

**Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen in
Dreistoffsystemen $MO_x / VO_{2,5} / PO_{2,5}$
($M = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Nb^V$; $x = 2$ od. $2,5$)
mit Ergänzungen zum Vierstoffsystem $Ti / Cr / P / O$**

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

vorgelegt von
Dipl. Chem. Sven Titlbach
aus
Siegburg
2013

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.13

Erscheinungsjahr: 2014

Der späte Wurm verpasst den Vogel!

„Meiner Familie“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Katalyse	1
1.2	Selektivoxidation von <i>n</i> -Butan zu MSA	3
1.3	Herangehensweise und Konzept.....	7
2	Apparaturen und Präparative Methoden	9
2.1	Herstellung von Kieselglasampullen	9
2.2	Multifunktionelle Vakuumapparatur	10
2.3	Anfertigung von Presslingen	10
2.4	Öfen.....	11
2.5	Chemischer Gasphasentransport.....	12
2.5.1	Grundlagen.....	12
2.5.2	Durchführung der Transportexperimente	15
2.6	Nasschemische Synthese von Vorläuferverbindungen.....	16
3	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	17
3.1	Die Guinier-Methode	17
3.1.1	Erstellen von Guinieraufnahmen	17
3.1.2	Auswertung der Guinierfilme.....	19
3.2	Einkristalluntersuchungen.....	20
3.2.1	Auswahl und Montage geeigneter Einkristalle.	20
3.2.2	Einkristallmessungen am CCD-Flächendetektor	20
3.2.3	Absorptionskorrektur	22
3.2.4	Strukturlösung.....	23
4	Weitere Untersuchungsmethoden	27
4.1	Festkörper NMR-Spektroskopie	27

4.1.1	Grundlagen.....	27
4.1.2	³¹ P- und ⁵¹ V-MAS-NMR.....	33
4.2	Elementanalytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde.....	40
5	Ausgangsverbindungen.....	41
5.1	Kommerzielle Ausgangsverbindungen.....	41
5.2	Synthese von Edukten.....	42
5.2.1	Titanphosphid.....	42
5.2.2	Titan(III)-orthophosphat.....	43
5.2.3	β -Chrom(III)-orthophosphat.....	44
5.2.4	β -Vanadyl(V)-orthophosphat.....	45
5.2.5	Titan(IV)-pyrophosphat.....	46
5.2.6	Chrom(II)-pyrophosphat.....	47
5.2.7	Chrom(III)-metaphosphat.....	48
5.2.8	Titan(III)-metaphosphat.....	49
6	Behandlung von Mehrkomponentensystemen im Subsolidus.....	51
7	Die NASICON-Strukturfamilie.....	57
8	Das System TiO₂ / V₂O₅ / P₂O₅.....	61
8.1	Übersicht.....	61
8.2	Die Kristallstruktur von TiP ₂ O ₇	62
8.3	Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System TiO ₂ / V ₂ O ₅ / P ₂ O ₅	65
8.3.1	Röntgenographische Charakterisierung der Mischkristallreihe Ti(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇	70
8.3.2	³¹ P-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Ti(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇	74
8.3.3	⁵¹ V-MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen an Ti(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇	80
8.4	Gleichgewichtsuntersuchungen im System TiO ₂ / V ₂ O ₅ / P ₂ O ₅	83
8.4.1	Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Ti(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇	85
8.4.2	Gleichgewichtsuntersuchungen bei 700°C.....	88

8.4.3	Gleichgewichtsuntersuchungen im Temperaturbereich von 800 bis 900 °C.....	92
8.4.4	Gleichgewichtsuntersuchungen im Temperaturbereich von 450 bis 600°C.....	97
8.5	Synthese von Proben für katalytische Untersuchungen.....	100
8.5.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen an den getesteten Proben.	102
8.6	Ergebnisse und Diskussion	106
9	Vanadyl(V)-titan(IV)-orthophosphat	111
9.1	Einführung.....	111
9.2	Darstellung und Kristallisation	111
9.3	Röntgenographische Untersuchung von (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉	113
9.3.1	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉	117
9.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉	122
10	Das System ZrO₂ / V₂O₅ / P₂O₅	125
10.1	Übersicht	125
10.2	Gleichgewichtsuntersuchungen im System ZrO ₂ / V ₂ O ₅ / P ₂ O ₅	125
10.3	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts Zr(PO ₃) ₄ - „Zr(VO ₃) ₄ “	127
10.4	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts Zr ₂ O(PO ₄) ₂ - „Zr ₂ O(VO ₄) ₂ “	130
10.4.1	Kristallstrukturen und Synthesen der α- und β-Modifikation von Zr ₂ O(PO ₄) ₂	130
10.4.2	Röntgenographische Charakterisierung von Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂	136
10.4.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an Proben Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂	138
10.4.4	Ergebnisse der Untersuchung des quasibinären Schnittes Zr ₂ O(PO ₄) ₂ - „Zr ₂ O(VO ₄) ₂ “	140
10.5	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts Zr _{0,25} Zr ₂ (PO ₄) ₃ - „Zr _{0,25} Zr ₂ (VO ₄) ₃ “	141
10.6	Synthese von Proben für die katalytischen Untersuchungen.....	142
10.7	NMR-spektroskopische Untersuchung der Mischkristallreihe Zr(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇	145
10.8	Ergebnisse und Diskussion	147
11	Das System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅.....	151

11.1	Übersicht	151
11.2	Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$	152
11.2.1	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{NbOPO}_4 - \text{NbOVO}_4$	153
11.2.2	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{PNb}_9\text{O}_{25} - \text{VNb}_9\text{O}_{25}$	160
11.2.3	Die Kristallstruktur von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$	161
11.2.4	Die Mischkristallreihe $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	163
11.2.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mischkristallen $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	167
11.2.6	Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7 - \text{„NbV}_{1,8}\text{O}_7\text{“}$	168
11.2.7	Der quasibinäre Schnitt $\text{NbOPO}_4 - \text{VOPO}_4$	175
11.2.8	Der quasibinäre Schnitt $\text{V}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55} - \text{„P}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}\text{“}$	178
11.3	Untersuchungen zur Charakterisierung von $\text{„NbV}(\text{PO}_4)_3\text{“}$	179
11.3.1	Die Kristallstruktur von $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$	187
11.3.2	Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ und der Phasenverhältnisse	191
11.4	Synthese von Proben für katalytische Untersuchungen	193
11.4.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen.	194
11.5	Ergebnisse und Diskussion	196
12	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	203
12.1	Übersicht der untersuchten Substanzen.....	203
12.2	Testbedingungen.....	205
12.3	Ergebnisse und Diskussion	206
13	Zur Redoxreaktion zwischen Chrom(III) und Titan(III) im Festkörper	209
13.1	Gestalt der Gleichgewichtsräume	210
13.2	Chrom(II)-titan(III,IV)-orthophosphat	212
13.2.1	Röntgenographische Charakterisierung von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$	213
13.2.2	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	218
13.2.3	Magnetische Messungen	220

13.3	Experimente zum Redoxgleichgewicht $\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$	222
13.4	Ergebnisse und Diskussion	226
14	Zusammenfassung	227
15	Anhang A: Pulverdiffraktogramme	231
16	Anhang B: Festkörper-NMR-Spektren	269
16.1	^{31}P -MAS-NMR-Spektren	269
16.2	^{51}V -MAS-NMR Spektren	282
17	Abbildungsverzeichnis	295
18	Tabellenverzeichnis	303
19	Literaturverzeichnis	309

1 Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit trägt den Titel: „*Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen in Dreistoffsystemen $MO_x / VO_{2,5} / PO_{2,5}$ ($M = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Nb^V$; $x = 2$ od. $2,5$) mit Ergänzungen zum Vierstoffsystem $Ti / Cr / P / O$* “ und befasst sich mit den Phasenverhältnissen in Mehrkomponentensystemen im Subsolidus. Über Gleichgewichtsbeziehungen, Koexistenzen, Mischkristallbildung, sowie neue einphasige Verbindungen wird hier berichtet. Die Arbeiten wurden vor dem Hintergrund der Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA) durchgeführt und beschreiben die Suche nach neuen Katalysatoren für diese Reaktion.

1.1 Katalyse

Katalysatoren spielen schon seit hunderten von Jahren eine wichtige Rolle bei der chemischen Umsetzung von Stoffen. Schon in der Antike war die Herstellung von Ethanol aus Zucker über den Prozess der alkoholischen Gärung sowie die Essigsäureherstellung aus Ethanol bekannt. Noch bevor der Begriff der Katalyse selbst 1835 durch den schwedischen Chemiker JÖNS JAKOB BERZELIUS [1] geprägt wurde, nahm die industrielle Nutzung dieses Phänomens mit dem 1746 von JOHN ROEBUCK eingeführten und schließlich 1793 von CHARLES BERNARD DÉSORMES und NICOLAS CLEMENT zur industriellen Reife gebrachten Bleikammerverfahren zur Schwefelsäureherstellung ihren Anfang [2, 3]. Erst Ende des 18. Jahrhunderts begannen Forscher die Katalyse wissenschaftlich zu untersuchen. Pioniere dieser neuen Forschungsrichtung waren ANTOINE AUGUSTIN PARMENTIER (1779), der die katalytische Spaltung von Stärke in Glukose entdeckte [4] und JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER, dem 1823 mit dem ersten Feuerzeug (Döbereinersches Platinf Feuerzeug) eine revolutionäre Erfindung gelang. Er erkannte, dass sich Wasserstoff, welcher bei Raumtemperatur Platinschwamm durchströmt, entzündet [5]. All dies geschah zu einer Zeit in welcher grundlegende Erkenntnisse wie die „*Theorie des chemischen Gleichgewichtes*“ durch JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF [6] (1886) noch nicht vorlagen.

Den bis heute verwendeten Katalysatorbegriff führte WILHELM OSTWALD in den Jahren 1894-1901 ein. Er beschrieb den Katalysator als „...*einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer*

chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern“ [7]. Zur gleichen Zeit gewann die industrielle Anwendung der heterogenen Katalyse rapide an Bedeutung [8, 9] (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 Ausgewählte industrielle Verfahren mit katalysierten Reaktionen [3, 10].

Katalytischer Prozess	Katalysator	Entdecker (Jahr, Firma)
Bleikammerverfahren	NO _x	DÉSORMES, CLEMENT (1806) ^{a)}
Kontaktverfahren	Pt, V ₂ O ₅	WINKLER (1875); KNIETSCH (1888, BASF)
Ostwaldverfahren	Pt/Rh	OSTWALD (1906)
Haber-Bosch-Verfahren	Fe, Mo, Sn	MITTASCH, HABER, BOSCH (1908, BASF)
Oxidation von Benzol zu MSA	V ₂ O ₅	WEISS, DOWNS (1920)
Fischer-Tropsch	Fe, Co, Ni	FISCHER, TROPSCH (1920)
Hydroformylierung von Ethylen	Co	ROELEN (1938, Ruhrchemie)
Cracken im Flüssigbett	Alumosilikate	LEWIS, GILLILAND (1939, Standard Oil)
Ethylenpolymerisation	TiCl ₄	ZIEGLER, NATTA (1954)
SOHIO Prozess ^{b)}	Bi/Mo	IDOL (1959)
Olefinmetathese	Re, W, Mo	BANKS, BAILEY (1964)
Asymmetrische Hydrierung	Rh/Phosphine	KNOWLES (1974); L-DOPA (MONSANTO)
Dreivegekatalysator	Pt, Rh	GENERAL MOTORS, FORD (1974)
SHOP Prozess ^{c)}	Ni/chelate	SHELL (1977)
Sharpless-oxidation ^{d)}	Ti/ROOH	MAY & BAKER, UPJOHN (1981, ACRO)
„Cativa“ Prozess ^{e)}	Ir/I ⁻ /Ru	BP CHEMICALS (1996)

^{a)} Datum der Inbetriebnahme der ersten Anlage

^{b)} Standard Oil of **Ohio**; Propylen zu Acrolein

^{c)} **Shell Higher Olefin Process**; Darstellung von linearen α -Olefinen durch Ethen-Oligomerisierung

^{d)} Epoxyalkohole aus primären und sekundären Allylen.

^{e)} Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol.

Erst in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts erlangte die Katalyse, durch die Einführung des Dreivegekatalysators, einen Platz im öffentlichen Bewusstsein. Heute arbeiten etwa 75% aller chemikalienproduzierenden Anlagen und sogar 90% aller neu eingeführten Prozesse mit Hilfe von Katalysatoren. Zahlreiche organische Intermediate, welche zur Herstellung von Kunststoffen, synthetischen Fasern, Arzneimitteln, Tinten, Ernte- und Pflanzenschutzmitteln, Kunstharzen und Farbpigmenten unverzichtbar sind, können ausschließlich über katalytische Prozesse hergestellt werden. Desweiteren erfordert der überwiegende Teil der Rohölverarbeitung und Petrochemie, wie Reinigung, Verfeinerung und chemische Umwandlung leistungsfähige Katalysatoren. Auch Umweltschutzmaßnahmen, wie Autoabgaskontrolle oder Abgasreinigung industrieller Anlagen wären ohne katalytisch arbeitende Filter und Oberflächen undenkbar [3, 11].

1.2 Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA

Die effiziente und selektive Oxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (C_xH_y , mit $x \leq 8$) stellt eine der zahlreichen Herausforderungen an die heterogene Katalyse dar. Vor diesem Hintergrund ist die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA), mit einer Weltjahresproduktion von weit über 1 Mio. Tonnen (2010) [12, 13], ein prominentes Beispiel für die Anwendung heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen von leichten Alkanen [14]. Die Anwendungsmöglichkeiten von MSA reichen dabei vom Einsatz als Homo- oder Copolymer in der Synthese ungesättigter Polyesterharze, der Anwendung als Korrosionsschutz oder Emulgator bis hin zum Precursor für die Synthese von Herbiziden in der agrarchemischen Industrie [15]. Der am häufigsten eingesetzte Katalysator ist dabei Vanadyl(IV)-pyrophosphat ($(VO)_2P_2O_7$) [9, 15, 16] (Abbildung 1.1), das die Kaskade von Reaktionen (vgl. Abbildung 1.3), welche an der Oberfläche des Katalysators unter Abstraktion von acht Wasserstoffatomen und der Insertion von drei Sauerstoffatomen in einer $14e^-$ Redoxreaktion (Gleichung 1.1), auf bislang unerreichte Weise ermöglicht. Die ersten Berichte über Vanadyl(IV)-pyrophosphat (VPO) als Katalysator für die Selektivoxidation von *n*-Butan stammen aus dem Jahr 1966, als BERGMAN und FRISCH MSA-Ausbeuten von 31 mol.-% bei Reaktionstemperaturen von 550 °C berichteten [17]. In den vergangenen 40 Jahren entwickelte sich die Gasphasenoxidation von *n*-Butan zum dominanten Verfahren zur Herstellung von MSA, wobei Synthese- und Prozessoptimierung die Ausbeute auf etwa 65 mol.-% anheben konnten [18, 19].

Die Gestalt der bei VPO katalytisch aktiven Zentren ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vollständig aufgeklärt und Gegenstand aktueller Forschung [20]. Die Summe der als relevant diskutierten Strukturelemente, sowie die auf ihnen basierenden Mechanismen sind so zahlreich, dass sie hier nicht alle im Detail vorgestellt werden können. Eine sehr gute Übersicht zu diesem Thema wird in [21] gegeben eine kleine Auswahl ist in Tabelle 1.2 zusammengestellt.

Tabelle 1.2 Zusammenfassung einiger als katalyserelevant diskutierte Oberflächenspezies auf einem VPO-Katalysator mit ausgebildeter (200) Fläche [22].

Typ	Strukturelement
Brønstedtsaure Gruppen	[-POH]-Baugruppen
Lewis-saure Zentren	V^{IV} , V^V
Lewis-basische Brückenatome	P-O-P, V-O-P, V-O-V
Ein- und Zweielektronen-Redoxpaare	$1e^-: V^V/V^{IV}$, V^{IV}/V^{III} ; $2e^-: V^V/V^{III}$
Terminale Vanadyl-sauerstoffatome	$[V=O]^{2+}$, $[V=O]^{3+}$, $[O=V=O]^+$

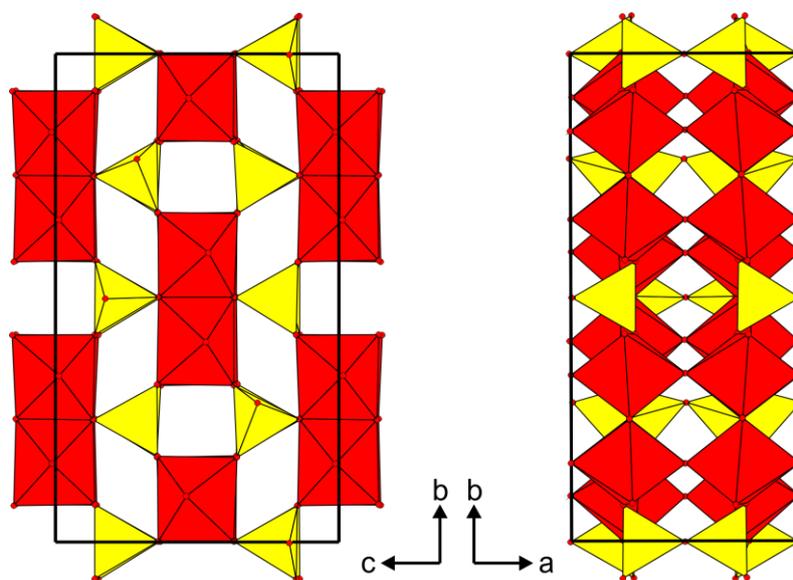


Abbildung 1.1 Die Kristallstruktur von $(VO)_2P_2O_7$ nach [23]. Rot: $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb: $[P_2O_7]$ -Einheiten.

Trotz der Vielzahl an zum Teil hochspekulativen Arbeiten, gibt es eine Reihe von Punkten, welche im Zusammenhang mit dem Katalysatormaterial als gesichert gelten. Allen voran steht die Tatsache, dass in den besten Katalysatoren $(VO)_2P_2O_7$ als einzige kristalline Phase im Bulk vorliegt [21]. Ebenfalls als gesichert gilt, dass die oberen ein bis zwei Atomlagen der katalytisch aktiven Oberfläche (Redoxphase) neben Vanadium(IV) auch noch Vanadium(V) enthalten [24] (Abbildung 1.2). Es wird berichtet, dass lokal, als Konsequenz des physischen Endes der Oberfläche, vom Bulk verschiedene Koordinationen und Oxidationsstufen gebildet werden, zu denen Struktur motive mit hoher Ähnlichkeit zu den verschiedenen Modifikationen von V^VOPO_4 gehören. Den Autoren zufolge können mittels NMR-spektroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen Domänen mit Ähnlichkeiten zu den α_{II} -, β -, γ -, und δ -Modifikationen von $VOPO_4$ identifiziert werden [21,

25, 26, 111 - 119]. Die Verwendung von reinem VOPO_4 als Katalysator zeigte allerdings in erheblichem Umfang die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid [27]. Heute wird die Existenz von Vanadium(V) auf der Oberfläche als notwendig für einen funktionstauglichen Katalysator betrachtet. Zu viel Vanadium(V) führt jedoch zu ungewollter Totaloxidation in einem 26-Elektronenschritt [15], welcher ohnehin thermodynamisch begünstigt ist (Gleichung 1.2).

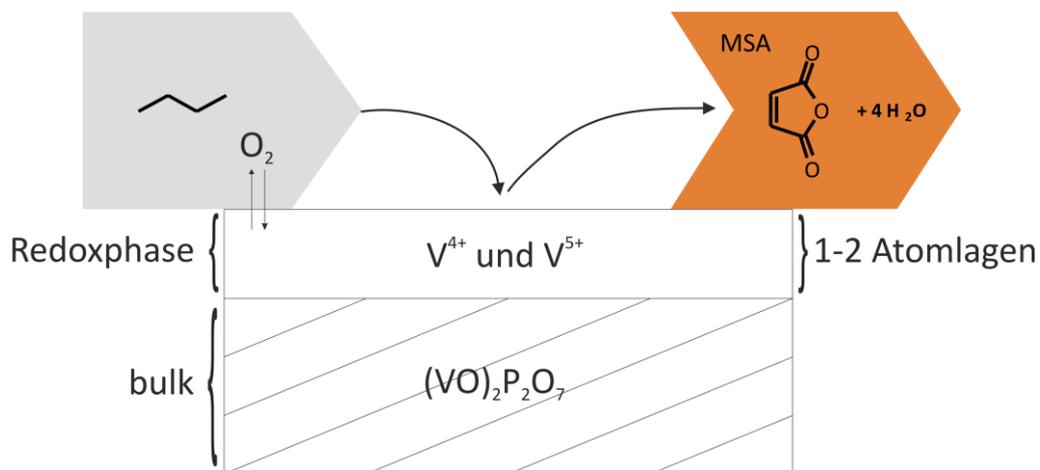


Abbildung 1.2 Schematische Darstellung der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu MSA nach [15].

Die Rolle von P_4O_{10} im Katalysator wird in der Verringerung des Oberflächenanteils an Vanadium(V) gesehen. Empirisch wurde ein Verhältnis $\text{P}/\text{V} = 1,01$ bis $1,10$ als optimal festgestellt [21]. Bei längeren Reaktions- bzw. Laufzeiten eines VPO-Katalysators führt eine schleichende Verarmung an Oberflächenphosphor durch Austragung von P_4O_{10} zu Selektivitätseinbrüchen, weswegen Phosphor(V)-oxid über Zusätze zum Gasstrom kontinuierlich zugeführt werden muss. Der vollständige Reaktionsmechanismus der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu MSA, in welchem acht C-H Bindungen getrennt und drei Sauerstoffatome aufgenommen werden müssen, ist ebenso wie die Gestalt der katalytisch aktiven Zentren bis zum heutigen Tag ungeklärt. In einem sog. TAP-Reaktor (**T**emporal **A**nalysis of **P**roducts) konnten allerdings verschiedene Intermediate wie Butene, Butadiene

und Furan identifiziert werden [28] (Abbildung 1.3). Aus Experimenten unter Ausnutzung des Isotopeneffekts geht hervor, dass die Spaltung der Methylen C-H Bindung am *n*-Butan den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [29]. Ebenso konnten Messungen mit isotopenreinem $^{17}\text{O}_2$ -Gas belegen, dass der Sauerstoff für die katalytische Reaktion, im Sinne eines MARS VAN KREVELEN-Mechanismus [30], aus dem Bulk des Katalysators stammt [15].

