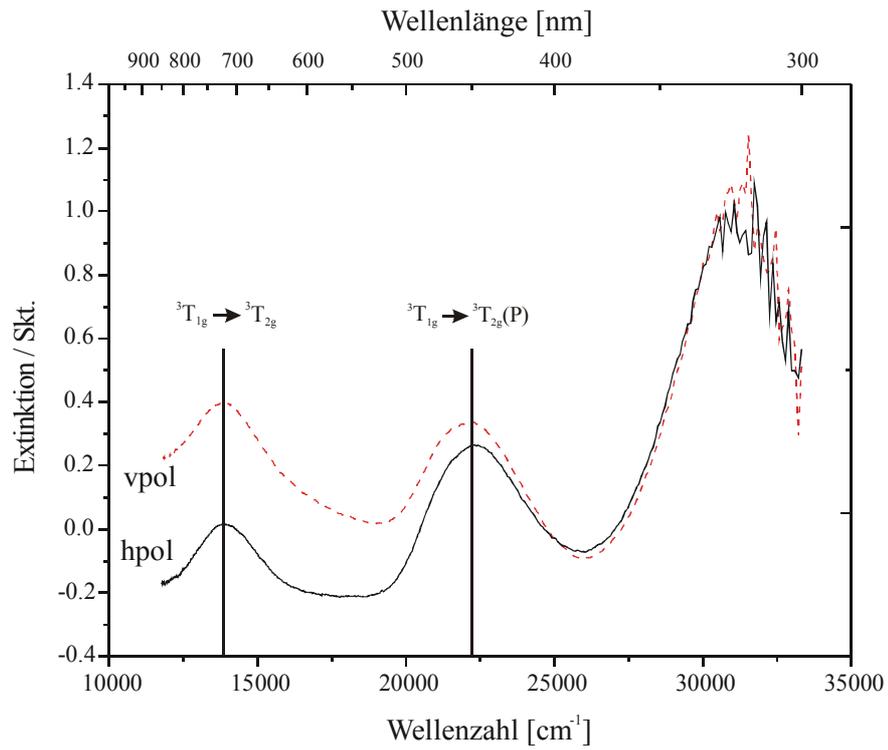


Abbildung 9-4 UV/VIS/NIR-Mikroekristall-Elektronenspektrum von VP_3SiO_{11} .

10 Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff

10.1 Hinweise zum Umgang mit Uranverbindungen

Uranverbindungen sind toxisch und radioaktiv, deshalb sind beim Umgang mit diese Verbindungen einige Sicherheitsmaßnahmen zu beachten. Das Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck schlägt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG folgende Vorsichtsmaßnahmen vor:

Es ist das Verschlucken oder Einatmen von Uranverbindungen zu vermeiden. Es besteht die Gefahr der kumulativen Wirkung. Es ist jegliche Staubentwicklung zu vermeiden und zum Personenschutz ist entsprechende Schutzkleidung zu tragen: Atemschutz, Augenschutz und Hautschutz. Alle Arbeiten sind im Abzug auszuführen. Kontaminierte Kleidung ist sofort zu wechseln und nach Arbeitsende sind Hände und Gesicht zu waschen. Keinesfalls darf am Arbeitsplatz gegessen oder getrunken werden.

Der MAK-Wert für Uranverbindungen in der Raumluft liegt bei $0,25 \text{ mg/m}^3$. Der LD_{50} -Wert für Ratten liegt bei 750 mg/kg . Es dürfen keine Uranverbindungen in die Umwelt gelangen und Abfälle sind entsprechend den geltenden Vorschriften als Sondermüll zu entsorgen. Beim Arbeiten mit Uranverbindungen ist auch zu beachten, dass durch den Zerfall Folgeprodukte entstehen, von denen ebenfalls eine Gefahr ausgeht.

10.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde, müssen die Ausgangsverbindungen für Gleichgewichtsuntersuchungen gewisse Anforderungen erfüllen, um für weitere Experimente geeignet zu sein. Im Folgenden sollen die Darstellungen von Phosphaten, Phosphiden und Oxiden des Urans beschrieben werden, die für die Gleichgewichtsexperimente verwendet wurden.

10.2.1 Uran(IV)-diphosphat UP_2O_7

UP_2O_7 [144] wurde dargestellt [4], indem $2,0 \text{ g}$ $(NH_4)_2HPO_4$ ($0,015 \text{ Mol}$) und $3,804 \text{ g}$ $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($0,007 \text{ Mol}$) gemischt, gründlich verrieben und anschließend in einer Porzellanschale 5 Stunden über dem Bunsenbrenner erhitzt wurden.



Der Trockenrückstand wurde in einen Platintiegel überführt und 6 Stunden bei 970°C an Luft getempert. Alternativ zu dieser Darstellung wurde auch ein nasschemischer Syntheseweg erprobt. Dabei wurden 0,7338 g Uranmetall (0,00308 Mol) in konzentrierter HNO₃ gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,8141 g (NH₄)₂HPO₄ (0,0062 Mol) vereinigt. Die Lösung wurde im Becherglas zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einen Platintiegel überführt und 12 h bei 500°C und anschließend 12 h bei 900°C im Muffelofen an Luft geglüht. Man erhält bei beiden Synthesewegen guinierreines UP₂O₇. Die Pulveraufnahmen zeigen keine Hinweise auf eine Überstruktur, wie sie z.B. bei TiP₂O₇ [13] zu beobachten sind.

10.2.2 Uran(IV)-uranyl(VI)-orthophosphat U(UO₂)(PO₄)₂

Zur Darstellung von U(UO₂)(PO₄)₂ [145] wurden in einem Becherglas 1,2061 g Uranmetall (0,00507 Mol) in konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,6691 g (NH₄)₂HPO₄ (0,00507 Mol) versetzt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einen Pt-Tiegel überführt, 12 h bei 500°C und anschließend 12 h bei 1050°C geglüht. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um röntgenographisch reines U(UO₂)(PO₄)₂. Abbildung 14-9 (Anhang A) zeigt eine Guinieraufnahme von U(UO₂)(PO₄)₂. Die Reaktion der salpetersauren UO₂²⁺-Lösung lässt sich gemäß Gleichung 10-2 über die Bildung des sauren Phosphates (UO₂)(HPO₄) · 4H₂O [146] (Gleichung 10-2) formulieren.



Bei Syntheseversuchen zur Darstellung von Uran(III)-orthophosphat „UPO₄“ bzw. Uran(IV)-orthophosphat „U₃(PO₄)₄“ auf nasschemischem oder auch „trockenem“ Wege, wie er hier für U(UO₂)(PO₄)₂ beschrieben wurde, kommt es bei Reaktionen an Luft, wegen der Stöchiometrie von U : P von 1 : 1 bzw. 3 : 4 und des konstanten Sauerstoffpartialdruckes zur Bildung des gemischtvalenten Orthophosphates U(UO₂)(PO₄)₂. Trotz des geringen P₄O₁₀-

Überschusses bei Experimenten zur Darstellung von „U₃(PO₄)₄“ konnten keine weiteren kristallinen Phasen neben U(UO₂)(PO₄)₂ beobachtet werden.

10.2.3 Uran(IV)-tetrakis(catena-metaphosphat) U(PO₃)₄ und Uran(IV)-cyclo-tetrametaphosphat U(P₄O₁₂)

Das *catena*-Metaphosphat U(PO₃)₄ [147] lässt sich darstellen, indem man Uranmetall (1,46 g; 0,00613 Mol) in konz. HNO₃ löst, die Lösung fast bis zur Trockne eindampft und wieder mit demin. Wasser aufnimmt. Zu der Lösung werden 24,27 ml einer 1,011 molaren Phosphorsäure gegeben (entsprechend 0,02454 Mol PO₄³⁻-Ionen). Die Lösung wird über einen Zeitraum von 24 Stunden langsam zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird in einen Pt-Tiegel überführt, 12 h bei 500°C und anschließend 5 h bei 800°C geglüht. Man erhält auf diese Weise phasenreines *catena*-Metaphosphat. Abbildung 14-10 (Anhang A) zeigt das Guinier-Diagramm des erhaltenen Metaphosphates.



Die Verwendung von Ammoniumhydrogenphosphat anstatt von H₃PO₄ sowie schnelles Eindampfen, analog zu den Darstellungsbedingungen von U(UO₂)(PO₄)₂ führen zu einem Substanzgemenge aus *cyclo*-Tetrametaphosphat U(P₄O₁₂) [148] und dem *catena*-Metaphosphat.

Das offenbar thermodynamisch instabilere *catena*-Metaphosphat wandelt sich bei mehrtägigem Tempern mit Mineralisatoren wie Cl₂ oder I₂ in evakuierten Kieselglasampullen bei 800°C vollständig in das *cyclo*-Tetrametaphosphat um.

10.2.4 Uranoxide und Uranphosphide

β-U₃O₈ [149] wurde dargestellt indem Uranmetall in konz. HNO₃ gelöst, die Lösung auf dem Heizrührer eingedampft, und der Rückstand im Pt-Tiegel im Muffelofen für 5 Stunden bei 900°C zersetzt wurde. Erhitzt man das Pulver über 8 Stunden bei 600° C im Wasserstoffstrom [150], so erhält man UO₂.

Zur Darstellung von U₃P₄ [151] wird UO₂ mit Aluminiumpulver unter Zusatz von rotem Phosphor reduziert: 3 UO₂ + 4 Al + P₄ = U₃P₄ + 2 Al₂O₃. Man gibt das Reaktionsgemisch zusammen mit ca. 100 mg Iod als Transportmittel in eine Kieselglasampulle (l = 12 cm,

d = 1,6 cm), evakuiert diese und lässt bei 500°C 5 Stunden vorreagieren. Nun wird ein Temperaturgefälle von 900 → 1000°C angelegt. Man erhält mit hohen Transportraten (> 5 mg / h) U₃P₄ auf der Senkenseite der Ampulle. Die Ausbeute beträgt ca. 70% und es wird ein starker Angriff der Kieselglasampullen beobachtet.

10.3 Gleichgewichtsbeziehungen

Vom Uran sind wasserfreie Phosphate mit dem Metall in den Oxidationsstufen +4 und +6 bekannt. Mit der Oxidationsstufe +4 kennt man U₂O(PO₄)₂ [152], UP₂O₇ [144], U(PO₃)₄ [147] sowie U(P₄O₁₂) [148]. Neben dem Ultraphosphat (UO)₂(P₆O₁₇) [153] mit dem Metall in der Oxidationsstufe +6 ist noch das gemischtvalente Orthophosphat U(UO₂)(PO₄)₂ [145] mit Uran in den Oxidationsstufen +4/+6 strukturell charakterisiert.

Bemerkenswert ist, dass bisher weder ein Uran(III)- noch ein Uran(IV)-orthophosphat beobachtet werden konnten.

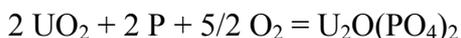
Bedingt durch die große Variabilität der Oxidationsstufen des Urans existieren ein Vielzahl von Oxiden, von denen UO₂ [154], U₂O₅ [155] und U₃O₈ [156] bei den Experimenten (T = 800°C) als Gleichgewichtsbodenkörper auftraten. Die Bildung von UO₃ [157] konnte bei den Gleichgewichtsexperimenten nicht beobachtet werden.

Im binäre System U / P finden sich die drei Phosphide UP [158], U₃P₄ [159] sowie UP₂ [160], die alle als Gleichgewichtsbodenkörper auftreten und sich über chemische Transportreaktionen reinigen bzw. kristallisieren lassen [161].

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse wurden isotherme Temperexperimente durchgeführt. Die Versuche ähneln jenen, die für das System V / P / O (Abschnitt 5.4) beschrieben wurden. Entsprechende Mengen der Ausgangsverbindungen wurden eingewogen und in evakuierte Kieselglasampullen mit geringen Mengen Mineralisator (m(I₂) ≈ 50 mg pro Ampulle) für 5 Tage bei 800°C ins Gleichgewicht gesetzt. Die Phasenanalyse der Gleichgewichtsbodenkörper erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Guinieraufnahmen. Im Unterschied zu den Experimenten im Vanadiumsystem wurden wegen der Toxizität der Uranverbindungen nur kleine Versuchsansätze gewählt, bei denen die Gesamtmasse an Bodenkörper meist 100 mg nicht überstieg. Es wurden vergleichsweise kleine Kieselglasampullen verwendet, die meist nicht länger als 3-5 cm waren und einen Durchmesser von 12 mm besaßen, um den Massenverlust in die Gasphase gering zu halten. In Tabelle 10-1 sind repräsentative Experimente zusammengestellt, die zur Klärung der Phasenbeziehungen beitrugen.

In Serienexperimenten wurde ausgehend von UO₂ bzw. U₃O₈ und Phosphor das Verhältnis Uran : Phosphor schrittweise variiert. Alle Proben der Reihe UO₂ / P zeigten (vgl. Tabelle

10-1, Exp. Nr. 5), dass UO_2 mit Phosphordampf im Gleichgewicht steht. Die bei den Experimenten beobachteten, geringen Mengen an $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ sind höchstwahrscheinlich durch Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit im Restgas gebildet worden (Gleichung 10-5). Es ist anzumerken, dass die beobachtete Menge an Phosphor, die nach Beendigung der Reaktion aus der Gasphase auskondensierte, mit abnehmendem Verhältnis $\text{U} : \text{P}$ zunahm.



Gleichung 10-5

Experimente mit Gemengen aus U_3O_8 und Phosphor bestätigen die Beobachtungen der Versuchsreihe mit UO_2 / P und liefern zusätzlich den Nachweis der Koexistenz von UO_2 mit U_2O_5 und $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Tabelle 10-1, Exp. Nr. 7). Die Versuchsdauer der Experimente auf dem quasibinären Schnitt $\text{U}_3\text{O}_8 / \text{P}$ musste auf 10 Tage erhöht werden, um die langsame Gleichgewichtseinstellung auszugleichen. Weitere Experimente mit Gemengen $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 / \text{Phosphor}$ als Ausgangsbodenkörper bestätigten die Koexistenz von UP_2O_7 mit $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und Phosphordampf (vgl. Tabelle 10-1, Exp. Nr. 4). Dies bedeutet, dass alle Phosphate des vierwertigen Urans mit Phosphordampf und den benachbarten Phosphaten, bzw. im Fall von $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ mit UO_2 und im Fall von $\text{U}(\text{PO}_3)_4$ mit P_4O_{10} koexistieren. Die Phosphide UP , U_3P_4 und UP_2 stehen alle mit UO_2 im Gleichgewicht. Abbildung 10-1 zeigt die Gleichgewichtsbeziehungen nach den hier durchgeführten Untersuchungen.

Tabelle 10-1 Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im Dreistoffsystem $\text{U} / \text{P} / \text{O}$ ($T = 800^\circ\text{C}$).

Nr.	Verbindung	[mmol]	x(U) : x(P) : x(O)	Gleichgewichtsbodenkörper nach Guinieraufnahme
1	U_3O_8	0,1	0,208 : 0,071 : 0,721	$\text{U}_3\text{O}_8, \text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$
	$\text{U}(\text{PO}_3)_4$	0,03		
2	U_3O_8	0,042	0,0913 : 0,193 : 0,7157	$\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2, \text{U}(\text{PO}_3)_4^{\text{a)}$
	$\text{U}(\text{PO}_3)_4$	0,119		
3	$\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$	0,2385	0,1392 : 0,1647 : 0,6961	$\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2, \text{UP}_2\text{O}_7,$ $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$
	P	0,0872		
4	$\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$	0,2275	0,1244 : 0,2534 : 0,6222	$\text{UP}_2\text{O}_7, \text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2^{\text{b)}$
	P	0,4714		

5	U ₃ O ₈	0,084	0,1889 : 0,3075 : 0,5036	UO ₂ , U ₂ O(PO ₄) ₂ ^{b)}
	P	0,4101		
6	UO ₂	0,0139	0,2435 : 0,26935716 :	UO ₂ , sehr geringe Mengen
	P	0,154	0,4871	U ₂ O(PO ₄) ₂ ^{b)}
7	U ₃ O ₈	0,26	0,2619 : 0,03953 : 0,6985	UO ₂ , U ₂ O ₅ , U ₂ O(PO ₄) ₂
	P	0,12		
8 ^{c)}	U	0,001	0,5 : 0,0376 : 0,4614	UP, U ₃ P ₄ , UO ₂
	P	0,001		
9 ^{c)}	U	0,001	0,6 : 0,0245 : 0,3755	U ₃ P ₄ , UP ₂ , UO ₂
	P	0,0013		

a) Es wurde das cyclo-Tetrametaphosphat UP₄O₁₂ [148] beobachtet.

b) Kondensation von Phosphor wurde beim Abkühlen der Ampulle beobachtet.

c) Transportexperimente mit oberflächlich oxidiertem Uran, Zusatz von 100 mg I₂, 900 → 1000°C.

Vergleicht man die Phasenbeziehungen des Systems Uran / Phosphor / Sauerstoff mit den Phasenbeziehungen wie man sie in den Systemen M / P / O (M = Mo [162], W [163]) beobachtet und versucht das Uran in dieser Reihe im Sinne eines Eka-Wolframs einzuordnen, so findet man nur wenige Analogien. Beim Molybdän findet man Phosphate mit dem Metall in den Oxidationsstufen +3 bis +6. Das Oxid MoO₂ steht hier im Gleichgewicht mit den Phosphiden Mo₃P und Mo₄P₃. Das Monophosphid MoP koexistiert mit den Phosphaten MoP₃O₉ und MoP₂O₇. Man beobachtet in diesem Phasendreieck genau wie im Dreieck W / P / O keine Koexistenzen der Phosphate mit Phosphor. Im System W / P / O liegen Phosphate mit Wolfram in den Oxidationsstufen +4 bis +6 vor. Es existiert eine Reihe von Monophosphat-Wolframbronzen (WO₃)_{2m}(PO₂)₄ (m = 4 - 8) mit dem Metall in den Oxidationsstufen +5 und +6, deren Strukturen sich von der ReO₃-Struktur ableiten. Man findet hier im Unterschied zum System U / P / O eine Koexistenz der Wolframbronzen mit Wolframmetall.

Das Dreistoffsystem U / P / O zeigt größere Ähnlichkeiten mit den Systemen der unedlen Metalle Titan [7] und Tantal [164]. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass die Metalloxide mit Phosphordampf im Gleichgewicht stehen. Bemerkenswert ist, dass im System U / P / O unter Gleichgewichtsbedingungen keine wasserfreien Phosphate mit Uran in Oxidationsstufen niedriger als +4 existieren.

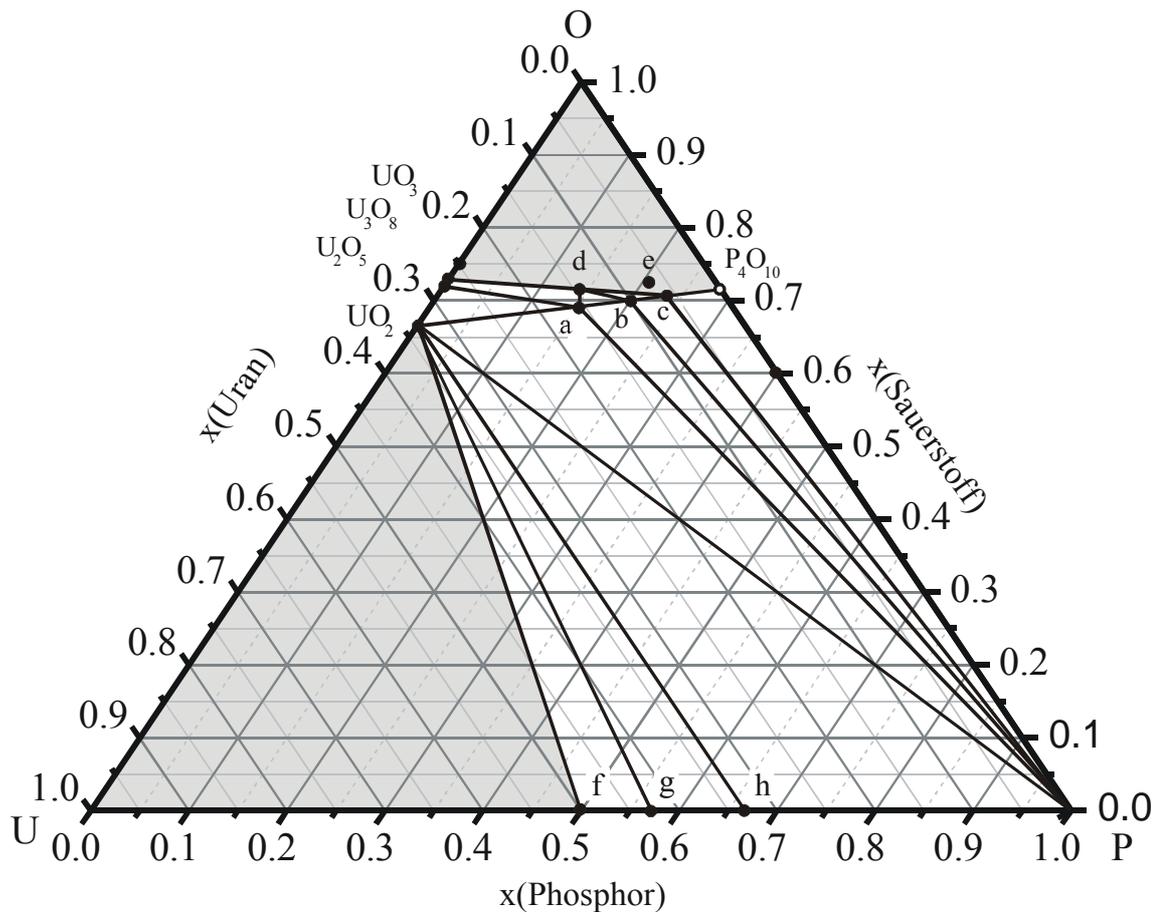


Abbildung 10-1 Übersicht über die Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff bei 800°C. a) $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, b) UP_2O_7 , c) $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, d) $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$, e) $(\text{UO})_2(\text{P}_6\text{O}_{17})$, f) UP , g) U_3P_4 , h) UP_2 . In den grau unterlegten Bereichen wurden keine Experimente durchgeführt.

10.4 Transportexperimente

Alle Transportexperimente erfolgten in evakuierten Kieselglasampullen ($P < 5 \cdot 10^{-3}$ Torr; $l \approx 10$ cm, $\varnothing = 1,6$ cm). Vor dem Befüllen wurden die Ampullen für ca. 4 Stunden im dynamischen Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Auf ein Ausheizen der Ausgangsverbindungen wurde verzichtet, da die Phosphate nicht zur Wasseraufnahme neigen.

ZrCl_4 wurde erzeugt, indem in der Ampulle vor dem bereits zur Kapillare verjüngten Glasrohr Zr-Pulver vorgelegt, die Ampulle mit Chlorgas geflutet, das Zirkonimpulver mit dem Bunsenbrenner gezündet und anschließend das ZrCl_4 in die Ampulle über die Kapillare einsublimiert wurde.

In früheren Untersuchungen wurde bereits das Transportverhalten von UP_2O_7 [13, 14] mit unterschiedlichen Transportmitteln untersucht. Während UP_2O_7 mit Chlorgas kein befriedigendes Transportverhalten im Temperaturgradienten zeigte, erwies sich $ZrCl_4$ als geeignetes Transportmittel für einen endothermen Transport von $1000 \rightarrow 900^\circ C$. Allerdings war bei diesen Experimenten zu beobachten, dass sich Mischkristalle von UP_2O_7 und dem isostrukturellen Zirkondiphosphat bilden. Es wurde lückenlose Mischbarkeit gefunden. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle konnten im Sinne einer Vegard-Gerade beschrieben werden. Eine Hypothese für den Transportmechanismus geht davon aus, dass UCl_4 für den Transport des Urans über die Gasphase verantwortlich ist [14]. Die Metathese-Reaktion für die Bildung von UCl_4 ist Gleichung 10-6 formuliert werden.



Die Gasphase enthält sowohl $ZrCl_{4,g}$ als auch $UCl_{4,g}$, wobei über die genaue Lage dieses Gleichgewichtes keine Aussage gemacht werden kann. Nach dem HSAB Prinzip kann man eine Metathese-Reaktion erwarten, bei der das im Vergleich zu Zr^{4+} chemisch weiche U^{4+} im Phosphat gegen Zr^{4+} ausgetauscht wird. Es ist in diesem Fall mit einer größeren Stabilisierung bei der formalen Umsetzung des „basischen“ Oxids ZrO_2 mit dem „sauren“ Oxid P_4O_{10} zu rechnen.

Experimentelle Befunde zeigen allerdings, dass weder UP_2O_7 noch ZrP_2O_7 mit Chlor transportierbar sind. Dies spricht gegen eine Beteiligung der Tetrachloride, als transportbestimmende Gasteilchen, beim chemischen Transport.

Die Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen [169] (vgl. Abschnitt 11) deuten auf die wesentliche Beteiligung von flüchtigen Oxidchloriden beim chemischen Transport von oxidischen Uranverbindungen hin. Unter nicht-oxidierenden Bedingungen (wie z.B. beim Transport von UO_2 mit HCl) sollte $UOCl_{2,g}$ als wesentliche Uran enthaltenden Spezies auftreten. Demzufolge sollte das Transportgleichgewicht gemäß Gleichung 10-7 formuliert werden. Die Existenz von $ZrOCl_2$ als Gasphasenspezies wird in der Literatur bereits beschrieben [165].

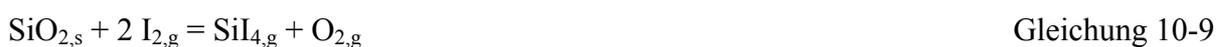


Ergänzend zu den früheren Transportversuchen mit Chlor wurden noch Experimente mit I_2 und Gemischen P / I als Transportmittel durchgeführt. Bei Transportexperimenten von UP_2O_7 (116 mg, 0,2816 mmol) im Temperaturgradienten von $1000 \rightarrow 900^\circ C$ mit 180 mg I_2 (0,7092

mmol) bzw. mit 20 mg Phosphor (0,6457 mmol) und 100 mg I₂ (0,394 mmol) konnte nach einer Versuchsdauer von jeweils zwölf Tagen kein chemischer Transport beobachtet werden. Zur experimentellen Überprüfung des Transportverhaltens von U(PO₃)₄ wurden Transportexperimente mit unterschiedlichen Transportmitteln und Temperaturen durchgeführt. Tabelle 10-3 zeigt eine Zusammenstellung der Transportexperimente. Wie UP₂O₇ zeigt auch U(PO₃)₄ mit Iod bzw. unter reduzierenden Bedingungen mit P / I₂-Gemischen keine Wanderung im Temperaturgefälle. Bei allen unten aufgeführten Experimenten (vgl. Tabelle 10-3) ist zu beobachten, dass U(PO₃)₄ bereits bei Temperaturen über 700°C in Kieselglasampullen eine deutliche Tendenz zur Abspaltung von P₄O₁₀ hat, wobei es zur Bildung von UP₂O₇ und SiP₂O₇ kommt.



Bei den Experimenten mit Phosphor/Iod-Gemischen (vgl. Tabelle 10-3, Nr. 1-3) findet man einen starken Angriff auf die Ampullenwand, der fast immer die dominierende Reaktion ist. Nur bei vergleichsweise tiefer Temperatur (800 → 700°C) unterbleibt die Bildung von SiP₂O₇. Bei den Experimenten mit Iod als Transportmittel ist kein Angriff auf die Glaswand zu beobachten. Durch Zusatz von Phosphor zum Reaktionsgemisch wird die thermodynamisch ungünstige Bildung von freiem Sauerstoff vermieden (nach Gleichung 10-9), wodurch die Möglichkeit zur Bildung von SiI₄ und flüchtigen Phosphoroxiden ermöglicht wird (Gleichung 10-10).



Die Transportexperimente von U(PO₃)₄ mit ZrCl₄ zeigen wieder die hohe thermische Stabilität und sehr gute Transportierbarkeit von Mischkristallen U_{1-x}Zr_xP₂O₇. Bei allen Temperaturen kommt es zur einer Abspaltung von P₄O₁₀ nach Gleichung 10-8 und zur Bildung von UP₂O₇. Bei höheren Temperaturen ist entsprechend der größeren Transportrate eine vollständige Wanderung des Bodenkörpers zu beobachten. Man kann bei allen Experimenten mit ZrCl₄ die pseudomorphe Bildung von α-Cristobalit anstelle des ursprünglichen Ausgangsbodenkörpers beobachten.

Zur genaueren Bestimmung des Zirkoniumanteils im Mischkristall wurde die bereits früher untersuchte Vegard-Beziehung [14] zwischen UP₂O₇ und ZrP₂O₇ herangezogen. Gleichung

10-11 beschreibt den Zusammenhang zwischen der kubischen Gitterkonstante a in [Å] und dem Anteil x an Zirkonium im Kristall.

$$a = 8,670 - 0,4476 \cdot x \quad \text{Gleichung 10-11}$$

Für das reine UP_2O_7 wurde die Gitterkonstante mit $a = 8,634(1)$ Å aus Guinieraufnahmen bestimmt. Für ZrP_2O_7 findet man eine Gitterkonstante von $a = 8,2348(8)$ Å [14].

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der Mischkristalle, wie man sie auf der Senkenseite der Experimente Nr. 4 - 6 (Tabelle 10-3) findet, mit den sich daraus ergebenden Anteilen an Zirkonium im Kristall, zeigt eine direkte Korrelation mit dem Verhältnis von Uran zu Zirkonium, wie es zu Beginn der Reaktion in der Ampulle vorlag. Das bei der Reaktion von $U(PO_3)_4$ zu UP_2O_7 gebildete P_4O_{10} kann sich, da nur kleine Mengen $U(PO_3)_4$ verwendet wurden, nach Beendigung des Experimentes als nicht sichtbarer Film auf der Glaswand der Ampullen abscheiden oder dort in Form von SiP_2O_7 gebunden werden.

Tabelle 10-2 Gitterkonstanten der Mischkristalle $U_{1-x}Zr_xP_2O_7$ aus Transportexperimenten von $U(PO_3)_4$ mit $ZrCl_4$.

Experiment ^{a)} Nr.	Gitterkonstante [Å]	$U_{1-x}Zr_xP_2O_7$ x	$n(Zr)/(n(Zr)+n(U))$ ^{b)} x
6	8,51(1)	0,35	0,45
4	8,49(1)	0,4	0,59
5	8,45(1)	0,5	0,67

^{a)} vgl. Tabelle 10-3

^{b)} im gesamten Ansatz

Neben den oben beschriebenen Diphosphaten von Uran und Zirkonium kristallisiert auch SiP_2O_7 im gleichen Strukturtyp. Es besteht also auch die Möglichkeit, dass nicht nur Mischkristalle vom Typ $U_{1-x}Zr_xP_2O_7$ sondern auch $U_{1-x}Si_xP_2O_7$ gebildet werden. Um dies zu überprüfen, wurde die Gitterkonstante von UP_2O_7 aus Experiment Nr. 2 (Tabelle 10-3, Transport von UP_2O_7 mit P/I_2) bestimmt. In diesem Versuch war ein Senkenbodenkörper von SiP_2O_7 entstanden, was auf eine hohe Mobilität von SiO_2 über die Gasphase hinweist. Für die Probe ergab sich eine Gitterkonstante von $a = 8,614(1)$ Å, die im Vergleich zum undotierten UP_2O_7 ($a = 8,634(1)$ Å) zwar nur geringfügig aber doch signifikant verkleinert ist. Legt man

die Gitterkonstante der Subzelle von SiP_2O_7 mit $a = 7,473(1) \text{ \AA}$ [166] zugrunde, erhält man für eine potentielle Vegard-Gerade Gleichung 10-12.

$$a = 8,634 - 1,161 \cdot x \quad \text{Gleichung 10-12}$$

Mit dieser Beziehung lässt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls als $\text{U}_{0,98}\text{Si}_{0,02}\text{P}_2\text{O}_7$ abschätzen. Ein Einbau von Si in die Struktur erfolgt unter den gegebenen Bedingungen nur in sehr geringen Mengen.

Weitere Transportexperimente mit Iod oder Chlor als Transportmittel (Tabelle 10-3, Nr. 7 und 8) zeigten keine Wanderung von $\text{U}(\text{PO}_3)_4$ im Temperaturgradienten. Nur bei Zusatz von Phosphor zum Halogen wurde die Bildung von wenigen Kristallen UP_2O_7 auf der Senkenseite beobachtet.

Bei einem Transportexperiment ausgehend vom gemischtvalenten Uran(IV,VI)-phosphat $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ (100 mg) und einer Atmosphäre Chlor als Transportmittel im Temperaturgradienten von $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ konnte keine Wanderung des Phosphates beobachtet werden. Allerdings war die Ampulle stark angegriffen und auf der Senkenseite konnten wenige, für eine Einkristallstrukturbestimmung ungeeignete, gelbgrüne Kristalle isoliert werden. Das Guinierdiagramm zeigt ein bisher unbekanntes Muster. Eine EDX-Untersuchung von wenigen Kristallen lieferte eine Elementarzusammensetzung $\text{U} : \text{P} : \text{Si}$ im Verhältnis $3,4 : 3,4 : 1$. Es scheint also sehr wahrscheinlich, dass ein oder mehrere Silicophosphate vom Uran existieren. Abbildung 10-2 zeigt das Diagramm der Guinier-IP-Aufnahme des unbekanntes Uransilicophosphates. Indizierungsversuche mit den Computerprogrammen Treor und Visser brachten keine befriedigenden Ergebnisse.

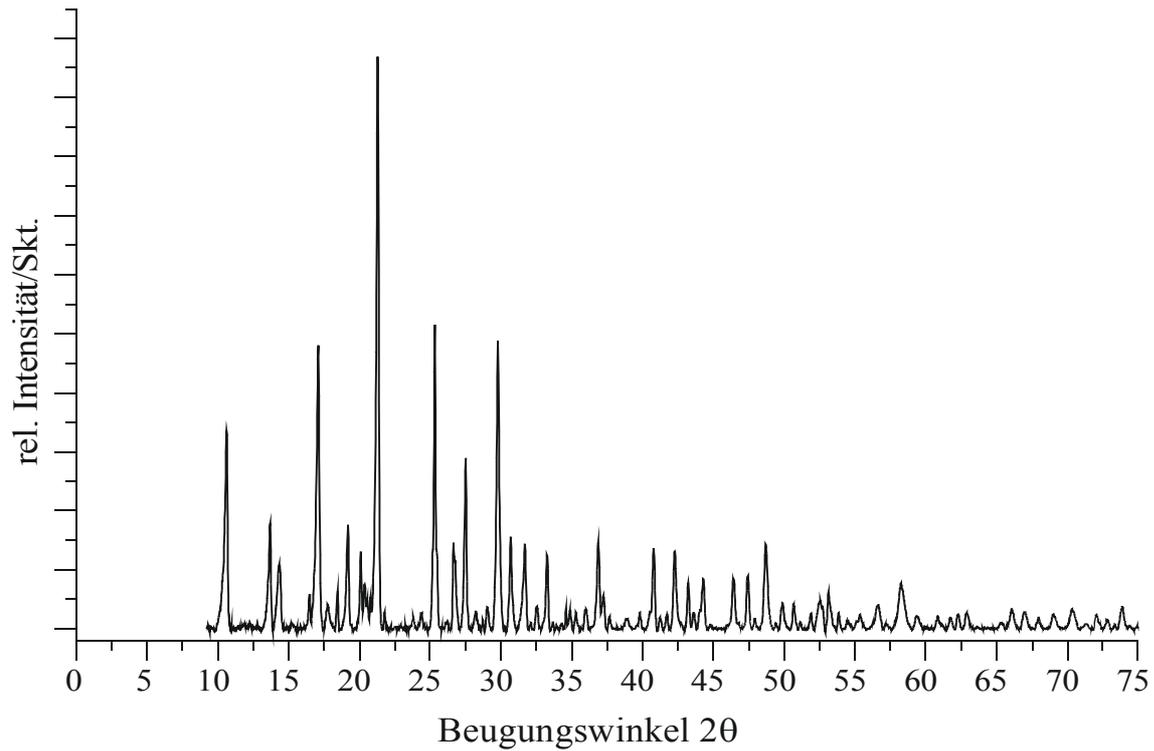


Abbildung 10-2 Guinierdiagramm des unbekanntes Uransilicophosphates.

Tabelle 10-3 Experimente zum chemischen Transport von $U(PO_3)_4$.