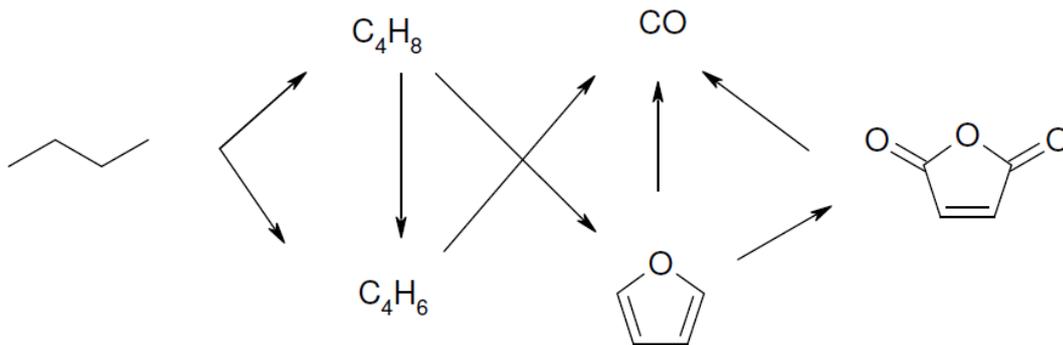


Abbildung 1.3 Intermediate bei der Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA an $(\text{VO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ nach [28, 31].

Neben der Untersuchung von Katalysatormaterial und Mechanismus, stellt die Modifizierung von VPO Katalysatoren ein umfangreiches Forschungsgebiet dar. Das Zusetzen von verschiedenen Metalloxiden (Promotoren) ist ein industriell weit verbreiteter Weg zur Modifizierung des verwendeten Katalysators bzw. Phosphates [32]. Die Methoden der Einbringung in den Katalysator sind dabei ebenso vielfältig wie die Metalle selbst und reichen von Nassimprägnierung fertiger Katalysatoren bis hin zum Aufbau übergangsmetallhaltiger fester Lösungen. In der verfügbaren Literatur wird der genaue Einfluss dieser Promotoren auf Phasenbildung (Oberfläche und Bulk), Morphologie, Redoxeigenschaften und damit letztlich auf die katalytische Wirkung kontrovers diskutiert [21]. Übergeordnet lassen sich Promotoren allerdings in zwei Hauptkategorien, Typ 1 und Typ 2, einteilen [33]. Zusatzstoffe vom Typ 1 sind Kationen, die eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche bewirken oder beispielsweise überschüssigen Phosphor (s. o.) binden [33, 34]. Als Typ 2 Promotoren gelten Kationen, welche eine gewisse Löslichkeit in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Sinne einer Mischkristallbildung z.B. $(\text{VO})_{2-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ besitzen [35, 36].

Neben einigen weiteren (z.B. Mo, W) stellt Niob einen besonders attraktiven Typ 2 Promotor dar. VOLTA et al. konnte zeigen, dass der Einbau von Niob in das Netzwerk des Katalysators zu vielversprechenden Ergebnissen führt [21, 37, 38]. Den Autoren zu Folge ist dieser Effekt auf

die Bildung einer festen Lösung ($V^{IV}_{1-x}Nb^V_xO$)₂P₂O₇ ($0,14 \leq x \leq 0,26$) zurückzuführen, wobei für den Ladungsausgleich ein Überschuss an Sauerstoff diskutiert wird. Ein weiteres Beispiel stellt die verbesserte Leistung nach Nassimprägnierung mit Nb, Si, Ti und Zr dar, wie sie von GULIANTS et al. berichtet wird [39]. Auch hier wird die Bildung von festen Lösungen auf der Oberfläche als relevant diskutiert.

Die vorliegende Arbeit liefert einen festkörperchemischen Beitrag zum multidisziplinären Gebiet der Katalysatorforschung und wurde im Rahmen des gemeinschaftlichen Forschungsprojekts ReAlSelOx (**R**essourceneffiziente **A**lkan **S**elektiv**o**xidation) durchgeführt und öffentlich durch das **B**undes**m**inisterium für **B**ildung und **F**orschung (BMBF) gefördert. Ziel dieses Projektes war die Suche nach neuen Katalysatoren für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA, die das Potential besitzen, den gegenwärtigen Standard (VPO), welcher das Resultat von über 40 Jahren Forschung und Entwicklung darstellt, in absehbarer Zeit zu ersetzen.

1.3 Herangehensweise und Konzept

Der Ansatz welcher im Rahmen des ReAlSelOx-Projekts verfolgt wurde, folgt dem Konzept des so genannten „*rational catalysis design*“. Grundgedanke dieses Konzeptes ist, dass das Bulkmaterial eines Katalysators, auch wenn nicht direkt an der Reaktion beteiligt, strukturgebend für die aktive Oberfläche ist, also im Sinne eines Templates die Position und Art der aktiven Zentren an der Oberfläche beeinflusst. Es soll erwähnt werden, dass dieser Ansatz keinesfalls unumstritten ist und in der verfügbaren Literatur kontrovers diskutiert wird [40].

Innerhalb des Projekts sollten neue Synthesekonzepte, welche keine bestimmten Strukturtypen als Vorlage hatten, verfolgt werden. Einen Ansatz stellte dabei die Suche nach neuen, bislang unbekanntem, polynären Vanadyl(V)-phosphaten und insbesondere Phosphat-vanadaten dar. Letzteren liegt die Idee zugrunde, stark oxidierend und wenig selektiv wirkendes V₂O₅ in festen Lösungen zu stabilisieren. Derartige Mischkristalle waren aufgrund ihrer Variabilität bezüglich des P zu V Verhältnisses im Bulk von besonderem Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Mehrkomponentensysteme $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ systematisch untersucht, die auftretenden Phasen erfasst und bestmöglich charakterisiert werden. Neue Phasen sollten in größerem Maßstab (10g) reproduziert und von Projektpartnern in Screeningreaktoren auf ihre katalytischen Eigenschaften hin getestet werden.

Neben der Suche nach neuen Phasen sollten auch die Phasenverhältnisse und Gleichgewichtsbeziehungen in den oben aufgeführten Systemen $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ erfasst werden. Von Interesse waren die kinetische und thermodynamische Stabilität auftretender Phasen, sowie die Kristallchemie der Phosphate und Vanadate(V).

In dieser Arbeit wird über die Ergebnisse von röntgenographischen und NMR-spektroskopischen (^{51}V - und ^{31}P -MAS-NMR) Untersuchungen an Mischkristallreihen und neuen Übergangsmetall-vanadyl(V)phosphaten, sowie über die Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität berichtet. Eine Übersicht über die im Rahmen des ReAlSeIOX-Projekts von Projektpartnern durchgeführten Arbeiten wird in [41] gegeben.

Das ebenfalls in dieser Arbeit behandelte System $\text{Cr} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ wurde nicht im Hinblick auf neue Materialien für eine Anwendung in der heterogenen Katalyse untersucht. Vielmehr standen hier die Klärung offen gebliebener Fragen aus der vorangegangenen Diplomarbeit [42] im Vordergrund.

„Die Suche nach einem neuen Katalysator ist wie die Suche in einem dunklen Raum nach einer schwarzen Katze, von der wir nicht wissen, ob sie wirklich da ist.“

-Robert Schlögel, Projekttreffen ReAlSeIOx Okt. 2010-

2 Apparaturen und Präparative Methoden

2.1 Herstellung von Kieselglasampullen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Transportexperimente wie auch für die isothermen Temperversuche wurden Ampullen aus Kieselglas verwendet. Diese werden aus Kieselglasrohren (GVB Solutions in Glass) mit einer Wandstärke von 1,2 mm und einem Innendurchmesser von 15 mm hergestellt. Mit Hilfe eines Knallgasbrenners werden Glasrohre in der Mitte so abgeschmolzen, dass zwei offene Halbampullen mit einer Länge von etwa 25 – 30 cm entstehen. An das offene Ende jeder dieser Halbampullen wird dann jeweils ein Schliff (NS 19,5 lang) zum Anschluss an den Vakuumpumpstand angeschmolzen. Die so vorbereiteten Halbampullen werden mit handelsüblichen Reinigungsmitteln gesäubert und danach mit entmineralisiertem Wasser und Aceton gespült. Anschließend werden sie im Trockenschrank bei 105° C über Nacht getrocknet. Um eine Störung der Experimente durch vom Kieselglas reversibel aufgenommenes Wasser [43] zu vermeiden, werden die getrockneten Halbampullen vor dem Beschicken mit dem Transportmittel an der Vakuumanlage (10^{-3} - 10^{-4} atm; Abbildung 2.1) mindestens vier Stunden bei 700 °C ausgeheizt. Indem die Halbampulle schon vor dem Ausheizen mit den Ausgangssubstanzen beschickt wird, können auch diese von möglicherweise reversibel aufgenommenem Wasser befreit werden. Das Beschicken erfolgt mit einem Ladestab an welchem ein Wägeröhrchen befestigt ist. Nach dem Abkühlen wird die Halbampulle mit Argon gefüllt und das Transportmittel zugesetzt. Dann wird die Ampulle bei einer Länge von 8 bis 12 cm mit dem Knallgasbrenner verjüngt, zu einer Kapillare gezogen und zum Evakuieren erneut an den Vakuumpumpstand angeschlossen. Mit einem Ionisator (Spark-Tester, Firma Edwards) wird überprüft, ob ein ausreichendes Vakuum ($p \leq 0,25$ atm [44]) erreicht ist. Anschließend wird die Kapillare mit dem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Das neue Ampullenende wird mit dem Knallgasbrenner vorsichtig abgerundet, die Ampulle anschließend mit Spülmittel und Aceton gründlich gereinigt und zuletzt mit entmineralisiertem Wasser gespült. Durch die Reinigung der Ampullenoberflächen soll Rekristallisation des Kieselglases während des nachfolgenden Tempers verhindert werden.

2.2 Multifunktionelle Vakuumapparatur

Die zur Herstellung der Kieselglasampullen verwendete Vakuumapparatur ermöglicht außer dem Ausheizen der Ampullen auch die Entwässerung von Verbindungen, das Trocknen von Edukten sowie das Evakuieren bzw. Befüllen der Halbampullen mit Argon. Zum Evakuieren wird eine Drehschieberpumpe (BS5000, Firma Edwards) verwendet.

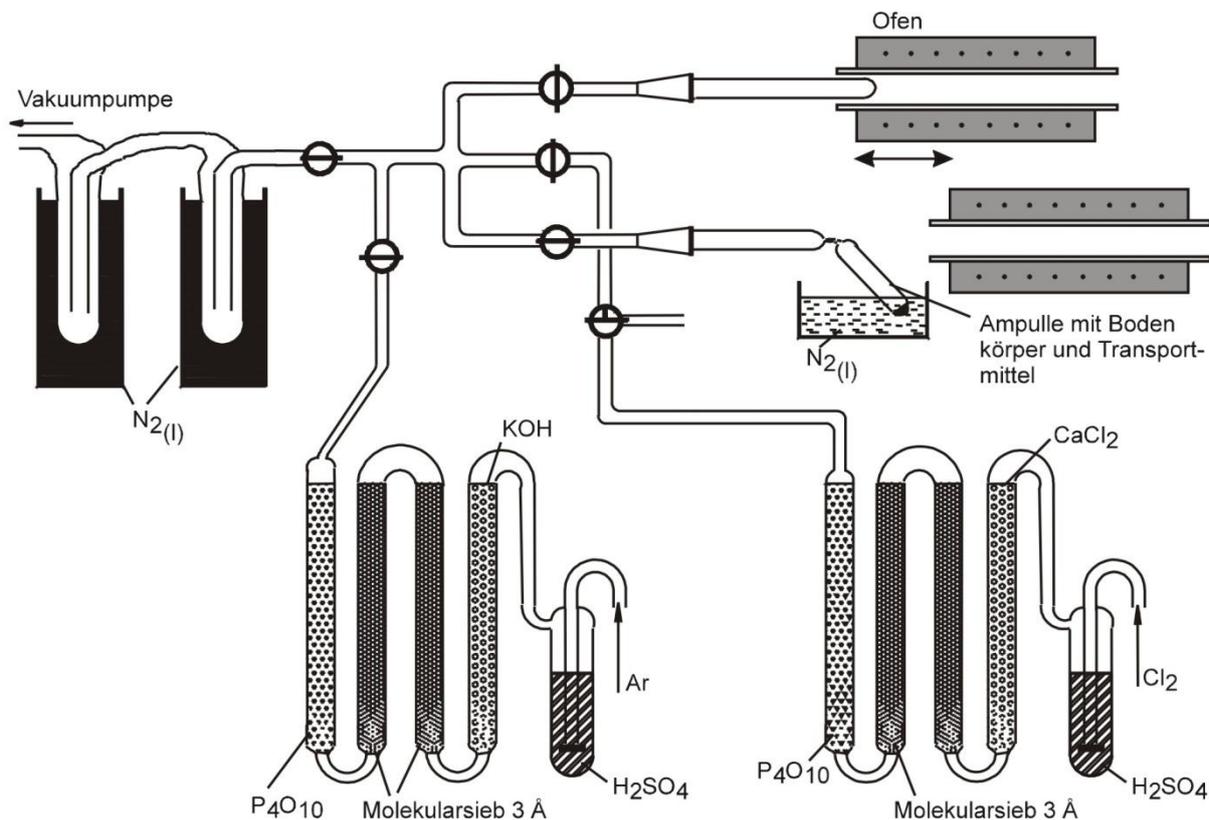


Abbildung 2.1 Skizze der multifunktionellen Vakuumapparatur [45].

2.3 Anfertigung von Presslingen

Einen Nachteil gängiger Festkörperreaktionen stellen die durch Festkörperdiffusion begrenzten Reaktionsgeschwindigkeiten und die daraus folgenden langen Reaktionszeiten dar. Zur Verringerung dieser Nachteile hat sich neben der Verwendung diverser Mineralisatoren, wie Iod oder Chlor, auch die Umsetzung der Edukte in Presslingen bewährt. Für deren Anfertigung werden 150-300 mg Ausgangssubstanz in einem Achatmörser miteinander verrieben und das Gemenge in den dafür vorgesehenen Spalt im Presswerkzeug (Abbildung 2.1) eingefüllt. Dieses wird anschließend in eine hydraulische Presse eingespannt und mit einer Kraft von 20 kN über einen Zeitraum von 15 min gepresst. Auf diese Weise

werden Presslinge der Größe 12 x 2 x 2 mm erhalten. Neben der Verkürzung der Diffusionswege ist auch die geringe Auflagefläche der Presslinge und der damit verbundene geringe Kontakt mit der Kieselglaswand ein nennenswerter Vorteil dieser Methode. Unerwünschte Nebenreaktionen der Edukte mit den Wänden der Kieselglasampullen werden so minimiert.

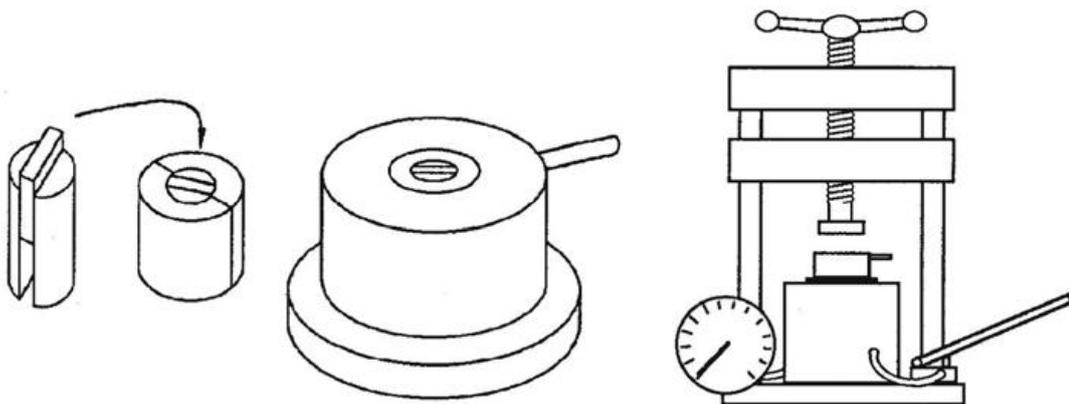


Abbildung 2.2 Hydraulische Presse mit Presswerkzeug [46].

2.4 Öfen

Das Ausheizen der Ampullen erfolgte in einzonigen Rohröfen. Diese bestehen aus einem Keramikrohr aus Pythagorasmasse mit einem Innendurchmesser von 4 cm. Auf das Rohr ist außen eine Heizwicklung aus Kanthaldraht (KanthalA-1: 22% Cr, 5,8% Al, 72,2% Fe, der Firma Berghütten GmbH) sowie eine Schicht zur thermischen Isolierung aufgebracht. Chemische Transportexperimente werden in Zweizonenöfen, so genannten „Transportöfen“, durchgeführt. Bei diesem befinden sich auf dem Ofenrohr zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen. Am Übergang der beiden Wicklungen bildet sich ein Temperaturgradient zwischen den Solltemperaturen aus. Die Temperatur fällt zu den Ofenenden hin stark ab. (Abbildung 2.3). Die Öfen können bei Temperaturen $\vartheta \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden. Zur Stabilisierung der Temperaturen und zur Verringerung von thermischer Konvektion im Ofenrohr wird dieses mit Keramikstopfen verschlossen. Die Temperaturen der Öfen werden durch Ni/Cr-Ni-Thermoelemente mit digitalen Reglern der Firma Eurotherm gesteuert. Die Regelgenauigkeit dieser Öfen liegt bei $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, während die absolute Genauigkeit bei $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt.

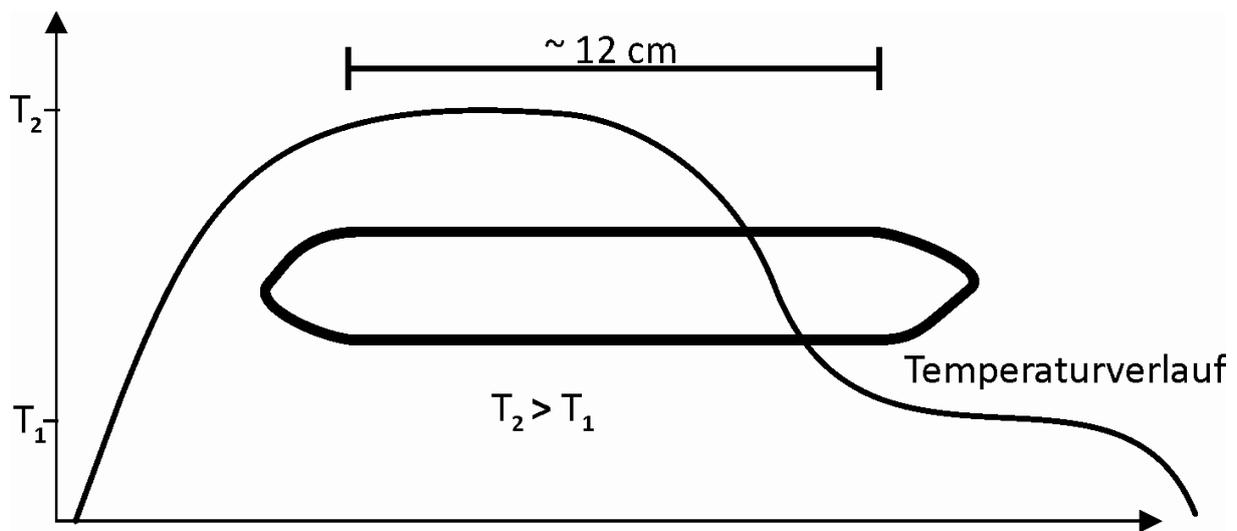


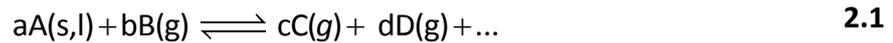
Abbildung 2.3 Skizze des Temperaturverlaufes im Zweizonenofen.

Isotherme Temperversuche in geschlossenen Ampullen und Reaktionen zur Freisetzung von Wasser in offenen Halbampullen wurden in Laborkammeröfen vom Typ L5/12 mit Controllern der Serien B 170 und B 180 von NABERTHERM durchgeführt. Diese verfügen über eine integrierte Temperaturregelung, mit der die gewünschte Temperatur mit einer Genauigkeit von einigen °C eingestellt werden kann. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Temperaturverteilung in der Ofenkammer um ± 50 K schwankt.

2.5 Chemischer Gasphasentransport

2.5.1 Grundlagen

Der chemische Gasphasentransport stellt eine Möglichkeit zur Reinigung und Kristallisation von Festkörpern dar und ist durch die Wanderung eines Feststoffes A in einem chemischen Potentialgradienten [47] charakterisiert. Gegenüber den physikalischen Transportvorgängen (Sublimation und Destillation) zeichnet sich der chemische Gasphasentransport dadurch aus, dass die Ausgangssubstanz A gemäß der Transportgleichung (2.1) zunächst mit dem Transportmittel B unter Bildung der für den Transport notwendigerweise gasförmigen Produkte C, D etc. reagiert.



Der Transport von A erfolgt dann durch Diffusion der Gase C, D... im Partialdruckgefälle, welches durch Anlegen eines Temperaturgradienten entsteht. Die Vorteile chemischer Transportexperimente in der Synthese von Festkörpern liegen im einfachen und vergleichsweise gut reproduzierbaren Zugang zu kristallinen Produkten. Häufig entstehen gut ausgebildete, mm-große Kristalle, da eine Abscheidung aus der Gasphase an einem schon vorhandenen Kristall energetisch günstiger ist als die Bildung neuer Keime. Eine wichtige Voraussetzung für den Stofftransport ist die Reversibilität der Transportreaktion, da in der Senke die Abscheidung von A nur durch die Rückreaktion stattfinden kann (Abbildung 2.4). Im Unterschied zum physikalischen Transport ist nicht nur der Transport in Richtung der kälteren Zone ($T_2 \rightarrow T_1$) sondern auch zur höheren Temperatur ($T_1 \rightarrow T_2$) möglich. Definitionsgemäß gilt $T_2 > T_1$ (vgl. Abbildung 2.3). Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie der Transportreaktion bestimmt. Ist die Reaktion endotherm, $\Delta_R H > 0$, wandert der Bodenkörper von der höheren zur niedrigeren Temperatur. Bei exothermen Reaktionen, $\Delta_R H < 0$, erfolgt die Wanderung von T_1 nach T_2 .

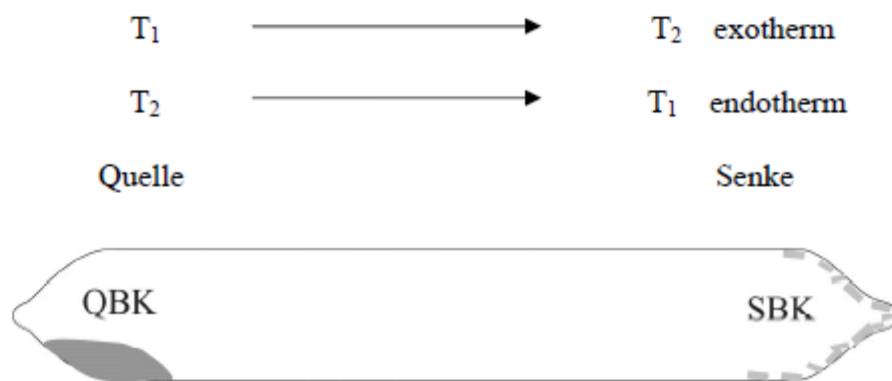


Abbildung 2.4 Schema zum chemischen Transport. QBK: Quellenbodenkörper; SBK: Senkenbodenkörper. [48]

Durch die VAN'T HOFF-Gleichung (2.2) [49] lassen sich sowohl die Temperaturabhängigkeit von K_p als auch die Abhängigkeit der Transportrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_T$ erklären. Die thermodynamischen Daten werden in den Dimensionen [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] bzw. [$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] verwendet. Die Konstante 4,567 ergibt sich aus $(\ln 10 \cdot R)$, wobei für $R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ verwendet wird.

$$\log K_p = -\frac{\Delta_R H_T}{4,567 \cdot T} + \frac{\Delta_R S_T}{4,567} \quad 2.2$$

Ist die Transportreaktion endotherm, so steigt der Partialdruck von C in der Gasphase mit steigender Temperatur. Auf der heißeren Quellenseite kann sich durch die höhere Temperatur mehr von C in der Gasphase lösen als auf der kühleren Senkenseite. C diffundiert auf die Senkenseite, dort ist das Löslichkeitsprodukt überschritten und A scheidet sich durch die Rückreaktion ab. Für exotherme Transportreaktionen gilt der umgekehrte Fall. Der Transport erfolgt von der kälteren Quellenseite zur heißeren Senkenseite. Hohe Transportraten werden erzielt, wenn der Wert für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nahe Null liegt (± 10 kcal/mol). Hin- und Rückreaktion sind dann ähnlich günstig. Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ wird durch die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (2.3) beschrieben [49].

$$\Delta_R G_T = \Delta_R H_T - \Delta_R S_T \cdot T \quad 2.3$$

Aus Gleichung 2.3 folgt, dass bei großen Entropiedifferenzen nur dann ein Transport erfolgt, wenn $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ das gleiche Vorzeichen haben. Ist $\Delta_R H$ für die Transportreaktion positiv, so findet ein merklicher Bodenkörpertransport nur statt, wenn die Entropie zunimmt. Das ist der Fall, wenn sich bei der Transportreaktion die Molzahl der Gasteilchen beim Übergang des Bodenkörpers in die Gasphase erhöht. Ist $\Delta_R H$ negativ, so ist für einen nennenswerten Transporteffekt eine negative Entropie der Transportreaktion notwendig. Da nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung der Entropieterm von der Temperatur abhängig ist, kann man häufig durch eine geeignete Wahl der Temperatur für die Freie Reaktionsenthalpie Werte erzielen, die nahe Null liegen. Der Diffusionsansatz (2.4) von SCHÄFER [47, 50] beschreibt Transportvorgänge quantitativ. SCHÄFER geht bei dessen Ableitung von einem rein diffusionskontrollierten Transport entlang der Ampullenachse aus, bei dem Konvektion und Molekularströmung unbeachtet bleiben. Der Transport resultiert lediglich aus den Partialdruckdifferenzen zwischen Quellen- und Senkenseite.

$$n_A = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta p_c}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{-0,75}}{s} \cdot q \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ [mol} \cdot \text{h}^{-1}] \quad 2.4$$

a, c	Reaktionskoeffizienten	Δp_c	Partialdruckdifferenz [atm]
Σp	Gesamtdruck in der Ampulle [atm]	q	Diffusionsquerschnitt [cm ²]
n_A	Transportrate [mol/h]	s	Diffusionsstrecke [cm]

Der Diffusionskoeffizient $D_0 = 0,3 \text{ [K} \cdot \text{cm} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ist im Faktor $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ [mol]}$ enthalten [50].

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \text{ [K]}$$

Die Transportrate ist somit umgekehrt proportional zur Länge der Diffusionsstrecke und zum Gesamtdruck in der Ampulle. Sie ist proportional zum Ampullenquerschnitt, zur mittleren Temperatur und der Differenz der Partialdrücke zwischen T_1 und T_2 . Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck lässt sich dadurch erklären, dass bei steigender Teilchenzahl die mittlere freie Weglänge abnimmt und sich somit die Diffusion verlangsamt. Die Diffusion wird durch höhere Temperaturen beschleunigt, da sich die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen mit der Temperatur erhöht. Der wichtigste Faktor für die Geschwindigkeit des Transportes ist allerdings die Partialdruckdifferenz Δp_c .

2.5.2 Durchführung der Transportexperimente

Zunächst werden die Ofenzonen auf die gewünschte Temperaturen eingestellt. Die vorbereiteten Ampullen (vgl. Abschn. 2.1) werden so in den Transportofen eingebracht, dass etwa zwei Drittel der Ampulle im Bereich der Quelltemperatur und ein Drittel im Bereich der Senkentemperatur liegt (Abscheidungszone). Damit ergibt sich ein möglichst kleiner Abscheidungsgebiet. Bei einem zunächst stattfindenden Klartransport (Reinigungs-transport) wird die Ampulle etwa 24 h lang in einen Temperaturgradienten gebracht, welcher der eigentlichen Transportrichtung entgegengesetzt ist. Dadurch wird die Reinigung der Senkenseite von unerwünschten Kristallisationskeimen erreicht. Nach Beendigung des Transportexperiments wird die Ampulle mit der Quellenseite zuerst aus dem Ofen geschoben, so dass die Gasphase dort kondensiert. Die heiße Ampulle wird auf ein

gebogenes Drahtgitter gelegt und die Quellenseite in kaltem Wasser abgekühlt, bis sich alle aus der Gasphase kondensierbaren Bestandteile auf der Quellenseite niedergeschlagen haben. Danach wird auch die Senkenseite mit kaltem Wasser abgekühlt. Zum Öffnen wird mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe eine Sollbruchstelle erzeugt und die Ampulle anschließend in zwei Teile gebrochen. Liegen die Kristalle bzw. Bodenkörper lose auf der Ampulleninnenseite, so werden sie vorsichtig herausgenommen. Haften sie fest auf der Ampullenwand, so wird die halbe Ampulle mit 5%iger Flusssäure gefüllt. Nach einigen Stunden lösen sich die Kristalle von der Wand und können dann isoliert werden. Die Bodenkörper werden filtriert und mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend werden sie etwa zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet und dann unter dem Mikroskop inspiziert. Wurde Iod als Transportmittel oder Mineralisator eingesetzt, sind die Ampullenhälften nach dem Öffnen zusätzlich mit Natronlauge und Aceton gewaschen worden.

2.6 Nasschemische Synthese von Vorläuferverbindungen

Für den überwiegenden Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde der Weg über eine nasschemische Route gewählt. Kernelement dieser präparativen Methode ist die Wahl von Edukten geeigneter Löslichkeit wie Ammoniumsalzen, Oxalaten, oder Acetylacetonaten. Die so ausgewählten Edukte werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und die Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Der auf diese Weise erhaltene, meist röntgenamorphe Precursor wird gründlich in einer Achatreibschale verrieben und im Anschluss mit einer geringen Heizrate in einer offenen Halbampulle an Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht. Alle Angaben zu verwendeten Edukten, Lösungsmitteln und realisierten Temperaturen, finden sich in den jeweiligen Kapiteln.

3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.1 Die Guinier-Methode

3.1.1 Erstellen von Guinieraufnahmen

Die Pulveraufnahmen für diese Arbeit wurden mit einer Guinierkamera vom Typ FR-552 der Firma Enraf-Nonius (Delft), oder mit einer Guinierkamera vom Typ G670 der Firma Huber angefertigt. Beide Kameras arbeiten mit Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54059290(50) \text{ \AA}$ [51]). Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird ein Elektronenstrahl durch eine angelegte Hochspannung von 40 kV bei 25 mA (Nonius) und 30 mA (Huber) auf eine Kupferanode gelenkt. Bei der Erzeugung der Röntgenstrahlung werden bis zu 3 kW/h Wärme frei, weswegen die Anode rückseitig mit Wasser gekühlt werden muss. Neben der Bremsstrahlung („weiße Röntgenstrahlung“), die ein kontinuierliches Spektrum besitzt, wird auch Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen emittiert. Diese charakteristische Cu-K α -Strahlung entsteht, indem durch die Elektronenstrahlung ein Elektron aus der K-Schale des Anodenmaterials unter Ionisation herausgeschlagen wird. Durch ein Elektron der L-Schale, das die Elektronenlücke besetzt, relaxiert dieser instabile Zustand sofort. Röntgenstrahlung mit äquivalenter Wellenlänge zur Energiedifferenz der beiden Niveaus wird emittiert. Bei diesem K α -Übergang handelt es sich um ein Dublett aus K α_1 - und K α_2 -Strahlung, welches durch die unterschiedlichen Spinzustände der 2p-Elektronen zustande kommt. Neben diesem 2p \rightarrow 1s Übergang kann auch der 3p \rightarrow 1s Übergang auftreten, bei dem ein Elektron der M-Schale die Elektronenlücke besetzt. Die dabei freigesetzte Strahlung wird als K β -Strahlung bezeichnet.

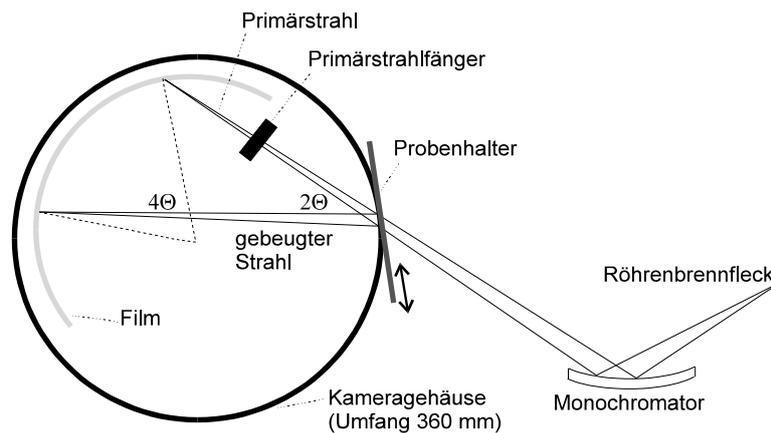


Abbildung 3.1 Strahlengang einer Guinierkamera [52].

Um die $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung von unerwünschter Strahlung mit anderer Wellenlänge abzutrennen, wird ein Monochromator verwendet. Dieser besteht aus einem leicht gebogenen, 1-2 cm^2 großen Quarz- (Nonius) oder einem 120 x 220 mm großen Germaniumeinkristall (Huber) gelenkt, die in einem genau definierten Winkel zum Primärstrahl stehen. Nur für diesen Winkel und die Wellenlänge von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ist die BRAGG'SCHE Gleichung erfüllt. Neben der Monochromatisierung wird eine Fokussierung der Strahlung durch Krümmung des Monochromators erreicht. Um möglichst viele Kristallite in unterschiedlicher Orientierung in Reflexionsstellung zu bringen, wird der Probenhalter (Abbildung 3.2) im Strahlengang während der Messung hin und her bewegt. Die Probe und der Detektor befinden sich auf dem Fokalkreis. Der gewählte Strahlengang und die geometrischen Randbedingungen bestimmen den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel 4θ und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem abgerollten Film. Ein Abstand von 1 mm entspricht genau 1° in 4θ auf der Noniuskamera. Als Detektor wird kein herkömmlicher fotografischer Film, sondern eine „imaging plate“ (IP) verwendet (Typ BAS- IP MS 2325 a. Fuji). Die IP-Technik basiert auf dem „*photostimulated luminescence*“ Phänomen (PSL) [53]. Die Folie enthält mit Eu^{2+} dotiertes BaBrF . Durch auftreffende Röntgenquanten während der Belichtung wird Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, wobei die Elektronen auf Zwischengitterplätzen Farbzentren bilden und die Informationen über aufgetroffene Röntgenstrahlung als latentes Bild gespeichert wird.

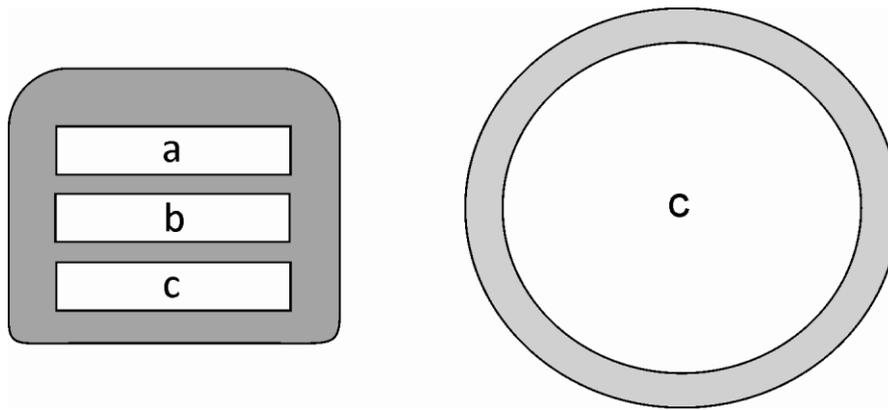


Abbildung 3.2 Probenträger von Nonius (links) und Huber (rechts). a: Fenster mit Tiefquarz. b: Fenster mit Probe + Tiefquarz. c: Fenster mit Probe.

Dieses latente Beugungsbild wird anschließend mit einem Laser-Scanner abgetastet. Hierfür wurde ein Gerät vom Typ BAS-1800 II der Firma Fuji genutzt (Nonius). Die Huberkamera verwendet hierzu einen ebenfalls im Gehäuse der Kamera untergebrachten Laser-Scanner. Das rote Laserlicht löst die Rekombination der Farbzentren unter Rückbildung von Eu^{2+} aus, wobei Licht im blaugrünen Wellenbereich emittiert und dessen Intensität durch eine Photozelle mit Photomultiplier gemessen wird. Nach dem Auslesen wird die *IP* mit Halogenlicht zur Beseitigung verbliebener Farbzentren für etwa zehn Minuten belichtet. Die Auswertung der Guinieraufnahmen bei beiden Kameras erfolgt computergestützt. Die *IP* wird durch den Laser-Scanner ausgelesen und anschließend werden die Intensitäten unterschiedlich stark geschwärzter Bereiche durch das Programm AIDA [54] (Nonius) oder die Gerätesoftware [55] (Huber) vermessen. Man erhält *xy*-Daten im ASCII-Format, in denen die Intensitäten den 4θ - bzw. 2θ -Werten gegenübergestellt sind.

3.1.2 Auswertung der Guinierfilme

Die erhaltenen *xy*-Daten können zum Beispiel mit dem Programm ORIGIN [56] in einem Diffraktogramm graphisch dargestellt werden. Durch dieses Diffraktogramm kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Dazu werden Simulationen von Diffraktogrammen bekannter Phasen berechnet. Die in dieser Arbeit benötigten Kristallstrukturdaten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [57, 58] entnommen. Mit den Programmen LAZY-Pulverix [59] und GINA [60] werden aus diesen Daten Strichdiagramme der Beugungsmuster erstellt und mit den zu indizierenden

Diffraktogrammen verglichen. Referenzbeugungsdiagramme von Substanzen mit bislang unbekanntem Kristallstrukturen wurden aus der Pulverdatenbankbank PDF [61] übernommen. Es ist außerdem möglich, mit Hilfe des Programms SOS [62] die Gitterkonstanten von Verbindungen zu berechnen. Durch Korrektur der Reflexpositionen anhand der Reflexe eines Tiefquarz-Standards werden die genauen Beugungswinkel der Verbindung erhalten. Mit den indizierten Reflexen errechnet SOS die Gitterkonstanten.

3.2 Einkristalluntersuchungen

3.2.1 Auswahl und Montage geeigneter Einkristalle.

Für die Einkristalluntersuchung muss zunächst ein Kristall ausgesucht und montiert werden. Dazu wird unter dem Lichtmikroskop ein Kristall mit möglichst idealen Kantenlängen von 0,1-0,3 mm ausgesucht. Dieser sollte weder Risse noch Verwachsungen aufweisen. Der Kristall wird mit Sekundenkleber vorsichtig an einen Quarzglasfaden geklebt und selbiger anschließend mit Bienenwachs auf einem Goniometerkopf befestigt. Durch zwei unabhängig voneinander verstellbare, orthogonal zu einander stehende Parallelschlitten ist es möglich, den Kristall im euzentrischen Punkt des Diffraktometers zu positionieren.

3.2.2 Einkristallmessungen am CCD-Flächendetektor

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Einkristalluntersuchungen wurde ein Kappa-CCD Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektor (Firma Nonius, Delft) verwendet.

Das Diffraktometer wird mit einer Molybdän-Röntgenröhre (Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 0,70931715(41)$ [51] Å) betrieben. Die emittierte Röntgenstrahlung wird über einen Graphitkristall monochromatisiert. Als Detektor dient ein Flächenzähler, welcher mit einem CCD-Chip (CCD = charge coupled device) ausgestattet ist. Dieser Chip ist durch eine Fluoreszenzschicht für Röntgenstrahlung sensibilisiert. Nach der Zentrierung des Kristalls in die Mitte des Goniometers werden zunächst Orientierungsaufnahmen aufgezeichnet, die Auskunft geben über Qualität, Streukraft und Elementarzelle des Kristalls. Für die

Aufnahmen wird der Kristall in der Nullstellung des Goniometers um einen Winkelbetrag von $0,3 - 1^\circ$ um die vertikale Achse gedreht, wodurch reziproke Gitterpunkte zum Schnitt mit der Ewaldkugel gebracht werden (grauer Bereich in Abbildung 3.3).

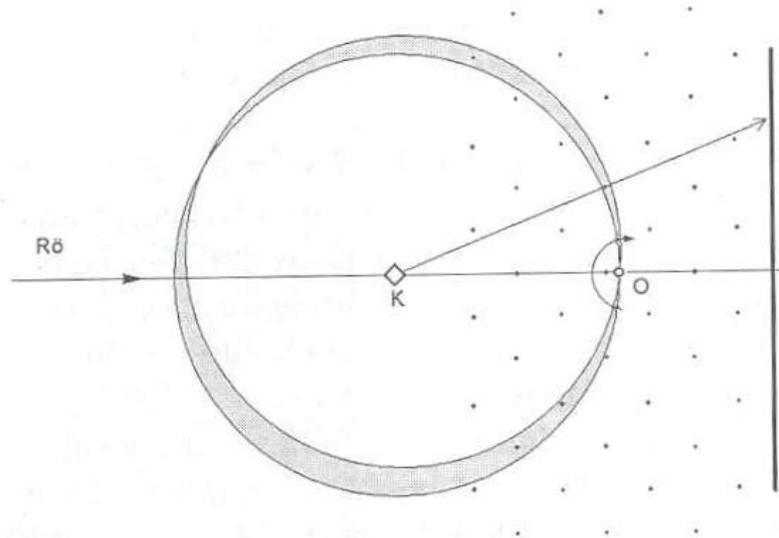


Abbildung 3.3 Ewaldkonstruktion zur Abbildung der Reflexionsbedingungen [63].

Der Vorteil von Flächendetektoren gegenüber herkömmlichen Zählrohren besteht darin, dass sie die gesamte Beugungsinformation des Kristalls ohne Vorauswahl erfassen. Aus den verschiedenen Schwenkaufnahmen ergibt sich ein vollständiges Abbild der Beugungsintensität im reziproken Raum. Den Aufnahmen können Informationen über Symmetrie, Auslöschungsbedingungen, Verzwillingungen, Fremdreﬂexe, Satellitenreflexe und diffuse Streubeträge entnommen werden. Anders als bei Intensitätsmessungen mit einem Zählrohr, erfolgt die Festlegung des reziproken Kristallgitters mit einer Integration der Intensität an den Gitterpunkten erst nach der Messung. Unter Umständen sind also auch verschiedene Integrationen möglich. Hierzu wird zunächst die Orientierungsmatrix durch eine erneute Reflexsuche mit einer größeren Anzahl an Aufnahmen verfeinert und computergestützt beugungswinkelabhängige Reflexprofile bestimmt. Damit wird für jeden Reflex hkl berechnet, an welchen Positionen welcher Aufnahmen Beiträge zu diesem Reflex zu messen sind. Um die errechneten Positionen wird ein Kreis mit einem von dem Reflexprofil abhängigen Radius gelegt. Die Pixelintensitäten innerhalb der Kreise werden zur Bruttointensität aufsummiert. Die Intensitäten auf der Randlinie als Untergrund gemessen, auf die Integrationsfläche hochgerechnet und dann von der Bruttointensität abgezogen. Die korrigierten Intensitäten können nach der Datensammlung und Reduktion in die Beträge der

Strukturfaktoren $|F_o|$ umgerechnet werden, die dann direkt mit den berechneten F_c -Werten vergleichbar sind. Mit den korrigierten Daten werden durch das Programm SHELXS-86 [64] über Direkte Methoden oder Auswertung der Patterson-Funktion Startpunktlagen für die Kristallstrukturverfeinerung berechnet und anschließend mit dem Programm SHELXL-97 [65] verfeinert.