Nr.	$U(PO_3)_4$ [mg], [mmol]	TM [mg], [mmol]	Dauer [d]	$T_2 \rightarrow T_1$ [°C]	Quellen- bodenkörper ^{a)}	Senken- bodenkörper ^{a)}
1	85,8 0,1549	P 24,5 0,791 I ₂ 117 0,461	12	1000 → 900	UP ₂ O ₇ (+)	UP ₂ O ₇ (+), UP ₄ O ₁₂ (-), SiP ₂ O ₇ (+)
2	152,0 0,2744	P 23,3 0,7522 I ₂ 119 0,4689	12	900 → 800	UP ₂ O ₇ (+), UP ₄ O ₁₂ (-)	SiP ₂ O ₇ (+)
3	92,5 0,167	P 23,3 0,7522 I ₂ 105 0,4137	21	800 → 700	UP ₂ O ₇ (-), UP ₄ O ₁₂ (+)	_____

4	92,0 0,1661	Zr ^{b)} 21,8 0,239	12	1000 → 900	α-Cristobalit	U _{1-x} Zr _x P ₂ O ₇
5	114,3 0,2063	Zr ^{b)} 28,5 0,3124	12	900 → 800	UP ₂ O ₇ , α-Cristobalit	U _{1-x} Zr _x P ₂ O ₇
6	84,6 0,1527	Zr ^{b)} 11,4 0,125	21	800 → 700	UP ₂ O ₇ , α-Cristobalit	U _{1-x} Zr _x P ₂ O ₇
7	76,0 0,1372	Cl ₂ , 1 atm	12	1000 → 900	UP ₂ O ₇ , UP ₄ O ₁₂	_____
8	74,9 0,1352	I ₂ 57,6 0,2269	12	1000 → 900	UP ₂ O ₇ , UP ₄ O ₁₂	_____
9	84,9 0,1533	P 7,0 0,226 Cl ₂ 1 atm	12	900 → 800	UP ₂ O ₇ , UP ₄ O ₁₂	UP ₂ O ₇ (--)

^{a)} nach Guinier-IP Aufnahme

^{b)} ZrCl₄ aus Zr

(+): viel; (-): wenig

11 Massenspektrometrische Untersuchungen im System $UTaO_5 / Cl_2$

Bereits in früheren Arbeiten bei denen der chemische Transport genutzt wurde um Reaktionsgemenge von $UTaO_5$ und Uranoxiden zu trennen [167], stellte sich die Frage nach der dem chemischen Transport zugrunde liegenden Transportgleichung. Über den Transportmechanismus von Uranverbindungen ist bisher nur wenig bekannt. Untersuchungen aus den siebziger Jahren [168] über den chemischen Transport der Uranoxide UO_2 , U_4O_9 und U_3O_8 mit Halogenen oder HCl als Transportmittel im Temperaturgradienten von $1000 \rightarrow 900^\circ C$ formulieren Transportreaktionen in denen UCl_4 berücksichtigt wird.



Weiterführende Untersuchungen in der Mitte der achtziger Jahre [169] mit massenspektroskopischen Methoden zeigten, dass beim chemischen Transport der Uranoxide mit HCl -Gas neben den Uranhalogeniden auch die Uranoxidchloride eine große Rolle spielen. Im System UO_2 / HCl wurde $UOCl_2$ und im System U_4O_9 / HCl UO_2Cl_2 als transportbestimmendes Gasteilchen identifiziert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verdampfung von $UTaO_5$ unter Einwirkung von Chlor mit Hilfe eines Massenspektrometers (Fa. Varian-Mat, Universität Gießen) genauer betrachtet (vgl. auch [167]).

Zur Untersuchung wurden 50 mg $UTaO_5$ Pulver in eine Knudsenzelle eingebracht und, über einen Gaseinlaß geregelt, eine geringe Menge Chlor, welches durch Zersetzung von $PtCl_2$ außerhalb des Massenspektrometers erzeugt wurde, zudosiert. Die im Hochvakuum befindliche Knudsenzelle wurde durch Elektronenbombardement auf ca. $700^\circ C$ erhitzt und die gasförmigen Reaktionsprodukte, die als Molekularstrahl die Knudsenzelle verlassen, mit Elektronenstoßionisation ionisiert (70 eV), massenspektrometrisch im Sektorfeld getrennt und mit Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Zur Kalibrierung des Massenbereichs m/z des Massenspektrometers wurde Silber verwendet.

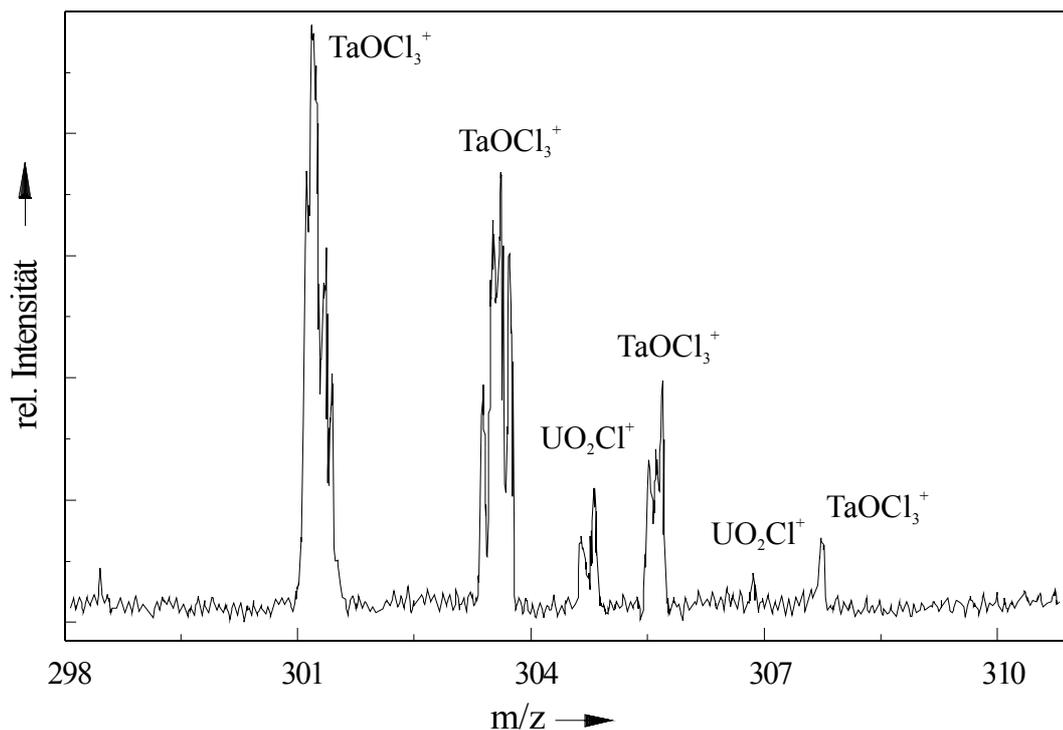


Abbildung 11-1 Massenspektrum der Gasphase im Bereich von 298 bis 311 m/z während der Umsetzung von $UTaO_5$ mit Chlor bei $700^\circ C$. Relative Verstärkung 1. Isotopenaufspaltungsmuster für ^{238}U und $^{35/37}Cl$.

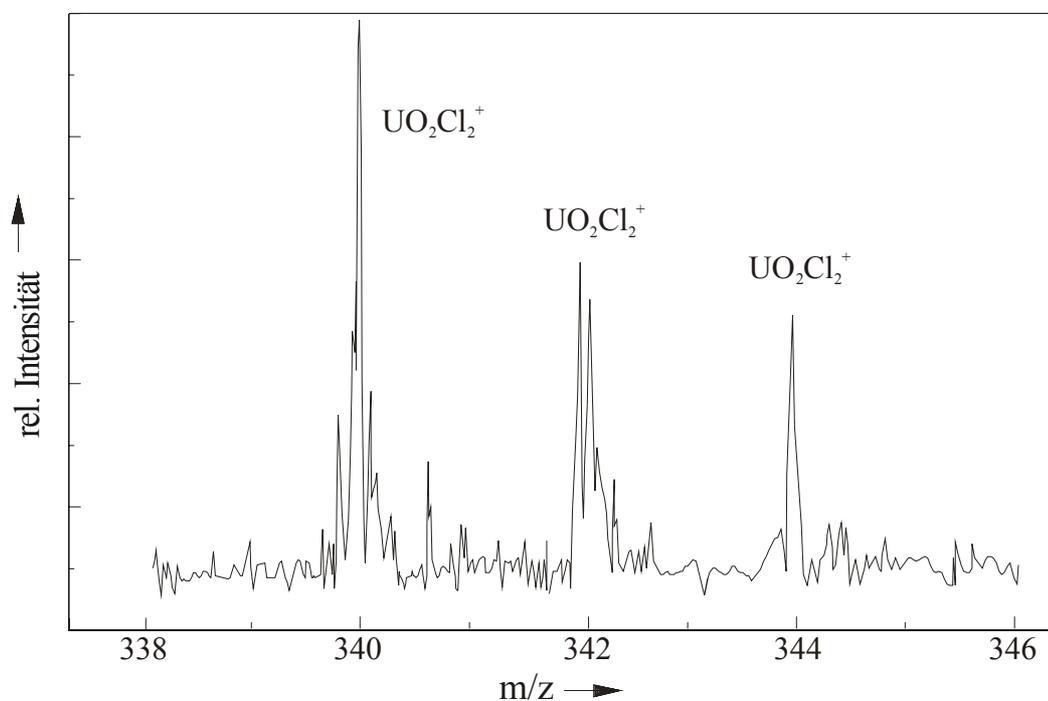


Abbildung 11-2 Massenspektrum der Gasphase im Bereich von 339 bis 349 m/z während der Umsetzung von $UTaO_5$ mit Chlor bei $700^\circ C$. Relative Verstärkung 10. Isotopenaufspaltungsmuster für ^{238}U und $^{35/37}Cl$.

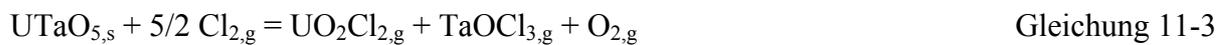
Die oben stehenden Abbildungen zeigen Ausschnitte aus dem erhaltenen Massenspektrum der Reaktion von $UTaO_5$ mit Cl_2 bei $700^\circ C$. Die gefundenen Massen lassen sich anhand der Isotopenaufspaltungsmuster eindeutig Gasphasenspezies zuordnen. Um die Herkunft der Molekülionen besser bestimmen zu können, wurde eine zweite Messreihe durchgeführt, bei der die Beschleunigungsspannung der Ionenquelle reduziert wurde (30 eV). Dabei werden die Gasteilchen mit einer geringeren Energie ionisiert. Die dann entstehenden Molekülionen besitzen eine geringere Energie und neigen weniger zur Fragmentierung, d.h. es treten wenige bis keine Tochterionen auf. Beobachtet man ein gleichmäßiges Abfallen der Intensitäten der Gasteilchen, so kann man davon ausgehen, dass diese nicht aus Zerfallsprozessen von schwereren Teilchen herrühren. Verschwinden dagegen Massen aus dem Massenspektrum, so kann man sich sehr sicher sein, dass diese durch Zerfallsprozesse gebildet wurden.

Tabelle 11-1 Zuordnung der gefunden Signale (Massen/Ladung) zu den entsprechenden Molekülionen.

Moleküliion	Zuordnung	m/z berechnet	m/z gemessen	rel. Intensität
$TaOCl_3^+$	Muttermolekül	301,850	301,64	547
		303,847	303,62	107
		305,844	305,63	50
		307,841	307,60	6
UO_2Cl^+	Tochtermolekül von $UO_2Cl_2^+$	305,009	305,00	16
		307,006	306,70	4
$UO_2Cl_2^+$	Muttermolekül	339,978	339,36	128
		341,978	341,15	213
		343,978	343,25	82

Neben den beobachteten Oxidchloriden wurde noch eine Vielzahl von anderen Ionen bzw. Molekülionen gefunden, die Zerfallsprodukte dieser darstellen. So wurden z.B. folgende Fragmente noch nachgewiesen: $TaCl_2^+$ (12), $TaOCl_2^+$ (130), $TaOCl^+$ (24), $TaCl^+$ (17), TaO^+ (14). Die Zahlen in Klammern stellen die relativen Intensitäten der detektierten Spezies dar. Bei dieser Messung lag die relative Intensität von $TaOCl_3^+$ bei 163.

Eine Bildung von Uranchloriden wie z.B. UCl_4 konnte massenspektroskopisch nicht beobachtet werden. Die massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen eindeutig, dass beim chemischen Transport von $UTaO_5$ mit Chlor in der Gasphase $TaOCl_3$ und UO_2Cl_2 vorliegen. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Beobachtungen von Matsui et al. [169]. Ein Unterschied besteht allerdings darin, dass der Transport von $UTaO_5$ in Gegenwart von Chlor unter Oxidation von Uran abläuft, während man beim Transport der Oxide mit HCl keine Oxidation beobachten kann. Geht man davon aus, dass Uran in $UTaO_5$ in der Oxidationsstufe +5 vorliegt, so wird es zu U^{6+} oxidiert. Die Transportreaktion ist damit wie in Gleichung 11-3 aufzustellen.



In diesem System durchgeführte Modellrechnungen zeigen bei Berücksichtigung von UO_2Cl_2 als Gasphasenspezies einen deutlichen Transporteffekt. Mit einer abgeschätzten Standardbildungsenthalpie für $UTaO_5$ von $\Delta_B H^0 = -525$ kcal/mol lässt sich eine Transportrate von $\dot{n} = 24$ mg/h berechnen ($T_2 = 1000^\circ C$, $T_1 = 850^\circ C$), die sehr gut mit der experimentell bestimmten von $\dot{n} = 23$ mg/h [170] in Einklang steht. Die Chloride des Urans tragen nur unwesentlich zu dessen Transport über die Gasphase bei. Die Modellrechnungen zeigen, dass im Falle von Tantal neben dem Oxidchlorid $TaOCl_3$ auch die Chloride $TaCl_x$ am chemischen Transport von Tantal über die Gasphase als transportierende Teilchen beteiligt sind.

12 Uran(IV)-phosphatchlorid UPO_4Cl

12.1 Darstellung

UPO_4Cl wurde erstmals von Kostencki dargestellt [13]. Die Bildung von UPO_4Cl wurde bei chemischen Transportexperimenten in evakuierten Kieselglasampullen ($P < 5 \cdot 10^{-3}$ Torr; $l \approx 10$ cm, $\varnothing = 1,6$ cm, $T_2 = 940$, $T_1 = 860^\circ\text{C}$) von UP_2O_7 mit Metallchloriden MCl_4 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $D(\text{MCl}_4) \approx 1 \cdot 10^{-2}$ mmol/cm³ Ampullenvolumen) als Transportmittel in einer Nebenreaktion beobachtet. Die Metallchloride wurden dabei wie in Abschnitt 10.4 beschrieben dargestellt.

UPO_4Cl als Hauptprodukt lässt sich darstellen, indem man in evakuierten Kieselglasampullen das leicht zugängliche UP_2O_7 (100 mg (0,2427 mmol)) mit UO_2 (65 mg (0,2427 mmol)) zu $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ umsetzt und in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen (Gleichung 12-1) ZrCl_4 (aus 11 mg Zirkonium (0,1213 mmol)) einen Temperaturgradienten von $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ anlegt. Man erhält nach ca. drei Tagen auf der Senkenseite hauptsächlich UPO_4Cl neben wenig $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Auf der Quellenseite findet man wenig nicht transportiertes $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Aufgrund der verwendeten geringen Mengen an Ausgangssubstanzen konnte die Bildung von ZrO_2 (0,1213 mmol bzw. 15 mg) nicht beobachtet werden.



Die aus den Transportreaktionen gewonnenen Kristalle sind stark verwachsen und zeigen oft unter dem Polarisationsmikroskop Verwilligungsebenen. Abbildung 12-1 zeigt ein Photo mehrerer ineinander verwachsener Kristalle aus einem Transportexperiment. Man erkennt die Verwachsungen und die oft auftretende lamellenartige Aufspaltung der Kristalle beim Zerdrücken.

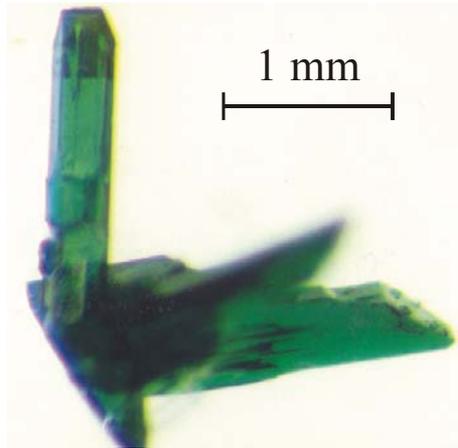


Abbildung 12-1 Stark verwachsene Kristalle von UPO_4Cl aus einem chemischen Transportexperiment.

12.2 Strukturverfeinerung

Mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen konnte die orthorhombische Metrik mit einer C-Zentrierung bestimmt werden. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinieraufnahmen (Abbildung 12-2) bestimmt, indem die Reflexlagen ausgemessen, und mit dem Computerprogramm SOS1 [44] eine Korrektur dieser anhand der Reflexlagen von Tiefquarz durchgeführt wurde. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus 26 Reflexen erfolgte anschließend mit dem Computerprogramm SOS2 [44] und führte zu den orthorhombischen Gitterkonstanten $a = 5,2289(7)$, $b = 11,7094(15)$ und $c = 6,9991(8)$ Å. Die zur Bestimmung der Gitterkonstanten verwendeten Reflexlagen sind zusammen mit den berechneten Positionen und Intensitäten in Tabelle 12-1 zusammengestellt. Man findet eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Reflexlagen (vgl. Abbildung 12-2). Zur Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein Kristall der ungefähren Größe $0,04 \times 0,04 \times 0,15$ mm ausgesucht. Es wurde darauf geachtet, dass der Kristall keine Verwachsung aufwies oder Hinweise auf Verzwillingung unter polarisiertem Licht zeigte. Der Kristall wurde mit einem Zweikomponentenkleber auf einem Glasfaden befestigt und zur Datensammlung auf einem Kappa-CCD Einkristalldiffraktometer der Firma Nonius vermessen. An dem gemessenen Datensatz wurde mit dem Computerprogramm Habitus [58] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Zur Strukturlösung nach der Patterson-Methode wurde das Computerprogramm SHELXS-97 [53] verwendet und anschließend eine Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 [53] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte in der zentrosymmetrischen

Raumgruppe Cmcm (Nr. 63). Der Versuch einer Strukturverfeinerung in der azentrischen Raumgruppe C222_1 (Nr. 20) lieferte physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter für die Sauerstoffatome. Eine Zwillingsverfeinerung in C222_1 endete bei einem konventionellen Gütefaktor von $R1 = 1,57\%$ ($\text{BASF} = 0,50(6)$). Die Strukturverfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe lieferte einen $R1$ -Wert von $1,75\%$ ($wR2 = 0,0465$) wobei alle Sauerstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Bei der Verfeinerung wurden keine ungewöhnlichen Auslenkungsparameter beobachtet. Details der Datensammlung und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 12-2 zusammengefasst. Die erhaltenen Lagen und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 12-3 und Tabelle 12-4.

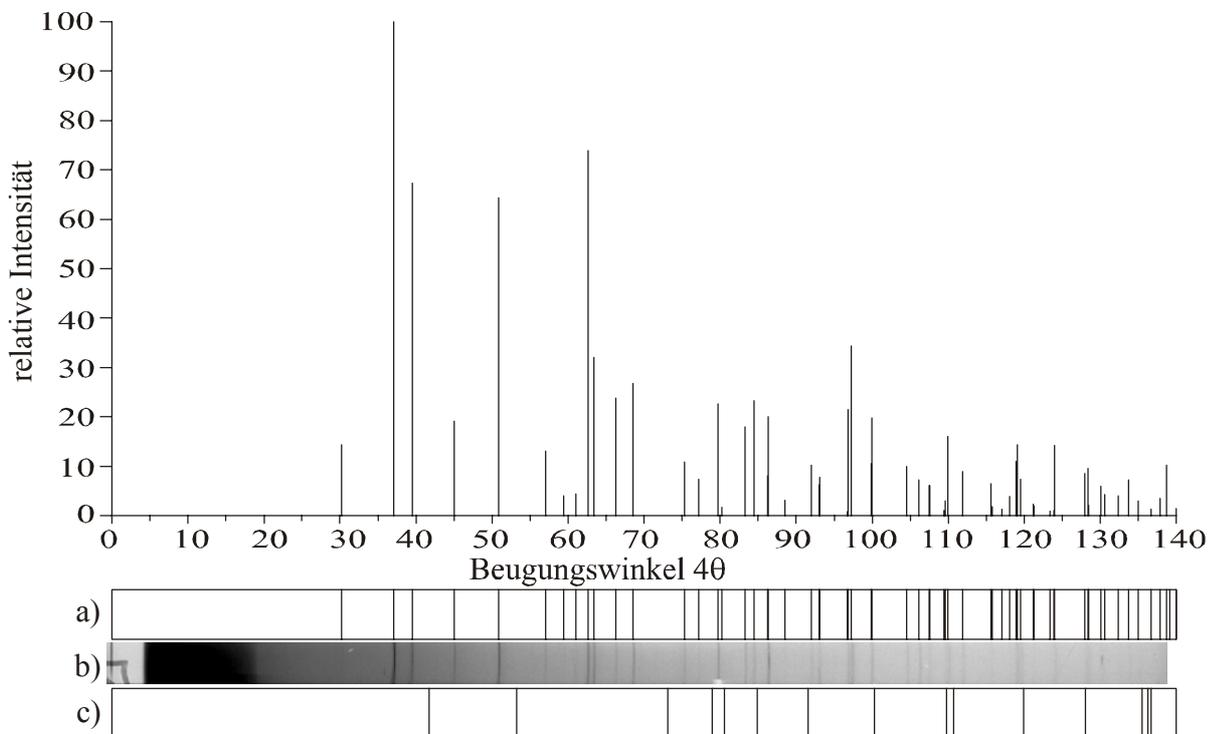


Abbildung 12-2 Guinierdiagramm von UPO_4Cl . a) Strichdiagramm der berechneten Reflexlagen, b) Guinieraufnahme, c) Reflexlagen von Tiefquarz.

Tabelle 12-1 UPO₄Cl. Beobachtete und berechnete Reflexlagen (CuK α_1 -Strahlung)
(I_{beob.}: st(stark), m(mittel), sw(schwach), +/- stellen Abstufungen dar).

h	k	l	4θ_{ber.}	I_{ber.}	4θ_{beob.}	I_{beob.}	d-Wert
0	2	0	30,239	120	30,172	sw	5,8547
1	1	0	37,136	1000	37,140	st+	4,7745
0	2	1	39,505	670	39,519	m+	4,4907
1	1	1	45,046	190	45,038	m+	3,9442
0	0	2	50,859	640	50,895	st	3,4996
1	3	0	57,025	130	57,005	m-	3,1278
1	3	1	62,593	740	62,561	st+	2,8557
1	1	2	63,346	320	63,367	m+	2,8226
0	4	1	66,285	240	66,292	m	2,7007
2	0	0	68,537	270	68,581	st	2,6145
2	2	0	75,294	108	75,319	m	2,3873
1	3	2	77,144	74	77,142	sw+	2,3321
2	2	1	79,728	225	79,725	st	2,2594
0	2	3	83,271	180	83,280	m	2,1673
2	0	2	86,308	200	86,289	st	2,0945
2	2	2	91,961	102	92,005	m	1,9721
2	4	1	96,832	215	96,829	st-	1,8784
1	3	3	97,291	340	97,252	st-	1,8701
1	5	2	99,914	197	99,874	m+	1,8240
0	0	4	104,466	100	104,484	st-	1,7498
3	1	0	106,151	220	106,134	m-	1,7240
0	6	2	107,464	203	107,445	sw	1,7045
1	1	4	111,833	89	111,841	m	1,6429
1	7	1	118,895	110	118,941	m	1,5535
2	4	3	123,939	140	123,919	m	1,4962

Tabelle 12-2 UPO₄Cl. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

	UPO₄Cl
Kristallgröße [mm]	0,04 x 0,04 x 0,15
Kristallform	stäbchenförmig
Kristallfarbe, Kristallsystem	grün, orthorhombisch
Gitterkonstanten (aus Guinieraufnahmen) [Å]	a = 5,2289(7); b = 11,709(2); c = 6,9991(8)
Zellvolumen [Å ³]	428,54(1)
Molgewicht [g/mol]	368,5
Temperatur [K]	293(2)
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	38,753
Diffraktometer	Kappa-CCD
Strahlung, Monochromator	Mo K $\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71063$ Å), Graphit
Dichte $\rho_{\text{röntg.}}$ [g/cm ³]	5,711
Anzahl der Reflexe	4934
Symmetrieunabhängige Reflexe	365, alle mit $F_0 > 4 \sigma(F_0)$
Parameter	26
Messbereich	$3,5^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$ $-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-9 \leq l \leq 9$
Innerer R-Wert	0,0449
Korrektur der Reflexe	Lorentz- und Polarisationskorrektur Numerische Absorptionskorrektur (Habitus [58])
Strukturbestimmung und Verfeinerung	Differenzfouriersynthese, „least square refinement“ mit SHELXS-97 [53], SHELXL-97 [53]
Extinktionsparameter (SHELXL-97)	0,0163(9)

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad 0,0175 \text{ für alle Reflexe}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}} \quad 0,0465$$

Wichtungsschema:

$$w = \frac{q}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2) \quad a = 0,0275; b = 0,3643$$

Tabelle 12-3 UPO₄Cl. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (Raumgruppe Cmc₂m, Z = 4, a = 5,2289(7), b = 11,7094(15), c = 6,9991(8) Å).

Atom	Lage	x / c	y / b	z / c	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
U	4c	0	0,090800(13)	1/4	0,0060(2)
P	4c	0	-0,18845(12)	1/4	0,0053(3)
Cl	4c	1/2	0,00419(15)	1/4	0,0192(4)
O1	8g	-0,2395(7)	-0,2609(3)	1/4	0,0133(6)
O2	8f	0	-0,1038(3)	0,4227(7)	0,0107(8)

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

Tabelle 12-4 UPO₄Cl. Anisotrope Auslenkungsparameter.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
U	0,0066(2)	0,0055(2)	0,0059(2)	0	0	0
P	0,0060(6)	0,0027(6)	0,0072(7)	0	0	0
Cl	0,0091(6)	0,0115(6)	0,0371(1)	0	0	0
O1	0,0108(1)	0,0107(1)	0,0185(2)	0	0	-0,0024(1)
O2	0,0131(2)	0,0117(1)	0,0071(2)	-0,0007(1)	0	0

12.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von UPO_4Cl wird aus $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]$ -Polyedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern gebildet. Das $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]$ -Polyeder (Abbildung 12-3 A) lässt sich durch zwei trapezförmige Ebenen beschreiben, die zum einen von vier O2 Atomen und zum andern von zwei O1 und zwei Cl Atomen gebildet werden. Die vier Atome liegen jeweils in einer Ebene und die beiden Ebenen stehen orthogonal aufeinander. Man erhält auf diese Weise ein stark verzerrtes Oktaeder aus O2 als Kopf und Spitze und O1 und Cl als Basisfläche. Die beiden verbleibenden O2 sitzen jeweils über den von Cl und O2 gebildeten Dreiecksflächen des Oktaeders. Man beobachtet einen kurzen Uran-Sauerstoffabstand von $d_{(\text{U-O}1)} = 2,207 \text{ \AA}$ und zwei etwas längere Abstände zu O2 von $d_{(\text{U-O}21)} = 2,296(5)$ und $d_{(\text{U-O}22)} = 2,579(4) \text{ \AA}$. Ein Vergleich mit anderen bekannten Uran(IV)-phosphaten zeigt, dass die Abstände nicht ungewöhnlich sind ($\text{U}(\text{PO}_3)_4$ [147]: $d_{(\text{U-O})} = 2,289 - 2,421 \text{ \AA}$; $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$ [148]: $d_{(\text{U-O})} = 2,22 - 2,5 \text{ \AA}$; UP_2O_7 [144]: $d_{(\text{U-O})} = 2,24 \text{ \AA}$, $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [152]: $d_{(\text{U-O})} = 2,08 - 2,56 \text{ \AA}$). Der Uran-Chlorabstand mit $2,8043(7) \text{ \AA}$ zeigt ebenfalls keine Anomalie. So findet man z.B. bei UCl_4 [171] Abstände $d_{(\text{U-Cl})} = 2,608 - 2,941 \text{ \AA}$ oder bei UOCl_2 [172] $d_{(\text{U-Cl})} = 2,7 - 3,01 \text{ \AA}$. Alle weiteren Abstände und Winkel des Polyeders lassen sich aus Tabelle 12-5 entnehmen.

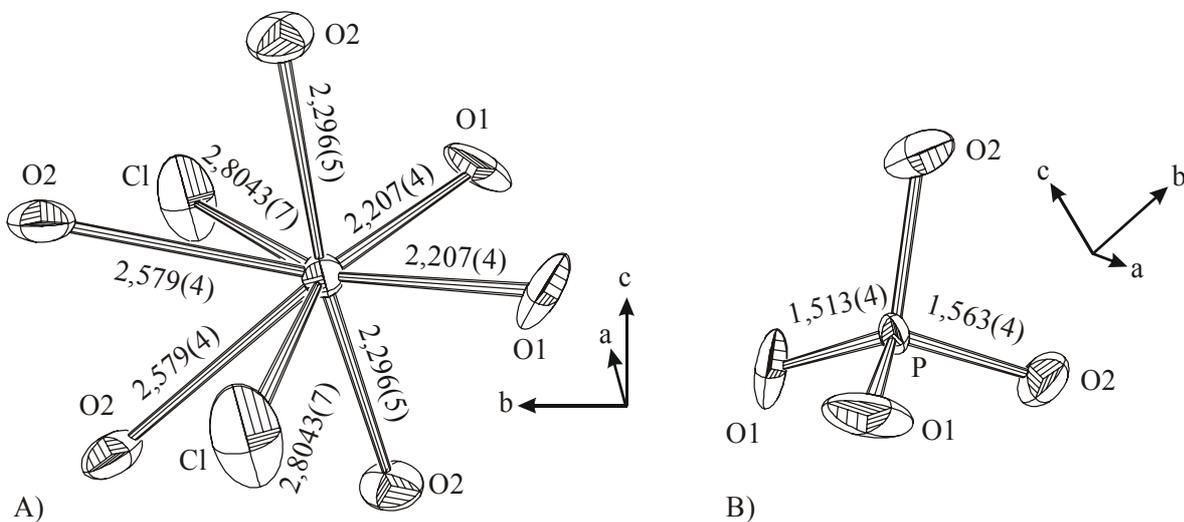


Abbildung 12-3 ORTEP-Darstellung des $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]$ -Polyeders A) und des $[\text{PO}_4]$ -Tetraeders B) mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%); Bindungslängen in Å .

Tabelle 12-5 Abstände (in Å) und Winkel im [UO₆Cl₂]-Polyeder.

Uran	O1 ^{VI}	O1 ^{VIII}	O2 ^{IV}	O2 ^{IX}	O2 ^X	O2	Cl ^V	Cl
O1 ^{VI}	2,207(4)	2,724(4)	3,099(4)	3,099(4)	4,409(5)	4,409(5)	4,835(4)	3,022(4)
O1 ^{VIII}	76,2(2)	2,207(4)	3,099(4)	3,099(4)	4,409(5)	4,409(5)	3,022(3)	4,835(4)
O2 ^{IV}	87,0(1)	87,0(1)	2,296(5)	4,576(5)	2,660(4)	4,258(5)	3,665(4)	3,665(4)
O2 ^{IX}	87,0(1)	87,0(1)	172,4(2)	2,296(5)	4,258(4)	2,660(4)	3,665(4)	3,665(4)
O2 ^X	134,0(1)	134,0(1)	121,7(1)	65,9(2)	2,579(4)	2,415(4)	3,145(3)	3,145(3)
O2	134,0(1)	134,0(1)	65,9(2)	121,7(1)	55,9(2)	2,579(4)	3,145(3)	3,145(3)
Cl ^V	149,3(1)	73,1(1)	91,37(3)	91,37(3)	71,37(4)	71,37(4)	2,8043(7)	5,229(5)
Cl	73,1(1)	149,3(1)	91,37(3)	91,37(3)	71,37(4)	71,37(4)	137,6(1)	2,8043(7)

VI: $x + 1/2, y + 1/2, z$; VIII: $-x - 1/2, y + 1/2, z$; IV: $-x, -y, -z + 1$; IX: $-x, -y, z - 1/2$;
 X: $x, y, -z + 1/2$; V: $x+1, y, z$;

Die bereits in der Literatur [173] beschriebenen Uran(IV)-halogenidphosphathydrate UPO₄X · 2 H₂O (X = Cl, Br), die in der Raumgruppe I4/m kristallisieren zeigen ebenso wie das Oxidphosphat U₂O(PO₄)₂ [152] eine siebenfache Koordination des U⁴⁺ in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide. Betrachtet man die Koordination von U⁴⁺ bei UPO₄Cl und entfernt ein Cl aus der Koordinationssphäre, so gelangt man zu einem Koordinationspolyeder, welches sehr große Ähnlichkeit zu dem von UPO₄Cl · 2H₂O zeigt.

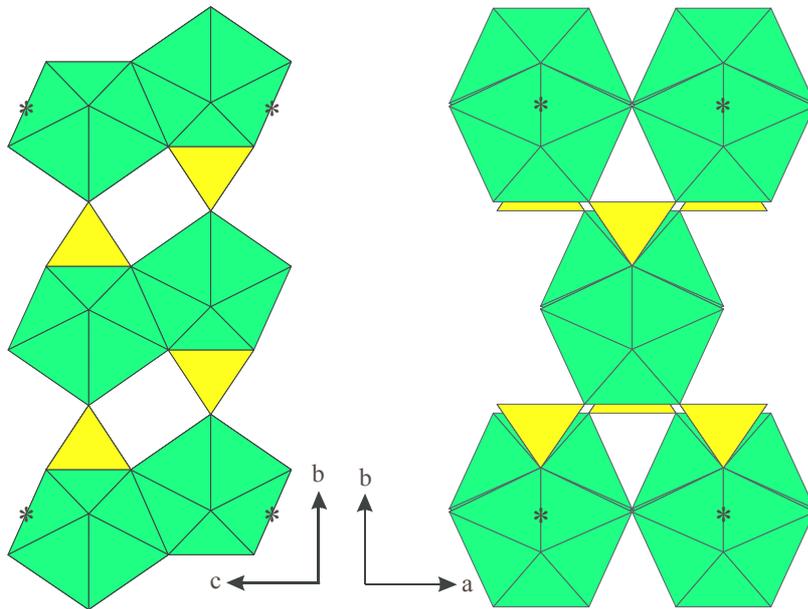
Das [PO₄]-Tetraeder wird von zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen gebildet. Man findet zwei Abstände $d_{(P-O1)} = 1,513(4)$ und $d_{(P-O2)} = 1,563(4)$ Å, die für Orthophosphate nicht ungewöhnlich sind. Das Tetraeder zeigt einen kleinen Winkel $\angle (O2, P, O2) = 101,3^\circ$ und einen gegenüber dem idealen Tetraederwinkel leicht aufgeweiteten Winkel $\angle (O1, P, O1) = 111,8^\circ$. Bei den beiden O2-Atomen handelt es sich um Sauerstoffatome eines [UO₆Cl₂]-Polyeders, während die beiden O1 zwei unterschiedliche Polyeder einer Schicht entlang der kristallographischen a-Achse miteinander verbinden. Eine vollständige Übersicht über alle Winkel und Abstände im Tetraeder, sowie die graphische Darstellung in Form eines ORTEP-Plots finden sich in Tabelle 12-6 und in Abbildung 12-3 B.

Tabelle 12-6 Abstände (in Å) und Winkel im $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder.

Phosphor	O1	O1 ^{VII}	O2	O2 ^X
O1	1,513(4)	2,505(6)	2,532(10)	2,532(10)
O1 ^{VII}	111,8(3)	1,513(4)	2,532(10)	2,532(10)
O2	110,8(1)	110,84(1)	1,563(4)	2,415(6)
O2 ^X	110,8(1)	110,84(1)	101,3(3)	1,563(4)

VII: -x, y, z; X: x, y, -z+1/2

Wie aus der Projektion der Struktur auf die bc-Ebene ersichtlich ist (vgl. Abbildung 12-4), werden Stränge von, über O2-Atome trans-kantenverknüpften $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]$ -Polyedern ausgebildet, die zu Zick-Zack-Ketten zusammengefügt sind und sich entlang der c-Achse erstrecken. Diese $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]_\infty$ -Ketten sind entlang der kristallographischen a-Achse über Chloratome zu Schichten verbunden. Die Schichten ihrerseits sind in Richtung der b-Achse gestapelt, wobei die Verbindung der Schichten über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder erfolgt. Der schichtartige Aufbau der Struktur spiegelt sich auch in der Kristallform wieder. Man findet stark verwachsene Kristalle, die oft in Form von sehr dünnen Blättchen oder Nadeln vorliegen.

Abbildung 12-4 UPO_4Cl ; Projektion der Kristallstruktur, links: auf die bc-Ebene, rechts: auf die ab-Ebene (grün: $[\text{UO}_6\text{Cl}_2]$ -Polyeder, gelb: $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder).