3.2.3 Absorptionskorrektur

Ein Röntgenstrahl, welcher einen Kristall durchdringt, wird durch physikalische Absorptionsphänomene wie Rayleigh- und Comptonstreuung oder auch Ionisation geschwächt. Diese sind mit der vierten Potenz von der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und mit der dritten Potenz von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig. Der Absorptionskoeffizient μ lässt sich über Gleichung 3.1 aus der Weglänge des Röntgenstrahles durch den Kristall und aus atomaren Inkrementen berechnen.

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \quad \mathbf{3.1}$$

dI/I Absorption
 x Weg durch den Kristall (cm)
 μ linearer Absorptionskoeffizient

Eine Absorptionskorrektur wird umso wichtiger, je anisotroper die Kristallgestalt ausfällt, da der ein bzw. ausfallende Röntgenstrahl je nach Kristallgestalt und Orientierung unterschiedlich lange Wege durch den Kristall zurücklegen. Dies führt zu richtungsabhängigen Fehlern, die in falsch bestimmten Atompositionen oder fehlerhaften Auslenkungsellipsoiden resultieren können. Für eine Absorptionskorrektur stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, wie die sehr genauen, aber aufwendigen numerische Methoden [66, 67], oder die weit verbreiteten weniger aufwendigen semiempirischen bzw. empirischen Methoden [68, 69].

Bei Flächendetektoren, wird häufig die empirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen („Multiscans“) verwendet. Bei diesen Detektorsystemen, werden die meisten Reflexe bei unterschiedlichen Kristallstellungen doppelt gemessen (Eintritt und Austritt des rez. Gitterpunktes aus der Ewaldkugel), wobei zusätzlich ihre Symmetrieäquivalenten im

Datensatz vorhanden sind. Aus diesen Informationen lässt sich ein richtungsabhängiges Absorptionsprofil ableiten. Je höher die Laue-Symmetrie, desto besser funktioniert diese Methode [63].

3.2.4 Strukturlösung

Der Beugungsvorgang lässt sich so verstehen, dass die komplizierte dreidimensional periodische Elektronendichtefunktion, mit der ein Kristall die Interferenzerscheinung auslöst, den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in lauter Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt. Das Beugungsbild, das intensitätsgewichtete reziproke Gitter, ist als Fouriertransformierte des Kristalls zu sehen. Sind die Einzelwellen, die Strukturfaktoren F_0 , mit ihren Phasen bekannt, so lässt sich über eine Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ , also die Kristallstruktur zurückberechnen. Gleichung 3.2 beschreibt diese Fourier-Summation [63].

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h, k, l = -\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx + ky + lz)} \quad \mathbf{3.2}$$

$\rho(xyz)$	Elektronendichtefunktion über den Kristallraum
V	Volumen der Elementarzelle
F_{hkl}	Strukturfaktor
x, y, z	Koordinaten des Atoms in der Elementarzelle
h, k, l	Millerschen Indizes

Da bei den Messungen nur Intensitäten ohne Vorzeichen bestimmt werden können, ist von den Fourierkoeffizienten F_0 nur der Betrag experimentell zugänglich. Die Phaseninformation ist verloren gegangen. Dieses Kernproblem der Röntgenstrukturanalyse ist als sog. *Phasenproblem* bekannt.

Zur Ableitung der Phaseninformation und damit zur Strukturlösung können zwei unterschiedliche Methoden genutzt werden, die PATTERSON Methode, oder die *Direkten* Methoden. Die PATTERSON- oder auch Schweratommethode [70, 71] eignet sich für Strukturen, die wenige schwere Atome enthalten. Hierbei wird eine Fouriersynthese

entsprechend der Elektronendichtefunktion verwendet, wobei hier jedoch die gemessenen F_0^2 -Werte als Fourierkoeffizienten eingehen (Gleichung 3.3).

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad 3.3$$

P_{uvw} Pattersonfunktion
 u, v, w Koordinaten im Pattersonraum

Da die F^2 -Werte keine Phaseninformation enthalten, kommt durch die Pattersonfunktion nur noch der in den Intensitäten verschlüsselte Teil an Strukturinformation zum Tragen.

Enthält eine Verbindung viele Atome mit ähnlichen Atomformfaktoren, sind die *Direkten Methoden* [72] von Vorteil. Bei diesem Verfahren wird versucht, einen Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen herzustellen. KARLÉ und HAUPTMANN [73] zeigten, dass der normierte Strukturfaktor E_{a+b} ($a = h_1k_1l_1$, $b = h_2k_2l_2$) einer Netzebenenschar mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr groß ist, wenn zwei relativ große Strukturfaktoren E_a und E_b mit gleichem Vorzeichen existieren. Bei entgegengesetztem Vorzeichen der Strukturfaktoren ist der resultierende Strukturfaktor minimal. Bei zentrosymmetrischen Strukturen reduziert sich so das Problem auf die Bestimmung der Vorzeichen. Über Permutationszyklen kann die Phaseninformation mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgeleitet und so auf mögliche Atomlagen zurückgeschlossen werden.

Alle in dieser Arbeit verfeinerten Kristallstrukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der erhaltenen Atomkoordinaten erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 [65] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wobei der sog. R-Wert als Maß für die Güte der Strukturverfeinerung herangezogen wurde. Das Programm SHELXL-97 berechnet die R-Werte entsprechend den nachfolgenden Gleichungen (3.4 bis 3.6).

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad 3.4$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)^2}} \quad 3.5$$

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]}, \text{ mit } P = \frac{(F_0^2 + 2F_c^2)}{3} \quad 3.6$$

- R_1 R -Wert
 w Wichtungsschema
 wR_2 gewichteter R -Wert
 F_0 beobachteter Strukturfaktor
 F_c berechneter Strukturfaktor
 σ Standardabweichung
 a, b Verfeinerungsparameter des Wichtungsschemas

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}} \quad 3.7$$

Ein weiteres Qualitätsmaß für die Strukturverfeinerung ist der „Goof“-Wert („*goodness of fit*“), welcher sich nach Gleichung 3.7 berechnet und Werte möglichst nahe um 1 annehmen sollte. Neben den reinen Gütefaktoren sind zur Beurteilung der Richtigkeit eines Strukturmodells sinnvolle interatomare Abstände, Winkel, plausible isotrope beziehungsweise anisotrope Temperaturfaktoren, geringe Restelektronendichte und eine niedrige Korrelation zwischen unabhängigen Parametern als Faktoren zu berücksichtigen.

4 Weitere Untersuchungsmethoden

4.1 Festkörper NMR-Spektroskopie

4.1.1 Grundlagen

In Atomkernen besitzen die Nukleonen einen Drehimpuls I und bilden mit anderen Protonen oder Neutronen deren Spin entgegengesetzt ist sog. „Spinpaare“. Eine direkte Konsequenz daraus ist, dass in einem Atomkern mit einer geraden Anzahl von Protonen und Neutronen alle Nukleonen gepaart sind und daher kein Gesamtkernspin resultieren kann. Die Drehimpulsquantenzahl I besitzt für diese Fälle den Wert null. Derartige Kerne, welche eine gerade Ordnungs- und Kernladungszahl haben werden als gg-Kerne bezeichnet. Kerne mit ungerader Ordnungs- oder Kernladungszahl oder Kerne mit ungerader Ordnungs- und ungerader Kernladungszahl weisen ungepaarte Nukleonen-Spins auf und werden ug-, gu- oder uu- Kerne genannt [74, 75]. Die Bewegung einer elektrischen Ladung in einem geschlossenen Kreis verursacht, nach den Gesetzen der klassischen Physik, ein magnetisches Dipolmoment m . Das magnetische Dipolmoment der Kerne kann mit externen und internen lokalen Magnetfeldern in Wechselwirkung treten. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die Anwendung der kernmagnetischen Resonanz als analytische Messmethode.

Ein Magnetfeld induziert einen Strom in einer Spule, dieser Strom erzeugt seinerseits nach der LENZ'SCHEN Regel [49] ein Magnetfeld, welches dem Erregerfeld entgegen gerichtet ist. Die elektronische Umgebung des Kerns bewirkt demnach, dass das tatsächlich am Kern aktive Magnetfeld vom externen Magnetfeld verschieden ist. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche chemische Verschiebung für gleiche Kerne mit unterschiedlicher chemischer Umgebung.

Bei der chemischen Verschiebung wird zwischen isotroper und anisotroper chemischer Verschiebung unterschieden. Die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} ist im Gegensatz zur anisotropen chemischen Verschiebung δ_{aniso} unabhängig von der Orientierung der Molekülachsen zum Magnetfeld. Der Tensor der chemischen Verschiebung eines Kerns mit beliebiger Orientierung zum Magnetfeld lässt sich allgemein mit sechs Parametern beschreiben. Dazu gehören zum einen die drei Hauptachsen δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} und zum anderen die drei Winkel $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$, welche die Orientierung relativ zur Magnetfeldachse beschreiben. Die drei Hauptachsen können sehr unterschiedliche Werte annehmen, was zur

Folge hat, dass die beobachtete chemische Verschiebung des NMR-Signals von der Orientierung des Moleküls relativ zum angelegten Magnetfeld abhängt. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie spielen im Unterschied zur Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie alle sechs Komponenten eine wichtige Rolle und lassen sich für die Korrelation von chemischer Bindungssituation und Kristallstruktur verwenden. Ursache dafür ist die aufgrund der BROWNSCHEN Molekularbewegung [49] schnelle und chaotische Bewegung der Moleküle in Flüssigkeiten, welche dafür sorgt, dass alle richtungsabhängigen Wechselwirkungen gemittelt werden.

Im Festkörper nehmen sowohl die Orientierung als auch die Tensorhauptwerte baugruppenspezifische Werte an und eignen sich deshalb für die Strukturaufklärung anorganischer Proben. Da bei der Messung pulverförmiger Proben die Orientierung der chemischen Verschiebung bezüglich der z-Achse statistisch verteilt ist, geht die Orientierungsabhängigkeit in Form der Winkel $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ verloren und es lassen sich die drei Hauptachsen δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} bestimmen. Für Strukturkorrelationen hat sich die Darstellung der drei Hauptwerte in einer anderen Form als günstig erwiesen. Man transformiert dazu von $\{\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}\}$ nach $\{\delta_{\text{iso}}, \delta_{\text{aniso}}, \eta\}$. Beide Darstellungen besitzen nach wie vor den gleichen Inhalt. Die Darstellung mit isotroper chemischer Verschiebung δ_{iso} , Anisotropie δ_{aniso} und Asymmetrieparameter η lässt sich jedoch leichter in einen chemischen Zusammenhang bringen, als die der Tensorhauptachsen. Die chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta = \frac{(v - v_{\text{ref}})}{v_{\text{ref}}} \quad \mathbf{4.1}$$

v Resonanzfrequenz der Probe

v_{ref} Resonanzfrequenz des chemischen Verschiebungsstandards

Die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung werden nach den zugehörigen Resonanzfrequenzen sortiert:

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33} \quad \mathbf{4.2}$$

Die isotrope chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta_{iso} = \frac{(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})}{3} \quad 4.3$$

Bezüglich der Differenz zum isotropen Wert gilt:

$$|\delta_{33} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{11} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{22} - \delta_{iso}| \quad 4.4$$

Somit lassen sich Anisotropie δ_{aniso} und Asymmetrie η berechnen:

$$\delta_{aniso} = \delta_{22} - \delta_{iso} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\delta_{bb} - \delta_{aa}}{\delta_{aniso}}, \quad \eta \in [0,1] \quad 4.5$$

Während das Phänomen der Anisotropie ausschließlich in der Festkörper-NMR-Spektroskopie beobachtet wird, misst man bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung lediglich isotrope chemische Verschiebungen. Dies führt für NMR-aktive Kerne, d.h. für Kerne mit symmetrischer Ladungsverteilung am Kern, im Allgemeinen zu NMR-Spektren mit sehr hoher Auflösung und Linienbreiten der Resonanzsignale von wenigen Hertz. Die Linien von Festkörperproben können hingegen bis zu mehreren Kilohertz breit sein. Neben der Anisotropie der Kernumgebung in Festkörpern sind auch die Beiträge direkter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen Ursache für die deutliche Linienverbreiterung. Dabei erzeugt das magnetische Moment der Kerne in Festkörpern ein lokales Magnetfeld und im Unterschied zur Situation in Lösungen mitteln sich dessen verschiedene Beiträge nicht zu Null. Zur Umgehung dieser Probleme bedient man sich bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie einer Methode, bei der durch eine schnelle makroskopische Rotation um den so genannten „magischen“ Winkel $\vartheta = 54,74^\circ$ die Linienbreite der magnetischen Resonanzen reduziert und eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden kann. Dieses Verfahren wird Magic Angle Spinning (MAS) [76] genannt. Der Winkel ϑ ergibt sich für den Beitrag der chemischen Verschiebung zum HAMILTON-Operator \hat{H}_{CV} [77].

$$\hat{H}_{CV} = \delta_{iso} \cdot \gamma B^0 \cdot \hat{I}_z + (1 - 3\cos^2 \theta) \cdot \delta_{aniso} \quad 4.6$$

- γ gyromagnetisches Verhältnis eines Kerns
- B^0 Flussdichte des anliegenden äußeren Magnetfeldes
- \hat{I}_z z-Komponente des Kernspin-Operators

Bei MAS-NMR Experimenten macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass der Term $(1-3\cos^2 \vartheta)$, der die Richtungsabhängigkeit sowohl der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wie auch der Anisotropie der chemischen Verschiebung beschreibt, beim magischen Winkel ($\vartheta = 54,74^\circ$) den Wert Null annimmt. In der Praxis lässt man die Probe unter diesem Winkel um das angelegte Feld rotieren (Abbildung 4.1). Von entscheidender Bedeutung hierbei ist eine möglichst hohe Rotationsfrequenz (*spinning*) der Probe. Um ausschließlich die isotrope chemische Verschiebung zu erhalten, muss die Rotationsgeschwindigkeit ω_{rot} hoch genug sein, damit der Beitrag der Anisotropie zur Linienverbreiterung entfällt. Bei langsamerer Rotation kommt es zu einer Linienverbreiterung und beträchtlichen Verlusten an Signalintensität. Diese Verluste werden auf die so genannten Rotationsseitenbanden („*spinning side bands*“) verschoben. Eine detaillierte Analyse der Seitenbanden und ihrer Intensität, welche durch die langsamere Probenrotation entstanden sind, ist notwendig, um Informationen über die anisotropen chemischen Verschiebungen zu erhalten. Für die Aufnahme von MAS-NMR-Spektren sind daher Rotationsfrequenzen der Probe von $\omega_{rot} \geq 6$ kHz erforderlich.

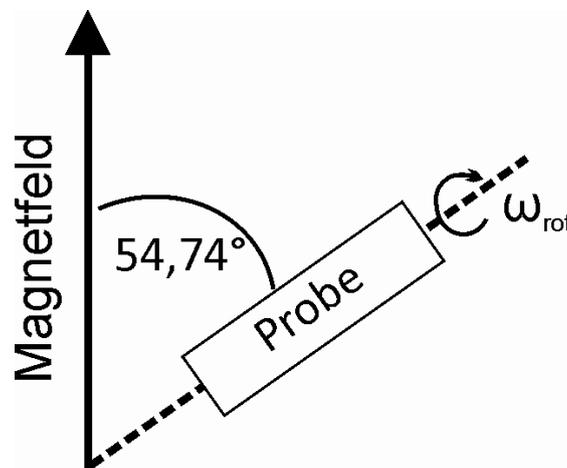


Abbildung 4.1 Probenrotation um den magischen Winkel.

Besteht eine Probe aus identischen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{51}V etc.), so kann der Drehimpuls mit der Quantenzahl $I = \frac{1}{2}$ durch einen Vektor der Länge $(I(I + \frac{1}{2}))^{\frac{1}{2}}$ und der z-Komponente dargestellt werden. Dieser Vektor befindet sich auf einem Kegelmantel um die z-Achse, da das Unschärfeprinzip eine exakte Bestimmung der x- und y-Komponente verbietet. Die beiden möglichen Ausrichtung des Vektors zur z-Achse werden als α -Zustand

(+z-Richtung) und β -Zustand (-z-Richtung) bezeichnet und sind in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes gleichwertig (Abbildung 4.2a).

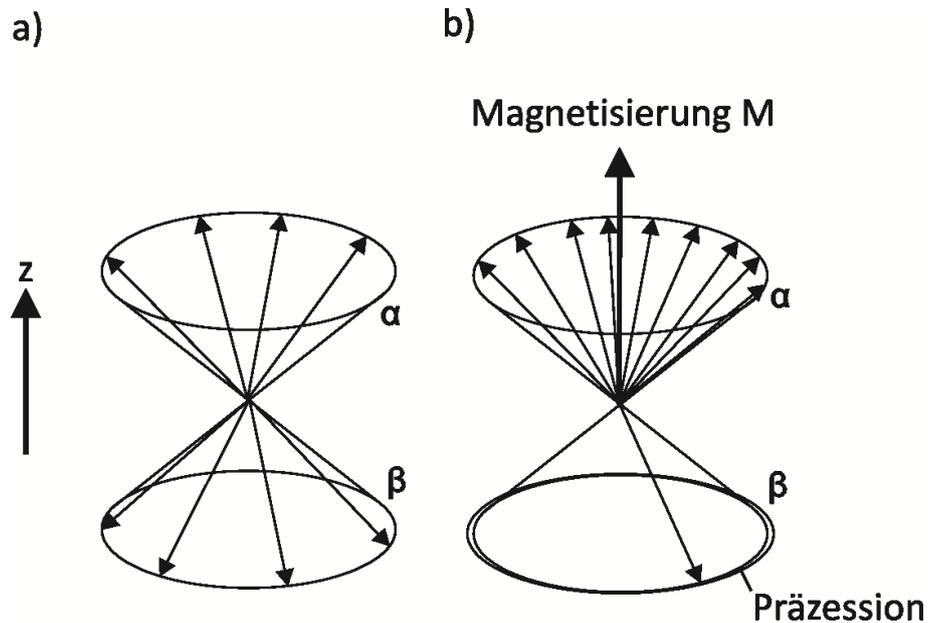


Abbildung 4.2 Magnetisierung einer Probe aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen in Abwesenheit (a) und Anwesenheit (b) eines Magnetfeldes [49].

Nach Anlegen eines Magnetfeldes kommt es zu einer Aufspaltung der Spins, wobei eine Ausrichtung der Spins entlang dem anliegenden Magnetfeld günstiger, eine Ausrichtung entgegen ungünstiger wird. In Folge dessen verschiebt sich das Besetzungsverhältnis der beiden Spinzustände zu Gunsten des α -Zustandes woraus eine Magnetisierung entlang der z-Achse resultiert (Abbildung 4.2b). Die Änderung der Besetzungszahlen des α - und des β -Zustandes erfolgt gemäß der BOLTZMANN-Verteilung (Gleichung 4.7).

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-h\nu_{L}\beta} \approx 1 - \frac{\gamma h B^0}{2\pi k T} \quad 4.7$$

N_{α}, N_{β}	Besetzungszahlen der Spinzustände
ν_L	Lamorfrequenz
h	PLANK'SCHES Wirkungsquantum
B^0	Flußdichte des äußeren Magnetfeldes
k	BOLTZMANN-Konstante
T	Temperatur

Unter der Annahme einer geringen Energiedifferenz ΔE herrscht im Gleichgewichtszustand nur ein geringer Überschuss an Kernen im unteren Niveau vor (für ein Feld von $B^0 = 1,2T$

beträgt bei Raumtemperatur $\Delta E = 0,02\text{J}$ []). Diese Differenz in den Besetzungszahlen ist jedoch ausreichend groß, um eine resultierende Magnetisierung der Probe in z-Richtung zu beobachten.

An die zu messende Probe wird ein in der xy -Ebene zirkularpolarisiertes Radiofrequenzfeld B_1 angelegt. Die Frequenz wird dabei so gewählt, dass sie der Larmorfrequenz der Spins in der Probe entspricht. Ist die Frequenz des Feldes richtig gewählt, präzedieren die Spins um dessen Richtung mit einer zur Feldstärke proportionalen Geschwindigkeit. Dabei reicht die Dauer dieser Präzessionsbewegung gerade aus, um die Magnetisierung um 90° gegenüber der ursprünglichen Ausrichtung zu kippen. Man spricht in diesem Fall von einem 90° Puls. Der Vektor der Magnetisierung rotiert mit der Larmorfrequenz der Probe in der xy -Ebene. Dieses Signal wird verstärkt und weiterverarbeitet. Unterschiedliche Präzessionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Spinzustände führen jedoch dazu, dass der Betrag der transversalen Magnetisierung exponentiell abnimmt und von der Empfängerspule ein schwächeres Signal gemessen wird. Das beobachtete Signal oszilliert und wird auch als freie abklingende Induktion (*free induction decay*, FID) bezeichnet [49, 76].

Pulssequenzen, die ausschließlich aus 90° -Pulsen bestehen, werden im Saturation-Recovery Experiment [49, 78] eingesetzt. Ziel dieses Experiments ist die Bestimmung der longitudinalen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 eines Systems. Die Halbwertszeit T_1 gibt Auskunft über die Wiederherstellungsdauer der BOLTZMANN-Verteilung der betroffenen Energiezustände eines Kerns. Bei diesem Prozess wird mit der Umgebung des Kerns Energie ausgetauscht. Die Halbwertszeit T_2 (transversale Spin-Spin-Relaxationszeit) kennzeichnet das Abklingen der Intensität der induzierten Magnetisierung und ist ein entropischer Prozess. Damit bestimmt die Konstante T_2 die Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Resonanzsignale, während T_1 die Wiederholungsrate des NMR-Experiments determiniert [49, 78].

4.1.2 ^{31}P - und ^{51}V -MAS-NMR

^{31}P - und ^{51}V -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen eignen sich dazu, in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des jeweiligen Kerns Larmorfrequenzen und somit auch chemische Verschiebungsparameter δ_{iso} bzw. δ_{aniso} zu bestimmen. Phosphor mit dem ^{31}P -Kern (100% natürliche Häufigkeit [2], $I = \frac{1}{2}$) ist für NMR-Messungen ein besonders attraktives Element. Vanadium ist mit einer vergleichbaren Häufigkeit (99,75% [2]) ebenfalls attraktiv. Allerdings gehört Vanadium mit einem Kernspin von $I = 7/2$ zu den Quadrupolkernen, was zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals durch quadrupolare Wechselwirkungen führt. Damit wird die Linienschärfe des Zentralübergangs hauptsächlich durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung bestimmt. Aus der Breite dieser Anisotropie lassen sich strukturelevante Informationen über die chemische Umgebung des ^{51}V -Kerns gewinnen [79].

Die große Anzahl an bereits vorhandenen Strukturinformationen zu Phosphaten und Vanadaten ermöglicht häufig eine Korrelation der NMR-Parameter mit den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen. Die aus NMR-Messungen gewonnenen Erkenntnisse erlauben daher oft einen tieferen Einblick in die Natur der chemischen Bindung. In den nachstehenden aufgeführten Tabellen (Tabelle 4.1, Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3) sind die Werte für die isotropen und anisotropen chemischen Verschiebungen von Q^0 -, Q^1 - und Q^2 -Phosphatgruppen wiedergegeben. Die Tabellen 4.4 bis 4.7 geben entsprechende Übersichten für Vanadate.

Tabelle 4.1 ^{31}P -NMR Verschiebungparameter von Orthophosphaten (Q^0).

Orthophosphat (Q^0)	δ_{iso} (ppm)	δ_{aniso} (ppm)	η	Lit.
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,9	-	--	[80]
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	1,5	-	--	[80]
Li_3PO_4	10,8	--	--	[81]
Na_3PO_4	14,0	--	--	[81]
K_3PO_4	10,8	--	--	[81]
Rb_3PO_4	0,5; -0,2; -0,9	--	0	[81]
Cs_3PO_4	-3,1; -5,1; -6,4; -7,1	--	0	[81]
$\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$	-9,2	--	--	[80]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,6	--	--	[80]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,0	--	--	[80]
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	7,9; 10,6; 12,0; 19,5; 21,5; 22,0	--	0,72; 0,93; 0,92 1,00; 0,88; 0,85	[82]
BPO_4	-29,5	--	--	[80]
AlPO_4	-24,5	--	--	[80]
GaPO_4	-9,8	--	--	[80]
YPO_4	-0,9	--	--	[80]
InPO_4	-4,4	--	--	[46]
$\alpha_I\text{-VOPO}_4$	2,7-3,6	--	--	[83]
$\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$	-20,5	--	--	[84]
$\beta\text{-VOPO}_4$	-11,5	--	--	[84]
$\delta\text{-VOPO}_4$	-17,6, -8,4, -6,5	--	--	[84]
$\gamma\text{-VOPO}_4$	-21,2, -17,3, -14,9	--	--	[84]
$\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3,9	--	--	[83]

Tabelle 4.2 ^{31}P -NMR Verschiebungparameter von Pyrophosphaten (Q^1).

Diphosphat (Q^1)	δ_{iso} (ppm)	δ_{aniso} (ppm)	η	Lit.
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2,9; 1,3	129,0; 119,0	0,25; 0,25	[85]
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-1,3	83,3	0,0	[86]
$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	7,6	--	--	[46]
$\text{Hg}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-0,4	--	--	[46]
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-5,9	79,9	0,63	[86]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-20,2; -13,8	84,0; 71,0	0,30; 0,20	[87]
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-19,2	79,0	0,30	[87]
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-8,9	84,9	0,48	[86]
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-11,0; -8,1	103,0; 96,0	0,3, 0,5	[91]
$\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-9,8; -7,5	94,0; 87,0	0,30, 0,30	[88]
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-8,4; -8,9; -11,3; - 12,0	82,0; 80,0; 79,0; 80,0	0,25; 0,25; 0,55; 0,55	[89]
$\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-21,2; -19,1; -15,9	80,7; 71,4; 70,9	0,0; 0,36; 0,38	[46]
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-2,0; -0,5	71,5; 78,3	0,35; 0,60	[46]
$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	28,3	110	0,86	[90]
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	-28,2	--	--	[46]

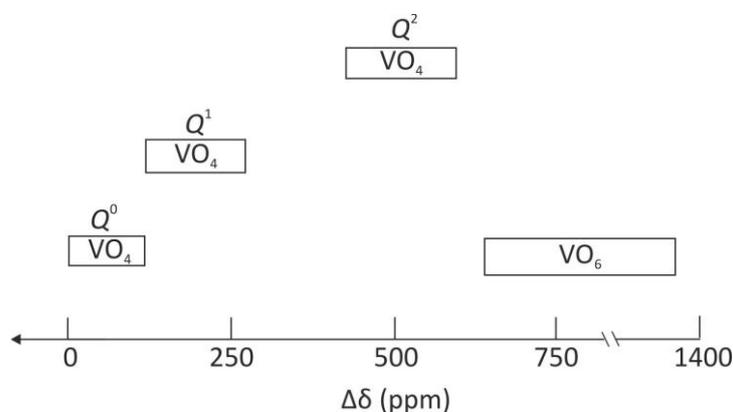
Tabelle 4.3 ^{31}P -NMR Verschiebungsparameter von Metaphosphaten (Q^2).

Metaphosphat (Q^2)	δ_{iso} (ppm)	δ_{aniso} (ppm)	η	Lit.
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	-17,7	-151,3	0,32	[86]
$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	-37,3; -34,9	-210; -195	0,33; 0,43	[87]
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	-32,8; -31,0; -29,8; - 27,7; -24,1; -19,1	-206; -197; -190; - 184; 206; -162	0,36; 0,60; 0,53; 0,64; 0,64; 0,48	[91]
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	-31,9; -30,7; -28,6	-191; -185; -180	0,58; 0,68; 0,62	[88]
$\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	-14,7	-125	0,53	[90]
$\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$	-17,8; -22,0	--	--	[46]
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-27,8; -28,7; -30,5; - 31,5	-117; -115; -128; - 122	0,55; 0,54; 0,50; 0,55	[89]
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	-34,4; -43,7	-85,6; -142,3	0,44; 0,44	[92]
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	-13,6; -29,5	--	--	[46]
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	-51	-124	0,48	[92]

Während in ^{31}P -NMR Spektren oftmals die Kenntnis der isotropen chemischen Verschiebung für die Klassifizierung der Verknüpfung der Phosphatgruppen ($Q^0 - Q^2$) ausreicht, liefert diese bei ^{51}V -Kernen nur wenig Informationen über den Verknüfungsgrad der Vanadateinheiten. Daher wird in der Literatur oftmals zur Ergänzung die chemische Verschiebungsanisotropie $\Delta\delta$ angegeben (Gleichung 4.8), welche die Breite der chemischen Verschiebung beschreibt.

$$\Delta\delta = |\delta_3 - \delta_1| \quad 4.8$$

Über die chemische Verschiebungsanisotropie $\Delta\delta$ lassen sich Abschätzungen über die Gestalt und den Verzerrungsgrad des $[\text{VO}_x]$ -Polyeders ableiten (Abbildung 4.3).


Abbildung 4.3 Zusammenhang von Koordination und chemischer Verschiebungsanisotropie $\Delta\delta$ [79].

Den Tabellen 4.4 bis 4.7 sind jeweils die Werte für δ_{iso} , $\Delta\delta$ und η für binäre Ortho-, Pyro- und Metavanadate, sowie für Vanadate mit verzerrt oktaedrischer Koordination angegeben. Die Werte für die einzelnen chemischen Verschiebungen δ_1 bis δ_3 können der angegebenen Literatur entnommen werden.

Tabelle 4.4 Orthovanadate in regulärer tetraedrischer Umgebung (VO_4 , Q^0). Genauigkeit: ± 10 ppm [79].

Orthovanadate	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η	Lit.
Li_3VO_4	-544	50	--	[79, 93]
Na_3VO_4	-545	--	--	[79, 94]
K_3VO_4	-560	100	--	[79, 93]
Cs_3VO_4	-576	100	--	[79]
Tl_3VO_4	-480	30	--	[79]
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	-615	100	--	[79]
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	-610	20	--	[79]
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$	-605	20	--	[79]
$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	-522	--	--	[79, 94]
$\text{Al}(\text{VO}_4)$	-668; -747; -780	100; 105; 120	--	[79]
BiVO_4	-420	140	--	[79]
YVO_4	-664	30	0,00	[79, 95]
LaVO_4	-609	100	0,69	[79, 96]
LuVO_4	-663	30	0,00	[79, 97]

Tabelle 4.5 Pyrovanadate mit schwach verzerrten VO_4 -Einheiten (VO_4 , Q^1). Genauigkeit: ± 10 ppm [79].

Pyrovanadate	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η	Lit.
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	-560; -575	--	--	[79]
$\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$	-578;	140	--	[79]
$\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$	-543; -567	--	--	[79]
$\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$	-504	110	--	[79]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-555; -617	75; 130	--	[79]
$\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-560; -650	220; 110	--	[79]
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-574; -578	110; 110	--	[79]
$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-557; -582; -588; -592	80; 170; 170; 180	--	[79]
$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-579; -588; -600	110; 140; 105	--	[79]
$\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-625	220	--	[79, 94]
$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-579	290	--	[79, 94]
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-522	190	--	[79, 94]
ZrV_2O_7	-774	110	--	[79]

Tabelle 4.6 Metavanadate mit verzerrt-tetraedrischen VO_4 -Einheiten (VO_4 , Q^2). Genauigkeit: ± 10 ppm [79].

Metavanadate	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η	Lit.
NH_4VO_3	-572	430	0,30	[79, 98]
$\alpha\text{-NaVO}_3$	-582	450	0,64	[79, 98]
TlVO_3	-528	490	--	[79]
CsVO_3	-583	530	--	[79]
RbVO_3	-550	--	0,72	[79, 99]
KVO_3	-548	560	0,77	[79, 99]

Tabelle 4.7 Vanadate und Vanadyl(V)-phosphate mit verzerrt-oktaedrischen VO_6 -Einheiten. Genauigkeit: ± 10 ppm [79].

Vanadate	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η	Lit.
$\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	-503	630	--	[79]
$\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	-503	630	--	[79]
$\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	-508	645	--	[79]
$\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	-700	680	--	[79]
$\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$	-570	720	--	[79]
$\alpha\text{-Mg}(\text{VO}_3)_2$	-576	640	0,63	[79, 99]
$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$	-575	--	0,60	[79, 99]
$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$	-660	410	--	[79, 94]
$\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$	-517	650	--	[79, 94]
$\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$	-533	690	--	[79]
$\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$	-500	525	--	[79]
VOAsO_4	-617	1150	--	[79]
V_2O_5	-610	960	0,04	[79, 100]
$\alpha_{\text{I}}\text{-VOPO}_4$	-691	820	0,00	[101, 102]
$\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$	-776; -755	582; 992	0,67; 0,08	[102, 103]
$\beta\text{-VOPO}_4$	-755; -735	818; 818	0,00; 0,05	[102, 103]

Die ^{31}P -MAS-NMR- und ^{51}V -MAS-NMR-Spektren in dieser Arbeit wurden mit einem Varian Infinity Plus Spektrometer (9,4 Tesla Magnet; 2,5 mm MAS-Doppelresonanzprobenkopf, Rotationsfrequenz: 1,0-28 kHz) gemessen. Als externer Standard diente 85%-ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR; $\delta = 0$ ppm) sowie VOCl_3 (^{51}V -NMR; $\delta = 0$ ppm). Die Spektrenbearbeitung wurde mit der spektrometereigenen Software durchgeführt [104].

Im Verlauf dieser Arbeit wurde in zwei Fällen ein vereinzelt auftretendes scharfes Signal in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet. Dieses wenig intensive Signal zwischen -11 und -13 ppm konnte als das Signal einer Filzschreibermarkierung auf dem Rotator des NMR-Messgerätes (Abbildung 4.4; [104]), mit welcher die maximale Füllhöhe markiert wurde, identifiziert werden. Diese Markierung erzeugt keine Bande im ^{51}V -MAS-NMR.

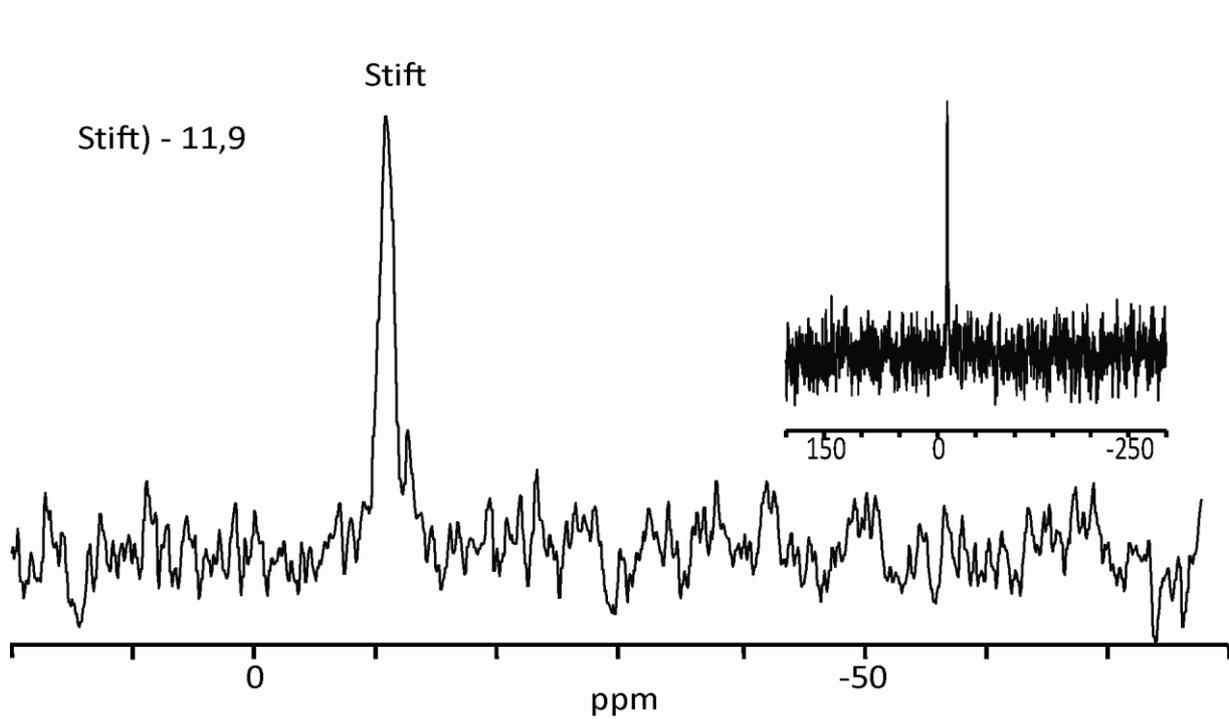


Abbildung 4.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum eines leeren Rotators mit Filzschreibermarkierung.

Die Benennung der diskutierten NMR-Banden erfolgt alphabetisch in der Reihenfolge ihres Auftretens in dieser Arbeit. Zur Unterscheidung von Phosphor- und Vanadium-Signalen, wird an den jeweiligen Buchstaben der Index P (^{31}P -NMR) oder V (^{51}V -NMR) angehängt. Einzige Ausnahme von dieser Systematik stellen die Signale der Mischkristallreihen $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ dar, für welche aus gründen der chemischen Vergleichbarkeit gleiche Kürzel verwendet wurden. Eine Zusammenfassung aller in dieser Arbeit diskutierten Signale, ihre Zuordnung, sowie ihre Referenz im Anhang B, wird in Tabelle 4.8 gegeben. Die Interpretation der Signale ist den jeweiligen Kapitel zu entnehmen.

Tabelle 4.8 Zusammenfassung der verwendeten Kürzel für die ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Signale und ihre Zuordnung zu der jeweiligen Verbindung. δ_{iso} : isotrope chemische Verschiebung. Ref.: Referenzspektrum der Verbindung.

Verbindung	^{31}P	δ_{iso} (ppm)	^{51}V	δ_{iso} (ppm)	^{31}P -Ref.	^{51}V -Ref.
TiP_2O_7	a _P	-38,6	--	--	Abbildung 16.1	--
	b _P	-40,6	--	--		
	c _P	-43,0	--	--		
	d _P	-44,4	--	--		
	e _P	-46,1	--	--		
	f _P	-49,4	--	--		
	g _P	-51,7	--	--		
	h _P	-53,3	--	--		
$\beta\text{-VOPO}_4$	i _P	-10,9	h _V	-755,1	Abbildung 16.2	Abbildung 16.29
$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	j _P	-12,2	--	--	Abbildung 16.3	--
	k _P	-18,8	--	--		
	l _P	-23,3	--	--		
	m _P	-26,8	--	--		
	o _P	-38,5	--	--		
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	p _P	+7,9	g _V	-695,1	Abbildung 16.4	Abbildung 16.28
	q _P	+2,6	--	--		
	r _P	+3,3	--	--		
$\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7 /$ $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$	s _P	-33,3	j _V	-794,0	Abbildung 16.7	Abbildung 16.33
	t _P	-45,1	--	--		
$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$	u _P	-24,1	k _V	-801,8	Abbildung 16.17	Abbildung 16.45
	v _P	-33,1	--	--		
$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (amorph)	w _P	-21,6	--	--	Abbildung 16.18	--
	x _P	-29,0	--	--		
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$	y _P	-33,8	--	--	Abbildung 16.14	--
	z _P	--	--	--		
$\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	aa _P	-17,0	q _V	-608,8	Abbildung 16.20	Abbildung 16.50
ZrV_2O_7	--	--	a _V	-756,5	--	Abbildung 16.27
	--	--	b _V	-775,1		
	--	--	c _V	-779,5		
	--	--	d _V	-784,6		
	--	--	e _V	-795,9		
	--	--	f _V	-799,7		
V_2O_5	--	--	i _V	-614,5	--	Abbildung 16.30

4.2 Elementanalytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde

Die sog. EDX Untersuchung (Energy Dispersive Spectroscopy of X-Rays) [105] wird zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung benutzt. Die zu untersuchende Probe wird dabei mit einem Elektronenstrahl beschossen, wodurch Elektronen der inneren Schalen herausgeschlagen werden. Die entstandenen Lücken werden mit Elektronen aus höher liegenden Schalen besetzt (vgl. Abschnitt 3.1). Dabei wird ein Photon frei, das genau die Energie besitzt, welche der energetischen Differenz der Schalen plus der Austrittsarbeit entspricht. Diesen Vorgang nennt man Röntgenfluoreszenz. Da dies bei jedem Element eine unterschiedliche Energie liefert, erhält man jeweils ein charakteristisches Röntgenspektrum. Neben der Elementzuordnung (qualitative Analyse) kann zusätzlich über die Intensitäten eine quantitative Bestimmung der Elemente erfolgen. Ungeeignet ist diese Methode für leichte Elemente (einschließlich Natrium), da das Fenstermaterial aus Beryllium besteht und so die Röntgenstrahlung leichter Elemente teilweise absorbiert wird. Die Messungen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, DSM 940, Firma Zeiss), welches einen energiedispersiven Detektor PV 9800 der Firma EDAX enthielt.

5 Ausgangsverbindungen

5.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen

Für die Durchführung der Versuche wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten, kommerziell erhältlichen Substanzen verwendet. Edukte wurden, sofern möglich mit röntgenographischen Methoden auf ihre Reinheit überprüft.

Tabelle 5.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck, Darmstadt	99%
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Riedel de Haën	99%
NH_4Cl	Merck, Darmstadt	p. A.
Argon	Air Produkts	Ar 4.6
CrO_3	Acros	99%
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38-40%, reinst
Hydrazinhydroxidlösung	Merck, Darmstadt	80%, reinst
Iod	Acros, Geel	p. A.
Metatitansäure	CRENOX	26,2 %wt TiO_2 ^{a)}
$\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99%
$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chemical Co.	99,99%
Orthophosphorsäure	Merck, Darmstadt	85-88% , reinst
Phosphor (rot)	Knapsack	Electronic grade, 6 N
Kieselglas	GVB Solutions in Glass	-
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9%
Salpetersäure	Riedel de Haën	65%, reinst
Salzsäure	Riedel de Haën	32%, p. A.
Schwefelsäure	Riedel de Haën	98%, reinst
SiO_2	Merck, Darmstadt	hochdispers, reinst
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	p. A.
TiCl_4	Aldrich Chemical Co.	99,995 + %
TiO_2 (Anatas)	Fluka	> 99%
$\text{TiO}(\text{acac})_2$	ABCR GmbH	95,0%
Titan (Pulver)	Fluka	98,5%
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9%
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haën	99,5%
$\text{Zr}(\text{acac})_4$	Merck, Hohenbrunn	98,0%

^{a)} Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt.

5.2 Synthese von Edukten

5.2.1 Titanphosphid

Die Synthese von TiP erfolgte aus den Elementen. Dazu wurden 182,2 mg (3,8 mmol) Titan und 117,8 mg (3,8 mmol) roter Phosphor zusammen mit 100 mg Iod als Transportmittel in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde dann mit einem Gasbrenner etwa zehn Minuten zur Vorreaktion erhitzt. Dabei wurde nach etwa zwei Minuten eine heftige exotherme Reaktion in der Ampulle beobachtet. Im Anschluss an die Vorreaktion wurde die Ampulle fünf Tage in den Temperaturgradienten 800 °C → 900 °C gebracht [106]. Aufgrund exothermer Transportreaktionen schieden sich Kristalle von TiP auf der Senkenseite bei höherer Temperatur ab ($TR \geq 1 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$).