12.4 UV / VIS / NIR-Spektrum

Die in der Literatur beschriebenen Absorptionsspektren von Uran(IV)-phosphaten erlauben eine Zuordnung der beobachteten Banden zu Energieniveaus vorzunehmen [174]. Ein Vergleich des aufgenommenen Spektrums (Abbildung 12-5) mit den Spektren von $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [175], UP_2O_7 [176] und $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ [145] zeigt die entsprechenden Übergänge. Im Vergleich zu den Elektronenübergängen wie man sie bei Ionen der d-Metalle findet, sind die Absorptionsbanden bei den Actiniden schmal und besitzen oft nur Halbwertsbreiten von einigen zehn bis hundert Wellenzahlen. Die Intensität der Banden ist deutlich größer als bei den Lanthaniden, was durch die stärkere Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralion bewirkt wird. Man kann auch paritätserlaubte $5f \rightarrow 6d$ Übergänge, die sehr intensiv sind, finden.

Die Zuordnung der Banden wie sie sich durch Vergleich mit bereits bekannten Spektren ergibt, ist in Tabelle 12-7 zusammengestellt. Gründlich untersucht sind in der Literatur Uran(IV)-verbindungen mit oktaedrischem bzw. kubischem Kristallfeld [177]. Als Referenz für die meisten Interpretationen dient ein $[\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ -Chromophor mit O_h -Symmetrie. Nimmt man nun noch an, dass das Kristallfeld von Uran in der oxidischen Umgebung der Phosphate bzw. der gemischten Umgebung durch Sauerstoff und Chlor im Falle von UPO_4Cl mit dem der Halogenide vergleichbar ist, so kann man das vorliegende Spektrum interpretieren. Leider ist die sichere Zuordnung der Banden nur dann möglich, wenn das Ligandenfeld bei dem hier vorliegenden Chromophor mit seiner exakten Symmetrie sich beschreiben lässt. Im Fall der vorliegenden Verbindung liegt Uran nicht auf einem Inversionszentrum, was dazu führt dass es zu elektrischen (f-f)-Dipolübergängen kommen kann.

Tabelle 12-7 Charakteristische Übergänge im UV/VIS/NIR-Spektrum des $[\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_6\text{Cl}_2]$ -Chromophors in UPO_4Cl .

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung des Übergangs ^{a)}
23255-22271	$^3\text{P}_2$
21276-20533	$^1\text{I}_6$
18726	$^3\text{P}_1$
17360-15650	$^1\text{G}_4$
15080	$^1\text{D}_2$
13090-11200	$^3\text{H}_6$
10300-9090	$^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$
8600-6100	$^3\text{H}_5$

a) Zuordnung anhand von [177]

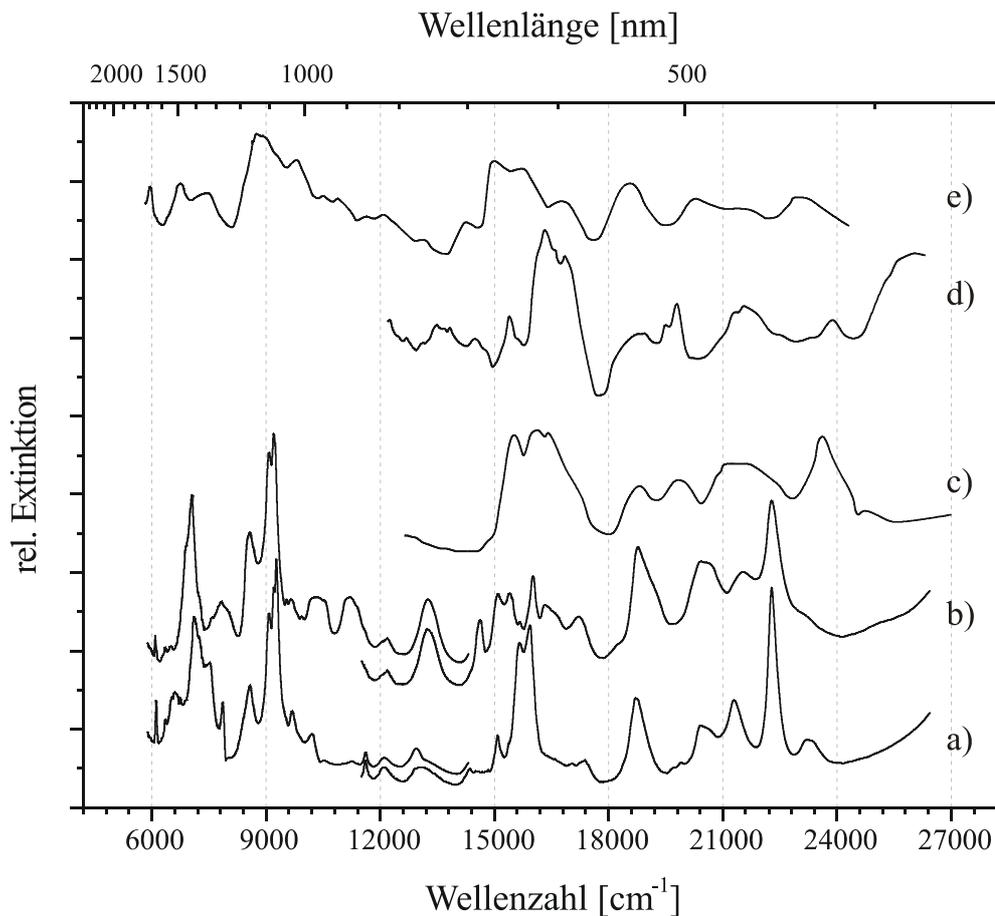


Abbildung 12-5 Polarisierte UV/VIS/NIR-Mikroinkristallspektrometer Elektronenspektrum von UPO_4Cl . a) vpol, b) hpol, c) $\text{UPO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [173], d) $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [175], e) $\text{U}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ [176].

13 Zusammenfassung

Die Kenntnis der **Phasenverhältnisse im System V / P / O** bei 800°C konnte im Rahmen dieser Arbeit durch isotherme Temperexperimente und chemischen Transport im Temperaturgradienten vervollständigt werden. Es zeigt sich, dass alle Vanadiumoxide auf dem binären Schnitt von VO_2 bis V_2O_3 mit VPO_4 im Gleichgewicht stehen. VO_2 steht darüber hinaus mit der neuen Phase $\text{R2(V)} \square_2\text{V}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ (Lipscombit- / Lazulit-Strukturfamilie) und $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Gleichgewicht. Bei V_6O_{13} und V_2O_5 konnten Koexistenzen zu $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und im Falle von V_2O_5 zusätzlich zu VOPO_4 gefunden werden.

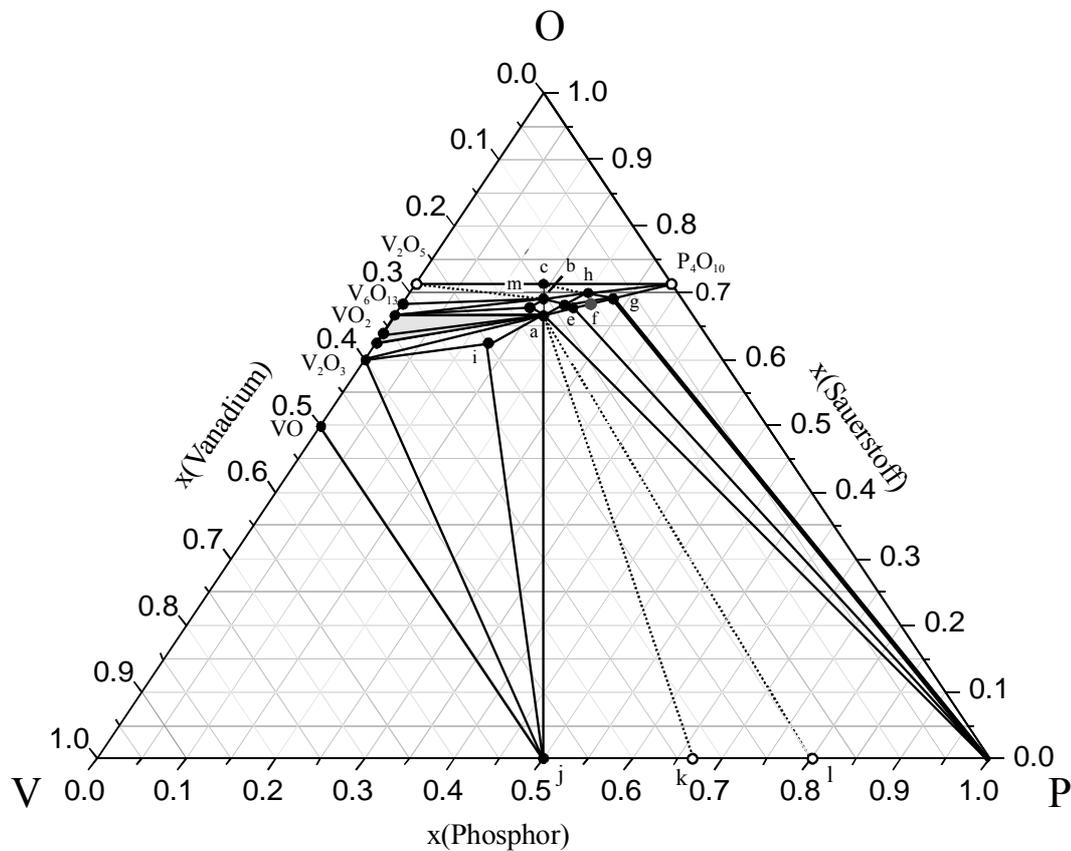


Abbildung 13-1 Übersicht über die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem V / P / O bei 800°C. Gestrichelte Linien symbolisieren Gleichgewichtsbeziehungen unterhalb 800°C, offene Kreise kennzeichnen Phasen, die bei 800°C nicht als Festkörper vorliegen. a) VPO_4 , b) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, c) VOPO_4 , d) $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, e) $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, f) $\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, g) $\text{V}(\text{PO})_3$, h) $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, i) V_2OPO_4 , j) VP , k) VP_2 , l) VP_4 , m) R2(V) .

Es konnten alle Phasenbeziehungen zum katalytisch aktiven (Partialoxidation von Alkanen) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ermittelt werden. Das Vanadyldiphosphat koexistiert (bei 800°C) mit VPO_4 , R2(V) , $\text{V}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, VO_2 , $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, VOPO_4 und bei 600°C auch mit V_2O_5 .

Vanadiumphosphate mit Vanadium in der alleinigen Oxidationsstufe +II traten nicht auf. Das bereits in früheren Experimenten beobachtete Vanadium(III)-tetraphosphat $V_2P_4O_{13}$ konnte unter Gleichgewichtsbedingungen bei 800°C nicht erhalten werden.

Chemische Transportexperimente mit VPO_4 im Temperaturgradienten von 900 → 800°C unter Verwendung von **VCl_3 als Transportmittel** zeigen für VPO_4 hohe Transportraten ohne Angriff der Wand der Kieselglasampullen. Modellrechnungen führen zu der in Gleichung 13-2 wiedergegebenen Transportgleichung und dem vorgelagerten Gleichgewicht (Gleichung 13-1).



Bei weiteren Transportexperimenten konnte das bisher noch nicht bekannte **VP_3SiO_{11}** in Form von gelb-grünen Plättchen abgeschieden werden. Die Kristallstruktur ($R\bar{3}c$, $Z = 12$, $a = 8,289(1) \text{ \AA}$, $c = 39,071(7) \text{ \AA}$, $wR_2 = 0,063$, 977 symmetrieunabhängige Reflexe, 51 Parameter) wurde verfeinert. Die Struktur wird von einem dreidimensionalen Silicophosphatnetzwerk der Zusammensetzung $[Si_2O(P_2O_7)_{6/2}]^{6-}$ ($\hat{=} [SiP_3O_{11}]^{3-}$) aufgebaut.

Experimente zur Stabilisierung von V^{2+} -Ionen in quaternären Phosphaten AVP_2O_7 ($A = \text{Erdalkalimetallion}$) führten zur Darstellung des im Langbeinit-Strukturtyp kristallisierenden Barium-Vanadium(III)-orthophosphats **$Ba_3V_4(PO_4)_6$** . Die Struktur konnte in der für Langbeinite typischen Raumgruppe $P2_13$ gelöst und verfeinert werden ($Z = 2$, $a = 8,8825(7) \text{ \AA}$, $wR_2 = 0,057$, 930 symmetrieunabhängige Reflexe, 61 Parameter). Man beobachtet eine Unterbesetzung der beiden Bariumlagen von ca. 3/4.

Mit Hilfe einer Messapparatur, die mit sauerstoffsensitiven ZrO_2 -Elektroden ausgestattet war, wurden im Dreistoffsystem $V / P / O$ **Sauerstoffpartialdruckmessungen** durchgeführt ($T = 600$ bis 900°C , $p(O_2) = 10^{-25}$ bis 10^{-10} atm). Messungen der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes in verschiedenen Dreiphasengebieten lieferten den experimentellen Zugang zu den **thermodynamischen Daten von VPO_4 , V_2OPO_5 und $(VO)_2P_2O_7$** . Mit den neu gewonnen Werten für $\Delta_B H^0$ und S^0 lassen sich die Daten der nicht durch Sauerstoffpartialdruckmessungen experimentell zugänglichen Vanadiumphosphate auf der Grundlage von Abschätzungen anpassen. Es konnte somit ein vollständiger, in sich konsistenter Satz von thermodynamischen Daten erhalten werden. Dieser erlaubt, die

Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem V / P / O in thermodynamischen Modellrechnungen nachzuvollziehen.

Tabelle 13-1 Standardbildungsenthalpien der Vanadiumphosphate aus Sauerstoffpartialdruckmessungen und Reaktionsenthalpien für deren Bildung aus den Oxiden.

Phosphat	$\Delta_B H^0_{298}$ [kcal/mol]	Bildungsreaktion der Phosphate aus den Oxiden	$\Delta_R H^0_{298}$ [kcal/mol]
$V_2O(PO_4)$	-475,3	$VO + \frac{1}{2} V_2O_3 + \frac{1}{4} P_4O_{10} = V_2O(PO_4)$	-56,3
VPO_4	-365,6	$\frac{1}{2} V_2O_3 + \frac{1}{4} P_4O_{10} = VPO_4$	-49,8
$(VO)_2P_2O_7$	-792,2	$VO_2 + \frac{1}{4} P_4O_{10} = \frac{1}{2}(VO)_2P_2O_7$	-28,2

Gleichgewichtsuntersuchungen im **Dreistoffsystem U / P / O** lieferten Erkenntnisse über die Phasenbeziehungen in weiten Bereichen des Systems.

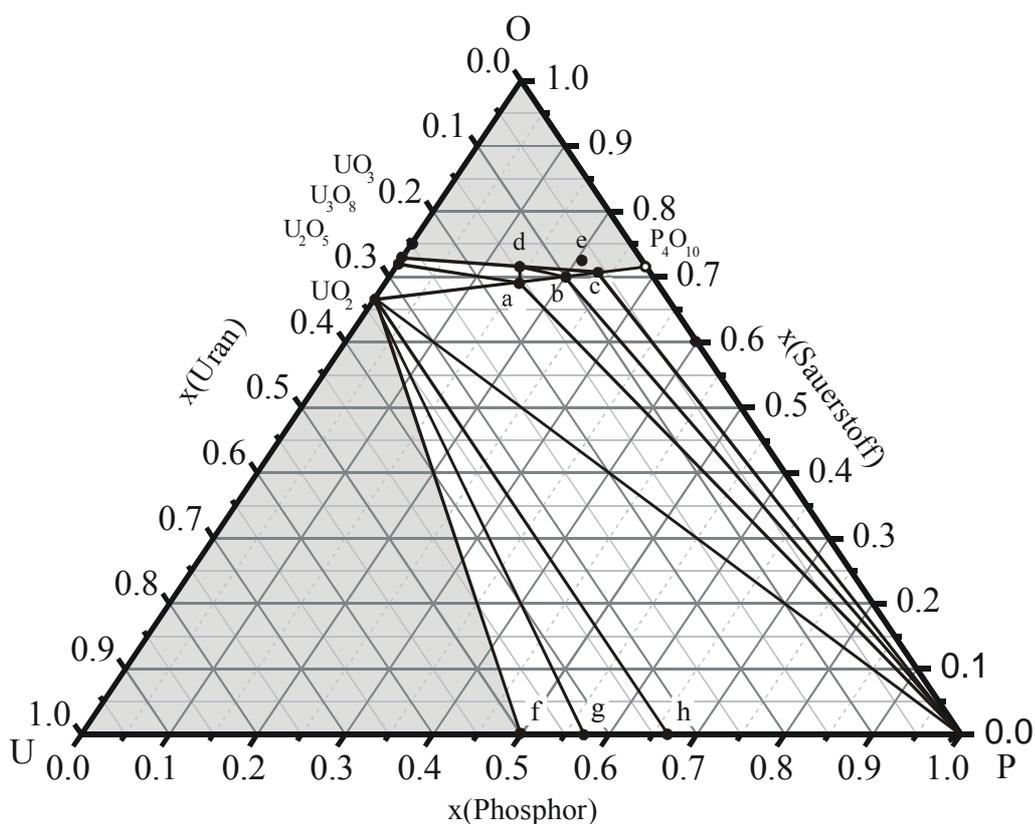


Abbildung 13-2 Übersicht über die Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff bei 800°C. a) $U_2O(PO_4)_2$, b) UP_2O_7 , c) $U(PO_3)_4 / U(P_4O_{12})$, d) $U(UO_2)(PO_4)_2$, e) $(UO)_2(P_6O_{17})$, f) UP , g) U_3P_4 , h) UP_2 .

Der Verlauf der Gleichgewichtslinien im Dreistoffsystem U / P / O zeigt Ähnlichkeiten zu den Systemen M / P / O der Metalle Titan und Tantal. Diese zeichnen sich durch Koexistenz der Metalloxide (TiO_2 , Ta_2O_5) mit Phosphordampf aus. Bemerkenswert ist, dass unter den gewählten Gleichgewichtsbedingungen im System U / P / O keine wasserfreien Phosphate mit Uran in Oxidationsstufen niedriger als +4 existieren.

Bei Transportexperimenten mit UP_2O_7 und dem Transportmittel ZrCl_4 trat das bislang unbekannte Uran(IV)-phosphatchlorid **UPO_4Cl** in Form smaragdgrüner, prismatischer Kristalle auf. Die Kristallstruktur (Cmcm, $Z = 4$, $a = 5,2289(7) \text{ \AA}$, $b = 11,709(2) \text{ \AA}$, $c = 6,9991(8) \text{ \AA}$, $wR_2 = 0,047$, 365 symmetrieunabhängige Reflexe, 26 Parameter) wurde aus Einkristalldaten bestimmt und verfeinert. Sie enthält $[\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_6\text{Cl}_2]$ -Koordinationspolyeder. Polarisierte Einkristallabsorptionsspektren ($6000\text{-}28000 \text{ cm}^{-1}$) wurden gemessen.

Massenspektrometrische Untersuchungen der Gasphasenspezies beim chemischen Transport von UTaO_5 mit Cl_2 , unter den vorherrschenden oxidierenden Bedingungen, zeigen eindeutig die Bildung von $\text{UO}_2\text{Cl}_{2,\text{g}}$ und $\text{TaOCl}_{3,\text{g}}$ in der Gasphase. Nach thermodynamischen Modellrechnungen mit Daten aus der Literatur zum chemischen Transport von UP_2O_7 mit ZrCl_4 können die Oxidchloride $\text{UOCl}_{2,\text{g}}$ und $\text{ZrOCl}_{2,\text{g}}$ als transportbestimmende Spezies für die Wanderung der Metalle im Temperaturgradienten angenommen werden.

14 Anhang A - Röntgenpulveraufnahmen

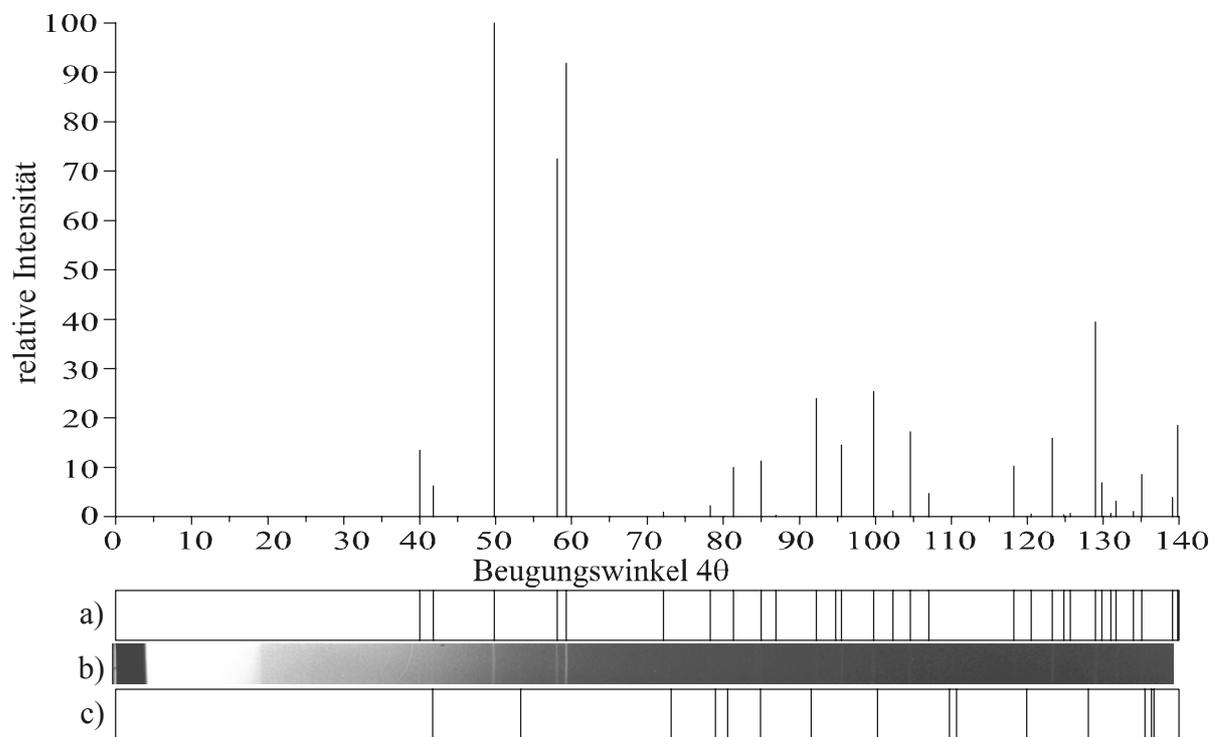


Abbildung 14-1 Guinieraufnahme von α -VOPO₄. a) Simuliertes Strichdiagramm [79], b) Guineraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

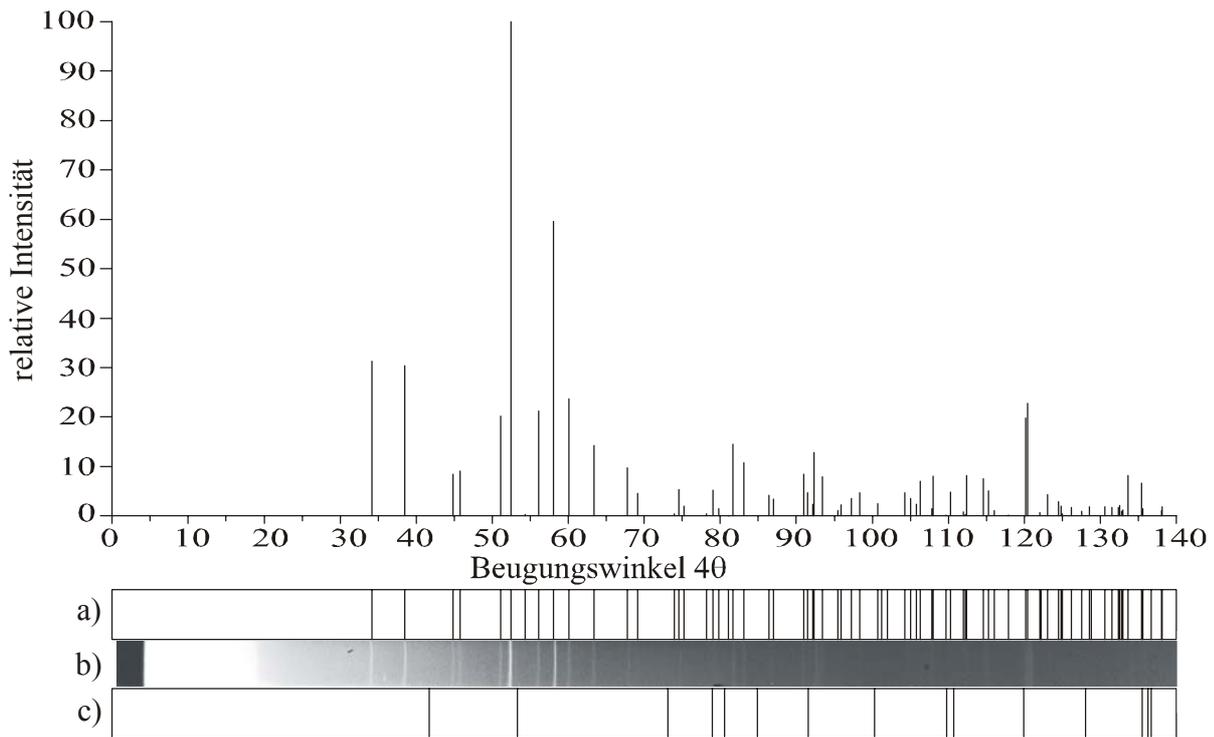


Abbildung 14-2 Guinieraufnahme von β -VOPO₄. a) Strichdiagramm der Simulation [78], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

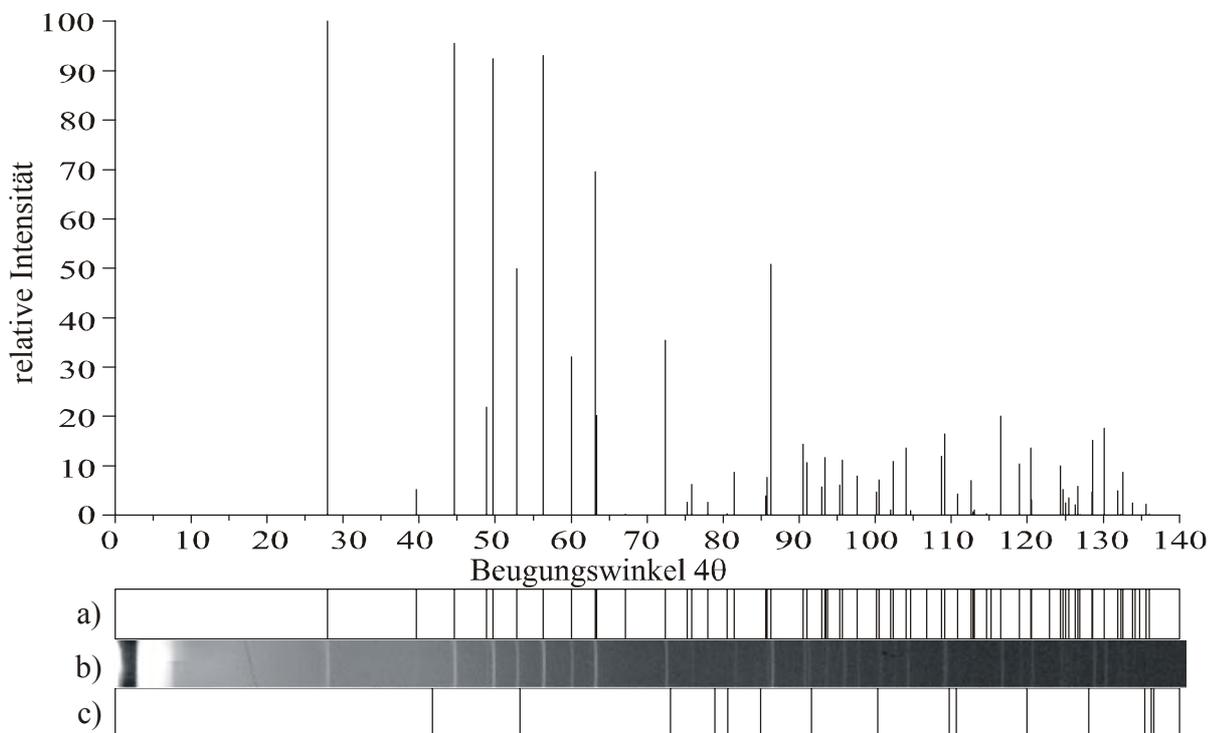


Abbildung 14-3 Guinierdiagramm von VO(H₂PO₄). a) Strichdiagramm der Simulation [84], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

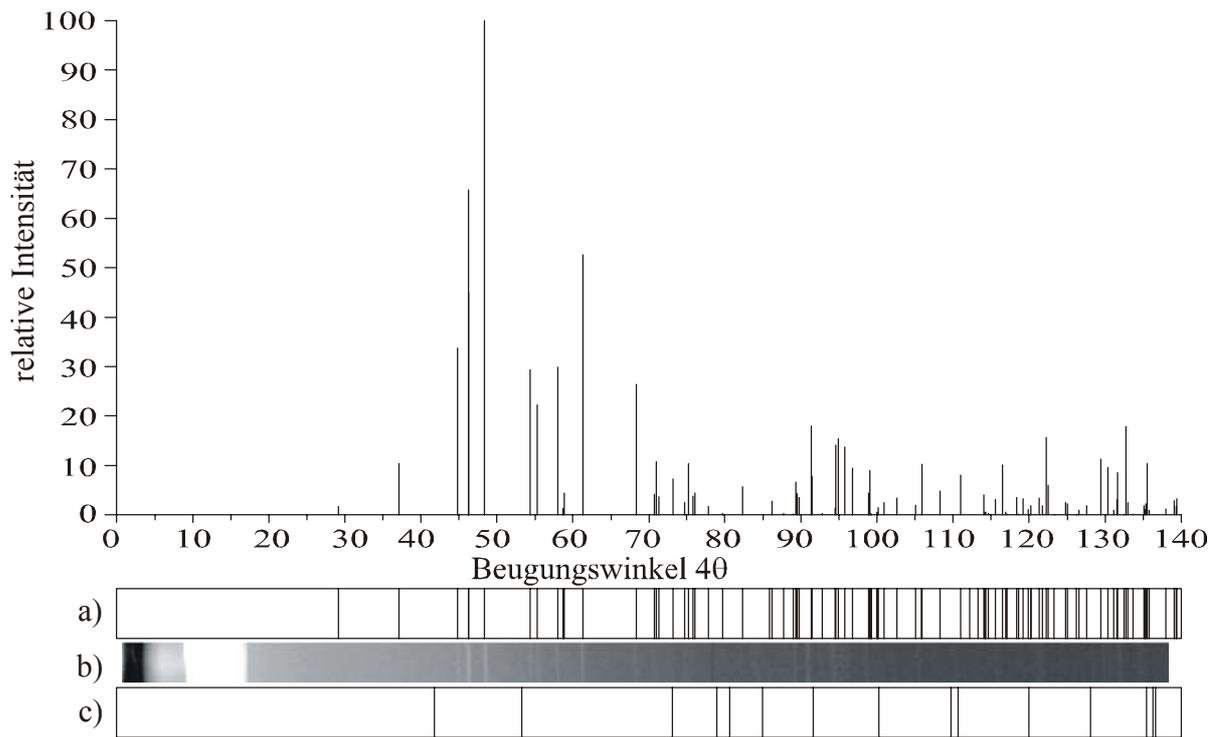


Abbildung 14-4 Guinierdiagramm von $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_2$. a) Strichdiagramm der Simulation [83], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

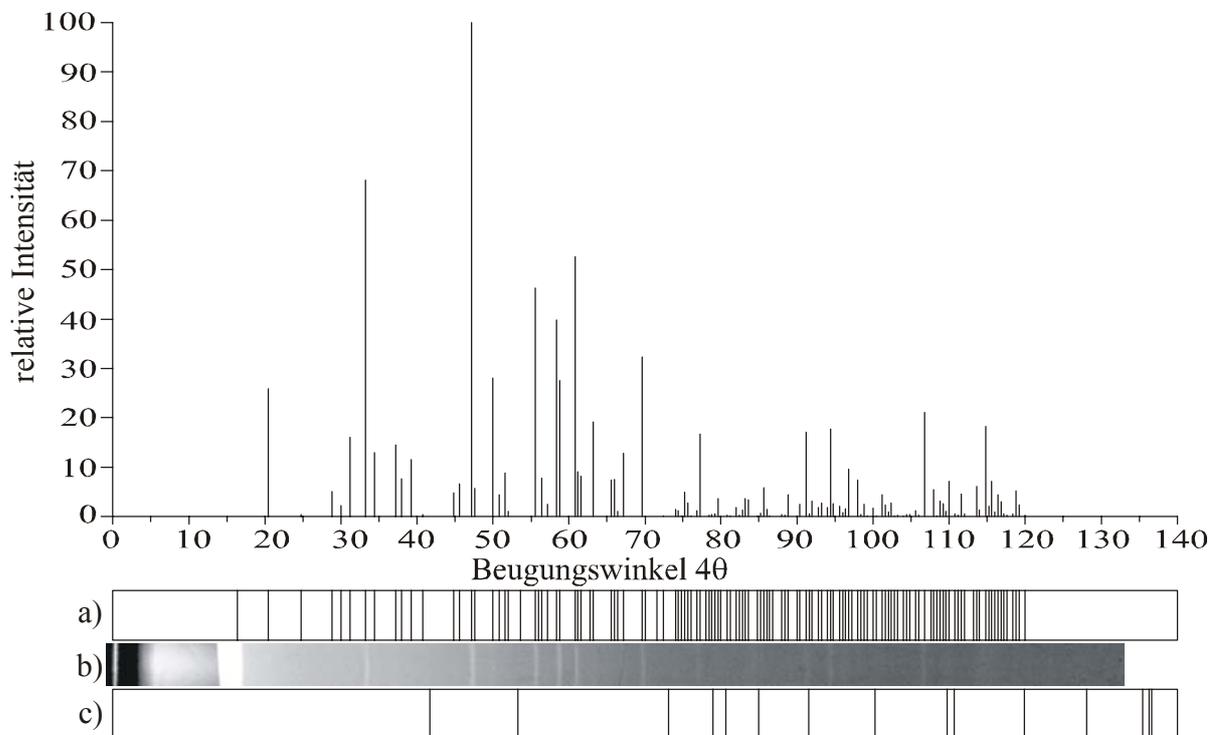


Abbildung 14-5 Guinierdiagramm von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. a) Strichdiagramm der Simulation [88], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

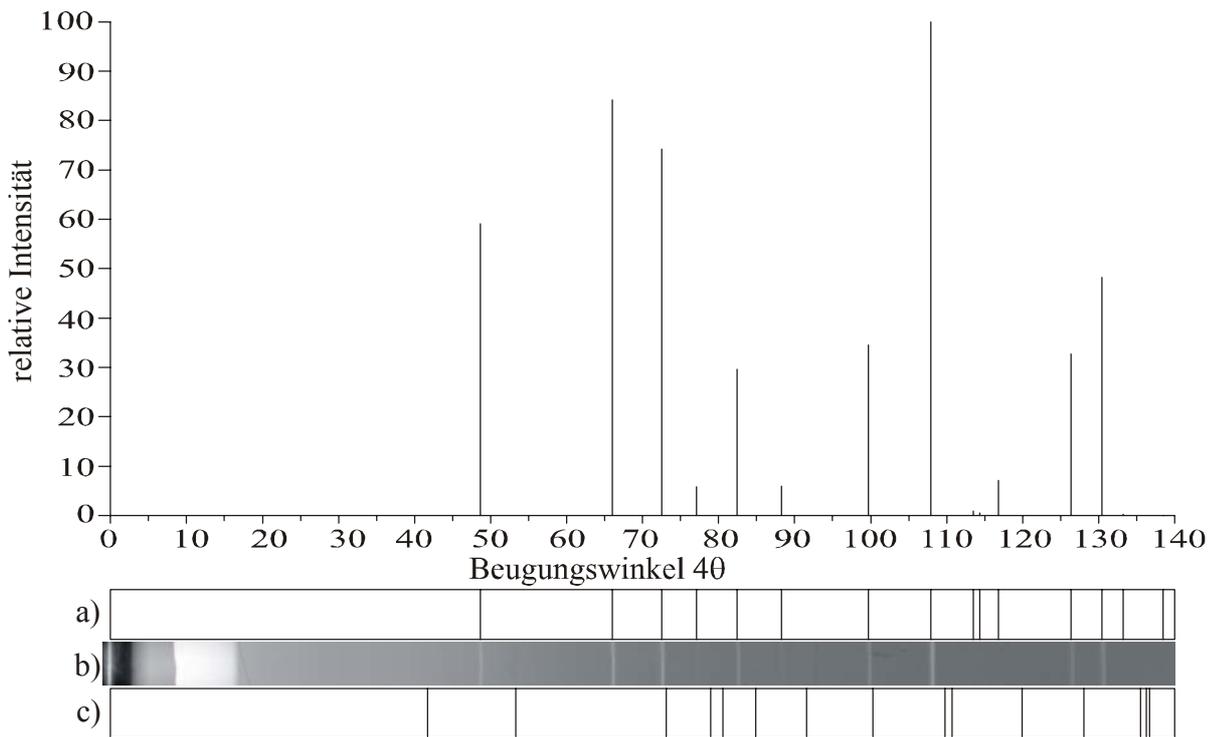


Abbildung 14-6 Guinierdiagramm von V_2O_3 . a) Strichdiagramm der Simulation [88], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

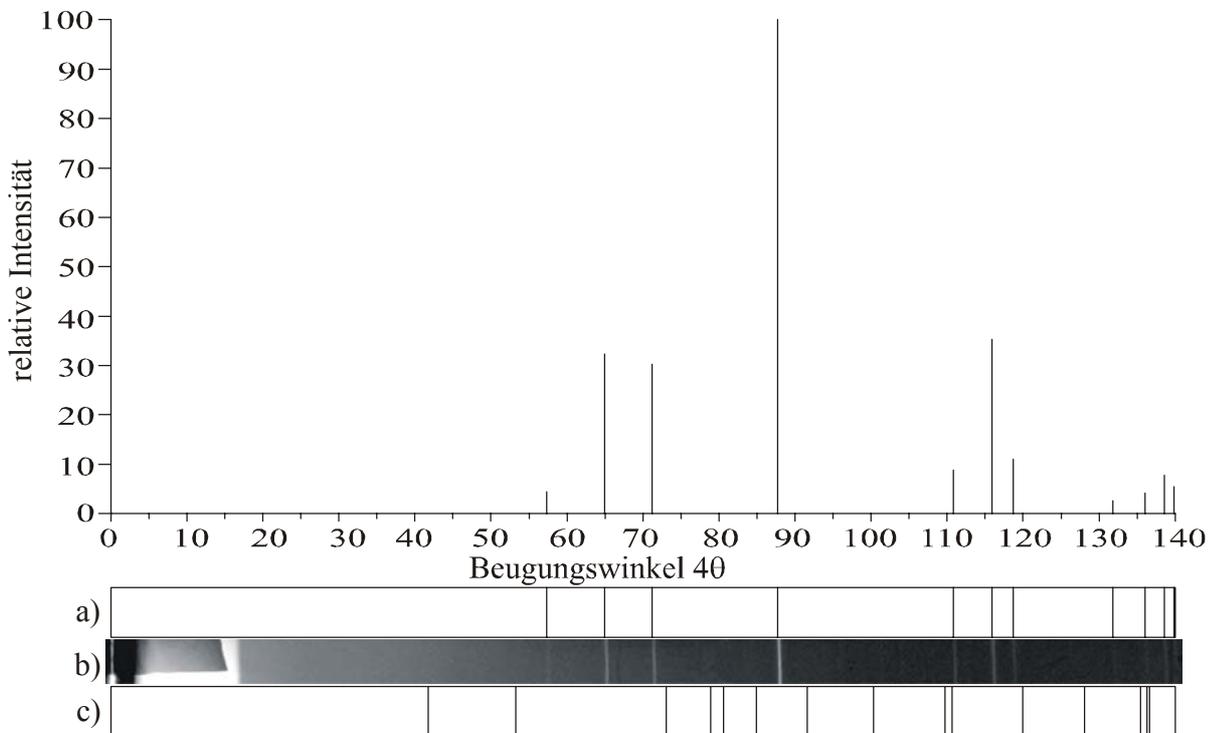


Abbildung 14-7 Guinierdiagramm von VP. a) Strichdiagramm der Simulation [91], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.