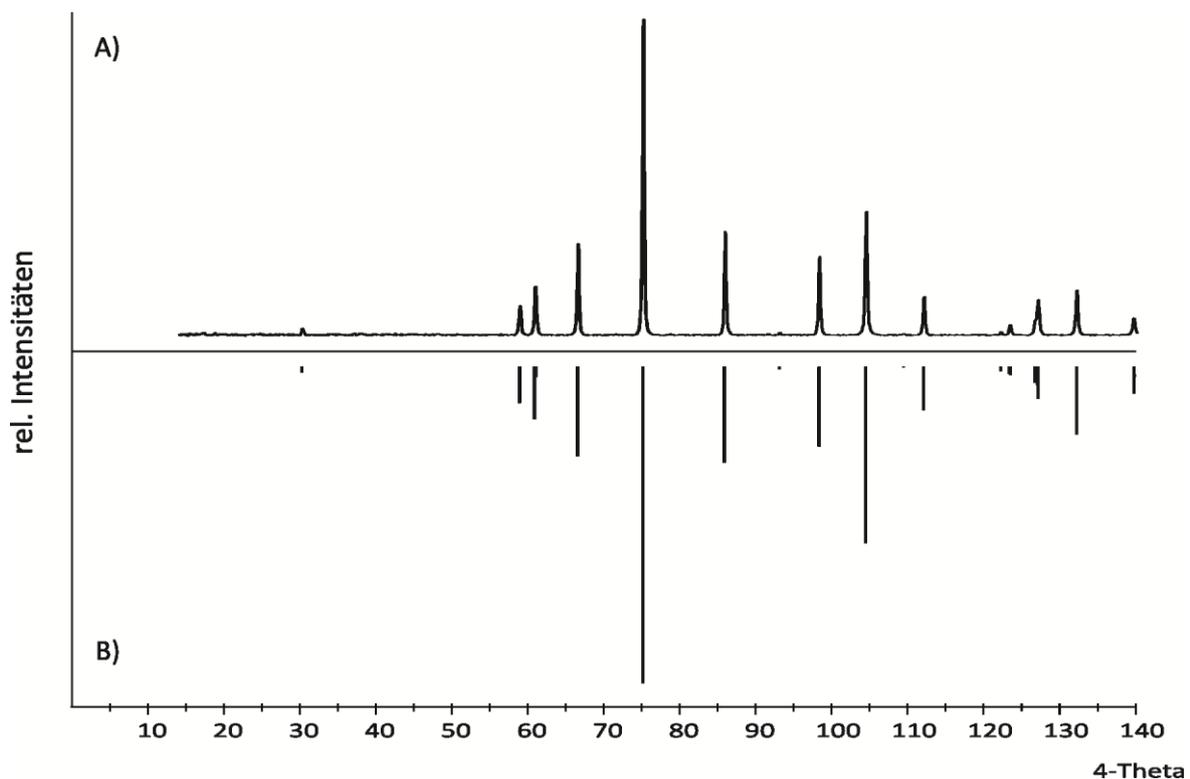
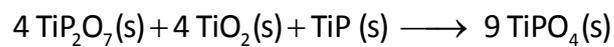


Abbildung 5.1 *IP*-Guinieraufnahme von TiP (A) und Simulation nach [107] (B).

5.2.2 Titan(III)-orthophosphat

Zur Synthese von TiPO_4 wurden 690,8 mg (3,10 mmol) TiP_2O_7 , 60,71 mg (0,77 mmol) TiP , 248,50 mg (3,10 mmol) TiO_2 , 9 mg (0,19 mmol) Ti und 150 mg (0,59 mmol) Iod als Transportmittel in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle in einer Vorreaktion für 24h bei einer Temperatur von 900°C umgesetzt. Anschließend wurde ein Temperaturgradient von $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$ angelegt. Auf der Senkenseite schieden sich grüne Kristalle von TiPO_4 ab. Der Zusatz von Titanmetall verhindert die Abscheidung von TiP_2O_7 [106].



5.2

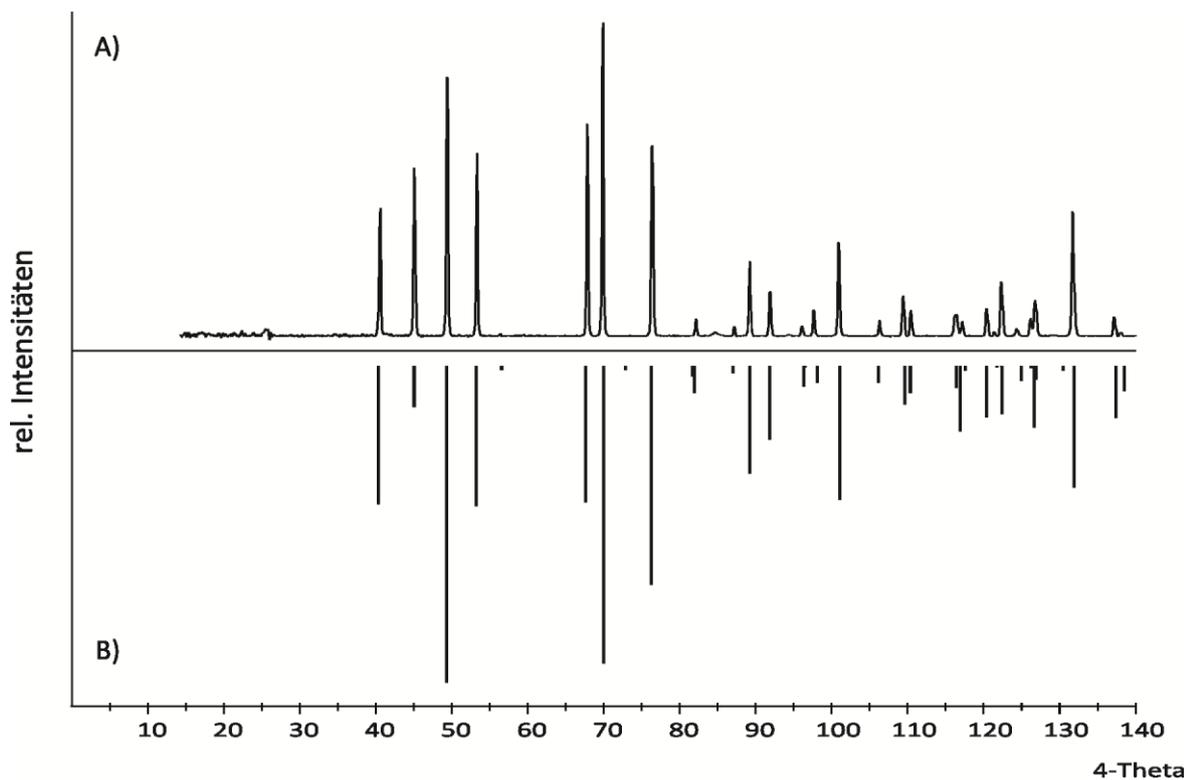


Abbildung 5.2 *IP*-Guinieraufnahme von TiPO_4 (A) und Simulation (B) nach [108].

5.2.3 β -Chrom(III)-orthophosphat

Um wasserfreies Chrom(III)-phosphat zu erhalten, wurde zunächst das wasserhaltige Chrom(III)-phosphat $\text{CrPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 3,5$) nach der bei BRAUER beschriebenen Methode [109] dargestellt. 20 g (0,2 mol) CrO_3 wurden in 150 ml Wasser gelöst und mit 13,5 ml (0,2 mol) 85%-iger Phosphorsäure versetzt. Die Reduktion des Chroms erfolgte durch langsames Zutropfen von Hydrazinlösung ($\sim 80\%$) unter ständigem Rühren. Bei gleichzeitiger heftiger Stickstoffentwicklung fiel ein olivgrüner Niederschlag von Chrom(III)-phosphat-hydrat aus. Dieser Niederschlag wurde 24 h bei 60°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mehrfach mit Wasser chromsäurefrei gewaschen. Anschließend wurde der türkisgrüne Niederschlag 12 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und schließlich unter langsamem Aufheizen bei 1000°C an der Vakuumapparatur zu $\beta\text{-CrPO}_4$ vollständig entwässert (Abbildung 5.3). Das Produkt wird als dunkelgrünes Pulver erhalten.



5.3

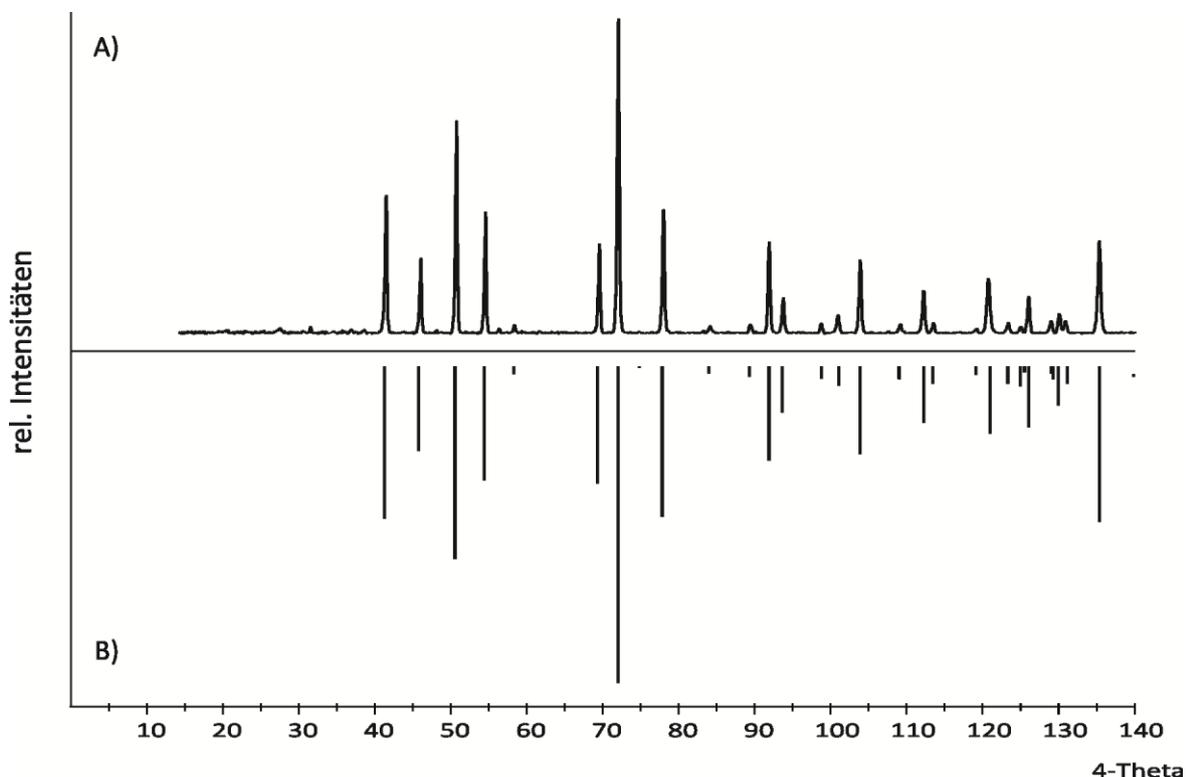


Abbildung 5.3 *IP*-Guinieraufnahme von $\beta\text{-CrPO}_4$ (A) und Simulation (B) nach [110].

5.2.4 β -Vanadyl(V)-orthophosphat

Von VOPO_4 existieren mit α_I [111], α_{II} [111, 112], β [113], γ [114, 115], δ [114], ε [116, 117] und ω [118, 119] insgesamt sieben Modifikationen. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die β -Modifikation erhalten. Zu deren Darstellung wurden jeweils Suspensionen von 1,75 g (0,015 mol) NH_4VO_3 und 1,98 g (0,015 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zusammengegeben und anschließend mit ca. 7,5 mL konzentrierter HNO_3 versetzt. Die Suspension wurde zur Trockene eingedampft und der gelb-orange Rückstand vier Tage bei 550 °C an Luft erhitzt. Der Feststoff wurde anschließend in einer geschlossenen Ampulle, welche in einem offenen Innenröhrchen 15 mg $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthielt, für 5 Tage getempert. Die auf diese Weise erfolgte Zugabe an geringen Mengen Wasser führte zu einer besseren Kristallisation. Vermutlich ist dafür das heterogene Gleichgewicht a 5.4 verantwortlich [50].

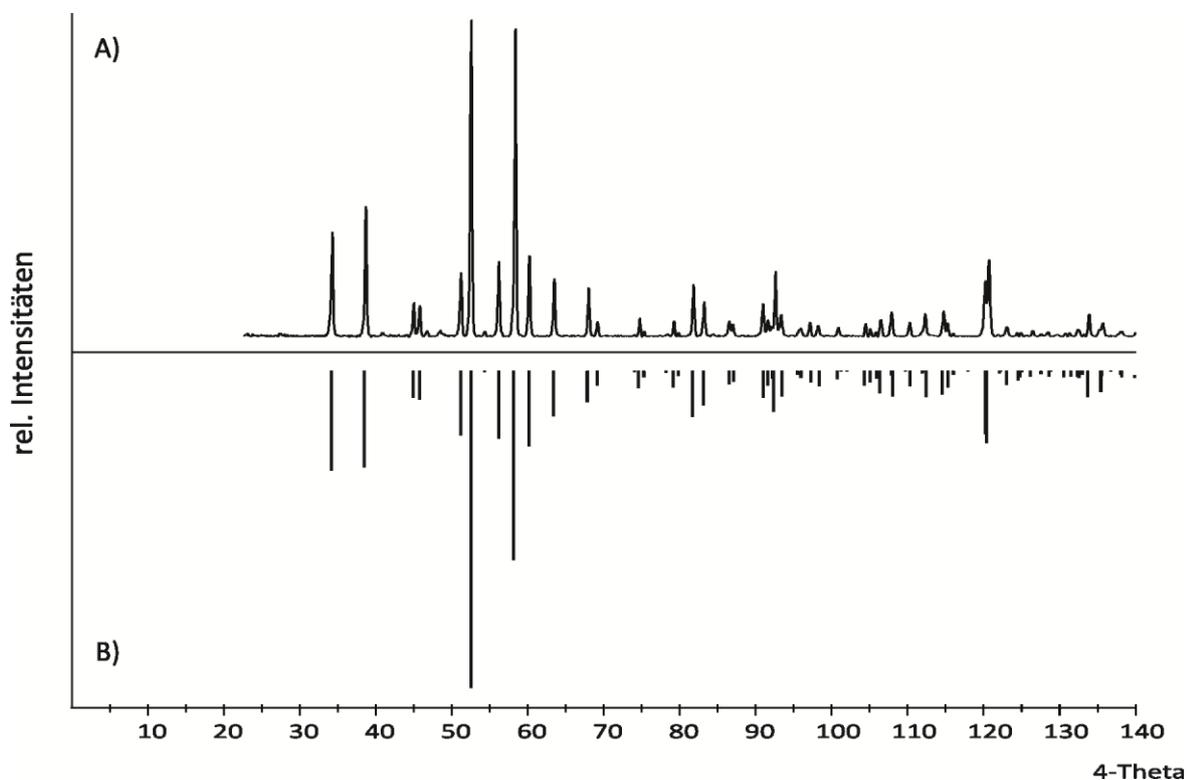
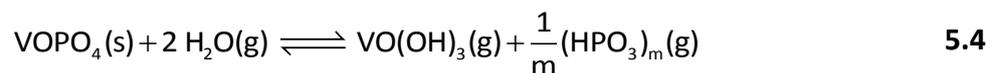
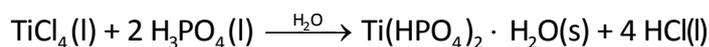


Abbildung 5.4 *IP*-Guinieraufnahme von β -VOPO₄ (A) und Simulation nach [113] (B).

5.2.5 Titan(IV)-pyrophosphat

Zur Darstellung von Titan(IV)-diphosphat TiP_2O_7 erfolgte zunächst die Fällung des Bis(hydrogenphosphat)hydrats $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach der Methode von WINKLER und THILO [120]. In ein Becherglas mit 240 ml (3,560 mol) 85%-iger Phosphorsäure wurden langsam 20 ml (0,09 mol) TiCl_4 gegeben. Nach 24-stündigem Rühren bei 150°C wurde das Hydrat $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form eines weißen Niederschlages erhalten. Das Produkt wurde durch Waschen mit Aceton von überschüssiger Phosphorsäure gereinigt und abfiltriert. Überschüssiges Aceton wurde durch etwa 30-minütiges Durchleiten von Luft entfernt. Die Verbindung wurde bei 130°C getrocknet und anschließend bei 300°C über 48 h entwässert. Abschließendes Glühen bei 900°C über 12 h führte zu farblosen pulverförmigen TiP_2O_7 (vgl. Abbildung 5.5).



5.5

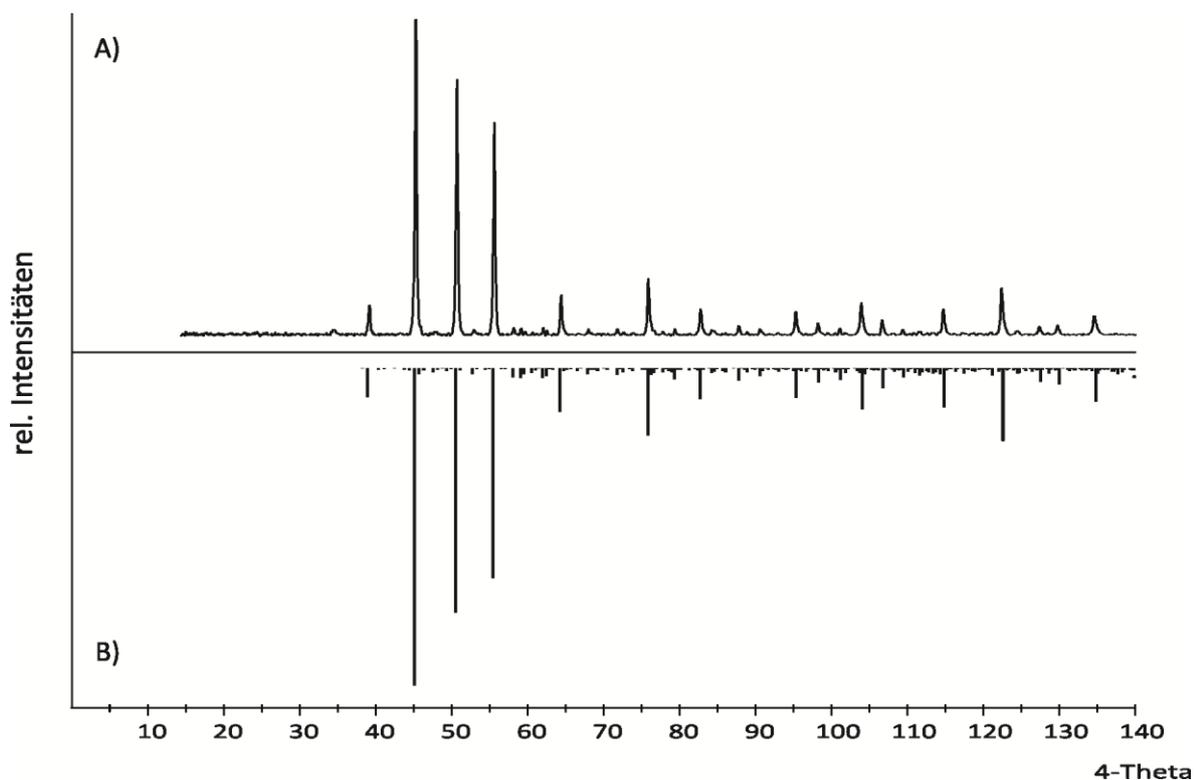
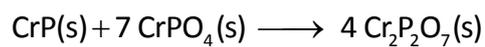


Abbildung 5.5 *IP*-Guinieraufnahme von TiP_2O_7 (A) und Simulation (B) nach [121]. Intensitätsschwache Überstrukturreflexe ($h, k, l, \neq 3n$) sind über den gesamten Winkelbereich erkennbar.

5.2.6 Chrom(II)-pyrophosphat

Zur Darstellung von α -Cr₂P₂O₇ wurden 67,3 mg (0,811 mmol) CrP zusammen mit 834,7 mg (5,679 mmol) CrPO₄ und 200 mg Iod als Transportmittel in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen und für 10 Tage ein Transportgradient von 1000 → 900 °C angelegt. Auf der Senkenseite schieden sich hellblaue Kristalle von Cr₂P₂O₇ ab [122], auf der Quellenseite lag hellblaues Cr₂P₂O₇ in mikrokristalliner Form vor.