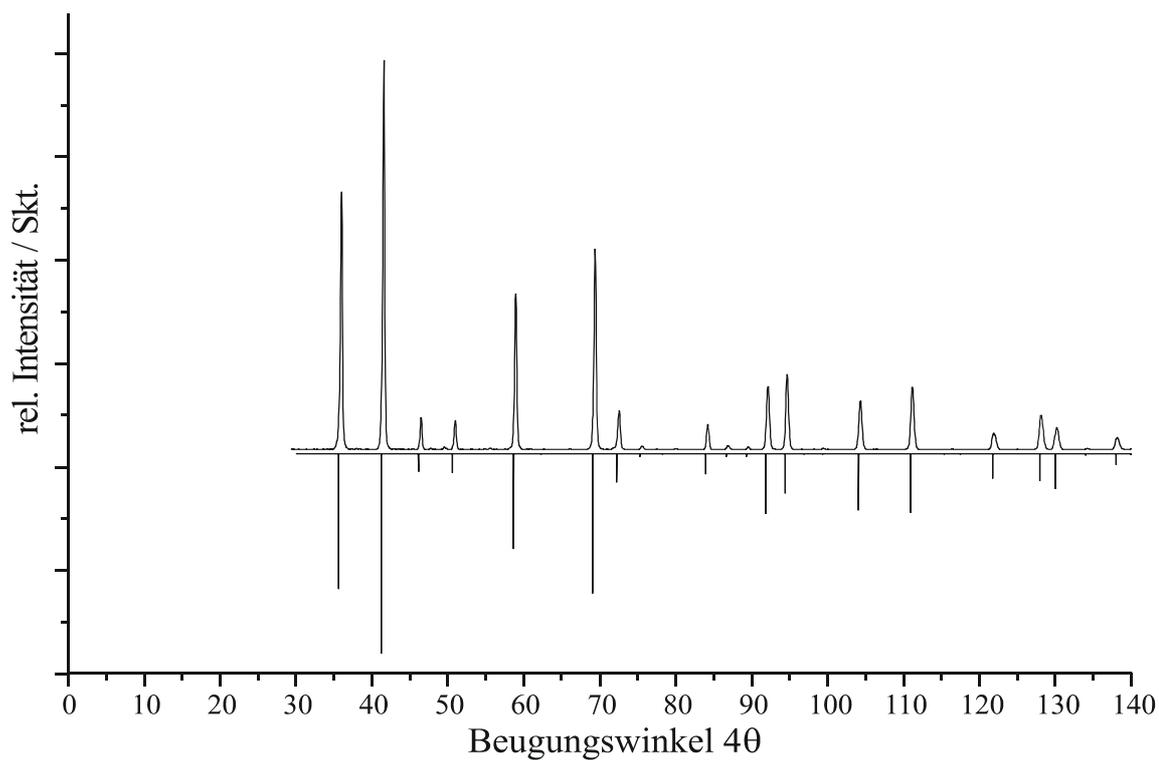


Abbildung 14-8 Guinierdiagramm von UP_2O_7 . a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [144].

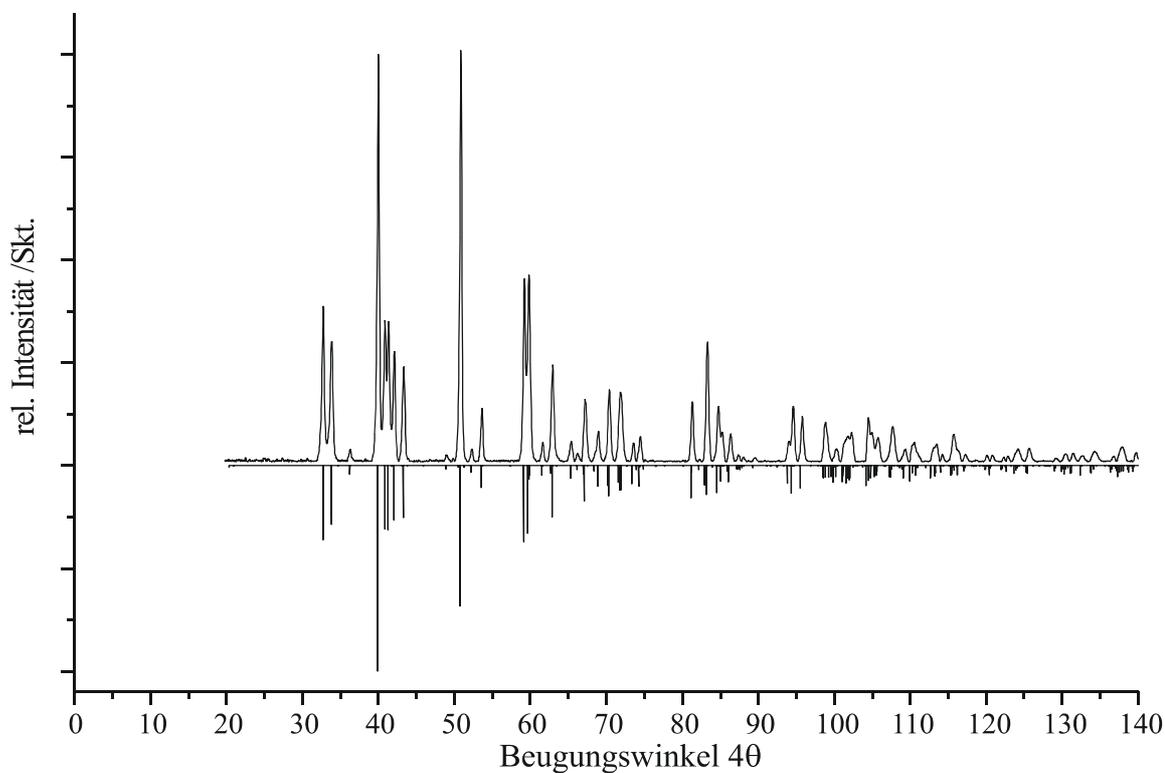


Abbildung 14-9 Guinierdiagramm von $U(UO_2)(PO_4)_2$. a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [145].

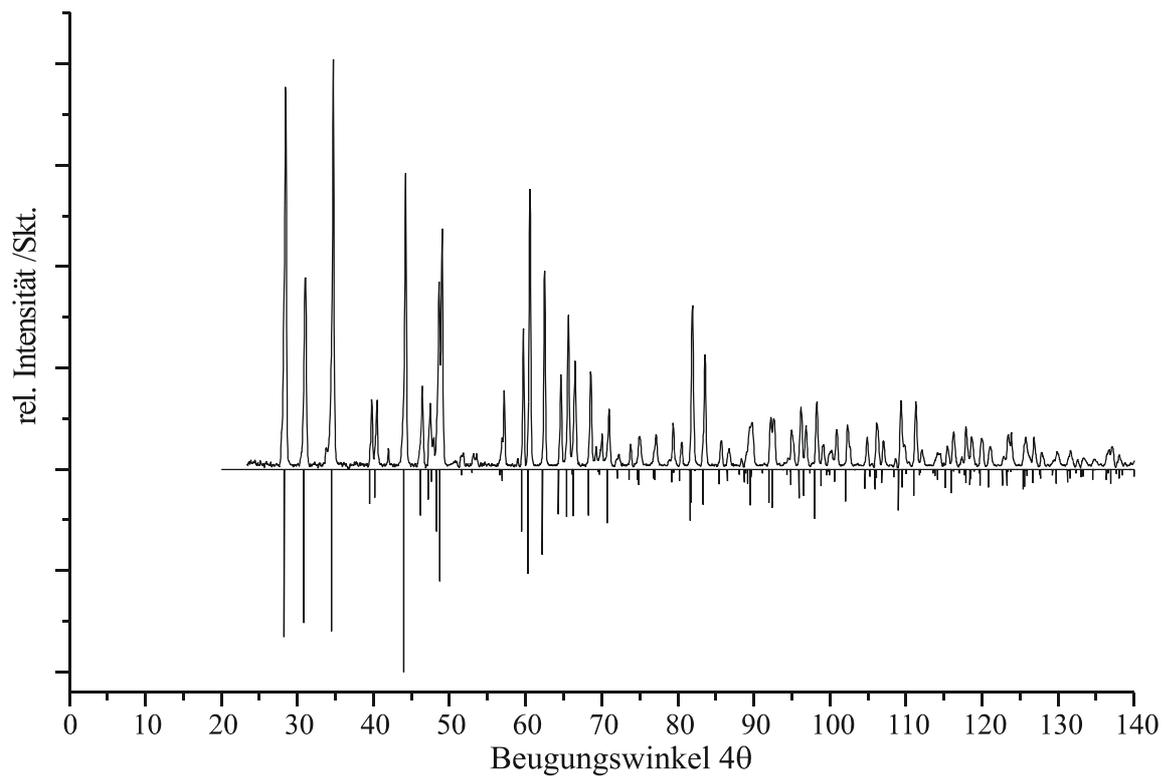


Abbildung 14-10 Guinierdiagramm von $U(PO_3)_4$. a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [147].

15 Anhang B - Sauerstoffpartialdruckmessungen

Tabelle 15-1 Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-3; 1. Durchlauf.

U1 [mV]	U2 [mV]	I [mA]	T _{Probe} [°C]	1/T [K ⁻¹]	V _I [H ₂ /H ₂ O]	lg(p(O ₂)) _I	V _U [H ₂ /H ₂ O]	lg(p(O ₂)) _U
839.72	840.60	10.800	831.50	9.054E-4	0.0489	-15.042	0.053	-15.116
840.08	840.96	10.799	835.83	9.019E-4	0.0489	-14.951	0.054	-15.031
839.46	841.37	10.802	839.91	8.985E-4	0.0487	-14.861	0.054	-14.953
840.29	841.25	10.799	842.07	8.968E-4	0.0489	-14.819	0.054	-14.905
840.32	841.49	10.799	844.47	8.949E-4	0.0489	-14.769	0.054	-14.859
840.12	841.79	10.798	849.28	8.910E-4	0.0490	-14.671	0.055	-14.766
839.78	841.95	10.801	852.88	8.882E-4	0.0488	-14.593	0.055	-14.694
840.08	842.30	10.801	854.80	8.867E-4	0.0488	-14.553	0.055	-14.662
840.45	842.54	10.800	857.68	8.844E-4	0.0489	-14.496	0.056	-14.608
840.37	842.60	10.801	862.73	8.805E-4	0.0488	-14.392	0.056	-14.507
840.72	842.94	10.799	866.09	8.779E-4	0.0490	-14.328	0.056	-14.446
840.02	843.19	10.799	867.53	8.768E-4	0.0489	-14.298	0.056	-14.422
841.08	843.71	10.801	870.90	8.742E-4	0.0488	-14.229	0.057	-14.365
846.31	844.08	10.702	875.94	8.704E-4	0.0576	-14.273	0.058	-14.272
846.13	847.68	10.700	878.82	8.682E-4	0.0577	-14.218	0.062	-14.286
846.80	848.16	10.702	880.26	8.671E-4	0.0576	-14.188	0.063	-14.268
846.15	848.98	10.700	884.35	8.640E-4	0.0578	-14.110	0.064	-14.204
852.01	850.67	10.600	888.91	8.607E-4	0.0668	-14.148	0.067	-14.149
851.35	852.52	10.599	891.31	8.589E-4	0.0668	-14.103	0.070	-14.139
857.17	854.83	10.501	892.76	8.578E-4	0.0759	-14.185	0.073	-14.157
856.27	856.23	10.499	897.32	8.545E-4	0.0761	-14.100	0.076	-14.097
855.17	856.57	10.499	901.40	8.515E-4	0.0760	-14.022	0.076	-14.027
856.36	857.08	10.500	901.16	8.517E-4	0.0760	-14.026	0.077	-14.041
855.75	857.25	10.499	900.68	8.520E-4	0.0760	-14.036	0.078	-14.054
854.89	857.15	10.499	901.64	8.513E-4	0.0761	-14.018	0.077	-14.034
856.86	857.13	10.499	900.20	8.524E-4	0.0760	-14.045	0.077	-14.061
855.91	857.53	10.499	895.88	8.555E-4	0.0761	-14.128	0.078	-14.151
861.31	857.38	10.401	892.52	8.580E-4	0.0853	-14.291	0.078	-14.212
860.77	859.40	10.401	890.59	8.594E-4	0.0853	-14.328	0.081	-14.289

860.51	860.15	10.402	886.27	8.626E-4	0.0852	-14.410	0.083	-14.387
860.13	859.66	10.400	880.50	8.669E-4	0.0853	-14.524	0.082	-14.489
861.70	859.65	10.397	876.66	8.698E-4	0.0856	-14.603	0.082	-14.565
859.88	859.78	10.400	873.30	8.724E-4	0.0853	-14.666	0.082	-14.634
861.13	860.44	10.398	868.25	8.762E-4	0.0855	-14.769	0.083	-14.747
860.33	859.64	10.401	862.97	8.803E-4	0.0852	-14.872	0.082	-14.838
861.99	860.34	10.401	859.61	8.829E-4	0.0852	-14.940	0.083	-14.919
860.97	860.36	10.399	856.00	8.857E-4	0.0854	-15.015	0.083	-14.993
860.43	860.47	10.400	851.20	8.895E-4	0.0853	-15.113	0.083	-15.094
861.38	859.94	10.400	845.91	8.937E-4	0.0853	-15.222	0.082	-15.193
860.06	860.43	10.400	843.27	8.958E-4	0.0853	-15.277	0.083	-15.258
861.34	860.51	10.403	839.67	8.987E-4	0.0850	-15.350	0.084	-15.335
861.74	860.32	10.400	834.86	9.026E-4	0.0853	-15.454	0.083	-15.433
860.52	860.08	10.399	830.54	9.062E-4	0.0854	-15.547	0.083	-15.520
860.15	860.11	10.403	828.14	9.082E-4	0.0850	-15.595	0.083	-15.572
860.61	859.88	10.399	824.78	9.109E-4	0.0854	-15.671	0.082	-15.640
860.05	860.21	10.399	820.21	9.147E-4	0.0854	-15.770	0.083	-15.746
859.49	860.20	10.400	816.85	9.176E-4	0.0853	-15.842	0.083	-15.819
858.46	860.79	10.400	814.69	9.194E-4	0.0853	-15.890	0.084	-15.878
859.90	860.87	10.399	811.08	9.224E-4	0.0854	-15.971	0.084	-15.959
860.47	860.08	10.401	807.00	9.259E-4	0.0852	-16.060	0.083	-16.034
861.34	861.01	10.401	803.64	9.288E-4	0.0852	-16.135	0.085	-16.128
865.89	861.06	10.301	797.87	9.338E-4	0.0947	-16.357	0.085	-16.259
863.46	863.08	10.299	785.86	9.444E-4	0.0949	-16.635	0.089	-16.575
864.77	863.52	10.301	771.93	9.570E-4	0.0948	-16.962	0.089	-16.912
864.79	864.16	10.300	757.52	9.704E-4	0.0948	-17.311	0.091	-17.273
875.15	865.25	10.001	743.34	9.839E-4	0.1243	-17.898	0.093	-17.647
875.18	874.01	10.000	729.89	9.971E-4	0.1244	-18.242	0.114	-18.163
876.08	874.39	9.999	716.68	1.010E-3	0.1245	-18.590	0.114	-18.517
886.97	878.15	9.530	704.19	1.023E-3	0.1741	-19.218	0.125	-18.928
896.26	887.57	9.035	692.18	1.036E-3	0.2314	-19.796	0.154	-19.445
900.78	897.10	9.002	680.41	1.049E-3	0.2354	-20.144	0.192	-19.966

Tabelle 15-2 Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-3; 2. Durchlauf.

U1	U2	I [mA]	T _{Probe}	1/T	V _I	lg(p(O ₂)) _I	V _U	lg(p(O ₂)) _U
[mV]	[mV]		[°C]	[K ⁻¹]	[H ₂ /H ₂ O]		[H ₂ /H ₂ O]	
892.67	890.52	9.398	585.76	1.164E-3	0.1888	-22.963	0.165	-22.847
892.50	889.01	9.399	597.05	1.149E-3	0.1887	-22.569	0.160	-22.424
887.95	886.82	9.599	607.86	1.135E-3	0.1665	-22.093	0.152	-22.013
887.77	884.22	9.599	619.15	1.121E-3	0.1665	-21.719	0.143	-21.588
885.09	883.74	9.699	631.16	1.106E-3	0.1557	-21.273	0.142	-21.190
882.15	879.31	9.801	642.69	1.092E-3	0.1449	-20.848	0.128	-20.740
882.05	878.60	9.800	653.02	1.080E-3	0.1450	-20.531	0.126	-20.409
876.50	875.82	10.000	664.31	1.067E-3	0.1244	-20.060	0.118	-20.016
874.50	871.53	10.101	676.32	1.053E-3	0.1143	-19.634	0.107	-19.580
870.10	868.58	10.197	687.37	1.041E-3	0.1048	-19.243	0.100	-19.206
869.92	865.14	10.196	697.46	1.030E-3	0.1049	-18.962	0.093	-18.856
865.63	861.20	10.300	709.47	1.018E-3	0.0948	-18.546	0.085	-18.450
862.22	859.67	10.400	721.48	1.006E-3	0.0854	-18.135	0.082	-18.100
858.14	852.45	10.502	732.05	9.950E-4	0.0758	-17.757	0.070	-17.682
854.81	851.51	10.589	741.90	9.853E-4	0.0678	-17.407	0.068	-17.412
848.42	843.31	10.702	753.91	9.738E-4	0.0576	-16.966	0.057	-16.951
848.87	841.84	10.701	765.44	9.630E-4	0.0577	-16.686	0.055	-16.640
837.15	838.70	10.899	775.05	9.542E-4	0.0402	-16.143	0.051	-16.348
837.34	830.57	10.898	784.90	9.453E-4	0.0403	-15.914	0.042	-15.957
830.18	825.11	10.999	796.91	9.347E-4	0.0317	-15.427	0.037	-15.573
818.18	823.07	11.186	807.96	9.251E-4	0.0160	-14.584	0.036	-15.284
811.69	809.01	11.199	817.09	9.174E-4	0.0149	-14.320	0.026	-14.805
810.95	806.97	11.200	827.66	9.085E-4	0.0148	-14.084	0.025	-14.535
810.52	806.52	11.196	839.91	8.985E-4	0.0151	-13.846	0.025	-14.266
810.54	806.61	11.199	850.48	8.901E-4	0.0148	-13.608	0.025	-14.047
797.88	805.75	11.298	859.37	8.831E-4	0.0068	-12.744	0.024	-13.849
797.32	798.64	11.299	870.42	8.746E-4	0.0067	-12.513	0.021	-13.486
797.37	799.77	11.301	882.91	8.651E-4	0.0065	-12.243	0.021	-13.262
797.11	802.09	11.300	892.76	8.578E-4	0.0066	-12.060	0.022	-13.118
797.44	805.51	11.301	900.68	8.520E-4	0.0065	-11.901	0.024	-13.034
820.35	808.90	11.103	908.85	8.461E-4	0.0228	-12.838	0.026	-12.948
820.97	823.18	11.100	915.10	8.417E-4	0.0231	-12.733	0.036	-13.113

820.89	824.67	11.101	914.38	8.422E-4	0.0230	-12.743	0.037	-13.156
828.23	825.56	11.001	909.81	8.454E-4	0.0315	-13.099	0.038	-13.258
828.33	830.35	11.001	905.49	8.485E-4	0.0315	-13.179	0.042	-13.433
836.32	830.55	10.901	897.32	8.545E-4	0.0400	-13.542	0.042	-13.591
835.55	834.32	10.899	886.03	8.628E-4	0.0402	-13.764	0.046	-13.882
836.32	834.37	10.902	873.06	8.726E-4	0.0400	-14.013	0.046	-14.138
836.60	834.73	10.901	861.05	8.818E-4	0.0401	-14.255	0.047	-14.386
836.57	834.78	10.899	848.80	8.914E-4	0.0402	-14.509	0.047	-14.637
837.10	835.12	10.901	836.55	9.013E-4	0.0400	-14.761	0.047	-14.900
836.64	835.16	10.902	824.78	9.109E-4	0.0400	-15.012	0.047	-15.153
836.63	835.87	10.900	814.21	9.198E-4	0.0402	-15.247	0.048	-15.397
836.75	835.87	10.900	803.40	9.290E-4	0.0402	-15.487	0.048	-15.638
837.13	836.34	10.900	792.35	9.387E-4	0.0401	-15.737	0.048	-15.898
837.05	836.57	10.902	779.61	9.500E-4	0.0400	-16.030	0.049	-16.198
837.08	837.18	10.902	765.44	9.630E-4	0.0399	-16.367	0.049	-16.548
842.82	841.84	10.800	751.03	9.765E-4	0.0488	-16.894	0.055	-16.993
843.01	842.92	10.799	736.86	9.902E-4	0.0490	-17.254	0.056	-17.371
842.98	843.30	10.801	722.92	1.004E-3	0.0488	-17.612	0.057	-17.739
843.21	844.90	10.800	709.95	1.017E-3	0.0489	-17.958	0.059	-18.116
848.10	844.60	10.708	697.22	1.031E-3	0.0570	-18.440	0.058	-18.458
848.57	849.52	10.701	684.73	1.044E-3	0.0577	-18.799	0.065	-18.905
852.83	850.02	10.602	673.20	1.057E-3	0.0666	-19.256	0.066	-19.246
853.81	854.67	10.599	661.67	1.070E-3	0.0669	-19.599	0.073	-19.677
857.86	855.13	10.505	650.86	1.082E-3	0.0755	-20.030	0.074	-20.012
857.96	859.02	10.500	640.29	1.095E-3	0.0760	-20.362	0.081	-20.415
857.93	859.93	10.500	630.20	1.107E-3	0.0760	-20.680	0.082	-20.752
862.56	861.95	10.399	620.35	1.119E-3	0.0854	-21.100	0.086	-21.110
865.46	864.05	10.301	610.74	1.132E-3	0.0947	-21.507	0.091	-21.468
866.15	867.66	10.300	601.62	1.143E-3	0.0948	-21.816	0.098	-21.847

Tabelle 15-3 Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-9a.

U1 [mV]	U2 [mV]	I [mA]	T _{Probe} [°C]	1/T [K ⁻¹]	V _U [H ₂ /H ₂ O]	lg(p(O ₂)) _U
645.89	634.13	11.300	855.76	8.859E-4	6.563E-4	-10.791
646.43	635.18	11.303	853.26	8.879E-4	6.721E-4	-10.863
643.06	634.89	11.299	850.98	8.897E-4	6.677E-4	-10.904

643.10	635.00	11.300	850.14	8.904E-4	6.693E-4	-10.924
646.47	634.92	11.296	847.14	8.927E-4	6.681E-4	-10.984
644.83	636.97	11.302	842.72	8.963E-4	6.999E-4	-11.117
644.84	636.78	11.299	839.60	8.988E-4	6.969E-4	-11.179
647.17	635.03	11.301	837.24	9.007E-4	6.698E-4	-11.194
647.32	635.54	11.300	833.21	9.040E-4	6.776E-4	-11.289
646.04	637.10	11.301	828.52	9.078E-4	7.02E-4	-11.420
644.05	636.54	11.301	825.52	9.103E-4	6.931E-4	-11.474
644.98	637.12	11.300	822.66	9.127E-4	7.023E-4	-11.547
644.28	637.89	11.297	818.55	9.161E-4	7.147E-4	-11.652
644.80	637.32	11.302	814.25	9.197E-4	7.055E-4	-11.735
644.86	638.44	11.301	812.02	9.216E-4	7.237E-4	-11.806
645.19	637.85	11.300	809.16	9.241E-4	7.14E-4	-11.858
643.13	638.08	11.301	805.25	9.274E-4	7.178E-4	-11.950
645.68	639.21	11.300	801.43	9.307E-4	7.364E-4	-12.058
647.96	639.66	11.299	799.67	9.323E-4	7.44E-4	-12.107
646.24	640.21	11.302	797.78	9.339E-4	7.533E-4	-12.161
648.62	639.34	11.300	795.40	9.360E-4	7.386E-4	-12.198
648.10	639.46	11.299	794.05	9.372E-4	7.406E-4	-12.231
645.97	640.51	11.301	794.72	9.366E-4	7.585E-4	-12.236
644.82	641.24	11.300	794.39	9.369E-4	7.711E-4	-12.258
645.16	641.27	11.299	793.43	9.377E-4	7.717E-4	-12.281
647.83	640.62	11.299	793.91	9.373E-4	7.604E-4	-12.257
644.46	641.73	11.299	795.54	9.359E-4	7.798E-4	-12.241
648.59	640.35	11.299	795.85	9.356E-4	7.557E-4	-12.207
645.25	639.63	11.301	795.45	9.359E-4	7.435E-4	-12.202
643.31	640.73	11.299	796.84	9.347E-4	7.623E-4	-12.192
646.21	639.24	11.300	798.42	9.333E-4	7.369E-4	-12.127
643.26	641.20	11.346	798.40	9.334E-4	7.704E-4	-12.166
631.49	631.51	11.349	797.94	9.338E-4	6.184E-4	-11.985
632.48	627.57	11.350	799.41	9.325E-4	5.655E-4	-11.874
631.76	626.69	11.350	800.30	9.317E-4	5.543E-4	-11.837
633.33	626.78	11.350	799.87	9.321E-4	5.555E-4	-11.848
633.15	627.78	11.350	799.26	9.326E-4	5.682E-4	-11.882
636.45	625.93	11.349	800.75	9.313E-4	5.448E-4	-11.812
634.41	627.14	11.349	800.99	9.311E-4	5.6E-4	-11.830

632.01	627.34	11.350	800.08	9.319E-4	5.626E-4	-11.855
633.62	627.59	11.352	799.72	9.322E-4	5.658E-4	-11.868
634.16	627.07	11.352	801.09	9.310E-4	5.591E-4	-11.827
633.31	626.70	11.354	800.95	9.311E-4	5.544E-4	-11.822
631.47	626.37	11.352	799.74	9.322E-4	5.503E-4	-11.843
631.78	626.14	11.350	799.87	9.321E-4	5.474E-4	-11.836
632.53	625.60	11.350	800.90	9.312E-4	5.408E-4	-11.802
630.57	625.77	11.350	800.59	9.315E-4	5.429E-4	-11.812
632.40	624.40	11.348	799.36	9.325E-4	5.263E-4	-11.813
631.79	625.75	11.351	800.11	9.319E-4	5.426E-4	-11.823
630.31	625.71	11.351	800.85	9.312E-4	5.421E-4	-11.805
631.83	625.34	11.349	799.60	9.323E-4	5.376E-4	-11.826
631.51	625.74	11.351	797.37	9.343E-4	5.425E-4	-11.885
633.15	625.87	11.350	796.57	9.350E-4	5.441E-4	-11.905
632.29	626.11	11.350	794.70	9.366E-4	5.471E-4	-11.953
632.04	624.63	11.349	791.34	9.396E-4	5.29E-4	-12.001
632.29	625.41	11.349	787.85	9.426E-4	5.385E-4	-12.096
632.37	626.79	11.351	785.76	9.445E-4	5.556E-4	-12.172
632.32	626.38	11.350	782.47	9.474E-4	5.504E-4	-12.241
631.05	626.31	11.349	778.41	9.511E-4	5.496E-4	-12.334
631.60	628.19	11.350	774.83	9.543E-4	5.735E-4	-12.456
630.88	627.86	11.352	772.26	9.567E-4	5.692E-4	-12.511
629.90	626.13	11.351	768.93	9.598E-4	5.473E-4	-12.557
629.84	626.64	11.352	765.06	9.633E-4	5.537E-4	-12.660
630.04	627.21	11.350	761.96	9.662E-4	5.609E-4	-12.746
630.09	625.97	11.350	759.34	9.687E-4	5.453E-4	-12.785
631.78	626.55	11.351	755.98	9.718E-4	5.526E-4	-12.879
628.27	627.28	11.353	752.11	9.755E-4	5.618E-4	-12.989
629.23	626.20	11.351	749.76	9.777E-4	5.482E-4	-13.026
629.85	625.69	11.350	748.10	9.793E-4	5.419E-4	-13.058
628.45	624.61	11.350	746.25	9.811E-4	5.288E-4	-13.083
627.82	624.26	11.350	744.30	9.830E-4	5.246E-4	-13.125
628.53	626.48	11.351	743.73	9.835E-4	5.517E-4	-13.183
629.78	626.29	11.348	742.31	9.849E-4	5.493E-4	-13.215
628.71	623.74	11.349	740.03	9.871E-4	5.184E-4	-13.222
630.96	626.21	11.347	737.58	9.895E-4	5.483E-4	-13.333

628.90	626.34	11.350	736.06	9.910E-4	5.499E-4	-13.375
630.43	626.03	11.350	733.61	9.934E-4	5.461E-4	-13.431
628.40	624.54	11.350	730.64	9.964E-4	5.279E-4	-13.479
631.27	626.96	11.353	727.70	9.993E-4	5.577E-4	-13.603
629.40	626.31	11.348	725.54	1.001E-3	5.496E-4	-13.646
631.39	626.71	11.349	722.61	1.004E-3	5.546E-4	-13.731
627.51	626.05	11.347	719.08	1.008E-3	5.463E-4	-13.811
629.27	628.42	11.351	716.32	1.011E-3	5.765E-4	-13.931
629.04	627.06	11.350	713.75	1.013E-3	5.59E-4	-13.973
632.14	628.63	11.349	710.55	1.017E-3	5.793E-4	-14.089
632.66	628.09	11.350	707.02	1.020E-3	5.722E-4	-14.174
632.32	629.67	11.350	704.45	1.023E-3	5.931E-4	-14.275
629.06	629.12	11.350	701.69	1.026E-3	5.857E-4	-14.340
632.95	628.12	11.349	698.71	1.029E-3	5.726E-4	-14.402
630.20	629.16	11.350	696.19	1.032E-3	5.863E-4	-14.492
633.40	627.83	11.351	695.54	1.032E-3	5.688E-4	-14.484
632.32	629.37	11.350	694.96	1.033E-3	5.891E-4	-14.530
631.89	629.06	11.349	694.24	1.034E-3	5.849E-4	-14.544
631.06	629.54	11.351	693.83	1.034E-3	5.913E-4	-14.565
631.79	628.21	11.349	694.94	1.033E-3	5.738E-4	-14.508
634.28	630.83	11.353	695.49	1.033E-3	6.089E-4	-14.544
632.21	630.54	11.350	695.59	1.032E-3	6.049E-4	-14.536
634.52	630.48	11.352	696.28	1.032E-3	6.041E-4	-14.516
631.48	629.51	11.350	697.65	1.030E-3	5.909E-4	-14.458
632.71	629.60	11.350	698.23	1.030E-3	5.922E-4	-14.444
633.97	629.88	11.350	698.18	1.030E-3	5.959E-4	-14.451
634.31	630.61	11.349	699.00	1.029E-3	6.059E-4	-14.443
637.26	632.13	11.350	699.98	1.028E-3	6.271E-4	-14.446
635.21	632.45	11.352	700.18	1.028E-3	6.317E-4	-14.447
638.33	634.14	11.347	699.86	1.028E-3	6.564E-4	-14.489
637.99	633.97	11.347	700.70	1.027E-3	6.539E-4	-14.462
635.24	633.17	11.351	701.28	1.026E-3	6.421E-4	-14.431
635.11	634.21	11.350	701.14	1.027E-3	6.574E-4	-14.455
638.95	633.27	11.354	700.82	1.027E-3	6.436E-4	-14.445
638.77	632.76	11.349	701.76	1.026E-3	6.362E-4	-14.409
636.25	631.59	11.352	701.93	1.026E-3	6.195E-4	-14.382

638.19	632.65	11.351	701.45	1.026E-3	6.346E-4	-14.416
635.40	630.41	11.348	700.99	1.027E-3	6.031E-4	-14.384
631.99	631.28	11.350	701.59	1.026E-3	6.152E-4	-14.385
633.89	633.35	11.350	701.26	1.026E-3	6.447E-4	-14.435
632.30	632.21	11.350	699.74	1.028E-3	6.283E-4	-14.454
633.36	631.13	11.348	698.13	1.030E-3	6.131E-4	-14.477

Tabelle 15-4 Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-9R2(V).

U1 [mV]	U2 [mV]	I [mA]	T _{Probe} [°C]	1/T [K ⁻¹]	V _U [H ₂ /H ₂ O]	lg(p(O ₂)) _U
649.40	647.50	225.000	697.00	0.001	6.388E-4	-14.544
649.30	647.50	225.000	737.00	9.901E-4	6.388E-4	-13.481
649.50	647.60	225.000	750.00	9.775E-4	6.402E-4	-13.155
649.20	647.70	225.000	776.00	9.533E-4	6.416E-4	-12.526
649.30	647.60	225.000	803.00	9.294E-4	6.402E-4	-11.901
649.10	647.50	225.000	830.00	9.066E-4	6.388E-4	-11.307
649.10	645.80	225.000	860.00	8.826E-4	6.152E-4	-10.649
649.10	643.40	225.000	885.00	8.636E-4	5.833E-4	-10.106
648.90	638.90	225.000	905.00	8.489E-4	5.279E-4	-9.638
649.00	639.60	225.000	902.00	8.511E-4	5.361E-4	-9.708
648.80	645.00	225.000	872.00	8.734E-4	6.043E-4	-10.392
649.00	647.40	225.000	836.00	9.017E-4	6.374E-4	-11.177
648.90	648.00	225.000	806.00	9.268E-4	6.459E-4	-11.842
648.60	647.90	225.000	790.00	9.407E-4	6.445E-4	-12.203
648.70	647.60	225.000	793.00	9.381E-4	6.402E-4	-12.128
648.80	647.30	225.000	798.00	9.337E-4	6.36E-4	-12.008
648.60	647.50	225.000	790.00	9.407E-4	6.388E-4	-12.195
648.80	647.70	225.000	758.00	9.699E-4	6.416E-4	-12.959
648.50	647.00	225.000	700.00	0.001	6.318E-4	-14.452
648.60	646.80	225.000	666.00	0.001	6.29E-4	-15.417
648.90	646.90	225.000	645.00	0.001	6.304E-4	-16.054

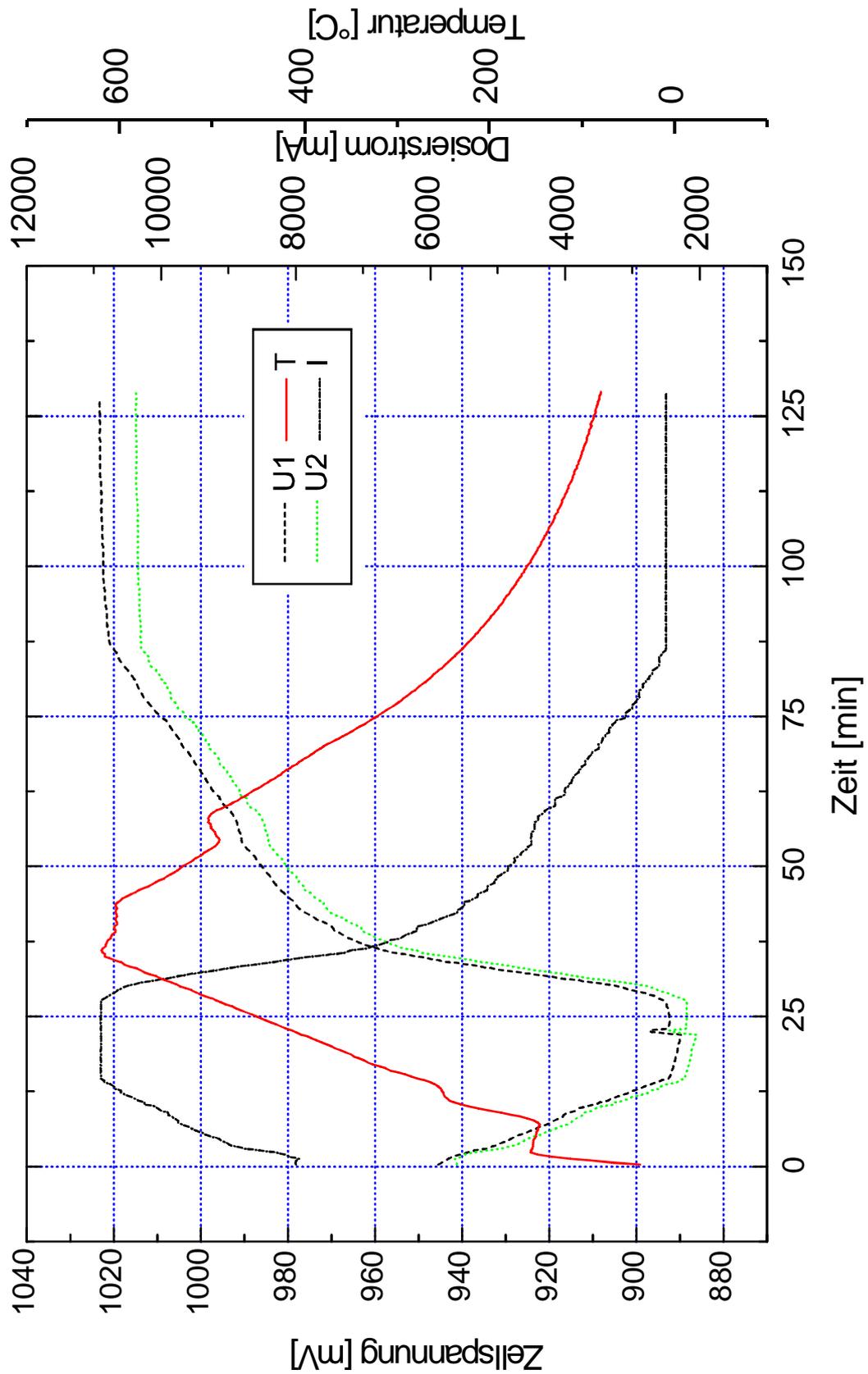


Abbildung 15-1 Messprotokoll der Messung 1 im System VPO-1 im Bereich von 300 bis 600°C.

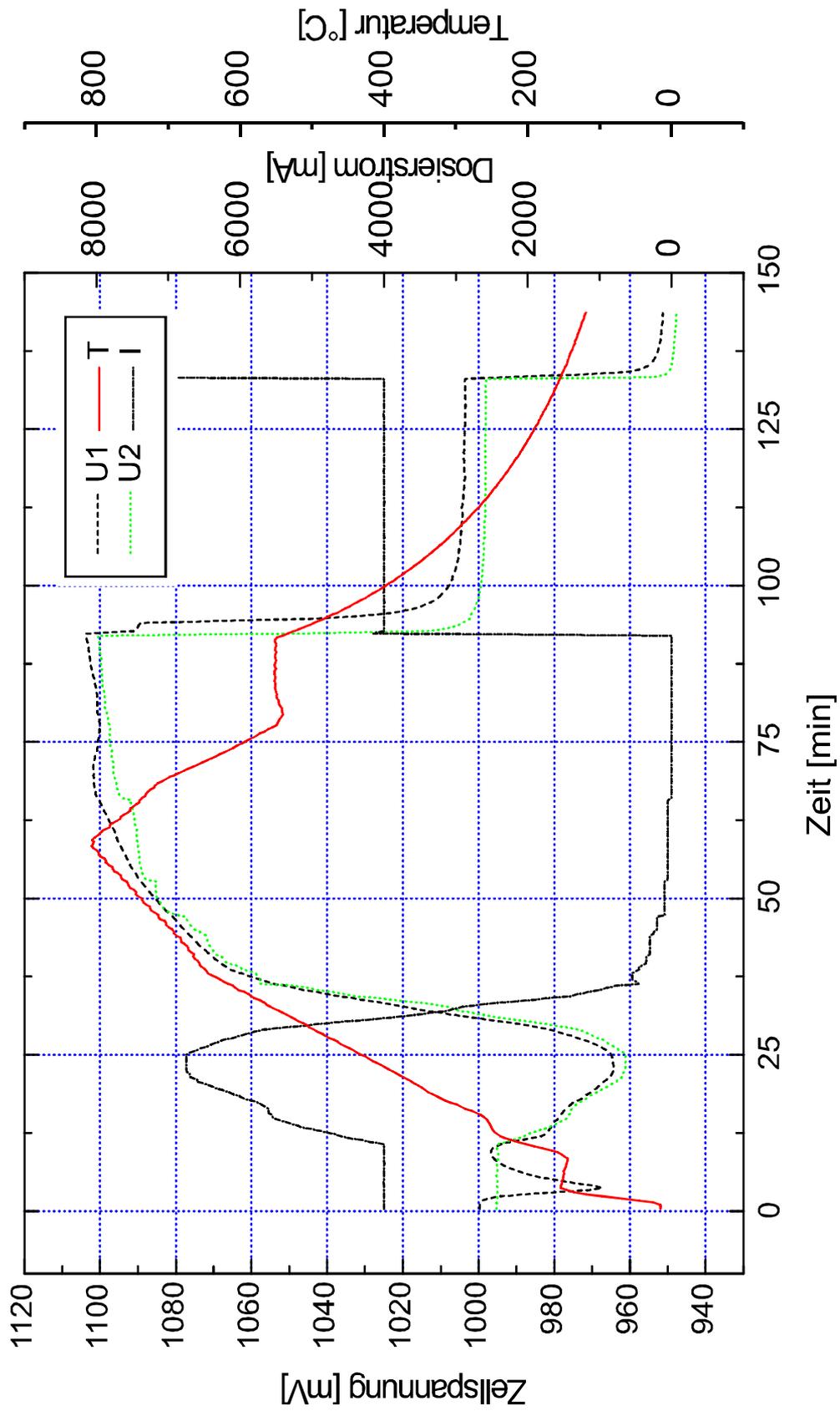


Abbildung 15-2 Messprotokoll der Messung 2 im System VPO-1 im Bereich von 400 bis 800°C.

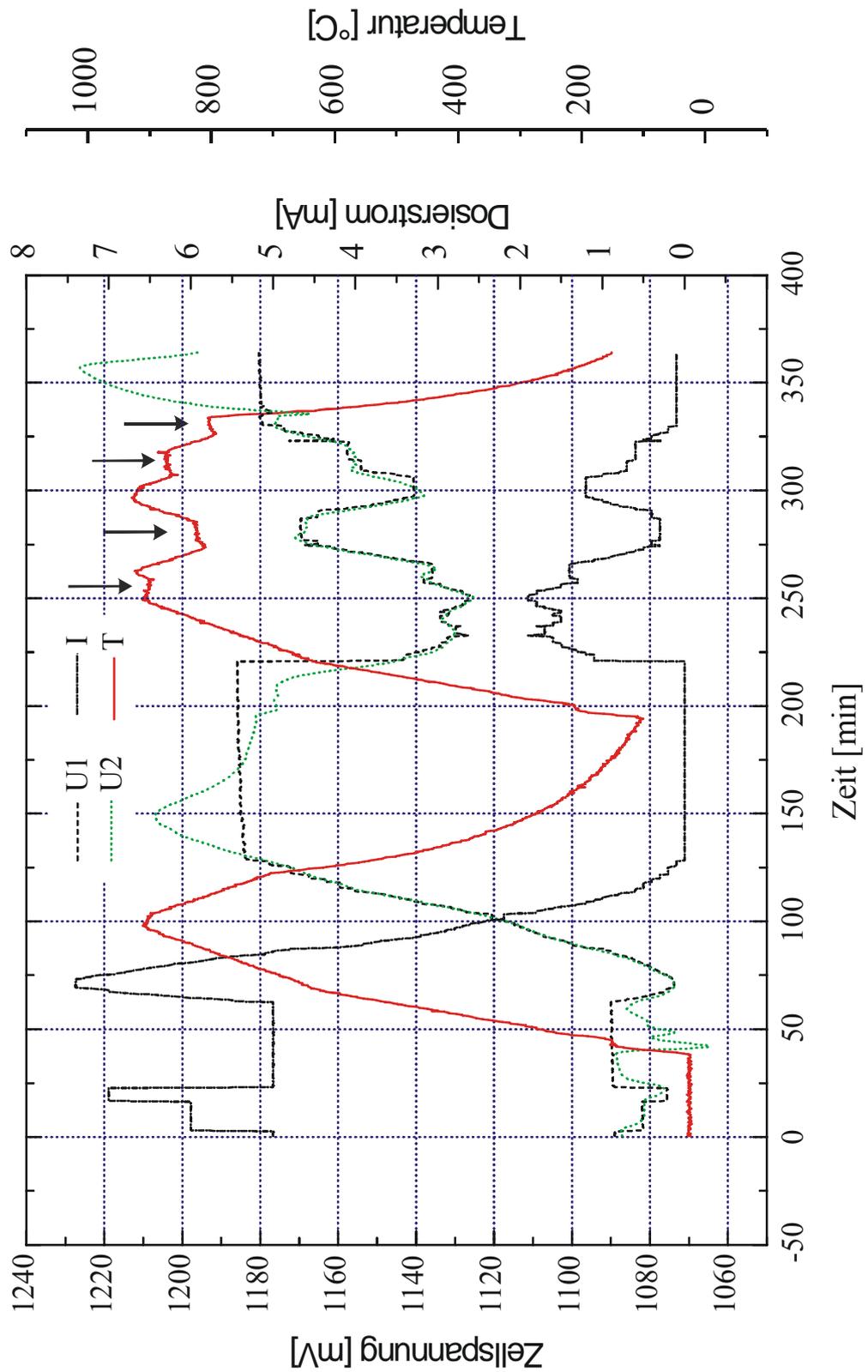


Abbildung 15-3 Messprotokoll der Messung im System VPO-2, grau unterlegt ist der Bereich der dynamischen Messung, mit Pfeilen sind die stationären Messpunkte markiert.

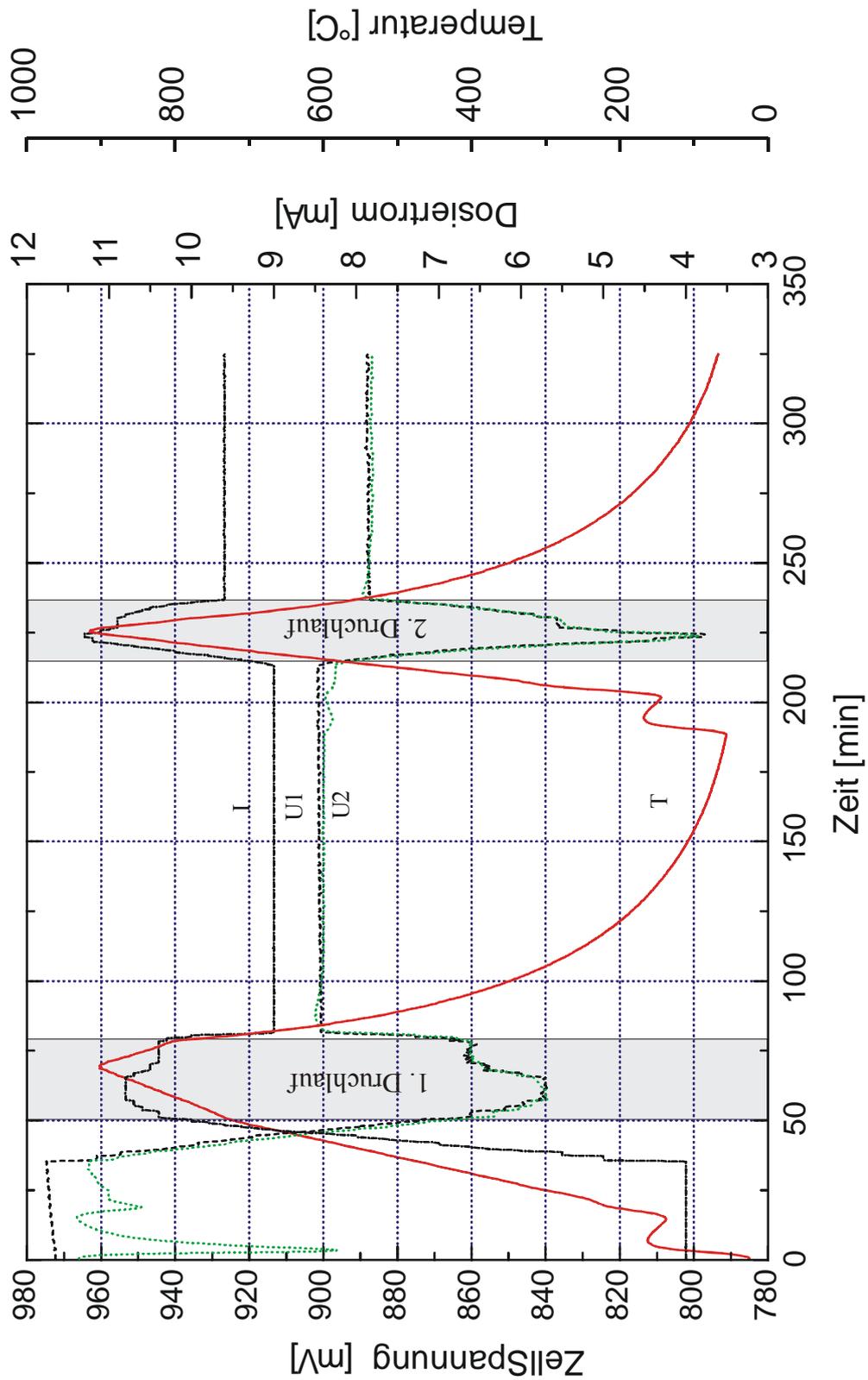


Abbildung 15-4 Messprotokoll der Messung im System VPO-3, grau unterlegt sind die Bereiche in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.

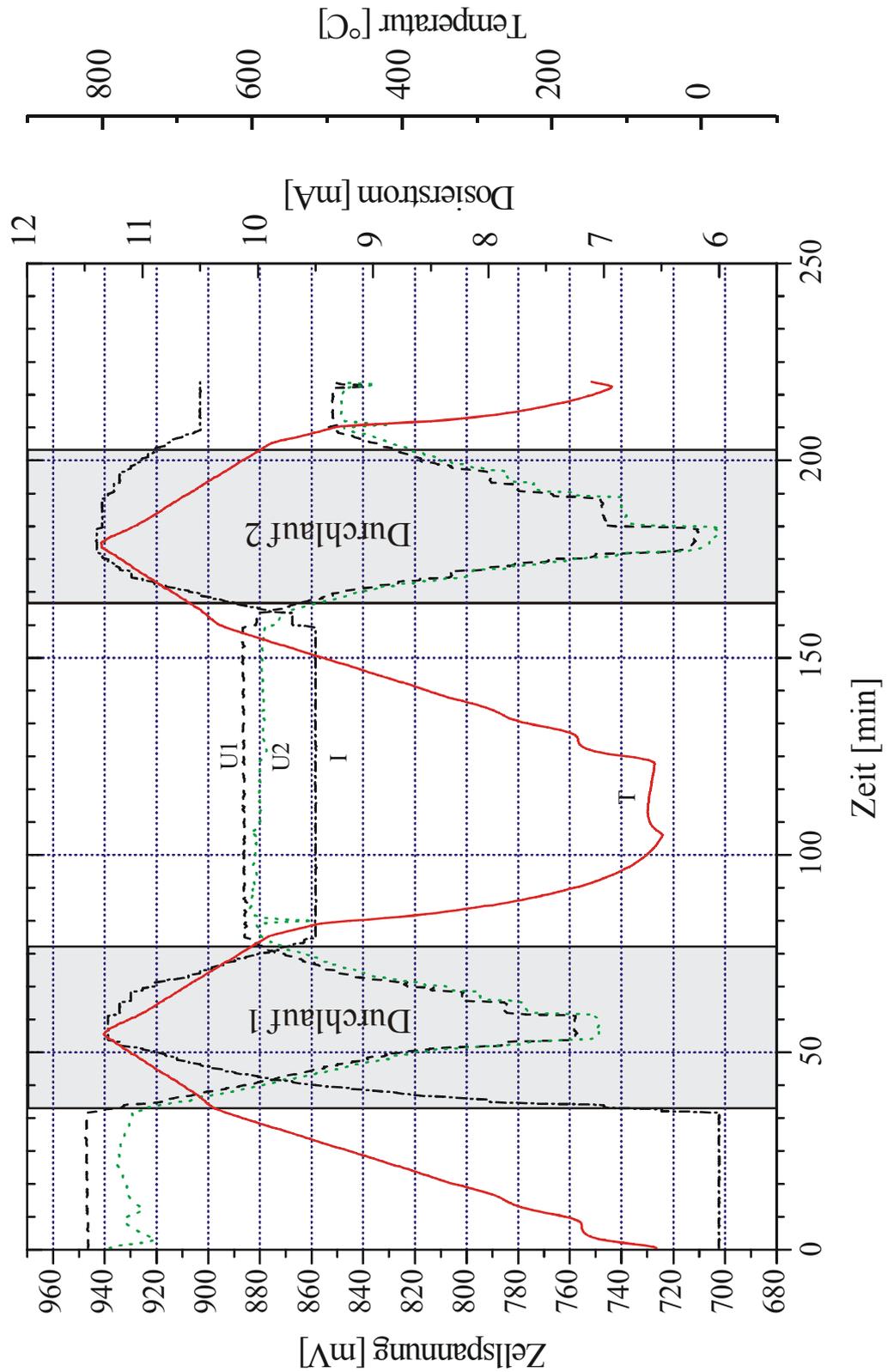


Abbildung 15-5 Messprotokoll der ersten Messung (Ar-1000 ppm H₂, trocken) im System VPO-8, grau unterlegt sind die Bereiche in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.

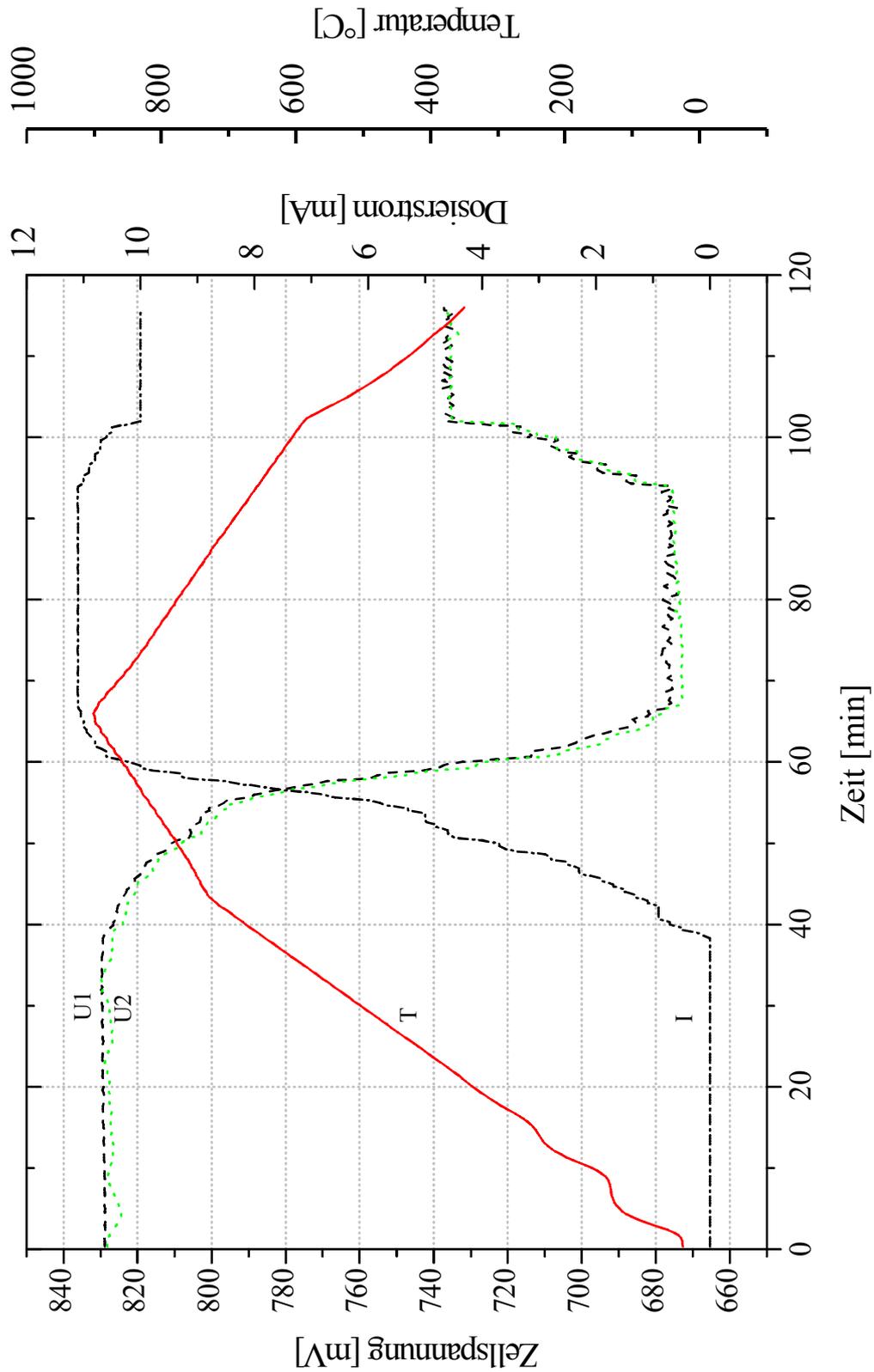


Abbildung 15-6 Messprotokoll der zweiten Messung (Ar-1000 ppm H₂, befeuchtet) im System VPO-8, grau unterlegt ist der Bereich in dem eine dynamische Messung vorgenommen wurde.

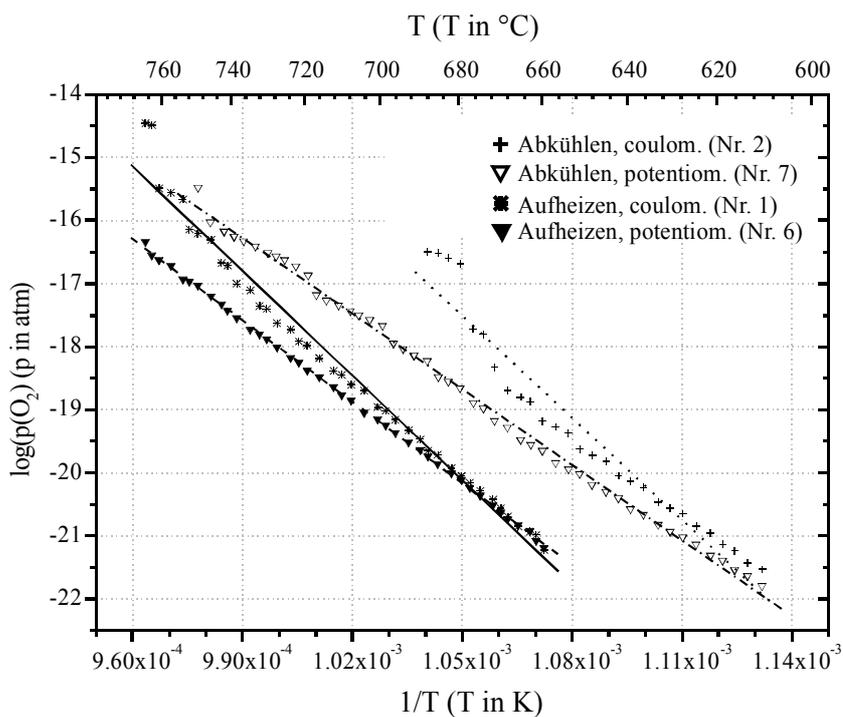


Abbildung 15-7 Potentiometrische und coulometrische Auswertung (1. Messdurchgang, 1. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).

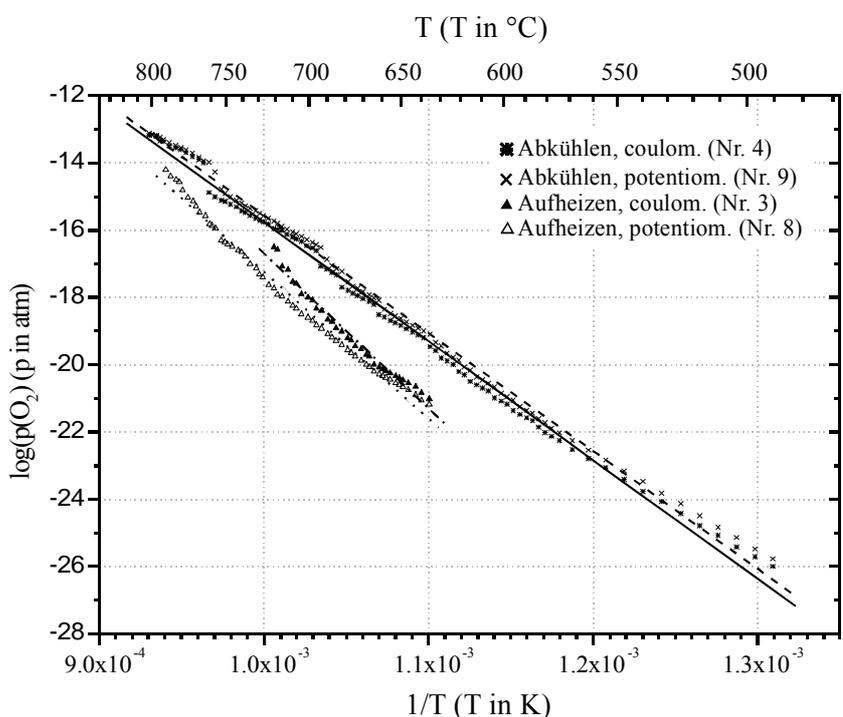


Abbildung 15-8 Potentiometrische und coulometrische Auswertung (2. Messdurchgang, 1. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).

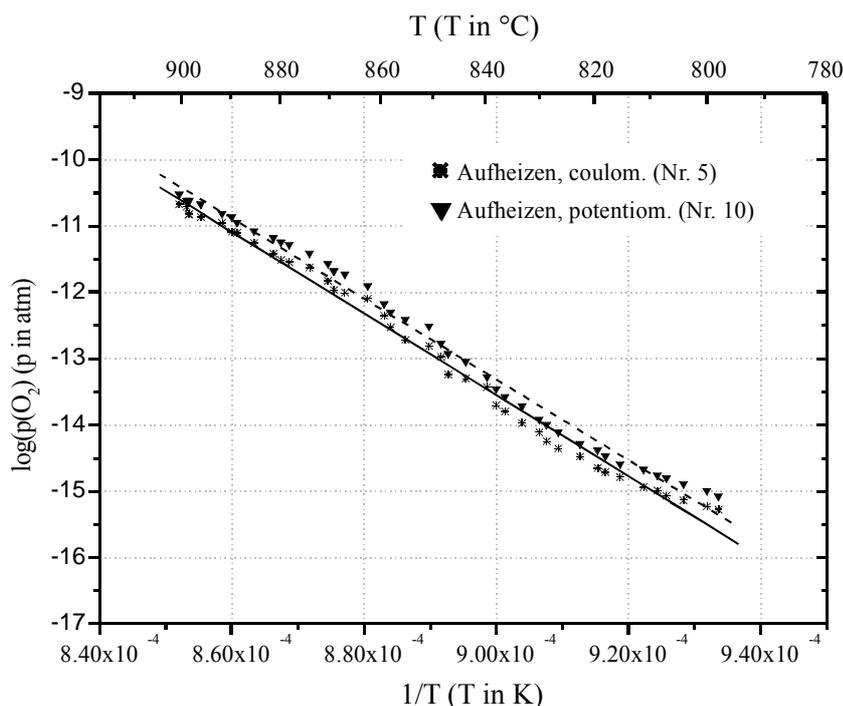


Abbildung 15-9 Potentiometrische und coulometrische Auswertung (2. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).

Tabelle 15-5 Reaktionsenthalpien und -entropien der Messungen im System VPO-8. Grau unterlegt sind die Messungen die für weitere thermodynamische Auswertungen geeignet sind.

Nr.	Messung / Durchgang	Steigung	Achsen- abschnitt	$T_{av.}$ [K]	$\Delta_R H_{T(av.)}^{(c)}$ [kcal/mol]	$\Delta_R S_{T(av.)}^{(c)}$ [cal/(mol·K)]	$p(O_2)_{T(av.)}$ [atm]
1	1/1 Aufheiz ^{a)}	-52317(698)	34,9(7)	981,7	238(3)	159(3)	$4,05 \cdot 10^{-19}$
2	1/1 Abkühl ^{a)}	-45032(1428)	29(2)	916,7	205(7)	133(7)	$1,49 \cdot 10^{-20}$
3	1/2 Aufheiz ^{a)}	-46067(1274)	29(1)	951,8	210(6)	134(6)	$1,00 \cdot 10^{-19}$
4	1/2 Abkühl ^{a)}	-35326(267)	19,6(3)	919,2	161(1)	89(1)	$1,47 \cdot 10^{-19}$
5	2 Aufheiz ^{a)}	-61417(41)	41,7(8)	1122,2	280,5(2)	190(4)	$9,35 \cdot 10^{-14}$
6	1/1 Aufheiz ^{b)}	-42992(152)	24,9(2)	985,4	196,3(7)	113(1)	$1,86 \cdot 10^{-19}$
7	1/1 Abkühl ^{b)}	-39947(323)	23,3(3)	953,2	182(1)	106(1)	$2,46 \cdot 10^{-19}$
8	1/2 Aufheiz ^{b)}	-43643(601)	26,4(6)	986,1	199(3)	120(3)	$1,38 \cdot 10^{-18}$
9	1/2 Abkühl ^{b)}	-35024(230)	19,5(2)	919,2	159(1)	89(1)	$2,49 \cdot 10^{-19}$
10	2 Aufheiz ^{b)}	-60784(922)	41,4(8)	1122,5	277(4)	189(4)	$1,77 \cdot 10^{-13}$

^{a)} coulometrisch; ^{b)} potentiometrisch, ^{c)} Für die Reaktion $4 V_3O_{5,s} = 6 V_2O_{3,s} + O_{2,g}$

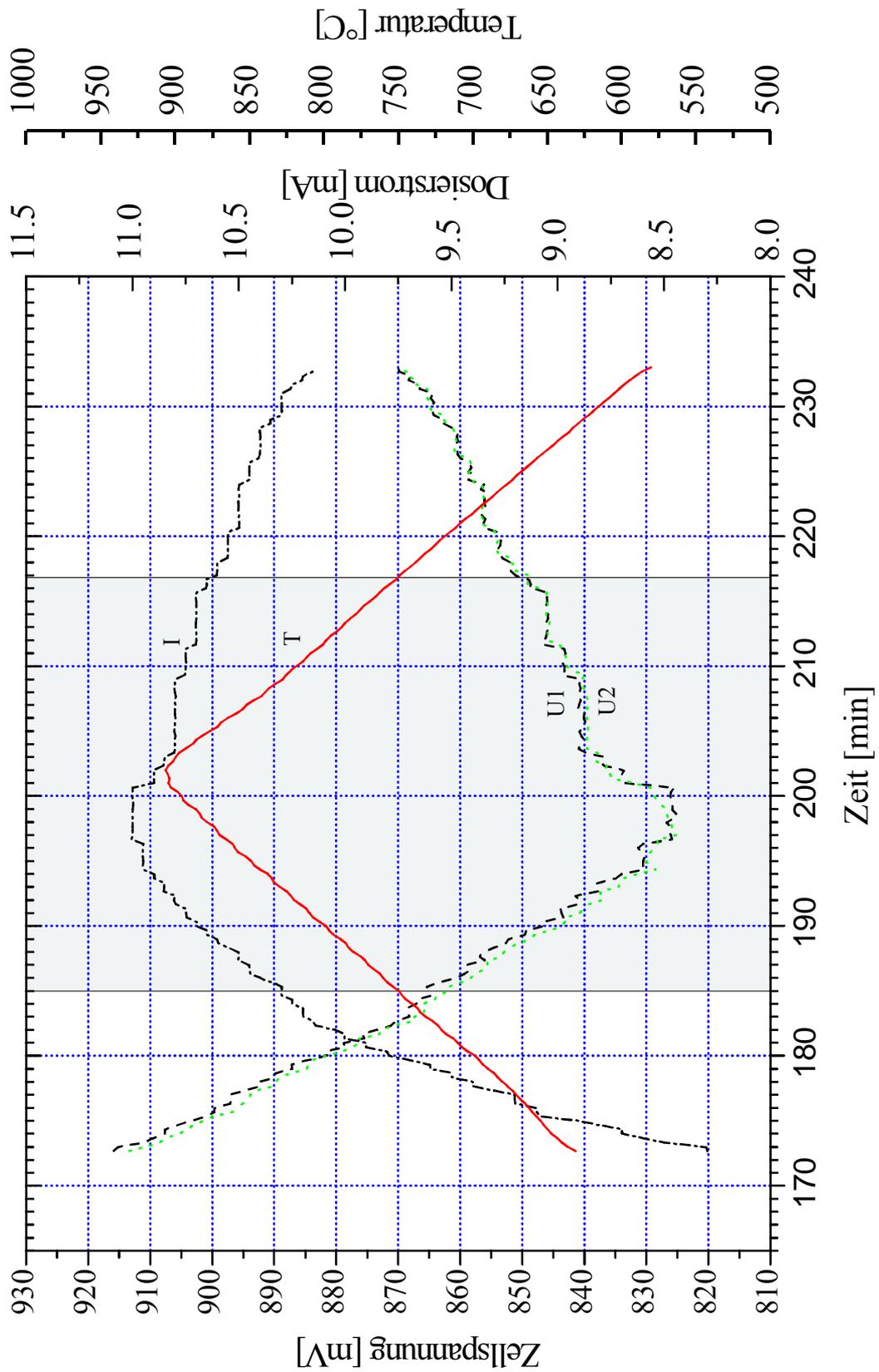


Abbildung 15-10 Messprotokoll der Messung im System VPO-4, grau unterlegt ist der Bereich, in dem die dynamische Messung vorgenommen wurde.

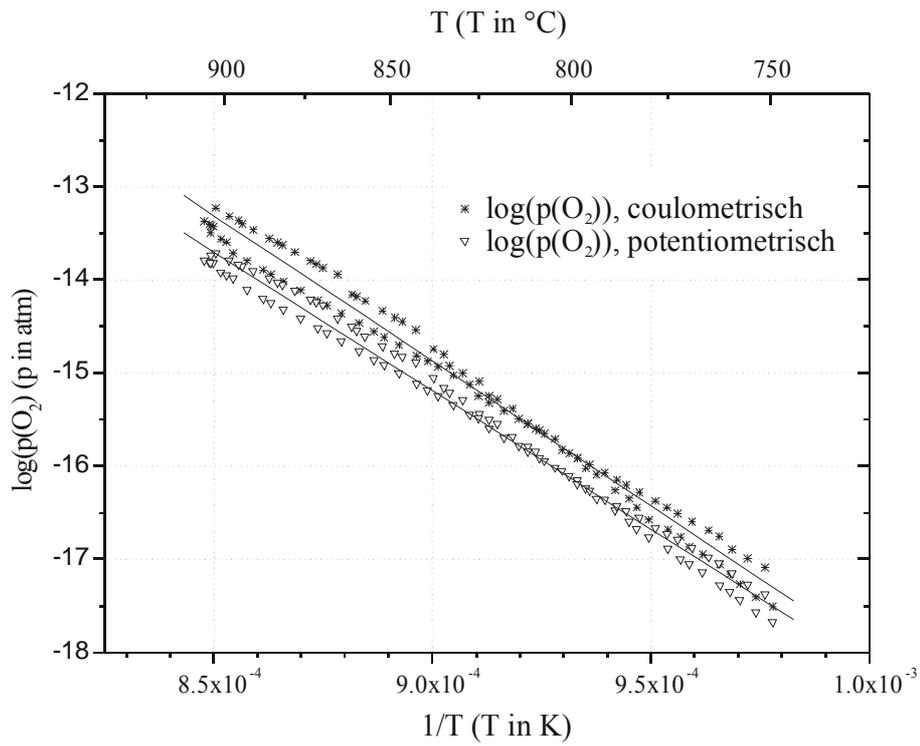


Abbildung 15-11 Potentiometrische und coulometrische Auswertung der Messung im Dreieck VPO-4 mit zugehörigen Regressionsgeraden.