5.6

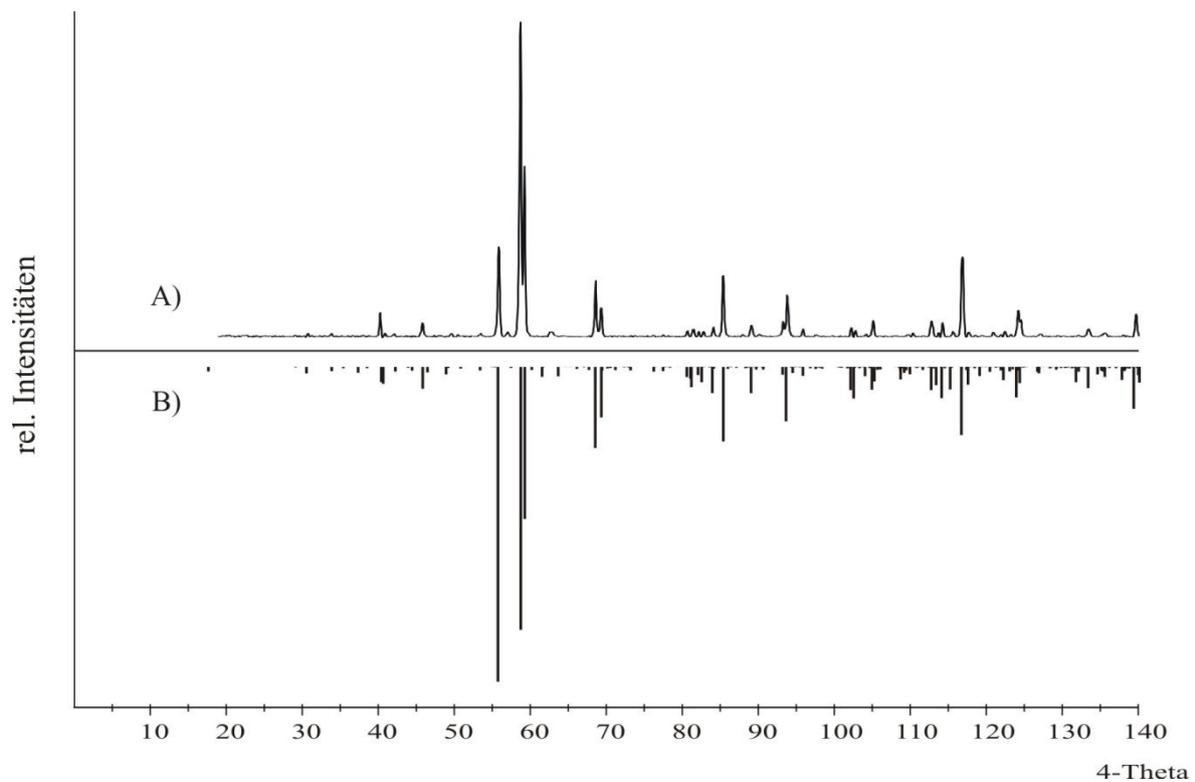


Abbildung 5.6 *IP*-Guinieraufnahme von α -Cr₂P₂O₇ QBK des Transportexperimentes (A) und Simulation (B) nach [122].

5.2.7 Chrom(III)-metaphosphat

Zur Darstellung von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ werden 2,380 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ zusammen mit 4,1 g (31 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in ca. 150 ml Salpetersäure (65%) gelöst und bis zur Trockene eingengt. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wird über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 300°C getempert, bis keine Stickoxide mehr aufsteigen. Im Anschluss wird die Temperatur auf 800°C erhöht und für weitere 3 Tage getempert. Aus dem grauen Trockenrückstand ist nach Abschluss der Temperzeit hellgrünes pulverförmiges $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) [123, 124] entstanden.

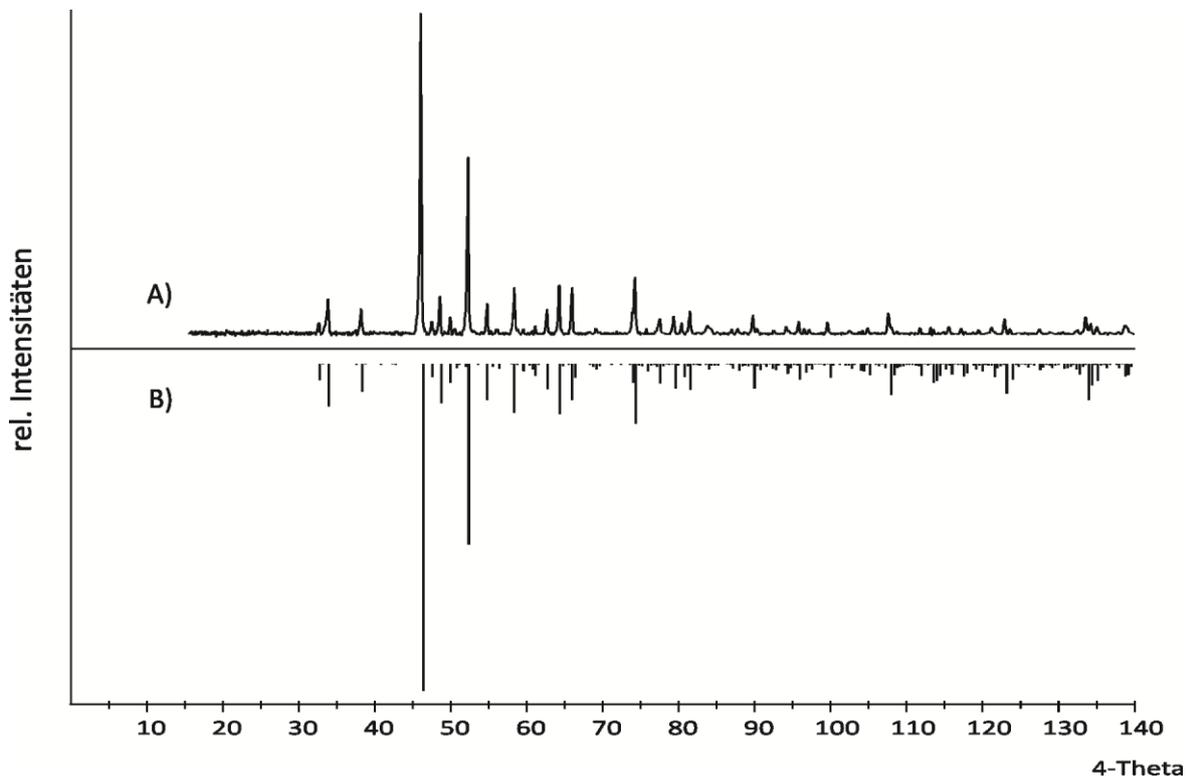
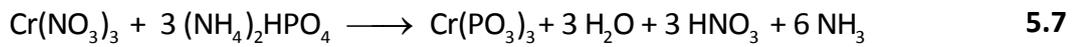


Abbildung 5.7 *IP*-Guinieraufnahme (A) von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) und Simulation (B) nach [123].

5.2.8 Titan(III)-metaphosphat

Die Darstellung von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ gelingt über chemischen Gasphasentransport. Hierzu werden 331,6 mg (1,495 mmol) TiP_2O_7 zusammen mit 60 mg (0,211 mmol) P_4O_{10} , 34,7 mg (1,119 mmol) P und 280,9 mg I_2 in eine evakuierte Transportampulle eingeschmolzen und für 21 Tage in einem Transportgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt [125].

Das Produkt scheidet sich in Form von tiefblauen Kristallen auf der Senkenseite ab. Neben dem Produkt kann oftmals die Bildung von violetterm TiP_2O_7 und in Abhängigkeit des Gehaltes an P_4O_{10} auch die Bildung verschiedener Titan(III)-silicophosphate ($\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $\text{Ti}^{\text{III}}_2[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]$ [48, 125]) beobachtet werden.

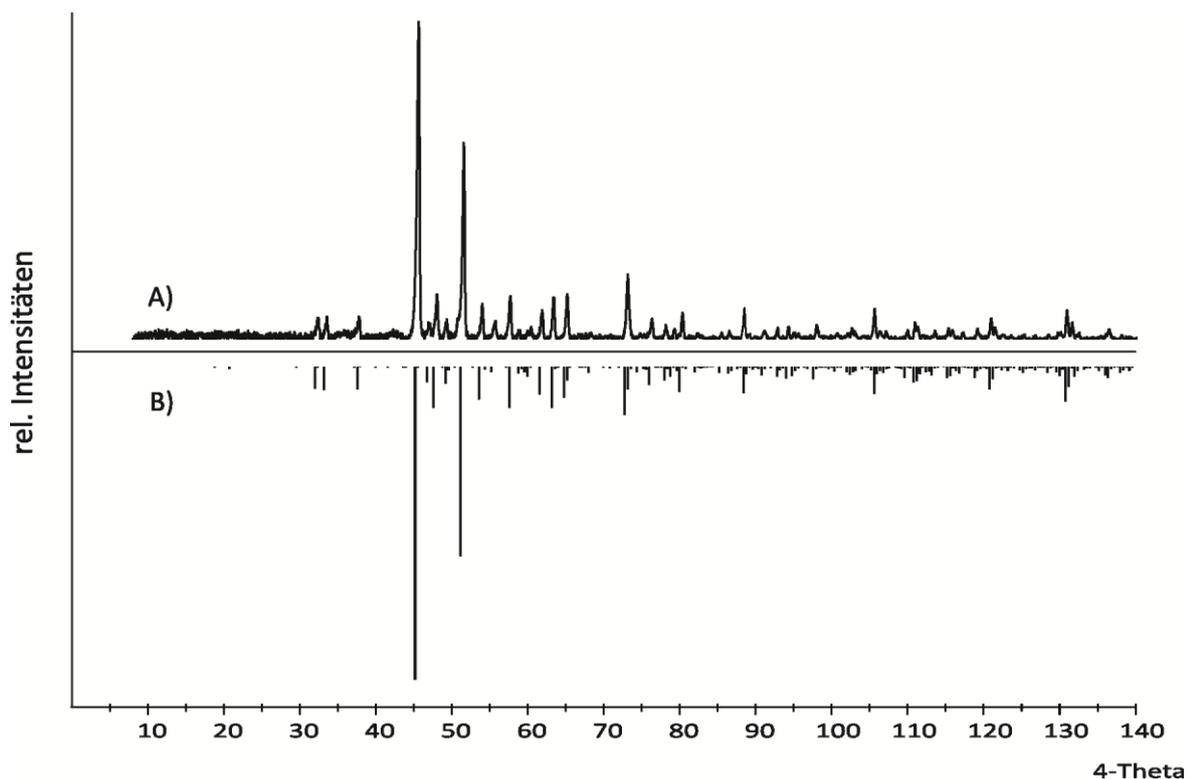


Abbildung 5.8 *IP*-Guinieraufnahme (A) von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) und Simulation (B) nach [126].

6 Behandlung von Mehrkomponentensystemen im Subsolidus

Die Erschließung von Phasendiagrammen und Gleichgewichtsbeziehungen stellt ein Aufgabengebiet der anorganischen Festkörperchemie dar. Dabei spielt nicht nur die Erweiterung des Phasenbestandes, sondern auch die Identifizierung von Koexistenzen (Eingrenzung von thermodynamischen Stabilitäten) sowie von deren Temperaturabhängigkeit eine wichtige Rolle bei der Suche nach neuen Materialien. Eine grundlegende Herausforderung in der Planung und Synthese neuer anorganischer Feststoffe besteht unter anderem darin, dass für den Aufbau klassischer anorganischer Festkörper keine funktionellen Gruppen formuliert werden können und damit die Möglichkeit zu einer Retrosynthese nicht gegeben ist. Phasendiagramme ermöglichen einen visuellen Zugang zu Informationen über Temperatur- und Zusammensetzungsbereiche in denen Phasen oder Mischungen von Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht existieren. Dadurch kann der Einfluss der Temperatur auf den Festkörper, sowie die Stabilität von Phasen oftmals direkt abgeschätzt werden.

Die grundlegenden Arbeiten lieferte J. W. GIBBS [127], der in seiner Ableitung bei vorgegebenem Druck und Temperatur eine allgemeine Beziehung zwischen Freiheitsgrad, der Anzahl der Komponenten und Anzahl der Phasen eines im Gleichgewicht befindlichen Systems herstellte. Das Ergebnis ist die so genannte GIBBS'SCHE Phasenregel [49] (Gleichung 6.1).

$$P + F = C + 2 \qquad \qquad \qquad \mathbf{6.1}$$

- F Freiheitsgrad: Anzahl der unabhängig variierbaren Parameter (*Zusammensetzung, Druck oder Temperatur*).
- C Komponenten: Anzahl der Bestandteile die mindestens erforderlich sind, um das System vollständig zu beschreiben.
- P Phasen: Anzahl der trennbaren, in sich homogenen Anteile eines Systems.

Die GIBBS'SCHE Phasenregel zeigt eine formale Verwandtschaft mit dem von L. EULER [128] aufgestellten Polyedersatz für begrenzte konvexe Körper (Gleichung 6.2).

$$E + F = K + 2$$

6.2

F Flächen
K Kanten
E Ecken

Während die mathematische Verwandtschaft der beiden Gleichungen offensichtlich ist, gelingt eine anschauliche Verknüpfung der geometrischen Begriffe Ecke, Fläche und Kante mit den abstrakteren Begriffen Komponente, Phase und Freiheitsgrad nicht.

Die Verwandtschaft von Gleichung 6.1 und 6.2 gestattet die Darstellung von Phasendiagrammen ternärer bzw. quaternärer Systeme in der Form eines gleichseitigen Dreiecks bzw. Tetraeders, wobei jede Kante den Molenbruch einer Komponente darstellt.

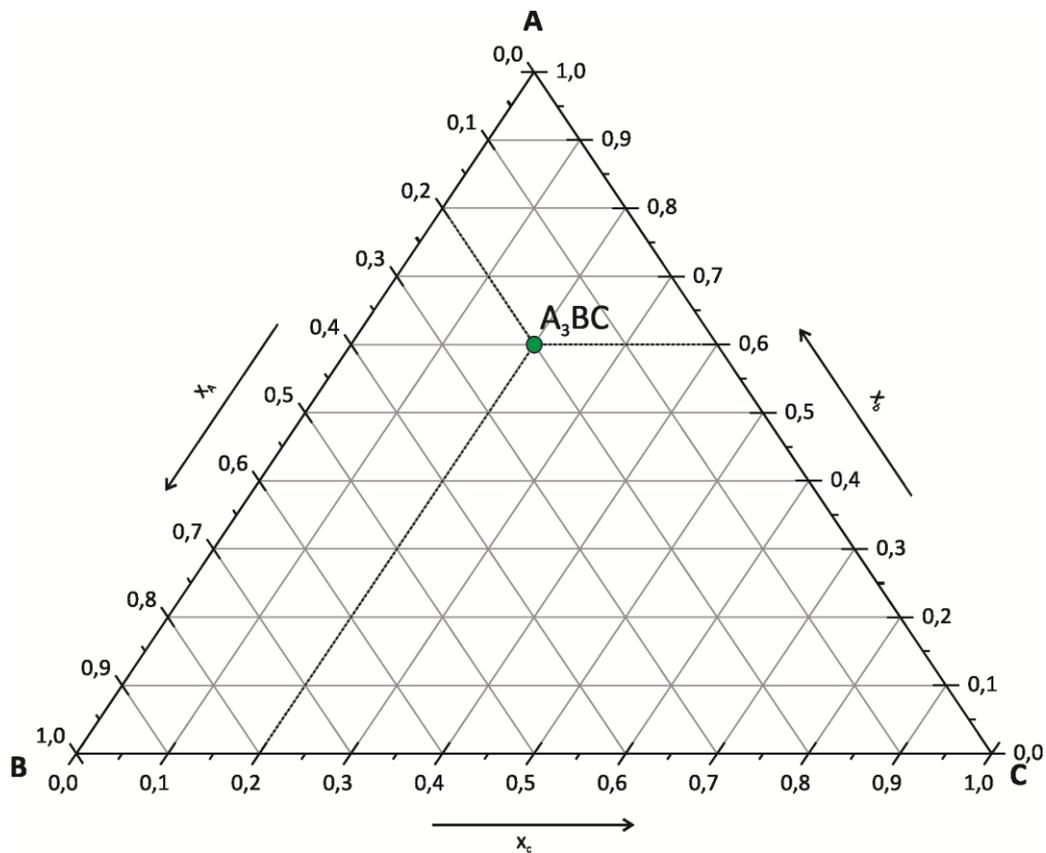


Abbildung 6.1 Darstellung eines ternären Systems aus den Komponenten A, B, und C mit der hypothetischen Verbindung A_3BC (grün).

Die Koordinaten eines Punktes addieren sich zu eins und geben den Anteil der jeweiligen Komponenten wieder, so dass jedem Punkt eine Zusammensetzung zugeordnet werden kann (Abbildung 6.1).

Thermodynamisch stabile Verbindungen bilden ausgezeichnete Punkte innerhalb des Phasendiagramms, in dem nur noch Druck und Temperatur unabhängig voneinander variiert werden können.

Für Systeme mit hohen Schmelztemperaturen ist der Dampfdruck der festen Phasen gegenüber dem Umgebungsdruck vernachlässigbar gering. Die Schwierigkeit, welche bei der experimentellen Untersuchung von Mehrstoffsystemen durch die teilweise Löslichkeit von Komponenten in der Gasphase entsteht, kann für diesen speziellen Fall vernachlässigt werden. Für solche Systeme vereinfacht sich die allgemeine GIBBS'SCHE Phasenregel (Gleichung 6.1) entsprechend zur GIBBS'SCHEN Phasenregel für Systeme im Subsolidus [129] (Gleichung 6.3).

$$P + F = C + 1$$

6.3

Bei der Behandlung ternärer Systeme wird auf die Darstellung der orthogonal zur Dreiecksebene verlaufenden Temperaturachse (Abbildung 6.2) aus Gründen der Anschaulichkeit oftmals verzichtet.

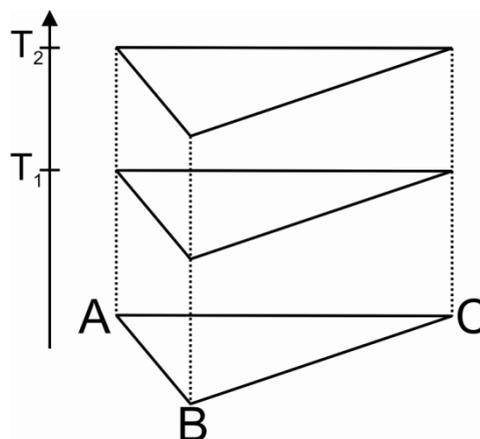


Abbildung 6.2 Darstellung der Temperaturabhängigkeit bei Dreikomponentensystemen im Subsolidus. Koplanare Dreiecke stellen die Gleichgewichtsbeziehungen bei verschiedenen Temperaturen dar.

Stattdessen wird die Temperatur als konstant angesehen und entfällt somit als zusätzlicher Freiheitsgrad. Daraus folgt, dass jedes als Dreieck dargestellte Dreistoffsystem nur für eine bestimmte Temperatur streng gültig ist. Analog zur Vernachlässigung des Drucks nimmt die GIBBS'SCHE Phasenregel (6.1) den vereinfachten Ausdruck entsprechend Gleichung 6.4 an.

$$P + F = C$$

6.4

Als einziger Freiheitsgrad verbleibt innerhalb isothermer, kondensierter Mehrkomponentensysteme nur noch die Zusammensetzung oder genauer, das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander. Damit gilt, dass für kondensierte Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, für eine gegebene Temperatur die Anzahl der gefundenen Phasen kleiner oder gleich der Anzahl der Komponenten sein muss.

Die Darstellung von Gleichgewichtsbeziehungen in Vierkomponentensystemen unter isothermen Bedingungen ist mit den geometrischen Bedingungen eines Tetraeders zu erreichen (Abbildung 6.3). Bei dieser Form der Veranschaulichung entfällt allerdings die Möglichkeit, Temperatur oder Druck in die Darstellung aufzunehmen. Eine Betrachtung solcher Phasentetraeder gelingt computergestützt mit dem Programm C-SPACE von DJINN WORKS [130].

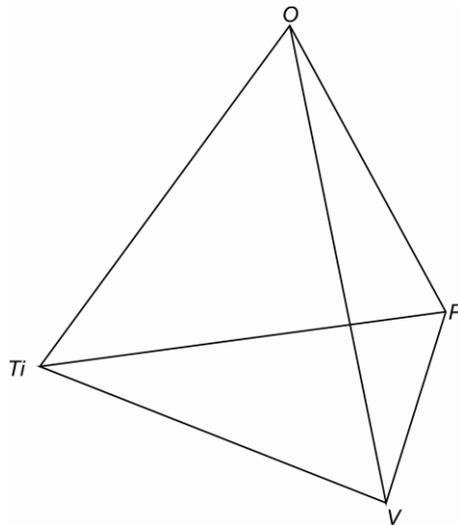


Abbildung 6.3 Darstellung des Vierkomponentensystems Ti / V / P / O als Phasentetraeder.

Um die mit der graphischen Darstellung dreidimensionaler Objekte häufig verbundene Unübersichtlichkeit zu umgehen, empfiehlt es sich, eine vereinfachte Ansicht zu wählen. Hierzu muss der Gehalt einer der Komponenten als konstant angesehen werden. Im Falle sauerstoffhaltiger Systeme wird oftmals der Gehalt an Sauerstoff gewählt. Vereinfacht ausgedrückt, entspricht die Fixierung des Sauerstoffgehaltes einer Fixierung der Oxidationsstufen der übrigen Komponenten. Systeme welche sich auf diese Weise aus einem höher dimensional System ergeben, werden mit der Vorsilbe „quasi“ versehen (Abbildung 6.4).

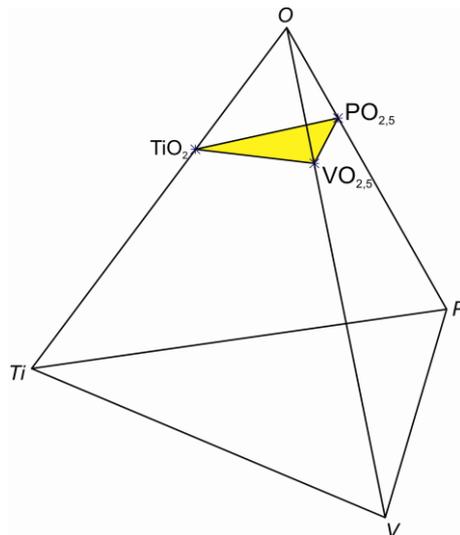


Abbildung 6.4 Darstellung des Vierkomponentensystems Ti / V / P / O. Gelb: Das quasiternäre System TiO_2 / $\text{VO}_{2,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$.