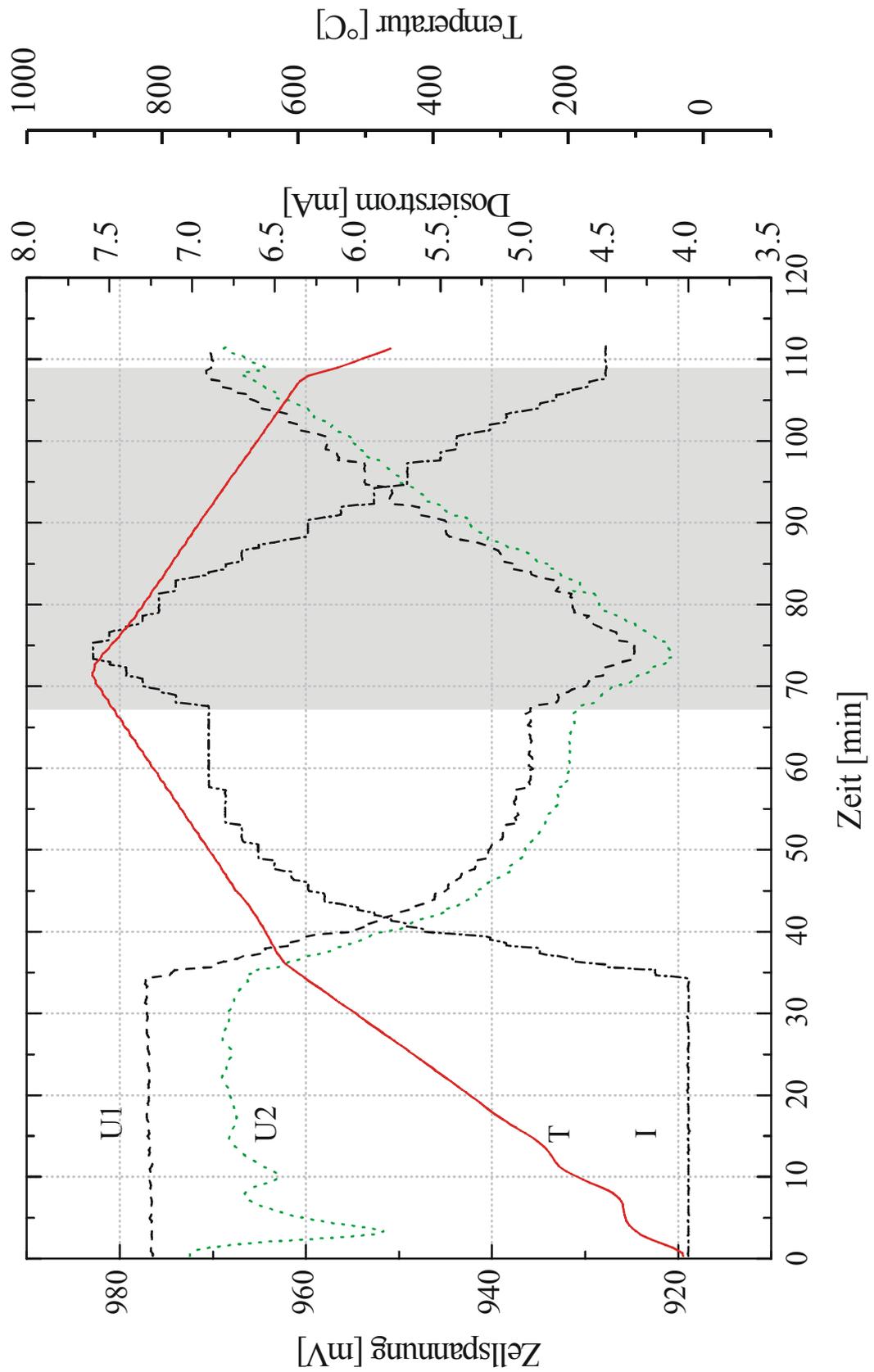


Abbildung 15-12 Messprotokoll der Messung 1 im System VPO-5, grau unterlegt ist der Bereich zur Auswertung der dynamischen Messung dienste.

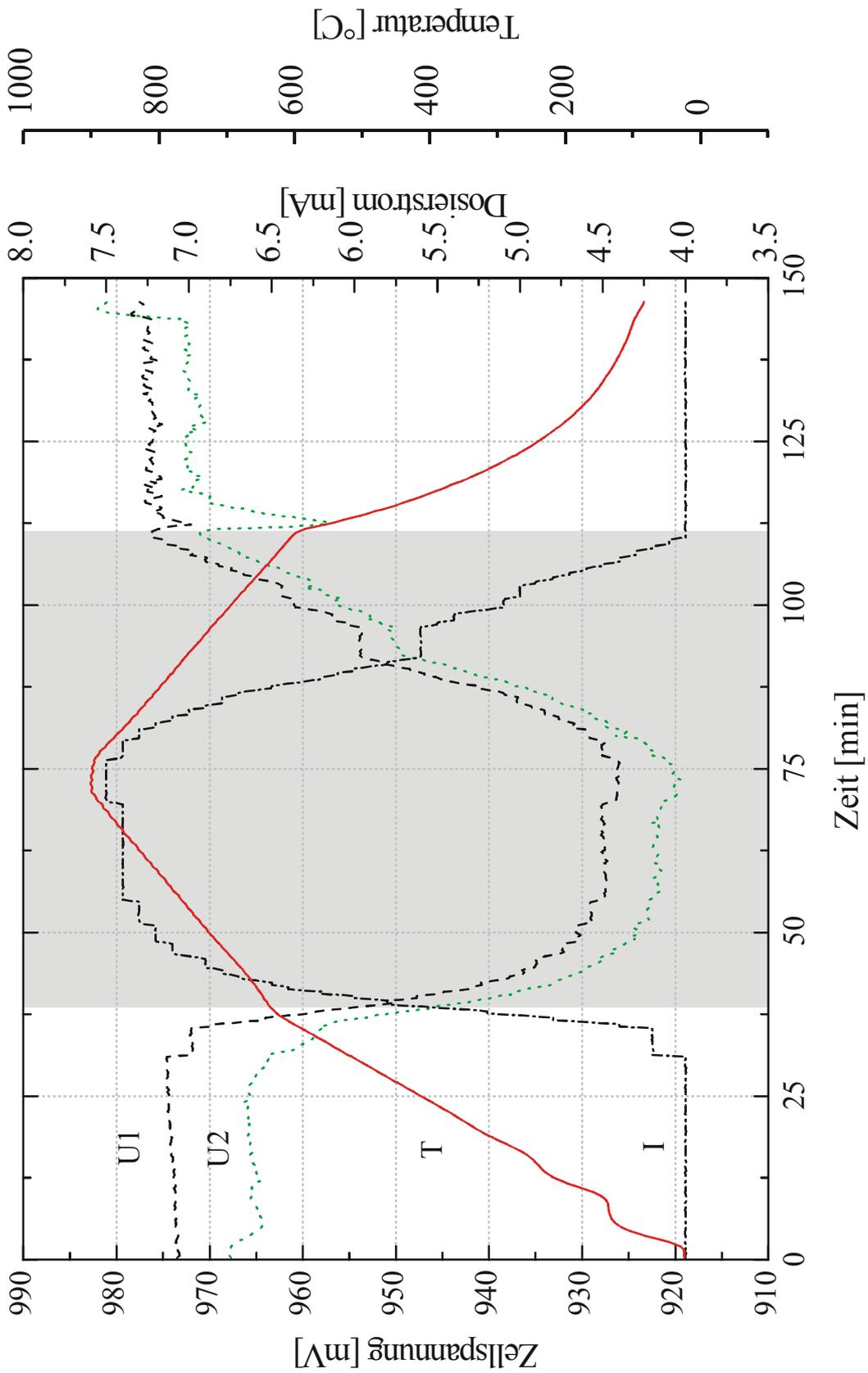


Abbildung 15-13 Messprotokoll der Messung 2 im System VPO-5, grau unterlegt ist der Bereich welcher zur Auswertung der dynamischen Messung diene.

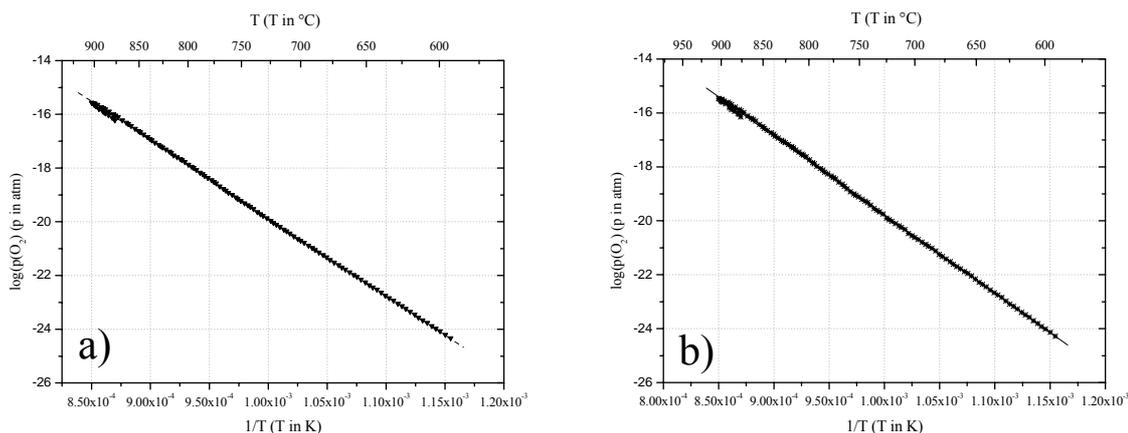


Abbildung 15-14 a) Coulometrische und b) Potentiometrische Auswertung der ersten Messung im Dreieck VPO-5 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.

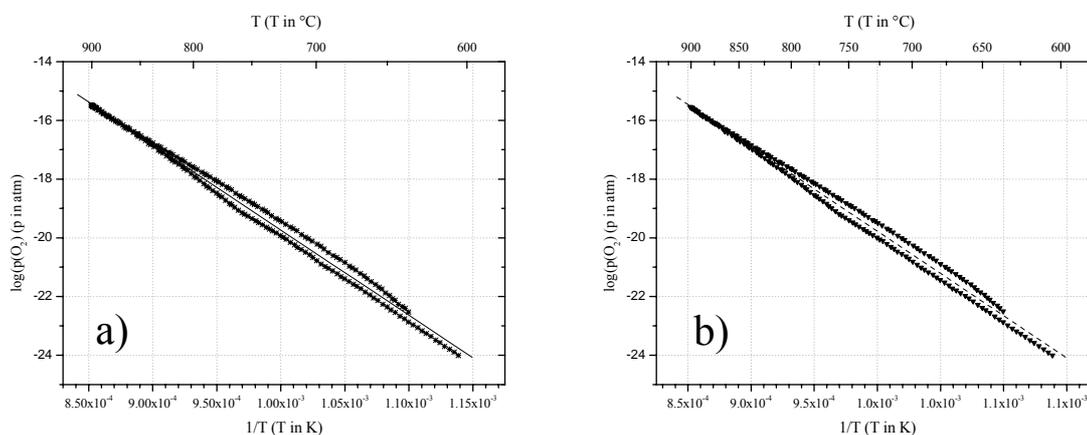


Abbildung 15-15 a) Coulometrische und b) potentiometrische Auswertung der zweiten Messung im Dreieck VPO-5 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.

Tabelle 15-6 Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung VPO-5.

Messung	Steigung	Achsenabschnitt	$T_{av.}$ [K]	$\Delta_R H_{T(av.)}^{c)}$ [kcal/mol]	$\Delta_R S_{T(av.)}^{c)}$ [cal/(mol·K)]	$p(O_2)_{T(av.)}$ [atm]
1 ^{a)}	-29140(50)	9,37(5)	1021,2	-133,1(2)	42,8(2)	$6,84 \cdot 10^{-20}$
1 ^{b)}	-29006(41)	9,14(4)	1021,2	-132,5(2)	41,7(2)	$5,45 \cdot 10^{-20}$
2 ^{a)}	-29081(165)	9,35(16)	1026,2	-132,8(8)	42,2(7)	$1,03 \cdot 10^{-19}$
2 ^{b)}	-28802(166)	9,03(16)	1026,2	-131,5(8)	41,2(7)	$9,19 \cdot 10^{-20}$

a) coulometrisch, b) potentiometrisch, c) Für die Reaktion $12 V_7O_{13,s} = 14 V_6O_{11,s} + O_{2,g}$

Tabelle 15-7 Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V_7O_{13} .

Auswertung Messung	$\Delta_B H_{298}$ / [kcal/mol]	S^0 / [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
Modellierte Daten	-1143,8	99,6
1. Messung, 2. Hauptsatz ^{a)}	-1148,5(2,4)	98,7(2,4)
1. Messung, 2. Hauptsatz ^{b)}	-1148,4(2,4)	98,8(2,4)
1. Messung, 3. Hauptsatz ^{a)}	-1147,55	99,6 ^{c)}
1. Messung, 3. Hauptsatz ^{b)}	-1147,60	99,6 ^{c)}
2. Messung, 2. Hauptsatz ^{a)}	-1148,4(9,0)	98,7(8,4)
2. Messung, 2. Hauptsatz ^{b)}	-1148,3(9,0)	98,8(8,4)
2. Messung, 3. Hauptsatz ^{a)}	-1147,49	99,6 ^{c)}
2. Messung, 3. Hauptsatz ^{b)}	-1147,51	99,6 ^{c)}

^{a)} coulometrisch, ^{b)} potentiometrisch, ^{c)} Abschätzung

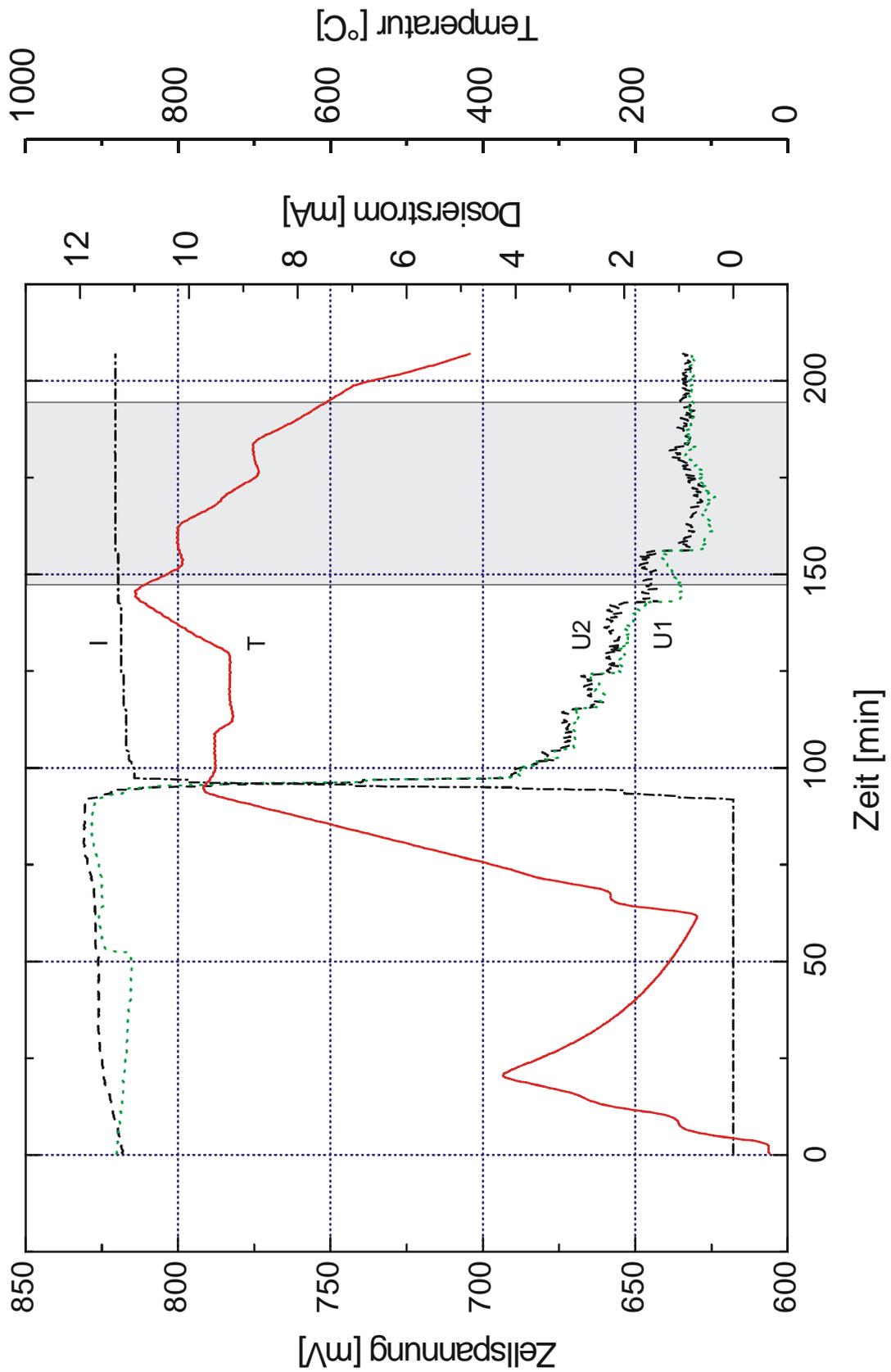


Abbildung 15-16 Messprotokoll der Messung VPO-9a. Grau unterlegt sind die Bereiche, in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.

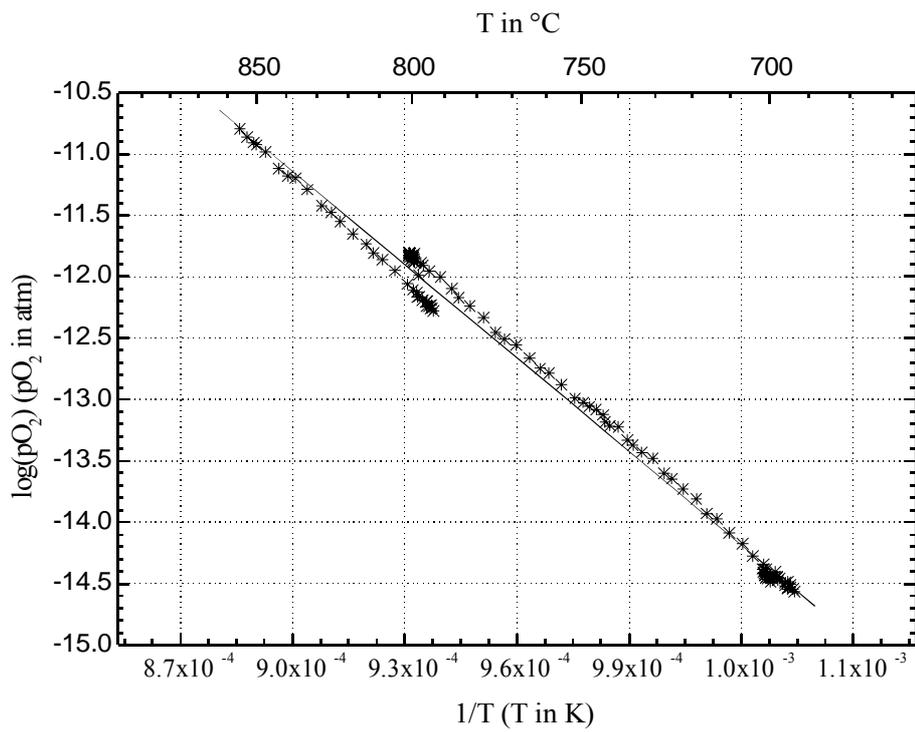


Abbildung 15-17 Potentiometrische Auswertung des Messlaufes VPO-9a mit zugehöriger Regressionsgeraden.

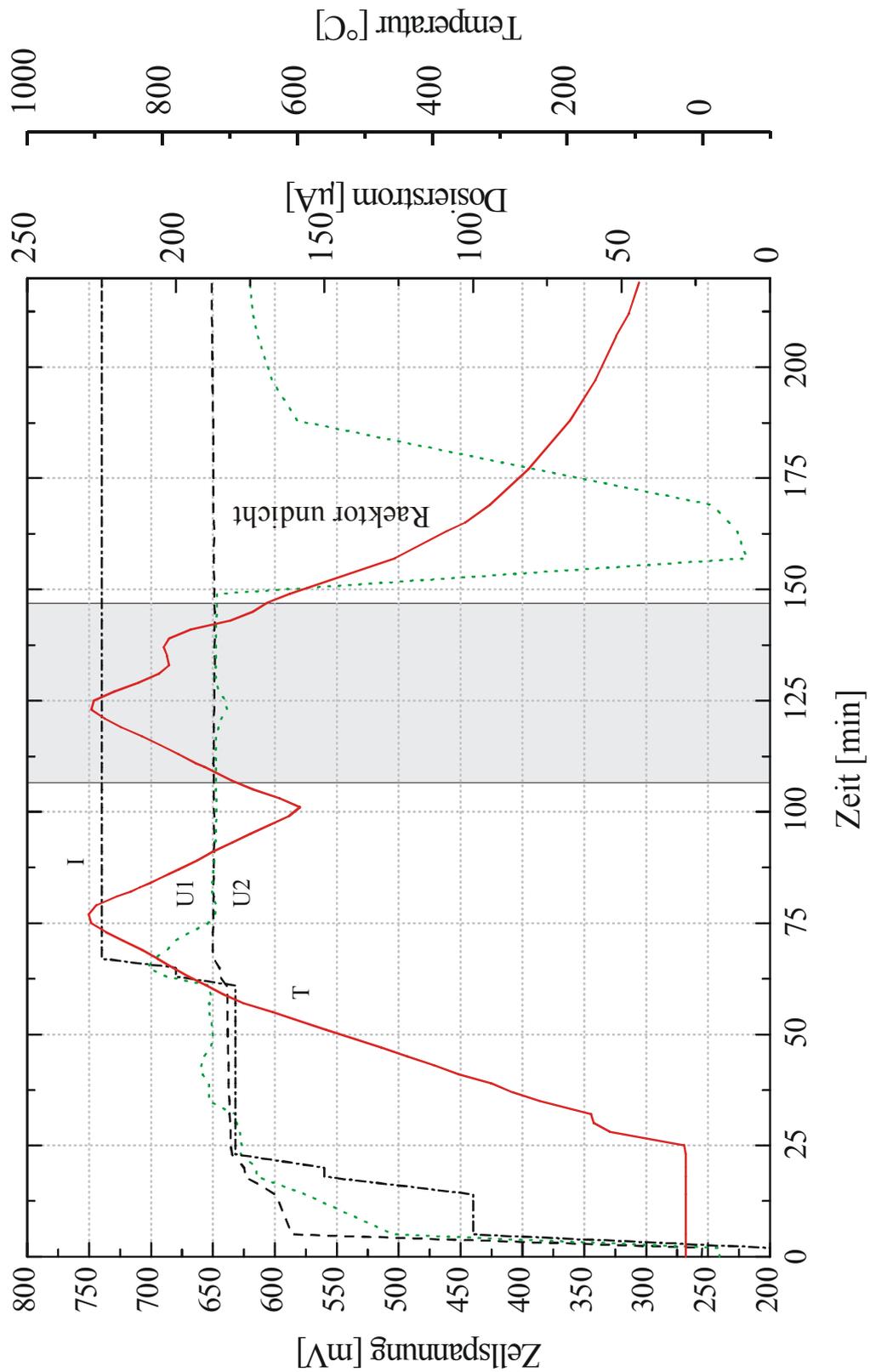


Abbildung 15-18 Messprotokoll der Messung VPO-9R2(V). Grau unterlegt ist der Bereich, in dem eine dynamische Messung vorgenommen wurde. Der Punkt, ab dem der Reaktor eine Undichtigkeit aufwies, ist gekennzeichnet.

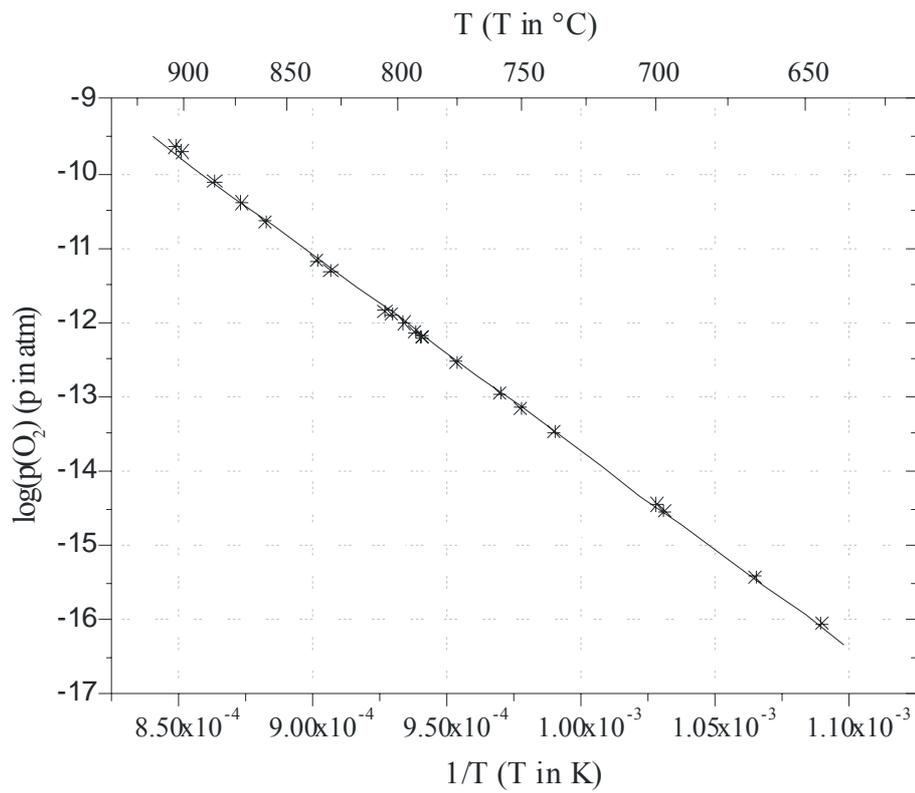


Abbildung 15-19 Potentiometrische Auswertung der Messung VPO-9R2(V) mit zugehöriger Regressionsgeraden.

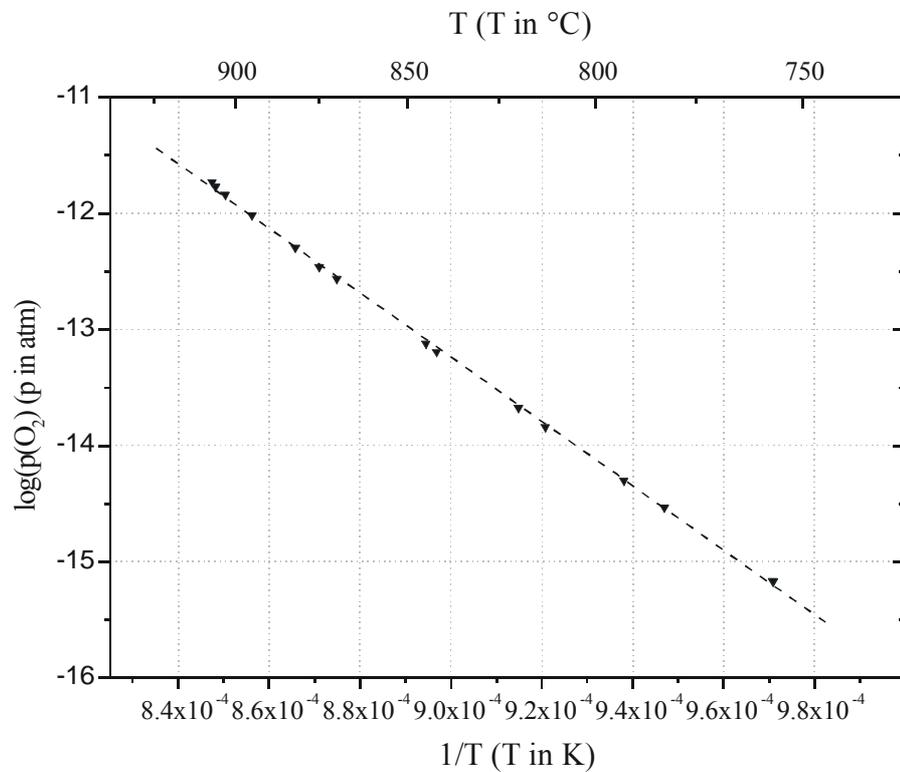


Abbildung 15-20 Potentiometrische Auswertung der Messung VPO-9GV mit zugehöriger Regressionsgeraden.

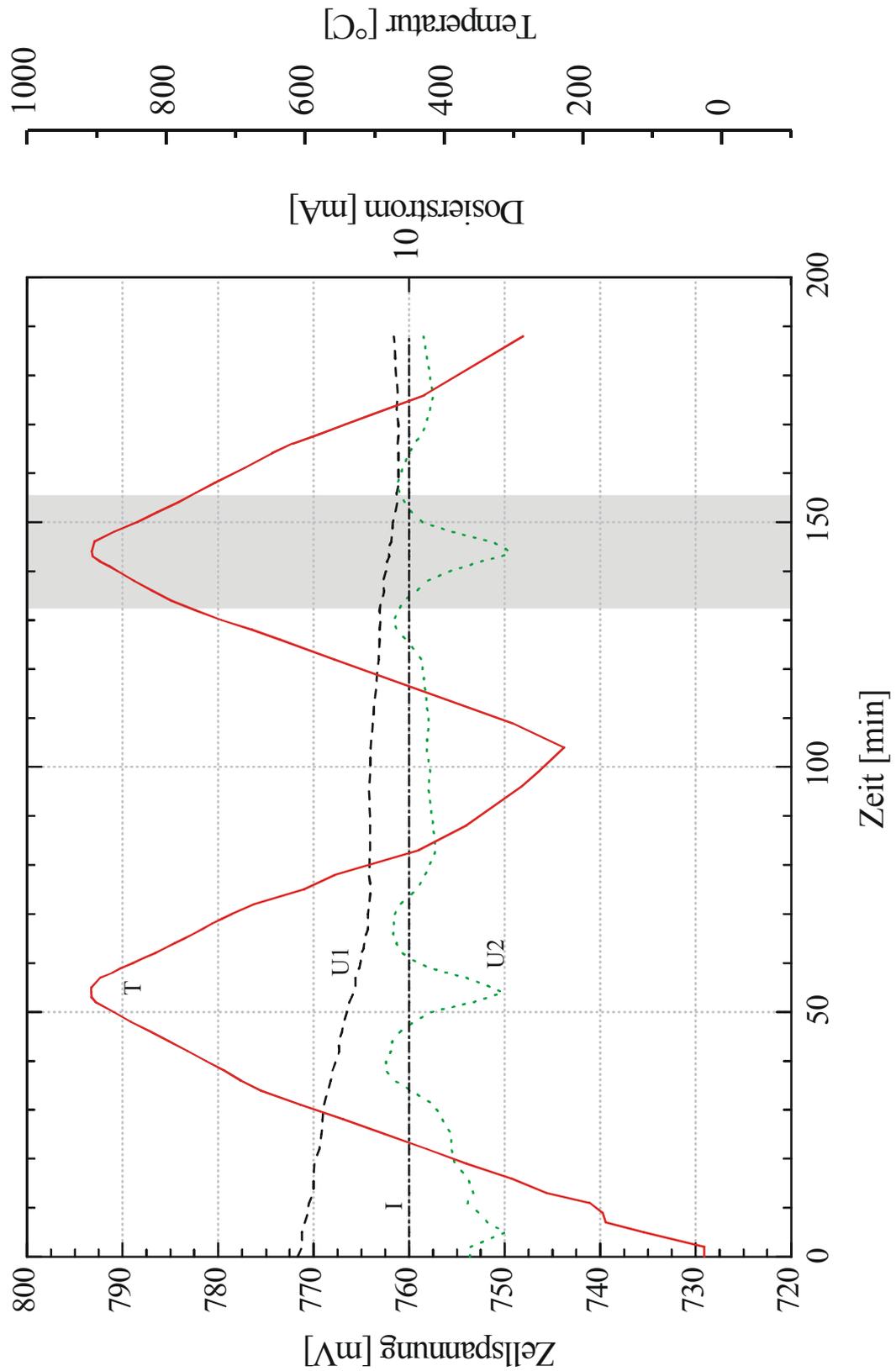


Abbildung 15-21 Messprotokoll der Messung VPO-9GV. Grau unterlegt ist der Bereich der zur Auswertung herangezogen wurde.

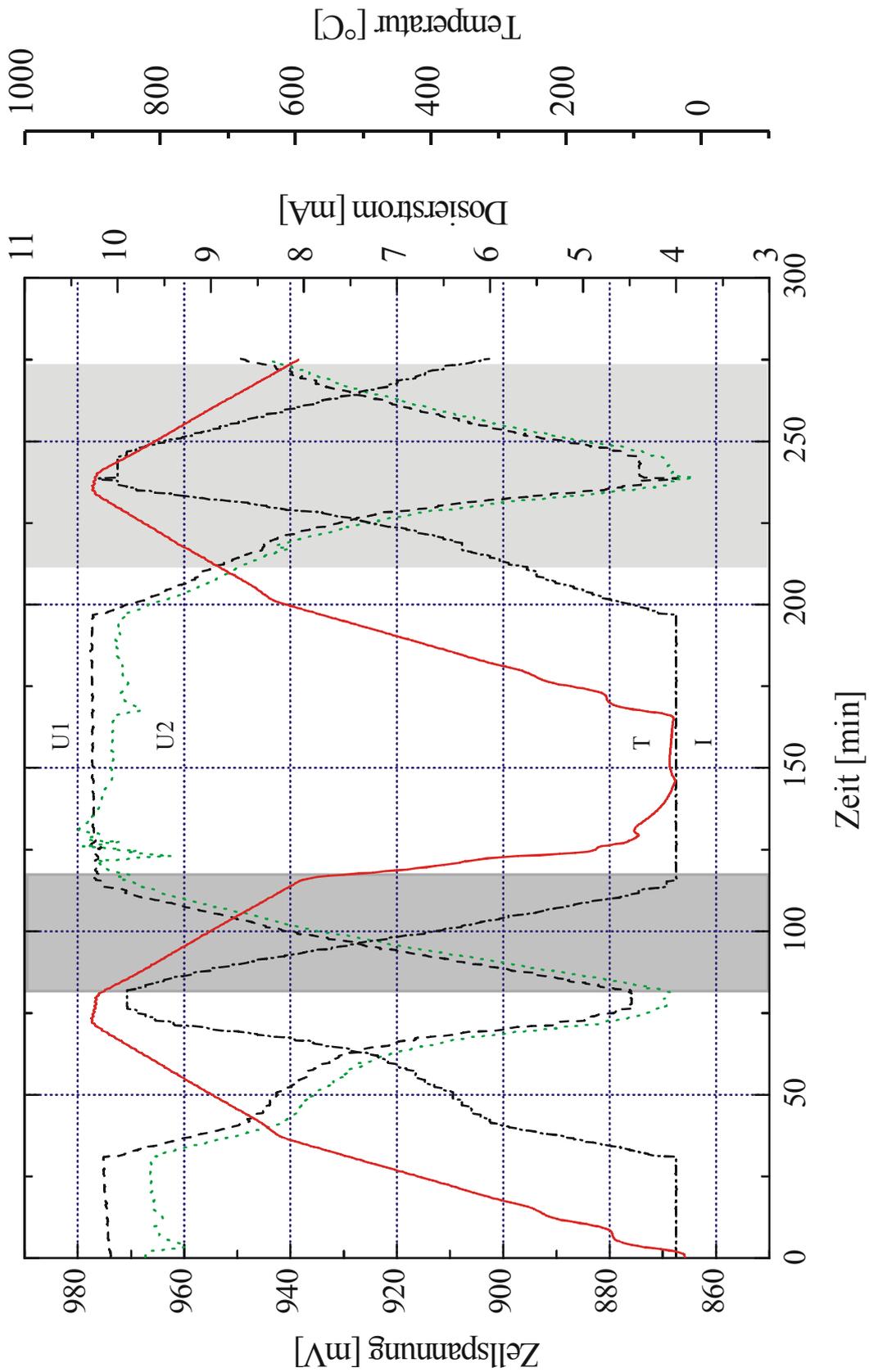


Abbildung 15-22 Messprotokoll der Messung im System VPO-6. Grau unterlegt sind die Bereiche, in denen eine dynamische Messung vorgenommen wurde.

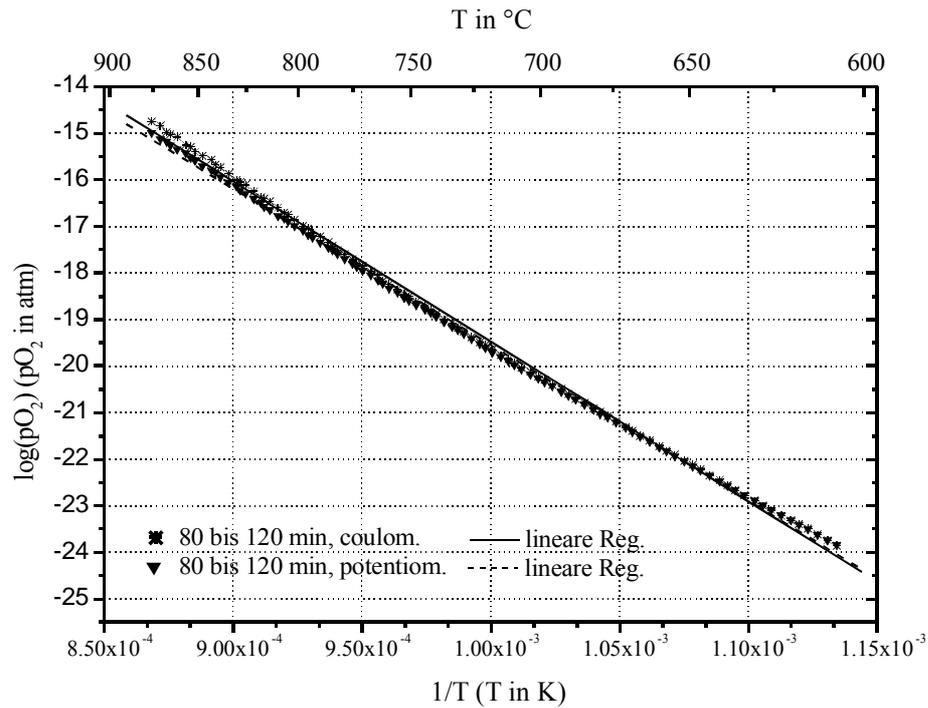


Abbildung 15-23 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 1 von 80 bis 120 Minuten der Messung VPO-6 mit zugehörigen Regressionsgeraden.

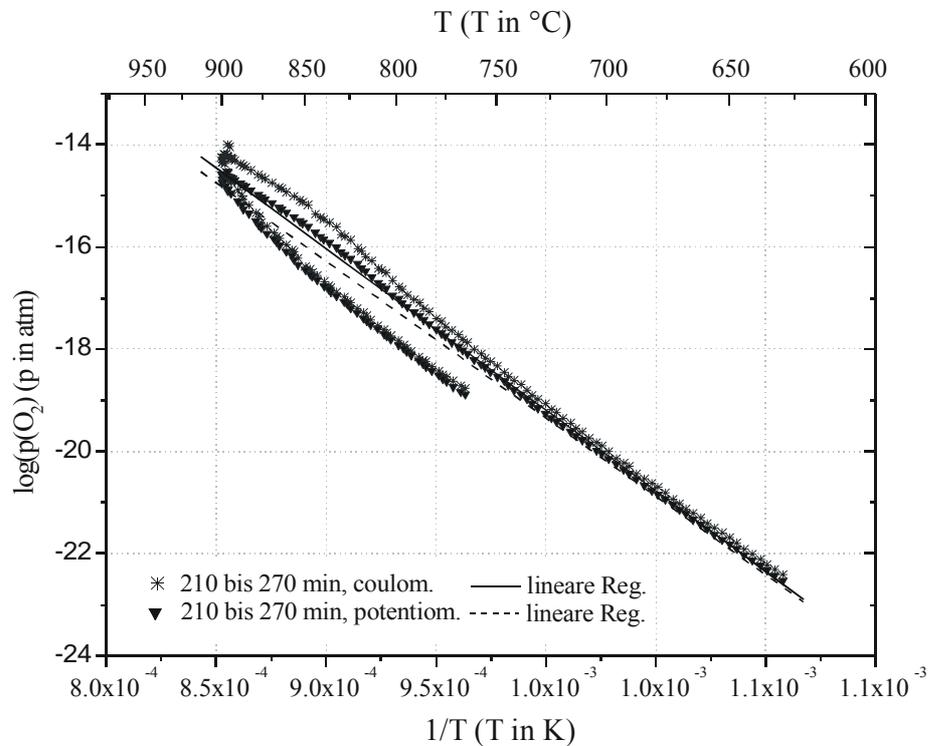


Abbildung 15-24 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 2 von 210 bis 270 Minuten der Messung VPO-6 mit zugehörigen Regressionsgeraden.

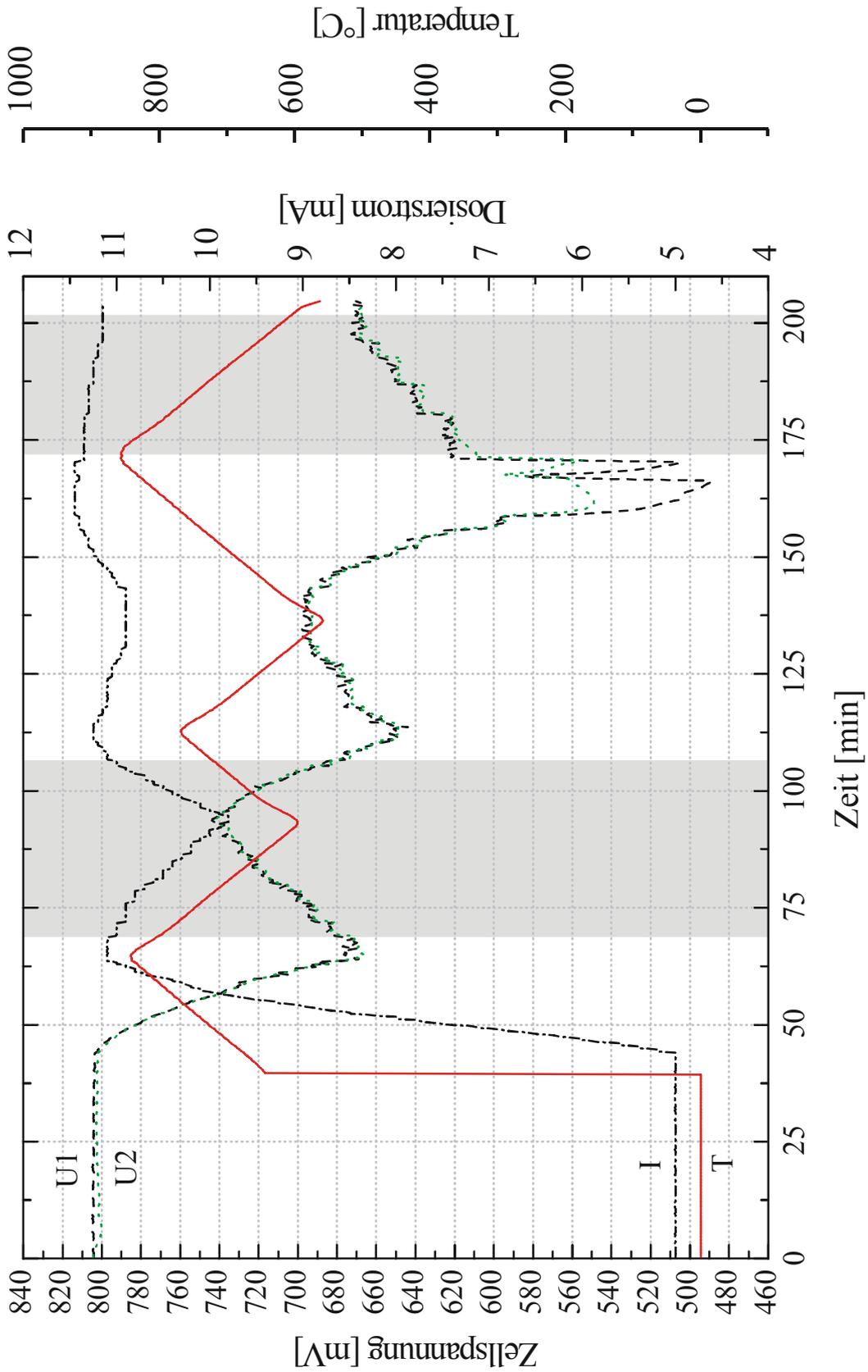


Abbildung 15-25 Messprotokoll der Messung VPO-7. Grau unterlegt sind die Bereiche die zur Auswertung verwendet wurden.

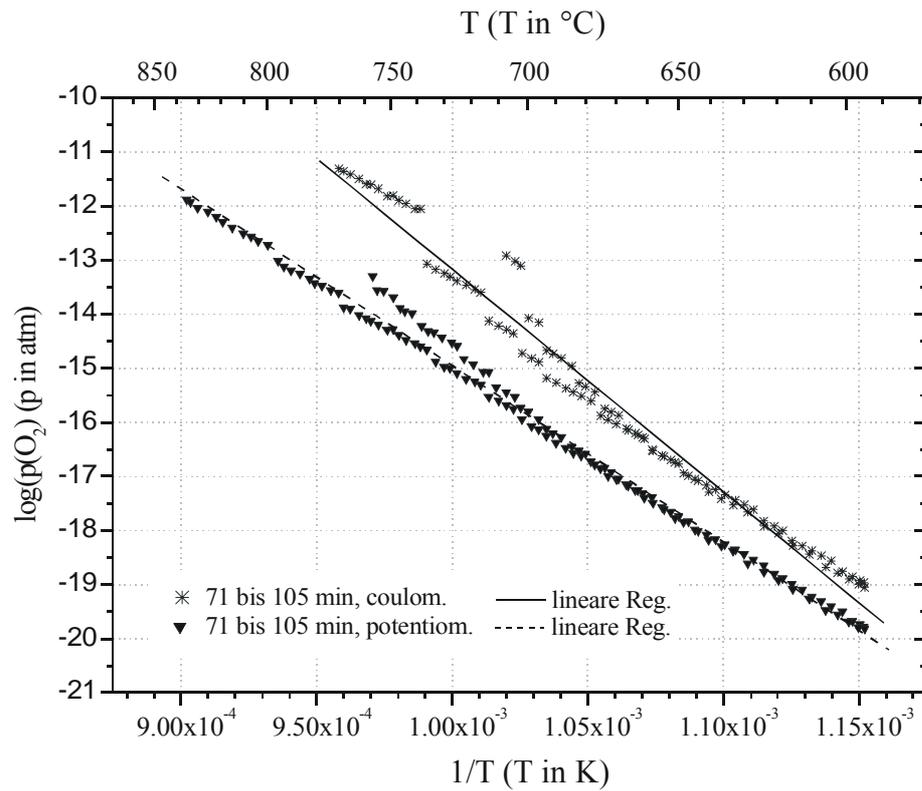


Abbildung 15-26 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 1 von 71 bis 105 Minuten der Messung VPO-7 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.

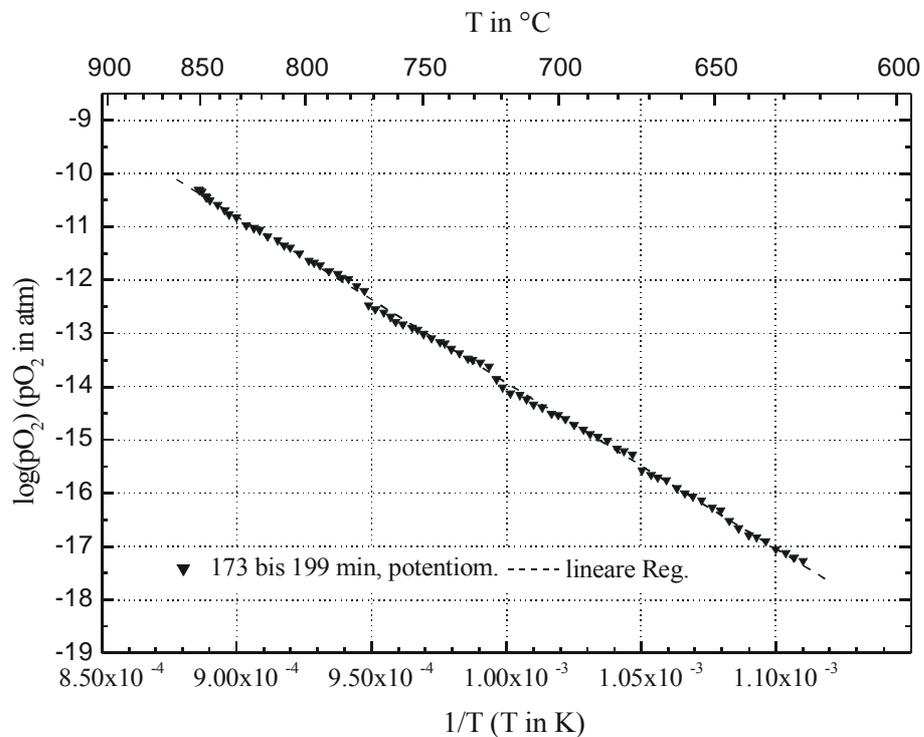


Abbildung 15-27 Potentiometrische Auswertung des Bereichs 2 von 173 bis 199 Minuten der Messung VPO-7 mit der zugehörigen Regressionsgeraden.

16 Verzeichnisse

16.1 Abbildungen

Abbildung 2-1	Flussdiagramm zum Modell des kooperativen Transports.....	6
Abbildung 2-2	Schematischer Aufbau eines Sauerstoffsensors auf ZrO_2 -Basis.....	9
Abbildung 2-3	Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken...	10
Abbildung 2-4	Typisches Protokoll einer Sauerstoffpartialdruckmessung. Markiert sind die Bereiche, die zur Auswertung verwendet wurden. Der Bereich links ist ein Beispiel für eine „kontinuierliche Messung“. Der rechte Bereich zeigt eine „Stufenmessung“.....	12
Abbildung 2-5	Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Wassergleichgewichtes wie es sich aus den Modellrechnungen ergibt. Symbole: berechnete Werte, Linie: Regressionsgerade.....	14
Abbildung 2-6	Schema einer kombinierten Ausheiz- und Chlorierungsapparatur.....	19
Abbildung 2-7	Schemazeichnung der verwendeten Pressform.....	21
Abbildung 3-1	Schematische Darstellung des Strahlenganges in einer Guinierkamera.....	23
Abbildung 3-2	Die Geometrie eines Vierkreisdiffraktometers – Eulerwiege.....	27
Abbildung 3-3	Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle mit Knudsenzelle.....	37
Abbildung 5-1	Bodenkörper aus Gleichgewichtsexperimenten. a) Pressling der Zusammensetzung $VPO_4 / V_4(P_2O_7)_3 / V_2(VO)(P_2O_7)_2$, b) Pressling der Zusammensetzung $(VO)_2P_2O_7 / VO(PO_3)_2 / V_2(VO)(P_2O_7)_2$, türkisarbene Kristalle an der Ampullenwand $(VO)SiP_2O_8$; c) Pressling der Zusammensetzung $V_2O_3 / V_3O_5 / VPO_4$; d) Ampulle mit starkem Glasangriff unter Bildung von $V_4P_6Si_2O_{25}$	50
Abbildung 5-2	Übersicht über die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Vanadium / Phosphor / Sauerstoff bei $800^\circ C$. Gestrichelte Linien symbolisieren Gleichgewichtsbeziehungen bei Temperaturen unterhalb $800^\circ C$, offene Kreise kennzeichnen Gleichgewichtsphasen, die bei $800^\circ C$ nicht als Festkörper vorliegen. a) VPO_4 , b) $(VO)_2P_2O_7$, c) $VOPO_4$, d) $V_2(VO)(P_2O_7)_2$, e) $V_4(P_2O_7)_3$, f) $V_2P_4O_{13}$, g) $V(PO)_3$, h) $VO(PO_3)_2$, i) V_2OPO_4 , j) VP , k) VP_2 , l) VP_4 , m) $R2(V)$	53
Abbildung 5-3	A) Ausschnitt mit den Koexistenzen der Vanadiumoxide und Vanadiumphosphate. B) Ausschnitt mit den Koexistenzen im „ P_4O_{10} -reichen“ Bereich des Phasendreiecks $V / P / O$	54
Abbildung 5-4	Vergleich der Guinierdiagramme von $R2(Ti)$ (unten) und der neuen Verbindung $R2(V)$	57
Abbildung 6-1	Abschätzungen der auf ein Mol Oxid bezogenen Bildungsenthalpien der Vanadiumphosphate.....	75
Abbildung 6-2	Gleichgewichtsgebiete $VPO-1$, $VPO-2$ und $VPO-3$	77
Abbildung 6-3	Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes im System $VPO-1$, Modellrechnung. ..	78
Abbildung 6-4	Coulometrische Auswertung der Aufheiz- und Abkühlkurve sowie der stationären Messung im Dreieck $VPO-2$ mit zugehörigen Regressionsgeraden.....	80

Abbildung 6-5	Auswertungen der Messungen im Dreieck VPO-3 mit zugehörigen Regressionsgeraden. A) 1. Messlauf, potentiometrische Auswertung. B) 1. Messlauf, coulometrische Auswertung. C) 2. Messlauf, potentiometrische Auswertung. D) 2. Messlauf, coulometrische Auswertung.....	83
Abbildung 6-6	Übersicht der Messungen im Koexistenzbereich der Vanadiumoxide mit VPO ₄ (Messungen VPO-8, VPO-4, VPO-5).....	86
Abbildung 6-7	Der berechnete Verlauf der molaren Wärmekapazitäten der Vanadiumoxide mit der Temperatur nach Gleichung 6-13.....	89
Abbildung 6-8	Gegenüberstellung von beobachteten [125] und berechneten Sauerstoffpartialdrücken (Daten aus Tabelle 6-13). Durchgezogene Linien entsprechen den beobachteten Druckverläufen. Symbole zeigen die berechneten Drücke für ausgewählte Temperaturen.....	91
Abbildung 6-9	Vergleich der aus der Modellierung (Sterne) neu gewonnenen Standardbildungsenthalpien ^{a)} und Standardentropien ^{b)} der Vanadiumoxide VO _x (1,5 ≤ x ≤ 2,5) mit den Literaturwerten (Kreise). Die Werte sind bezogen auf ein Mol Vanadium.	92
Abbildung 6-10	Vergleich der Messkurven (ausgefüllte Symbole) im System VPO-8 mit den aus der Literatur bekannten Drücken (offene Symbole, gemäß Tabelle 6-10).	94
Abbildung 6-11	Vergleich der Messung VPO-4 mit Literaturangaben (durchgezogene Linien) und den daraus berechneten Partialdrücken (Symbole) für verschiedene Bodenkörper.	97
Abbildung 6-12	Vergleich der Messung VPO-5 (2. Messung, potentiometrisch) mit den für die Modellierung der thermodynamischen Daten verwendeten Partialdruckkurven.....	99
Abbildung 6-13	Übersicht über die Messungen im Bereich des Phasendreieckes mit hohem Sauerstoffpartialdruck.....	100
Abbildung 6-14	Übersicht über den Verlauf von Dosierstrom I, Nernstspannung U und dem zugehörigen Volumenverhältnis von H ₂ /H ₂ O mit der Änderung des Druckes.	101
Abbildung 6-15	Vergleich der experimentell bestimmten molaren Standardbildungsenthalpien (Dreiecke) von V ₃ O ₅ , V ₄ O ₇ und V ₇ O ₁₃ mit den Bildungsenthalpien, wie sie sich aus der Modellierung ergeben haben (Sterne, vgl. Abschnitt 6.5.1).....	111
Abbildung 6-16	Vergleich der aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen gewonnenen thermodynamischen Daten mit den abgeschätzten Werten (Sterne). A) Vanadium(III)-phosphate, B) Vanadium(IV)-phosphate. Die Kleinbuchstaben an den Symbolen verweisen auf die Fußnoten von Tabelle 6-24. Ausgefüllte Kreise symbolisieren die Werte, die für die Modellrechnungen verwendet wurden.....	111
Abbildung 7-1	Gelb-grüne Kristalle von Ba ₃ V ₄ (PO ₄) ₆ , die aus einem isothermen Temperexperiment mit Iod als Mineralisator gewonnen wurden.....	115
Abbildung 7-2	a) Guinierdiagramm von Ba ₃ V ₄ (PO ₄) ₆ , b)simuliertes Strichdiagramm.....	117
Abbildung 7-3	Ba ₃ V ₄ (PO ₄) ₆ . ORTEP-Darstellung der Polyeder mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%) und Bindungslängen in Å. A) [Ba(1)O ₁₂]-Polyeder, B) [Ba(2)O ₉]-Polyeder, C) [V(1)O ₆]-Oktaeder, D) [V(2)O ₆]-Oktaeder, E) [PO ₄]-Tetraeder.	124
Abbildung 7-4	Projektion der Struktur von Ba ₃ V ₄ (PO ₄) ₆ entlang der a-Achse ([PO ₄]-Tetraeder: hellgrau, [V(1)O ₆]-Oktaeder: mittelgrau; [V(2)O ₆]-Oktaeder: dunkelgrau; Ba(1): helle Kreise; Ba(2): dunkle Kreise).	129

- Abbildung 7-5 Strukturelemente der $Ba_3V_4(PO_4)_6$ Struktur; A) $[V_2P_3O_{18}]$ -Gruppe, B) Käfig aus $[VO_6]$ -Oktaedern und $[PO_4]$ -Tetraedern mit zwei Ba^{2+} -Ionen (schwarz: Ba1, hellgrau: Ba2). Zur besseren Übersicht sind Polyeder im Vordergrund transparent dargestellt. 130
- Abbildung 7-6 Stapelung von $[V_2P_3O_{18}]$ -„Stäbchen“ [137]. 130
- Abbildung 7-7 Vergleich des Netzwerks aus $[PO_4]$ -Tetraedern (gelb) und $[MO_6]$ -Oktaedern der a) NASICON-Struktur ($M = Zr$; rot) und b) der Langbeinitstruktur von $Ba_3V_4(PO_4)_6$ (grün). ... 131
- Abbildung 8-1 Typische Kristalle von VP_3SiO_{11} 134
- Abbildung 8-2 Guinierdiagramm von VP_3SiO_{11} a) mit Simulation b). 135
- Abbildung 8-3 VP_3SiO_{11} . A) Projektion der Kristallstruktur entlang $[210]$ B) Projektion der Kristallstruktur entlang $[001]$ (grün: $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb: $[P_2O_7]$ -Gruppen, türkis: $[Si_2O_7]$ -Gruppen). 139
- Abbildung 8-4 ORTEP-Darstellung der Polyeder mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%) und Bindungslängen in Å. A) $[Si_2O_7]$ -Gruppe, B) $[P_2O_7]$ -Gruppe, C) $[VO_6]$ -Oktaeder. 141
- Abbildung 8-5 Schematische Darstellung der Stabilisierung von Elektronen im t_{2g} -Orbital durch trigonale Verzerrung eines regulären Oktaeders. 144
- Abbildung 9-1 UV/VIS/NIR-Mikroekristall- und Remissionsspektrum von $Ba_3V_4(PO_4)_6$ 146
- Abbildung 9-2 UV/VIS/NIR-Mikroekristall-Elektronenspektrum von $V(PO_3)_3$ 147
- Abbildung 9-3 Gelb-grüne Kristalle von $V(PO_3)_3$ aus einem Temperexperiment (Nr.12, Tabelle 5-1). 147
- Abbildung 9-4 UV/VIS/NIR-Mikroekristall-Elektronenspektrum von VP_3SiO_{11} 148
- Abbildung 10-1 Übersicht über die Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff bei $800^\circ C$. a) $U_2O(PO_4)_2$, b) UP_2O_7 , c) $U(P_4O_{12})$, d) $U(UO_2)(PO_4)_2$, e) $(UO)_2(P_6O_{17})$, f) UP , g) U_3P_4 , h) UP_2 . In den grau unterlegten Bereichen wurden keine Experimente durchgeführt. 155
- Abbildung 10-2 Guinierdiagramm des unbekanntes Uransilicophosphates. 160
- Abbildung 11-1 Massenspektrum der Gasphase im Bereich von 298 bis 311 m/z während der Umsetzung von $UTaO_5$ mit Chlor bei $700^\circ C$. Relative Verstärkung 1. Isotopenaufspaltungsmuster für ^{238}U und $^{35/37}Cl$ 163
- Abbildung 11-2 Massenspektrum der Gasphase im Bereich von 339 bis 349 m/z während der Umsetzung von $UTaO_5$ mit Chlor bei $700^\circ C$. Relative Verstärkung 10. Isotopenaufspaltungsmuster für ^{238}U und $^{35/37}Cl$ 163
- Abbildung 12-1 Stark verwachsene Kristalle von UPO_4Cl aus einem chemischen Transportexperiment. 167
- Abbildung 12-2 Guinierdiagramm von UPO_4Cl . a) Strichdiagramm der berechneten Reflexlagen, b) Guinieraufnahme, c) Reflexlagen von Tiefquarz. 168
- Abbildung 12-3 ORTEP-Darstellung des $[UO_6Cl_2]$ -Polyeders A) und des $[PO_4]$ -Tetraeders B) mit anisotropen Schwingungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%); Bindungslängen in Å. 172
- Abbildung 12-4 UPO_4Cl ; Projektion der Kristallstruktur, links: auf die bc-Ebene, rechts: auf die ab-Ebene (grün: $[UO_6Cl_2]$ -Polyeder, gelb: $[PO_4]$ -Tetraeder). 174

- Abbildung 12-5 *Polarisierte UV/VIS/NIR-Mikroekristallspektrometer Elektronenspektrum von UPO_4Cl . a) vpol, b) hpol, c) $UPO_4Cl \cdot 2H_2O$ [174], d) $U_2O(PO_4)_2$ [176], e) $U(O_3PC_6H_5)_2$ [177].*..... 176
- Abbildung 13-1 *Übersicht über die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem V / P / O bei 800°C. Gestrichelte Linien symbolisieren Gleichgewichtsbeziehungen unterhalb 800°C, offene Kreise kennzeichnen Phasen, die bei 800°C nicht als Festkörper vorliegen. a) VPO_4 , b) $(VO)_2P_2O_7$, c) $VOPO_4$, d) $V_2(VO)(P_2O_7)_2$, e) $V_4(P_2O_7)_3$, f) $V_2P_4O_{13}$, g) $V(PO)_3$, h) $VO(PO_3)_2$, i) V_2OPO_4 , j) VP , k) VP_2 , l) VP_4 , m) $R_2(V)$.*..... 177
- Abbildung 13-2 *Übersicht über die Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem Uran / Phosphor / Sauerstoff bei 800°C. a) $U_2O(PO_4)_2$, b) UP_2O_7 , c) $U(PO_3)_4 / U(P_4O_{12})$, d) $U(UO_2)(PO_4)_2$, e) $(UO)_2(P_6O_{17})$, f) UP , g) U_3P_4 , h) UP_2 .*..... 179
- Abbildung 14-1 *Guinieraufnahme von α - $VOPO_4$. a) Simuliertes Strichdiagramm [80], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 181
- Abbildung 14-2 *Guinieraufnahme von β - $VOPO_4$. a) Strichdiagramm der Simulation [79], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 182
- Abbildung 14-3 *Guinierdiagramm von $VO(H_2PO_4)$. a) Strichdiagramm der Simulation [85], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 182
- Abbildung 14-4 *Guinierdiagramm von α - $VO(PO_3)_2$. a) Strichdiagramm der Simulation [84], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 183
- Abbildung 14-5 *Guinierdiagramm von $V_4(P_2O_7)_3$. a) Strichdiagramm der Simulation [89], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 183
- Abbildung 14-6 *Guinierdiagramm von V_2O_3 . a) Strichdiagramm der Simulation [89], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 184
- Abbildung 14-7 *Guinierdiagramm von VP . a) Strichdiagramm der Simulation [92], b) Guinieraufnahme, c) Simulation der Reflexlagen von Tiefquarz.*..... 184
- Abbildung 14-8 *Guinierdiagramm von UP_2O_7 . a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [145].*..... 185
- Abbildung 14-9 *Guinierdiagramm von $U(UO_2)(PO_4)_2$. a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [146].*..... 185
- Abbildung 14-10 *Guinierdiagramm von $U(PO_3)_4$. a) IP-Guinieraufnahme, b) Simulation [148].*..... 186
- Abbildung 15-1 *Messprotokoll der Messung 1 im System VPO-1 im Bereich von 300 bis 600°C.*..... 195
- Abbildung 15-2 *Messprotokoll der Messung 2 im System VPO-1 im Bereich von 400 bis 800°C.*..... 196
- Abbildung 15-3 *Messprotokoll der Messung im System VPO-2, grau unterlegt ist der Bereich der dynamischen Messung, mit Pfeilen sind die stationären Messpunkte markiert.*..... 197
- Abbildung 15-4 *Messprotokoll der Messung im System VPO-3, grau unterlegt sind die Bereiche in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.*..... 198
- Abbildung 15-5 *Messprotokoll der ersten Messung (Ar-1000 ppm H_2 , trocken) im System VPO-8, grau unterlegt sind die Bereiche in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.*..... 199
- Abbildung 15-6 *Messprotokoll der zweiten Messung (Ar-1000 ppm H_2 , befeuchtet) im System VPO-8, grau unterlegt ist der Bereich in dem eine dynamische Messung vorgenommen wurde.*..... 200
- Abbildung 15-7 *Potentiometrische und coulometrische Auswertung (1. Messdurchgang, 1. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).*..... 201

Abbildung 15-8 Potentiometrische und coulometrische Auswertung (2. Messdurchgang, 1. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).....	201
Abbildung 15-9 Potentiometrische und coulometrische Auswertung (2. Messung) im Dreieck VPO-8 mit zugehörigen Regressionsgeraden (vgl. Tabelle 15-5).	202
Abbildung 15-10 Messprotokoll der Messung im System VPO-4, grau unterlegt ist der Bereich, in dem die dynamische Messung vorgenommen wurde.	203
Abbildung 15-11 Potentiometrische und coulometrische Auswertung der Messung im Dreieck VPO-4 mit zugehörigen Regressionsgeraden.....	204
Abbildung 15-12 Messprotokoll der Messung 1 im System VPO-5, grau unterlegt ist der Bereich zur Auswertung der dynamischen Messung diente.	205
Abbildung 15-13 Messprotokoll der Messung 2 im System VPO-5, grau unterlegt ist der Bereich welcher zur Auswertung der dynamischen Messung diente.	206
Abbildung 15-14 a) Coulometrische und b) Potentiometrische Auswertung der ersten Messung im Dreieck VPO-5 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.	207
Abbildung 15-15 a) Coulometrische und b) potentiometrische Auswertung der zweiten Messung im Dreieck VPO-5 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.	207
Abbildung 15-16 Messprotokoll der Messung VPO-9a. Grau unterlegt sind die Bereiche, in denen dynamische Messungen vorgenommen wurden.....	209
Abbildung 15-17 Potentiometrische Auswertung des Messlaufes VPO-9a mit zugehöriger Regressionsgeraden.	210
Abbildung 15-18 Messprotokoll der Messung VPO-9R2(V). Grau unterlegt ist der Bereich, in dem eine dynamische Messung vorgenommen wurde. Der Punkt, ab dem der Reaktor eine Undichtigkeit aufwies, ist gekennzeichnet.....	211
Abbildung 15-19 Potentiometrische Auswertung der Messung VPO-9R2(V) mit zugehöriger Regressionsgeraden.	212
Abbildung 15-20 Potentiometrische Auswertung der Messung VPO-9GV mit zugehöriger Regressionsgeraden.	212
Abbildung 15-21 Messprotokoll der Messung VPO-9GV. Grau unterlegt ist der Bereich der zur Auswertung herangezogen wurde.	213
Abbildung 15-22 Messprotokoll der Messung im System VPO-6. Grau unterlegt sind die Bereiche, in denen eine dynamische Messung vorgenommen wurde.....	214
Abbildung 15-23 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 1 von 80 bis 120 Minuten der Messung VPO-6 mit zugehörigen Regressionsgeraden.	215
Abbildung 15-24 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 2 von 210 bis 270 Minuten der Messung VPO-6 mit zugehörigen Regressionsgeraden.	215
Abbildung 15-25 Messprotokoll der Messung VPO-7. Grau unterlegt sind die Bereiche die zur Auswertung verwendet wurden.	216
Abbildung 15-26 Potentiometrische und coulometrische Auswertung des Bereichs 1 von 71 bis 105 Minuten der Messung VPO-7 mit den zugehörigen Regressionsgeraden.....	217

<i>Abbildung 15-27 Potentiometrische Auswertung des Bereichs 2 von 173 bis 199 Minuten der Messung VPO-7 mit der zugehörigen Regressionsgeraden.....</i>	<i>217</i>
--	------------

16.2 Tabellen

Tabelle 2-1	Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Thermodynamischen Daten. ($C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^2 \cdot 10^5 + D \cdot T^3 \cdot 10^6$).....	16
Tabelle 4-1	Küfliche Ausgangsverbindungen.....	39
Tabelle 5-1	Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im Dreistoffsystem V / P / O.....	51
Tabelle 5-2	Guinieraufnahme von R2(V). Intensitäten und d-Werte der beobachteten Reflexe; die Intensitätsskala reicht von st(ark) über m(ittel) bis sw (schwach). "+" und "-" zeigen Abstufungen an. Die beobachteten Reflexlagen wurden anhand von α -Quarz als Standard korrigiert.....	56
Tabelle 5-3	Hochtemperaturversuche zur Darstellung von „ $V_3(PO_4)_2$ “.....	58
Tabelle 5-4	Versuche zur Darstellung von „ $V_2(PO_4)Cl$ “.....	59
Tabelle 5-5	Experimente zum chemischen Transport von Vanadiumphosphaten.....	64
Tabelle 6-1	Übersicht über die möglichen Vorgehensweisen zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken und deren thermodynamischer Auswertung.....	68
Tabelle 6-2	Mindestbildungsenthalpien und abgeschätzte Bildungsenthalpien der Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-phosphate.....	70
Tabelle 6-3	Schätzwerte für S^0 und Koeffizienten der C_p -Funktionen wasserfreier Vanadiumphosphate... 73	73
Tabelle 6-4	Relativer Anteil der Reaktionsenthalpie an der Bildungsenthalpie der Vanadiumphosphate... 74	74
Tabelle 6-5	Bildungsenthalpien pro Mol Oxid.....	74
Tabelle 6-6	Messpunkte der stationären Messung im System VPO-2.....	79
Tabelle 6-7	Auswertung der Partialdruck-Messungen im System VPO-2.....	80
Tabelle 6-8	Auswertung der Messungen im System VPO-3.....	83
Tabelle 6-9	Übersicht über die Auswertungen zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie und Standardentropie von V_2OPO_4	84
Tabelle 6-10	Experimentell bestimmte Sauerstoff-Zersetzungsgleichgewichte nach [126]; $\log(p(O_2)) = A + B/T$ ($p(O_2)$ in atm, T in K).....	88
Tabelle 6-11	Koeffizienten der C_p -Funktion der Vanadiumoxide mit Abschätzungen.....	89
Tabelle 6-12	Standardbildungsenthalpien und Entropien der Vanadiumoxide vor der Modellierung. Werte für VO_x normiert auf ein Vanadiumatom.....	90
Tabelle 6-13	Standardbildungsenthalpien und Entropien der Vanadiumoxide nach der Modellierung. Werte für VO_x normiert auf ein Vanadiumatom. Grau unterlegt sind die Oxide, die eine Veränderung erfahren haben.....	90
Tabelle 6-14	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V_3O_5	95
Tabelle 6-15	Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung im System VPO-4.....	96
Tabelle 6-16	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V_4O_7	96
Tabelle 6-17	Einfluss der Bildungsenthalpie von V_4O_7 auf den Sauerstoffpartialdruck bei 800°C.....	97

Tabelle 6-18	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(VO)_2P_2O_7$ aus der Messung VPO-9a.....	103
Tabelle 6-19	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(VO)_2P_2O_7$ aus der Messung VPO-9R2(V).	104
Tabelle 6-20	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von $(VO)_2P_2O_7$ aus der Messung VPO-9GV.....	105
Tabelle 6-21	Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung im System VPO-6.....	106
Tabelle 6-22	Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung VPO-7.....	107
Tabelle 6-23	Zusammenfassung der Ergebnisse der Sauerstoffpartialdruckmessungen im Koexistenzgebiet der Vandadiumoxide mit VPO_4	110
Tabelle 6-24	Zusammenfassung der aus den Sauerstoffpartialdruckmessungen gewonnenen thermodynamischen Daten der Vanadiumphosphate. Grau unterlegt sind diejenigen Auswertungen, die auch zur Simulation der Gleichgewichtsbeziehungen verwendet wurden.	112
Tabelle 7-1	EDX Untersuchungen an Kristallen von $Ba_3V_4(PO_4)_6$	116
Tabelle 7-2	Auswertung eines Guinierdiagramms von $Ba_3V_4(PO_4)_6$. Beobachtete und berechnete Reflexlagen ($Cu K\alpha_1$ -Strahlung, $I_{beob.}$: st(stark), m(mittel), sw(schwach), +/- stellen Abstufungen dar).	118
Tabelle 7-3	$Ba_3V_4(PO_4)_6$; Kristallographische Daten und wichtige Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.....	120
Tabelle 7-4	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von $Ba_3V_4(PO_4)_6$ (Raumgruppe $P2_13$, $Z = 2$, $a = 8,8825(7) \text{ \AA}$).	121
Tabelle 7-5	Anisotrope Auslenkungsparameter von $Ba_3V_4(PO_4)_6$	121
Tabelle 7-6	Coulombanteil der Gitterenergie in [kcal/mol] in Abhängigkeit der Unterbesetzung der Ba^{2+} -Positionen. Hellgrau: Kombinationen mit niedrigem Coulombanteil. Dunkelgrau: Kombinationen mit hohem Coulombanteil der Gitterenergie. Berechnungen in der Raumgruppe $P2_13$	122
Tabelle 7-7	Berechnung der ECoN-Werte für die Atome Ba1 und Ba2.....	125
Tabelle 7-8	$Ba_3V_4(PO_4)_6$. Abstände (in \AA) und Winkel im $[PO_4]$ -Tetraeder.....	126
Tabelle 7-9	$Ba_3V_4(PO_4)_6$. Abstände (in \AA) und Winkel im $[V(1)O_6]$ -Oktaeder.....	126
Tabelle 7-10	$Ba_3V_4(PO_4)_6$. Abstände (in \AA) und Winkel im $[V(2)O_6]$ -Oktaeder.....	126
Tabelle 7-11	$Ba_3V_4(PO_4)_6$. Abstände (in \AA) und Winkel im $[Ba(1)O_{12}]$ -Polyeder.....	127
Tabelle 7-12	$Ba_3V_4(PO_4)_6$. Abstände (in \AA) und Winkel im $[Ba(2)O_9]$ -Polyeder.....	128
Tabelle 8-1	EDX-Untersuchungen an Kristallen von VP_3SiO_{11}	134
Tabelle 8-2	VP_3SiO_{11} . Auswertung eines Guinierdiagramms. Beobachtete und berechnete Reflexlagen ($Cu K\alpha_1$ -Strahlung, $I_{beob.}$: st(stark), m(mittel), sw(schwach)).	136
Tabelle 8-3	VP_3SiO_{11} . Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.....	137
Tabelle 8-4	VP_3SiO_{11} . Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z = 12$, $a = 8,289(1) \text{ \AA}$, $c = 39,071(7) \text{ \AA}$).	138
Tabelle 8-5	Anisotrope Auslenkungsparameter von VP_3SiO_{11}	138

Tabelle 8-6	VP_3SiO_{11} . Abstände (in Å) und Winkel im $[VO_6]$ -Oktaeder.	142
Tabelle 8-7	VP_3SiO_{11} . Abstände (in Å) und Winkel im $[PO_4]$ - und $[SiO_4]$ -Tetraeder.	142
Tabelle 8-8	Vergleich der Gitterkonstanten der bisher bekannten Silicophosphate vom Typ $M^{III}P_3SiO_{11}$	143
Tabelle 8-9	Vergleich der Bindungslängen $d(M^{3+}-O)$ bei verschiedenen Silicophosphaten der Übergangsmetalle.	144
Tabelle 9-1	Bindungsparameter wie sie sich aus der Modellierung der Elektronenspektren (Computerprogramm CAMMAG [,]) ergeben ($C/B = 4,8$).	146
Tabelle 10-1	Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im Dreistoffsystem $U/P/O$ ($T = 800^\circ C$).	153
Tabelle 10-2	Gitterkonstanten der Mischkristalle $U_{1-x}Zr_xP_2O_7$ aus Transportexperimenten von $U(PO_3)_4$ mit $ZrCl_4$	158
Tabelle 10-3	Experimente zum chemischen Transport von $U(PO_3)_4$	160
Tabelle 11-1	Zuordnung der gefundenen Signale (Massen/Ladung) zu den entsprechenden Molekülionen. ..	164
Tabelle 12-1	UPO_4Cl . Beobachtete und berechnete Reflexlagen ($CuK\alpha_1$ -Strahlung) ($I_{beob.}$: st(stark), m(mittel), sw(schwach), +/- stellen Abstufungen dar).	169
Tabelle 12-2	UPO_4Cl . Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.	170
Tabelle 12-3	UPO_4Cl . Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (Raumgruppe $Cmcm$, $Z = 4$, $a = 5,2289(7)$, $b = 11,7094(15)$, $c = 6,9991(8)$ Å).	171
Tabelle 12-4	UPO_4Cl . Anisotrope Auslenkungsparameter.	171
Tabelle 12-5	Abstände (in Å) und Winkel im $[UO_6Cl_2]$ -Polyeder.	173
Tabelle 12-6	Abstände (in Å) und Winkel im $[PO_4]$ -Tetraeder.	174
Tabelle 12-7	Charakteristische Übergänge im UV/VIS/NIR-Spektrum des $[U^{IV}O_6Cl_2]$ -Chromophors in UPO_4Cl	176
Tabelle 13-1	Standardbildungsenthalpien der Vanadiumphosphate aus Sauerstoffpartialdruckmessungen und Reaktionsenthalpien für deren Bildung aus den Oxiden.	179
Tabelle 15-1	Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-3; 1. Durchlauf.	187
Tabelle 15-2	Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-3; 2. Durchlauf.	189
Tabelle 15-3	Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-9a.	190
Tabelle 15-4	Messwerte der Sauerstoffpartialdruckmessung im Dreieck VPO-9R2(V).	194
Tabelle 15-5	Reaktionsenthalpien und -entropien der Messungen im System VPO-8. Grau unterlegt sind die Messungen die für weitere thermodynamische Auswertungen geeignet sind.	202
Tabelle 15-6	Reaktionsenthalpien und -entropien der Messung VPO-5.	207
Tabelle 15-7	Übersicht über die berechneten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von V_7O_{13}	208

16.3 Literatur

- [1] Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J., „New directions in solid state chemistry“ Cambridge University Press, Cambridge (U. K.), **1986**.
- [2] West, A. R., „Basic Solid State Chemistry“, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [3] Foerst, W., „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, Verlag Urban & Schwarzenberg, München, *10*, **1958**.
- [4] Kirchner, H. P., Kenneth, M. M., Brown, W. R., „Thermal Expansion of Uranium Pyrophosphate and of Ceramic Bodies in the System $\text{UO}_2\text{-UP}_2\text{O}_7$ “, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *46(3)*, 137-141.
- [5] Ebner, J., Thompson, M., „Studies in Surface Science and Catalysis“, Elsevier **1992**.
- [6] Gleitzer, C., „Anhydrous Iron Phosphates and Oxophosphates“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 77.
- [7] Reinauer, F., „Untersuchungen im Dreistoffsystem Titan / Phosphor / Sauerstoff“, Dissertation, Universität Gießen **1998**.
- [8] Blum, M., Teil der geplanten Dissertation, Universität Bonn.
- [9] Thauern, H., Teil der geplanten Dissertation, Universität Bonn.
- [10] Litterscheid, C., „Gekoppelte Chemische Transportreaktionen / Experimentelle Untersuchungen der Systeme WPO_5 / WP , $\text{WP}_2\text{O}_7 / \text{WP}$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{CrP}$ “, Diplomarbeit, Universität Bonn **2003**.
- [11] Glaum, R., „Darstellung und Kristallisation von Phosphiden und wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle mittels chemischer Transportreaktionen thermochemische, röntgenkristallographische und magnetochemische Untersuchungen“ Dissertation“, Universität Gießen **1990**.
- [12] Kaiser, U., „Darstellung und Kristallisation von wasserfreien Germanium- und Vanadiumphosphaten - röntgenographische und präparative Untersuchungen“, Dissertation, Universität Gießen **1996**.
- [13] Kostencki, A., „Untersuchungen zur Struktur der kubischen und pseudo-kubischen Diphosphate MP_2O_7 “, Dissertation, Universität Gießen **1997**.
- [14] Droß, T., „Zum chemischen Transport von UP_2O_7 , FePO_4 und CrPO_4 mit ZrCl_4 - Die Mischkristallreihe $\text{U}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{P}_2\text{O}_7$ “, Diplomarbeit, Universität Gießen **1997**.
- [15] Bunsen, R., „Notizen: Vulkanische Exhalation“, *J. prakt. Chemie* **1852**, *56*, 53.

-
- [16] Mond, L., Langer, C., Quincke, F., „Actions of Carbon Monooxide on Nickel“, *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.
- [17] van Arkel, A. E., de Boer, J. H., „Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall“, *Z. Anorg. Chem.* **1925**, 148, 345.
- [18] Schäfer, H., „Chemische Transportreaktionen“, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [19] Gruehn, R., Schweizer, H. J., „Feststoffpräparation durch chemischen Transport - Interpretation und Steuerung mit dem Kooperativen Transportmodell“, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80.
- [20] Schweizer, H. J., „Ein neues Modell zur Berechnung des chemischen Transports in Systemen mit komplizierten Phasenverhältnissen, Transportexperimente mit Rutilvertretern sowie Strukturuntersuchungen an β -NbO₂“, Dissertation Universität Gießen **1983**.
- [21] Trappe, O., Glaum, R., „Computer Program CVTRANS for the Calculation of Homogenous and Heterogenous Equilibria Solid / Gas“, Universität Gießen **1998**.
- [22] Noläng, B. I., Richardson, N. W., „The Transport Flux Function - A New Method for Predicting the Rate of Chemical Transport in Closed Systems. I. Theory“, *J. Cryst. Growth* **1976**, 34, 198.
- [23] Richardson, M., Noläng, B., „Predicting the Rate of Chemical Transport Using the Flux Function Method“, *J. Cryst. Growth* **1977**, 42, 90.
- [24] Eriksson, G., *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2651.
- [25] Teske, K., Ullmann, H., Trofimenko, N., „Thermal Analysis of Transition Metal and Rare Earth Oxide System-Gas Interactions by a Solid Electrolyte-Based Coulometric Technique.“, *J. Therm. Anal.* **1997**, 49, 1211-1220.
- [26] Barin, I., Knacke, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances“, Springer Verlag Berlin **1973**.
- [27] Noläng, B. I., „FREDACS - Free Energy Data for Chemical Substances“, Chem. Inst. Univ. Uppsala (Schweden) **1978**.
- [28] Finch, A., Gardner, P. J., Wood, I. H., „Thermochemistry of Phosphorus Iodides“, *J. Chem. Soc. A* **1965**, 746.
- [29] Finch, A., Gardner, P. J., Sen Gupta, K. K., „Thermochemical Studies on Phosphorus Iodides“, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2958.

-
- [30] Finch, A., Gardner, P. J., Hameed, A., „The Phosphorus-Phosphorus Bond Energy in Diphosphorus Tetra-Iodide“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2869.
- [31] Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., „Zum chemischen Transport von Pyrophosphaten $M_2P_2O_7$ (M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) - Die erstmalige Darstellung von Chrom(II)-Pyrophosphat“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 145.
- [32] Kubaschewski, O., Alcock, C. B., „Metallurgical Thermochemistry“, 5th Edition, Pergamon Press **1979**.
- [33] Tolmacheva, T. A., Tsintius, V. M., Andrianova, L. V., „Vanadium Triiodide“, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, 8, 281.
- [34] Tsintius, V. M., Yudovich, E. E., „Vapour Pressure of Vanadium Dibromide and Diiodide“, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, 9, 555.
- [35] Tolmacheva, T. A., Tsintius, V. M., Andrianova, L. V., „Vanadium Triiodide“, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, 8, 281.
- [36] Berry, K. O., Smardzewski, R. R., McCarley, R. E., „Vaporization Reactions of Vanadium Iodides and Evidence for Gaseous Vanadium(IV)Iodide“, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1994.
- [37] Schmidt, G., Gruehn, R., „Zum Absorptions- und Desorptionsverhalten von Quarzglas gegenüber Wasser“, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585-592.
- [38] Guinier, A., „X-Ray Diffraction“, San Francisco, Freeman **1963**.
- [39] Amemiya, Y., Miyahara, J., „Imaging Plate Illuminates Many Fields“, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [40] BASREADER 2.26 und AIDA 2.2, Computerprogramme der Firma Raytest Isotopenmessgeräte GmbH **1999**.
- [41] OriginLab Corporation: OriginPro 6.1G, Northhampton **1991-2000**.
- [42] ICSD-Datenbank: FindIt 1.2.1. NIST/FIZ Karlsruhe **1997**.
- [43] Yvon, K., Jeitschko, W., Parté, E., „A Computer Program for Calculating X-Ray and Neutron Powder Patterns“, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73-74.
- [44] Meyer, G., Soose, J., „SOS-Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen“, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen **1980**.
- [45] De Wolff, P., „Detection of Simultaneous Zone Relations Among Powder Diffraction Lines“, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 664.
- [46] Visser, P., *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.

-
- [47] Werner, P-E., *Z. Krist.* **1964**, *120*, 375-387.
- [48] Werner, P. E., TREOR: Trial And Error Program For Indexing Of Unknown Powder Patterns, **1984**.
- [49] Massa, W., „Kristallstrukturbestimmung“, Teubner Studienbücher Stuttgart **2002**.
- [50] Clegg, W., „Faster Data Collection Without Loss of Precision. An Extension of the Learnt Profile Method“, *Acta Crystallogr.* **1981**, *A37*, 22.
- [51] Sheldrick, G. M., „SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution“, Göttingen **1986**.
- [52] Sheldrick, G. M., „SHELXL-93: Program for Crystal Structure Refinement“, Göttingen **1993**.
- [53] Sheldrick, G. M., „SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement“, Göttingen **1997**.
- [54] Farrugia, L. J., „WinGX 1.64.05: An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data“, University of Glasgow **1997-2003**.
- [55] Tanaka, I., Yao, M., Suzuki, M., Hikichi, K., „An Automatic Diffraction Data Collection System with an Imaging Plate“, *J. Appl Cryst.* **1990**, *23*, 334.
- [56] North, A. C. T., Phillips, D. C., Mathews, F. S., „A Semi-Empirical Method of Absorption Correction“, *Acta Crystallogr.* **1968**, *A24*, 348.
- [57] Blessing, R. H., *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33-38.
- [58] Herrendorf, W., „Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter ψ -abgetasteter Reflexe“, Dissertation, Universität Karlsruhe **1993**.
- [59] Patterson, A. C., „A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals“, *Z. Kristallogr.* **1935**, *A90*, 517-542.
- [60] Karle, J., Hauptmann, H., „An Unified Algebraic Approach to the Phase Problem“, *Acta Crystallogr.* **1952**, *10*, 267.
- [61] Programmbeschreibung: „EDAX-Analysensystem“, Fa. Philips **1986**.
- [62] Hoppe, R., „Über Madelungfaktoren“, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52-63.
- [63] Serafin, M., Diplomarbeit, Gießen **1976**.
- [64] Hoppe, R., „On the Madelung Part of Lattice Energy“, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50A*, 555-567.

- [65] Hoppe, R., „Effective Coordination Numbers (ECoN) and Mean Fictive Ionic Radii (MEFIR)“, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23-52.
- [66] Brese, N. E., O’Keeffe, „Bond-Valence Parameters for Solids“, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192-197.
- [67] Brown, I. D., Altermatt, D., „Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database“, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244-247.
- [68] Kunz, M., I. D. Brown, „Out - of - Centre Distortions around Octahedrally Coordinated d^0 Transition Metals“, *J. Solid State Chemistry* **1995**, *115*, 395 - 406.
- [69] Kienitz, H., „Massenspektrometrie“, Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- [70] Hackert, A., „Massenspektrometrische Untersuchungen in den Systemen V/Br, Nachweis des Gasteilchens $V_2O_3(OH)_4$ (g), Bestimmung der Bildungsenthalpien von $PtI_2(s)$ und $VBr_3(g)$ “, Dissertation, Universität Gießen **1998**.
- [71] Hackert, A., Plies, V., „Eine neue Methode zur Messung von temperaturabhängigen Partialdrücken in geschlossenen Systemen. Die Bestimmung der Bildungsenthalpie und -entropie von PtI_2 “, *Z. Anorg. Chem.* **1998**, *624*, 74-80.
- [72] Schläfer, H. L., Gliemann, G., „Einführung in die Ligandenfeldtheorie“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. **1967**.
- [73] Glaum, R., „Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle“, Habilitationsschrift, Universität Gießen **1999**.
- [74] Gerk, M., „Charakterisierung der magnetischen und elektronenmikroskopischen Eigenschaften von Phosphaten $M_2P_2O_7$ ($M^{4+} = Ti, Ge, Sn, Zr$) sowie chem. Transport der Diphosphate $Ni_2P_2O_7$ und $Mn_2P_2O_7$ und Kristallstrukturverfeinerungen von $Ni_2P_2O_7$, $Mn_3(PO_4)_2$ und $Cr_2P_2O_7$ “, Dissertation, Universität Gießen **1996**.
- [75] Glaum, R. und Gruehn, R., „Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. II. - Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von β - V_2PO_5 “, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 91-93.
- [76] Schmid, A., Glaum, R., „Tri-Chromium(II)-bis-Phosphate $Cr_3(PO_4)_2$ - A New Transition Metall(II)-Orthophosphate With a Hitherto Unknown StructureType“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1672-1678.
- [77] Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., „Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. IV. - Zum chemischen Transport von Pyrophos-

- phaten $M_2P_2O_7$ ($M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) - Die erstmalige Darstellung von Chrom(II)-pyrophosphat.“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 145.
- [78] Gopal, R., Calvo, C., „Crystal Structure of β -VPO₅“, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 432.
- [79] Jordan, B., Calvo, C., „Crystal Structure of α -VPO₅“, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2621.
- [80] Tachesz, M., Theobald, F., Bordes, E., „A Structural Explanation for the Polymorphism of the α -Form of Anhydrous Vanadyl Phosphate“, *J. Solid State Chem.* **1981**, 40, 280.
- [81] Jordan, B., Calvo, C., „ α -V_{1,08}P_{0,92}O₅“ *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 2899.
- [82] Brody, J. F., Johnson, J. W., Vaughey, J., „Vanadyl Phosphates and Organylphosphates“, *Inorganic Syntheses Nonmolecular Solids* **1995**, 30, 241-248.
- [83] Murashova, E. V., Chudinova, N. N., „The crystal structure of vanadyl polyphosphate VO(PO₃)₂“, *Kristallografiya* **1994**, 39, 145-146.
- [84] Beltrán-Porter, D., Amorós, P., Ibáñez, R., Martínez, E., Beltrán-Porter, A., „Synthetic Pathways to Vanadyl Phosphates“, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 57.
- [85] Tofield, B. C., Crane, G. R., Pasteur, G. A., Sherwood, R. C., „Preparation and some Properties of Vanadium(III)-tris(metaphosphate) and Vanadium(IV)-bis(metaphosphate)“, *J. Chem. Soc.* **1975**, 1806.
- [86] Linde, S. A., Gorbunova, Y. E., Lavrov, A. V., Kuznetsov, V. G., „The Crystal Structure of the Vanadyl Acid Orthophosphate VO(H₂PO₄)₂“, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1979**, 244, 1411-1414.
- [87] Palkina, K. K., Maksimova, S. I., Chibiskova, N. T., Schlesinger, K., Ladwig, G., „Doppeloktaeder-Cluster (V₂O₉) in der Kristallstruktur von Vanadium(III)-Diphosphat, V₄(P₂O₇)₃“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 529, 89-96.
- [88] Schlesinger, K., Ziemer, B., Hanke, W., Ladwig, G., „Über die Diphosphate M₄(P₂O₇)₃ mit M = V, Cr und die Elektronenspektren von Vanadium(III)- und Chrom(III)-Phosphaten“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 500, 104-116.
- [89] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd. 48b, „Vanadium-Verbindungen“, Verlag Chemie, Weinheim **1976**.
- [90] Finger, L. W., Hazen, R. M., „Crystal Structure and Isothermal Compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and V₂O₃ to 50 kbars“, *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 5362-5367.

- [91] Selte, K., Kjekshus, A., Andresen, A. F., „Structural and Magnetic Properties of VP and VAs”, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 4057-4062.
- [92] Martin, J., Gruehn, R., „Zum chemischen Transport von Monophosphiden MP (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) und Diphosphiden MP₂ (M = Ti, Zr, Hf); *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 180.
- [93] Kaiser, U., Schmidt, G., Glaum, R., Gruehn, R., „Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. VI Darstellung, Struktur und thermisches Verhalten von orthorhombischem NbPO₅-δ“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 113-120.
- [94] Longo, J. M., Pierce, J. W., Kafalas, J. A., „The Tetragonal High-Pressure Form of TaOPO₄”, *Materials Research Bulletin* **1971**, 6, 1157-1166.
- [95] Kierkegaard, P., Westerlund, M., „The Crystal Structure of MoOPO₄”, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 2217-2225.
- [96] Gopalakrishnan, J., Kasthuri Rangan, K., „V₂(PO₄)₃: A Novel NASICON-Type Vanadium Phosphate Synthesized by Oxidative Deintercalation of Sodium from Na₃V₂(PO₄)”, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 745-747.
- [97] Gorbunova, Y. E., Linde, S. A., „Structure of Vanadylpyrophosphate (VO)₂P₂O₇”, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, 245, 584-588.
- [98] Johnson, J. W., Johnston, D. C., King, H. E., Halbert, T. R., Brody, J. F., Goshorn, D. P., „Structure and Magnetic Properties of V₂(VO)(P₂O₇)₂. A Mixed-Valence Vanadium(III, III, IV)-pyrophosphate” *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1646-1648.
- [99] Glaum, R., Gruehn, R., „Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. VI.-Einkristallstrukturverfeinerungen der Metall(III)-orthophosphate TiPO₄ und VPO₄“, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 41-47.
- [100] Middlemiss, N., Hawthorne, F., Calvo, C., „Crystal Structure of Vanadium(III)-tris(metaphosphate)”, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1673.
- [101] Schlesinger, K., Ladwig, G., „Vanadium(III)-cyclotetraphosphat V₄(P₄O₁₂)₃ [V(PO₃)₃ Form A]“, *Z. Chem.* **1979**, 19, 349-350.
- [102] Schlesinger, K., Ladwig, G., Grunze, I., „Vanadium(III)-cyclotriphosphat V(P₃O₉) [V(PO₃)₃ Form G]“, *Z. Chem.* **1982**, 22, 214.
- [103] Thauern, H., Glaum, R., „Beiträge zum thermischen Verhalten und zur Kristallchemie wasserfreier Phosphate. XXXIII. „In₂P₂O₇, ein Indium(I)-diphosphato-indat(III) und

- $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ - Darstellung, Kristallisation und Kristallstrukturen", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 479-486.
- [104] Rice, C. R., Robinson, W., Tofield, B. C., „Crystal Structure of a Condensed Phosphatosilicate, Oxovanadium(IV)-Diphosphatomonosilicate, $\text{VO}(\text{SIP}_2\text{O}_8)$ ”, *Inorg. Chem.* **1976**, 15(2), 345.
- [105] Leclaire, A., Chahboun, H., Groult, D., Raveau, B., „ $\text{V}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$, a Vanadosilicophosphate Built Up from V_2O_9 Octahedra Clusters“, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 168-177.
- [106] Wenzel, M., Gruehn, R., „Untersuchungen zum chemischen Transport der Vanadin-oxide V_2O_5 , V_3O_7 und V_6O_{13} “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 95.
- [107] Kirsten, L., Oppermann, H., „Über die Phasenbereiche von V_2O_5 im Temperaturbereich von 450°C bis 620°C “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1476-1478.
- [108] Gölin, M., Carlsson, B., Rundqvist, S., „Refinement of the Crystal Structure of VP_2 “, *Acta Chem. Scand.* **1975**, A29, 706.
- [109] Jeitschko, W., Flörke, U., Scholz, U. D., „Ambient Pressure Synthesis, Properties, and Structure Refinements of VP_4 and CoP_2 “, *J. Solid State Chem.* **1984**, 52, 320.
- [110] Zumbusch, M., Biltz, W., „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 100. A) Das System Vanadium / Phosphor“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, 1, 249.
- [111] Ijjaali, M., Malaman, B., Gleitzer, C., „ Fe_2PO_5 , un phosphate de fer de valence mixte. Preparation et etudes structurale, Moessbauer et magnetique.“, *J. Solid State Chem.* **1990**, 86, 195.
- [112] Lii, K.-H., Chen, Y. B., Su, C. C., Wang, S.-L., „Crystal Structure of the Tetrapolyphosphate $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ “, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82, 156-160.
- [113] Katz, L., Lipscomb, W. N., „The Crystal Structure of Iron Lazulite, a Synthetic Mineral Related to Lazulite“, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 345-348.
- [114] Schmidt, A., „Fortschritte i.d. Festkörperchemie des zweiwertigen Chroms Darstellung, Kristallstrukturen, optische u. magnet. Eigenschaften neuer Chrom(II)-Oxoverbindungen“, Dissertation, Universität Gießen **1998**.
- [115] Maaß, K., „Neues von quaternären Phosphaten der 3d Übergangsmetalle – Darstellung, Kristallstrukturen und spektroskopische Charakterisierung von quaternären Chrom(II)-phosphaten und isotypen Verbindungen mit einer

- ausführlichen Behandlung der Farbe von Nickel(II)-oxoverbindungen“, Dissertation, Universität Gießen **2003**.
- [116] Kortüm, G., Lachmann, H., „Einführung in die chemische Thermodynamik“, Verlag Chemie, Weinheim **1981**.
- [117] Hoppe, R., „Zusammenhänge zwischen Bildungswärmen anorganischer Verbindungen (Neue Methoden zur Abschätzung von ΔH -Werten“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 104-116.
- [118] Myers, C. E., Shah, A. H., Kematick, R. J., „The Vaporization Behavior and Thermodynamic Stability of $V_{12}P_7$ and V_4P_3 .“, *J. Alloys Compd.* **1995**, 217, 240-244.
- [119] Glaum, R., Gruehn, R., „Zum chemischen Transport von Vanadiummonophosphid“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 73-84.
- [120] Andersson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., Magnéli, A., „Phase Analysis Studies on the Titanium Oxygen System“, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 1614-1652.
- [121] Le Page, Y., Srobel, P., „Structural Chemistry of the Magnéli Phases Ti_nO_{2n-1} , $4 \leq n \leq 9$ “, *J. Solid State Chem.* **1982**, 44, 273-281.
- [122] Rustum, R., White, B., „Growth of Titanium Oxide Crystals of Controlled Stoichiometry and Order“, *J. Cryst. Growth* **1972**, 14, 78-83.
- [123] Horiuchi, H., Morimoto, N., Tokonami, M., „Crystal Structures of V_nO_{2n-1} ($2 \leq n \leq 7$)“, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 407-424.
- [124] Oppermann, H. Reichelt, W., Krabbes, G., Wolf, E., „Zu dem Transportsystem V-O-Te-Cl und dem Transportverhalten der Vanadinoxide mit $TeCl_4$ (I). Der Transport von Vanadinoxid.“, *Kristall und Technik* **1977**, 12(7), 717-728.
- [125] Endo, H., Wakihara, M., Taniguchi, M., Katsura, T., „Phase Equilibria in the V_2O_3 - VO_2 System at High Temperatures.“ *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, 46, 2087-2090.
- [126] Barin, Knacke, „Thermodynamical Properties Of Inorganic Substances“, Springer-Verlag **1973**.
- [127] Oppermann, H., Reichelt, W., Wolf, E., J. Thermal Anal. Vol. 1, Proc, 4th ICTA Budapest 1974, Budapest **1975**, 403.
- [128] Endo, H., Wakihara, M., Taniguchi, M., *Chem. Letters (Japan)* **1974**, 905.
- [129] Binnewies, M., Milke, E., „Thermodynamic Data of Elements and Compounds“, Hannover **1998**.

- [130] Zemann, A., Zemann, J. „Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ “, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 409-413.
- [131] Brenzina, B., Glogarova, M., *Phys. Status Solidi A*, *11* K39-K40.
- [132] Battle, P. D., Gibb, T. C., Nixon, S., „The Magnetic Properties of the Synthetic Langbeinite $KBaCr_2(PO_4)_3$ “, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 21-29.
- [133] Battle, P. D., Cheetham, A. K., Harrison, W. T. A., Long, G. J., „The Crystal Structure and Magnetic Properties of the Synthetic Langbeinite $KBaFe_2(PO_4)_3$ “, *J. Solid State Chem.* **1986**, *62*, 16-25.
- [134] Masse, R. Durif, A. Guitel, J. C., Tordjman, I., „Structure cristalline du monophosphate lacunaire $KTi_2(PO_4)_3$ “, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 47-55.
- [135] Leclaire, A., Benmoussa, A., Borel, M., Grandin, A., Raveau, B., „ $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$ with $0 \leq x \leq 0,5$: A Mixed-Valence Nonstoichiometric Titanophosphate with the Langbeinite Structure“, *J. Solid State Chem.* **1989**, *78*, 227-231.
- [136] Norberg, S. T., „New Phosphate Langbeinites, $K_2MTi(PO_4)_3$ (M = Er, Yb or Y), and an Alternative Description of the Langbeinite Framework“, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 743-749.
- [137] Hagman, L. O., Kierkegaard, P., „The Crystal Structure of $NaMe_2(PO_4)_3$, Me = Ge, Ti, Zr“, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1822-1832.
- [138] Leclaire, A., Raveau, B., „ MoP_3SiO_{11} : A Silicophosphate of Molybdenum(III)“, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 283-290.
- [139] Elbouaanani, L. K., Malaman, B., Gerardin, R., „Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of FeP_3SiO_{11} : First Example of Iron(III)silicophosphate“, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 565-572.
- [140] Fukuoka, H., Imoto, H., Saito, T., „Synthesis and Crystal Structure of a New Ruthenium Silicophosphate“, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 247-250.
- [141] Figgis, B. N., Hirschman, M. A., „Ligand Field Theory and its Applications“, Wiley-VCH **2000**.
- [142] Cruse, D. A., Davies, J. E., Harding, J. H., Gerloch, M., Mackey, D. J., McMeeking, R. F., „CAMMAG, a Fortran Program“, Cambridge **1980**.
- [143] Gerloch, M., Slade, R., „*Ligand Field Parameters*“, Cambridge Univ. Press **1973**.

- [144] Peyronel, G., „Struttura del Pirofosfato di Uranio: UP_2O_7 .”, *Z. Kristallogr.* **1936**, *94*, 311-312.
- [145] Benard, P., Louer, D., Decheux, N., Brandel, V., Genet, M., „ $U(UO_2)(PO_4)_2$, A New Mixed-Valence Uranium Orthophosphate: Ab Initio Structure Determination From Powder Diffraction Data and Optical and X-Ray Photoelectron Spectra.“, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1049-1058.
- [146] Morosin, B., „Hydrogen Uranyl Tetrahydrate, a Hydrogen Ion Solid Electrolyte.”, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3732-3734.
- [147] Linde, S. A., Gorbunova, Y. E., Ilyukhin, V. V., Lavrov, A. V., Kuznetsov, V. G., „Structural Unit of Uranium Polyphosphate $U(PO_3)_4-I$ ”, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1979**, *24*, 1786-1789.
- [148] Linde, S. A., Gorbunova, Y. E., Lavrov, A. V., „The Crystal Structure of Uranium Tetrametaphosphate UP_4O_{12} ”, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1983**, *28*, 1391-1395.
- [149] Runde, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 99-105.
- [150] Vollath, D., Wedemeyer, H., „Uranium - Uranium Dioxide, UO_2 , Preparation and Crystallographic Properties“, *Gmelin Handbuch Anorg. Chemie* **1984**, *C4*, 4-10.
- [151] Martin, J., Gruehn, R., „Synthesis of Transition Metal Phosphides From Their Oxides Using the Chemical Transport (CVT) Method.”, *Solid State Ionics* **1990**, *43*, 19-22.
- [152] Albering, J. H., Jeitschko, W., „Crystal Structure of Diuranium Monoxide Diorthophosphate, $(U_2O)(PO_4)_2$ ”, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 878-878.
- [153] Gorbunova, Y. E., Linde, S. A., Lavrov, A. V., “A New Type of Anionic High Polymer $[P_6O_{17}]_{3\infty}^{4-}$ in the Structure of Uranyl Ultraphosphate $(UO_2)_2P_6O_{17}$.”, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1981**, *26*, 713-717.
- [154] Hund, F., „Fluoritmischphasen der Dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 248-255.
- [155] Baenziger, N. C., „The Crystal Structures Of Some Thorium and Uranium Compounds”, *Iowa State College Journal of Science* **1952**, *27*, 126-128.
- [156] Loopstra, B. O., „On the crystal structure of alpha- U_3O_8 ”, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1977**, *39*, 1713-1714.
- [157] Loopstra, B. O., Taylor, J. C., Waugh, A. B., „Neutron Powder Profile Studies Of The gamma Uranium Trioxide Phases”, *J. Solid State Chem.* **1977**, *20*, 9-19.

-
- [158] Olsen, J. S., Gerward, L., Benedict, U., Dabos, S., Vogt, O., „High-Pressure Phases of Uranium Monophosphide Studied By Synchrotron X-Ray Diffraction”, *Phys. Rev., Serie 3. B - Condensed Matter* **1988**, *37*, 8713-8718.
- [159] Zumbusch, M., „Über Strukturanalogie von Uran- und Thoriumphosphiden”, *Z. Anorg. Chem.* **1941**, *245*, 402-408.
- [160] Pearson, W. B., „The Cu₂Sb and related structures”, *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 23-39.
- [161] Martin, J., Gruehn, R., „Zum Chemischen Transport von Monophosphiden MP (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) und Diposphiden MP₂ (M = Ti, Zr, Hf)“, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 180.
- [162] Lenz, M., „Der chemische Transport von Wolfram, WO₂ und den Phosphiden u. Phosphaten des Molybdäns mit dem Transportmittel HgBr₂ sowie Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem Mo / P / O“, Dissertation, Universität Gießen **1995**.
- [163] Mathis, H., Glaum, R., Posterbeitrag zur Jahrestagung 1994 der Fachgruppe Festkörperchemie der GDCh in Bonn.
- [164] Bender, R., „Gleichgewichtsuntersuchungen in den Systemen Ta / P / O und Zr / P / O mit begleitenden Transportexperimenten“, Diplomarbeit, Universität Gießen **1997**.
- [165] Dittmer, G., Niemann, U., „Evaluation of Thermodynamic Data On Zirconium and Hafnium Halides and Oxyhalides by Means of Transport Experiments.“, *Philips Journal of Research* **1987**, *42*, 15-40.
- [166] Tillmanns, E., Gebert, W., Baur, W. H., „Computer Simulation of Crystal Structures Applied to the Solution of Superstructure of Cubic Silicon-diphosphate“, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 69-84.
- [167] Schleifer, M., „Untersuchungen an Niobaten und Tantalaten des Urans und Thoriums“, Dissertation, Universität Gießen **1999**.
- [168] Naito, Kamegashira, Nomura, „Single Crystals Of Uranium Oxides By Chemical Transport Reactions“, *J. Crystal Growth* **1971**, *8*, 219-220.
- [169] Matsui, Naito, „Vaporisation Study On UO₂ and (U_{1-y}Nb_y)O_{2+x} by Mass-Spectrometric Method“, *J. Nuclear Materials* **1985**, *136*, 69-77.
- [170] Persönliche Mitteilung M. Schleifer, Universität Gießen **1999**.

-
- [171] Brown, D., Hall, T. L., Moseley, P. T., „Structural Parameters and Unit Cell Dimensions for the Tetragonal Actinide Tetrachlorides (Th, Pa, U, and Np) and Tetrabromides (Th and Pa)” *Inorg. Chem.* **1973**, 1973, 686-691.
- [172] Taylor, J.C., Wilson, P.W., „The Structure of UOCl_2 by Neutron Diffraction”, *Acta Crystallogr.* **1982**, B24, 1968-38.
- [173] Benard-Rocherulle, P., Louer, M., Louer, D., Dacheux, N., Brandel, V., Genet M., „Structure Determination of Uranium Halogenide Phosphates $\text{UXPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X = Cl, Br) from Powder Diffraction Data.”, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 315-322.
- [174] Carnall, W. T., „Uran-Spectroscopy“, *Gmelin Handbuch Anorg. Chemie* **1982**, A5, 85.
- [175] Bernard, P., Louer, D., Dacheux, N., Brandel, V., Genet, M., „Synthesis, ab initio Structure Determination From Powder Diffraction and Spectroscopic Properties of a New Diuranium Oxide Phosphate“, *Anal. De Quimica Int. Ed* **1996**, 92, 79-87.
- [176] Cabeza, A., Aranda, M. A., Cantero, F. M., Lozano, D., Martinez-Lara, M., Bruque, S., „Synthesis, Structure and Characterization of Uranium(IV) Phenyl Phosphonate, $\text{U}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ and Uranium(IV) Pyro Phosphate, UP_2O_7 ”, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 181-189.
- [177] Richman, I., Kisliuk, P., „Absorption Spectrum of U^{4+} in Zircon (ZrSiO_4)”, *Phys. Rev.* **1967**, 155(2), 262-267.