Jedes Dreieck, das beliebige Punkte innerhalb des Tetraeders miteinander verbindet, stellt für sich genommen ein quasiternäres System dar und ist in der Wahl der Komponentenverhältnisse bivariant. Entsprechend kennzeichnen Geraden, welche zwei Punkte miteinander verbinden, quasibinäre oder univariante Systeme. Punkte wiederum können als Einkomponentensysteme beschrieben werden und veranschaulichen Verbindungen mit einer definierten Zusammensetzung. Sie sind unter isothermen kondensierten Bedingungen invariant. (Abbildung 6.5)

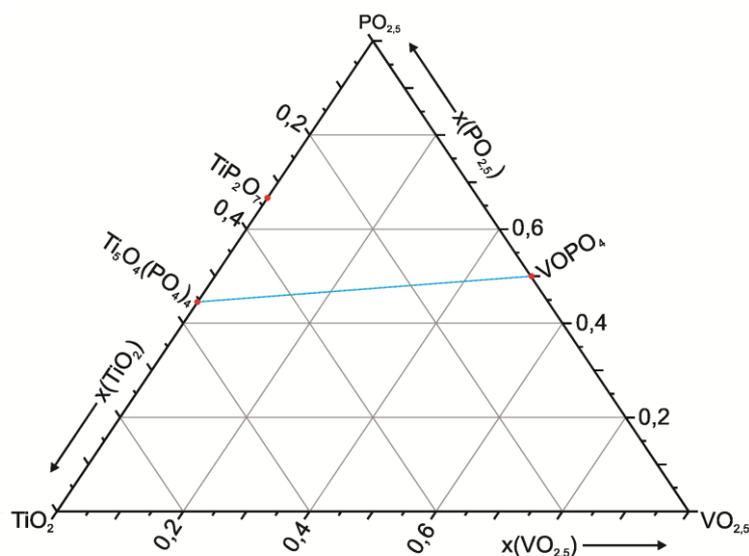


Abbildung 6.5 Das quasiternäre System TiO_2 / $\text{VO}_{2,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$ (bivariant). Blau: das quasibinäre System $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ / VOPO_4 (univariant). Rot: Punkte definierter Zusammensetzung (invariant).

7 Die NASICON-Strukturfamilie

Im Rahmen dieser Arbeit werden mehrere neue, polynäre Phosphate, welche sich unter dem Sammelbegriff der NASICON-Strukturfamilie zusammenfassen lassen, vorgestellt. Aus diesem Grund soll vorab eine ausführliche Beschreibung dieser Struktur und des Stands der Literatur gegeben werden.

Das Akronym NASICON steht für „NATrium Super Ionic CONductor“ und beschreibt substituierte Zirkoniumphosphate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot x(\text{SiO}_4)_x$, die Feststoffionenleitung zeigen [131]. Durch die Substitution von Phosphat gegen Silicat werden zusätzliche Na^+ -Ionen in die miteinander verbundenen Hohlräume des starren NASICON Gerüsts eingebaut, wodurch eine erhöhte Ionenleitfähigkeit erreicht wird.

Der NASICON-Strukturtyp zeichnet sich durch eine Vielzahl von Vertretern aus. Aristotyp dieser Strukturfamilie ist das in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisierende $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [131] ($Z = 3$, $a = 8,8043(2)\text{Å}$, $c = 22,7585(9)\text{Å}$). Die Struktur wird aus einem Netzwerk von $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Zwischen den Dreiecksflächen von zwei $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern befindet sich eine weitere Oktaederlücke, die von den Na^+ -Ionen vollständig besetzt wird. Dadurch werden $[\text{NaZr}_2\text{O}_{12}]$ -Trimere aus flächenverknüpften Oktaedern aufgebaut, welche mit ihrer Verbindungslinie Zr-Na-Zr parallel zur kristallographischen c -Achse ausgerichtet sind. Zusätzlich liegt entlang dieser Achse eine Stapelung der Trimere vor. Jedes $[\text{NaZr}_2\text{O}_{12}]$ -Trimer ist über insgesamt 12 $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder mit 8 weiteren Trimeren verbrückt (Abbildung 7.1). Polynäre Phosphate $\text{AB}_2(\text{PO}_4)_3$ des NASICON-Strukturtyps treten in vielfältigen Kombinationen der Elemente A und B auf. Bei A (z.B.: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) handelt es sich überwiegend um niedrig geladene, große Kationen, während die B -Kationen (z.B.: Zr^{4+} , Ti^{4+}) in oktaedrischer Koordination meist kleiner sind, eine höhere Ladung tragen und gemeinsam mit den Phosphatgruppen das Netzwerk aufbauen. Eine alternative Beschreibung erlaubt, die NASICON-Struktur als hexagonal dichteste Packung von Phosphationen (PO_4^{3-}) zu begreifen, in welcher $2/3$ der Oktaederlücken durch Zr^{4+} und $1/3$ durch Na^+ Ionen besetzt wird [48]. Die kristallchemische Variabilität des Strukturtyps erlaubt schließlich auch die Ausbildung einer variablen Zahl von Leerstellen auf den A -Positionen.

So bildet $\square\text{Nb}^{\text{IV}}\text{Nb}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ eine sog. „leere“ NASICON-Struktur, in der $1/3$ der Oktaederlücken (Wyckoff-Lage $6b$) unbesetzt bleiben [132] und der Ladungsausgleich über

den Austausch eines der üblicherweise vierwertigen Kationen (B-Position) gegen ein fünfwertiges erfolgt. Weitere bekannte Beispiele für NASICON-Vertreter sind Zusammensetzungen in denen höherwertige Kationen (als Na^+) nur einen Teil der Oktaederlücken besetzen. $\square_{1/2}A^{II}{}_{1/2}B^{IV}{}_2(\text{PO}_4)_3$ (z.B. $\text{Mn}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [133]), $\square_{2/3}A^{III}{}_{1/3}B^{IV}{}_2(\text{PO}_4)_3$ (z.B. $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [134]) und $\square_{3/4}A^{IV}{}_{1/4}B^{IV}{}_2(\text{PO}_4)_3$ (z.B. $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [135]) sind nur einige Beispiele, in denen sich diese Form der Unterbesetzung findet. In den vergangenen Jahren wurde die Zahl der Vertreter der NASICON-Strukturfamilie um eine Vielzahl an Titan(IV) enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Summenformel $\square_{1/2}A^{II}{}_{1/2}\text{Ti}^{IV}{}_2(\text{PO}_4)_3$ erweitert (A = Mg [136], Ca [137], Sr [137], Mn [138, 139], Fe [140], Co [141, 142, 143] und Cu [144]).

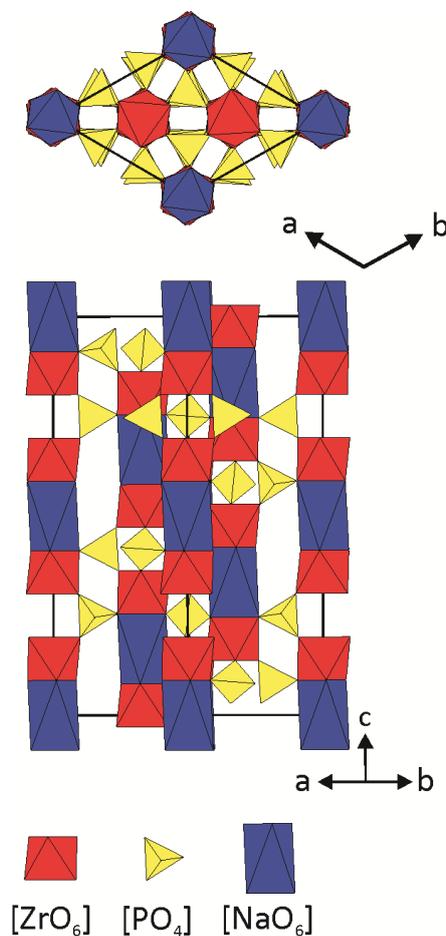


Abbildung 7.1 Kristallstruktur von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [131]

Eine besondere Rolle innerhalb dieser NASICON Strukturen mit Titan(IV) nehmen die von SCHÖNEBORN erstmalig beschriebene Verbindung $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ [145] und daran anknüpfend die in [42] aus Pulverdaten verfeinerte Verbindung $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_3$ ein (vgl. Kapitel 13). Hier sind die A-Positionen in der Kristallstruktur mit zusätzlichem Mn^{2+} bzw. Cr^{2+} -Ionen besetzt,

während der Ladungsausgleich über eine partielle Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III) erfolgt.

Neben dieser Vielzahl an Strukturvertretern erlaubt die von SCHÖNEBORN aufgezeigte Systematisierung der kristallchemischen Beziehungen von NASICON-Vertretern über Gruppe-Untergruppebeziehungen [48] eine Eingliederung der Silicophosphate $M^{III}_3[Si_2O(PO_4)_6]$ (M^{III} : Ti [48], V [146], Cr [147], Mo [148, 149], Fe [150]) und $M^{IV}_3[Si_2O(PO_4)_6]$ (z.B.: M^{IV} : Si [151], Re [152]) ebenso wie der Phosphat-Silicophosphate $M^{III}_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ (M^{III} : Ti, V, Cr, Fe, In [153]) in einen kristallchemischen Stammbaum. Zu den letzten beiden Verbindungsklassen sei noch angemerkt, dass in diesen Kristallstrukturen die Oktaederlücken in der Phosphationenpackung durch M^{3+} , M^{4+} , sowie durch $(Si_2O)^{6+}$ -Baueinheiten besetzt werden.

8 Das System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$

8.1 Übersicht

Katalysatoren mit auf Titandioxid (Anatas) oder $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [154] geträgertem V_2O_5 [155] oder VOPO_4 [156, 157] besitzen schon seit Jahren einen festen Platz in der industriellen heterogenen Katalyse. Als Beispiele seien die selektive Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid [158], die Ammonoxidation von 3-Picolin [159] ebenso wie die selektive Reduktion von NH_3 in Gegenwart von O_2 [160] genannt. Der Einfluss des Trägermaterials auf Selektivität und Aktivität der Katalysatoroberfläche ist seit ebenso langer Zeit Gegenstand der Forschung [161]. So führt beispielsweise die Verwendung von Rutil anstelle von Anatas als Trägermaterial für V_2O_5 , durch die Bildung von V^{4+} -Ionen in der reaktiven Oberfläche, zur Mischkristallbildung $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ (Rutil-Typ) an der Grenzfläche [13]. Vor diesem Hintergrund ist es verwunderlich, dass das System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ oder vielmehr die Phasenverhältnisse und die Phasenbildung innerhalb des Systems bisher nicht systematisch untersucht wurden. Vor diesem Hintergrund sollte das System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ näher untersucht und die auftretenden Phasen charakterisiert werden. Von besonderem Interesse war vor diesem Hintergrund die Fragestellung nach dem kristallchemischen Verhalten von Vanadium(V), welches sowohl Ähnlichkeiten zu jenem der Phosphate (Vanadium(V) als Teil des Oxoanions TO_4^{3-}) als auch jenem der Übergangsmetalle (Vanadium(V) als Teil der kationischen Teilstruktur) zeigt.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren die Randphasen VOPO_4 [111-119], TiP_2O_7 [121] sowie $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ [125], ein Vertreter der Lazulith/Lipscombit-Strukturfamilie [162], aus der Literatur bekannt und kristallographisch charakterisiert. Zu ternären Verbindungen innerhalb des Systems lagen keine Informationen vor. Jedoch gab es Hinweise auf eine Mischkristallbildung entlang des quasibinären Schnittes $\text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{„TiV}_2\text{O}_7\text{“}$ [42, 154]. Bereits in diesen unvollständigen Untersuchungen wurde vermutet, dass sich die Mischkristallbildung $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich erstreckt. Titan(IV)-pyrovanadat „ TiV_2O_7 “ ist bis heute unbekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war neben der Suche und Identifizierung neuer Phasen auch die Aufklärung der Temperaturabhängigkeit der Phasenverhältnisse. Darüber hinaus sollten die Untersuchungen zeigen, ob und in welchem Umfang der Einbau von Vanadium(V) in

Titan(IV)-phosphate möglich ist und wo dieser innerhalb der Struktur erfolgt. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei auf die Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ gelegt (Abschnitt 8.3). Schließlich wird über das erstmalig im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Vanadyl(V)-Titan(IV)-Orthophosphat $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ [163] berichtet werden (Kapitel 9).

8.2 Die Kristallstruktur von TiP_2O_7

Hinter der auf den ersten Blick simpel anmutenden Summenformel von Titan(IV)-pyrophosphat verbirgt sich eine 27-fache Überstruktur mit insgesamt elf kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen.

Das kubische TiP_2O_7 (Raumgruppe $P\bar{a}3$, Nr. 205) kristallisiert im Zirconium(IV)-diphosphat-Typ und wurde erstmalig von LEVI und PEYRONEL (1935) beschrieben [164]. Belege für eine mögliche $3 \times 3 \times 3$ Überstruktur von TiP_2O_7 wurden bereits 1963 von VÖLLENKE *et al.* nach ausführlicher Untersuchung von Pulverdiffraktogrammen vorgelegt [165]. Die endgültige Verfeinerung der Struktur aus Einkristalldaten gelang NORBERG und SVENSON im Jahr 2000 [121].

Die Struktur von TiP_2O_7 setzt sich aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zusammen. Dabei werden die $[\text{TiO}_6]$ -Einheiten durch $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder über Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 8.1). Jeweils zwei Phosphattetraeder teilen sich eine Ecke und bilden so diskrete Pyrophosphateinheiten $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ (Abbildung 8.1). Die Subzelle (Abbildung 8.1) des ZrP_2O_7 -Strukturtyps ($a \sim 8 \text{ \AA}$, $Z = 4$) kann von der Pyritstruktur abgeleitet werden. In dieser entspricht die Anordnung der $[\text{S}_2]^{2-}$ -Hanteln einer kubisch dichtesten Kugelpackung mit Fe^{2+} in allen Oktaederlücken. Beide Strukturen kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{a}3$ einer maximalen Untergruppe von $Fm\bar{3}m$, mit dem NaCl-Strukturtyp als Aristotyp [166]. Die aus dem Strukturmodell der Subzelle abgeleiteten Abstände [164] $d(\text{P-O})$ erwiesen sich im Laufe der Jahre bei einer Zunahme von Referenzdaten [165, 167] als kristallchemisch fragwürdig. Gleichzeitig wurden Hinweise auf das Vorliegen einer $3 \times 3 \times 3$ Überstruktur ($a \sim 24 \text{ \AA}$, $Z = 108$) gefunden [121].

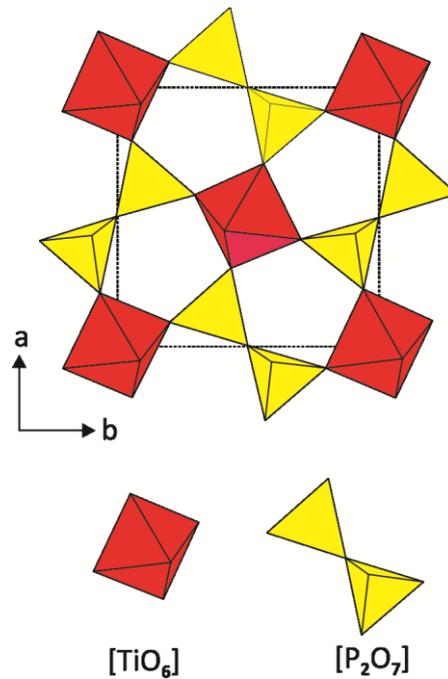


Abbildung 8.1 Kristallstruktur von TiP_2O_7 . Blick auf die a b -Ebene der kubischen Subzelle ohne Überstruktur. Darstellung nach [168].

Die Vergrößerung der Elementarzelle zu einer $3 \times 3 \times 3$ Überstruktur erhöht die kristallchemischen Freiheitsgrade der Struktur. Sechszundneunzig der 108 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen in der Elementarzelle liegen nicht mehr auf dreizähligen Achsen und können auf diese Weise Winkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P}) \neq 180^\circ$ einnehmen. Für die Pyrophosphatgruppen, die nicht auf dreizähligen Achsen liegen, wurden in der vollständigen Strukturverfeinerung Winkel im Bereich von $141,21(12)^\circ$ bis $144,51(13)^\circ$ [121] gefunden. Dies führt zu einer Verkippung der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder gegenüber der Anordnung in der Subzelle (Abbildung 8.2).

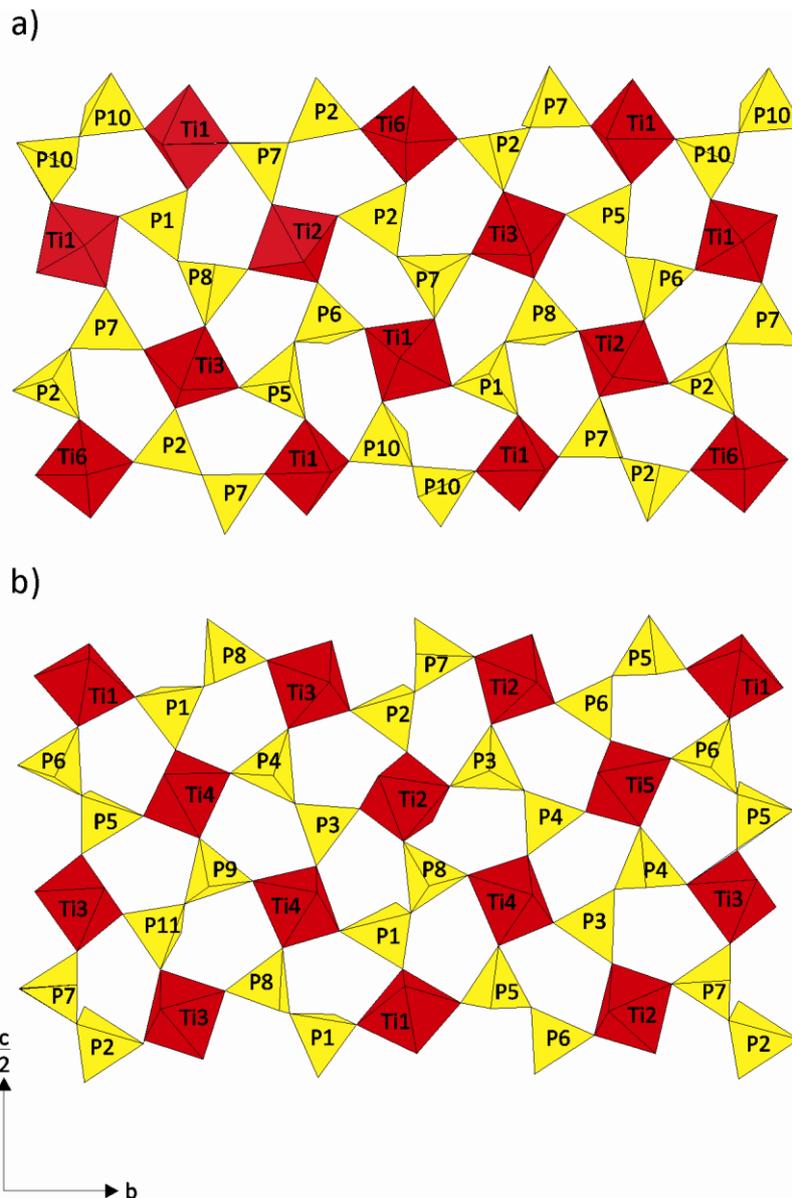


Abbildung 8.2 Überstruktur von TiP_2O_7 . Dargestellt sind Schnitte senkrecht zur a -Achse bei $x \sim 0$ (a) und $1/6$ (b) jeweils für $0 \leq y \leq 1$ und $0 \leq z \leq 0,5$. Darstellung nach [168].

In der Elementarzelle finden sich 6 symmetrieunabhängige $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen (108 in der Elementarzelle), wovon vier (96 in der Elementarzelle) keine symmetrische Restriktion aufweisen (P1-O-P8 , P2-O-P7 , P3-O-P4 und P5-O-P6). Zwei weitere (12 in der Elementarzelle) liegen auf den dreizähligen Achsen (P9-O-P11 , P10-O-P10). Die Pyrophosphatgruppe P10-O-P10 liegt zusätzlich auf einem Inversionszentrum. Daraus resultieren für Phosphor elf unabhängige Lagen. Die hier verwendete Nummerierung der Phosphoratome entspricht jener von TILLMANN, GEBERT und BAUER [168]. Auf der Basis von ^{31}P 2D TOBSY NMR Spektren [169] gelang HELLUY, MARICHAL und SEBALD deren Zuordnung zu den beobachteten NMR-Signalen [170] (Abbildung 8.2). Die beschriebene $3 \times 3 \times 3$ Überstruktur

von Titan(IV)-pyrophosphat wird für eine ganze Reihe weiterer Verbindungen der allgemeinen Summenformeln $A^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Pb}, \text{Th}, \text{U}$, [164, 165, 171, 172, 173, 174, 175, [176]]) und $A^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Zr}, \text{Hf}$ [177, 178]) beobachtet.

8.3 Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$

Die Experimente zur Mischkristallbildung wurden nach der in Abschnitt 2.6 beschriebenen „nasschemischen“ Route durchgeführt. Die Einwaagepunkte wurden dabei entlang der quasibinären Schnitte $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 / \text{Ti}_5\text{O}_4(\text{VO}_4)_4$ und $\text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{TiV}_2\text{O}_7$ gewählt (Abbildung 8.3). Hierzu wurden die Edukte $\text{TiO}(\text{acac})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)$, und NH_4VO_3 in Salpetersäure gelöst. Die Lösung nimmt dabei zunächst eine grünliche Farbe an. Nach dem Erreichen der Siedetemperatur ($\vartheta \sim 122 \text{ }^\circ\text{C}$) erfolgt ein Farbumschlag nach tiefgelb und einer heftigen Entwicklung von braunen NO_x -Dämpfen. Nach Ablauf der Reaktion wird die Suspension bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand verrieben und in eine Kieselglashalbampulle überführt. Das gelbe Pulver wurde mit einer Heizrate von $50 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und dort für sechs Stunden gehalten. Dies geschah, um die auch weiterhin entstehenden NO_x -Dämpfe auszutreiben. Anschließend wurde mit der gleichen Heizrate auf die Endtemperatur von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und für vier Tage kalziniert. Die genauen Einwaagen und Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. In Abbildung 8.3 sind die Einwaagepunkte im Phasendreieck abgebildet.

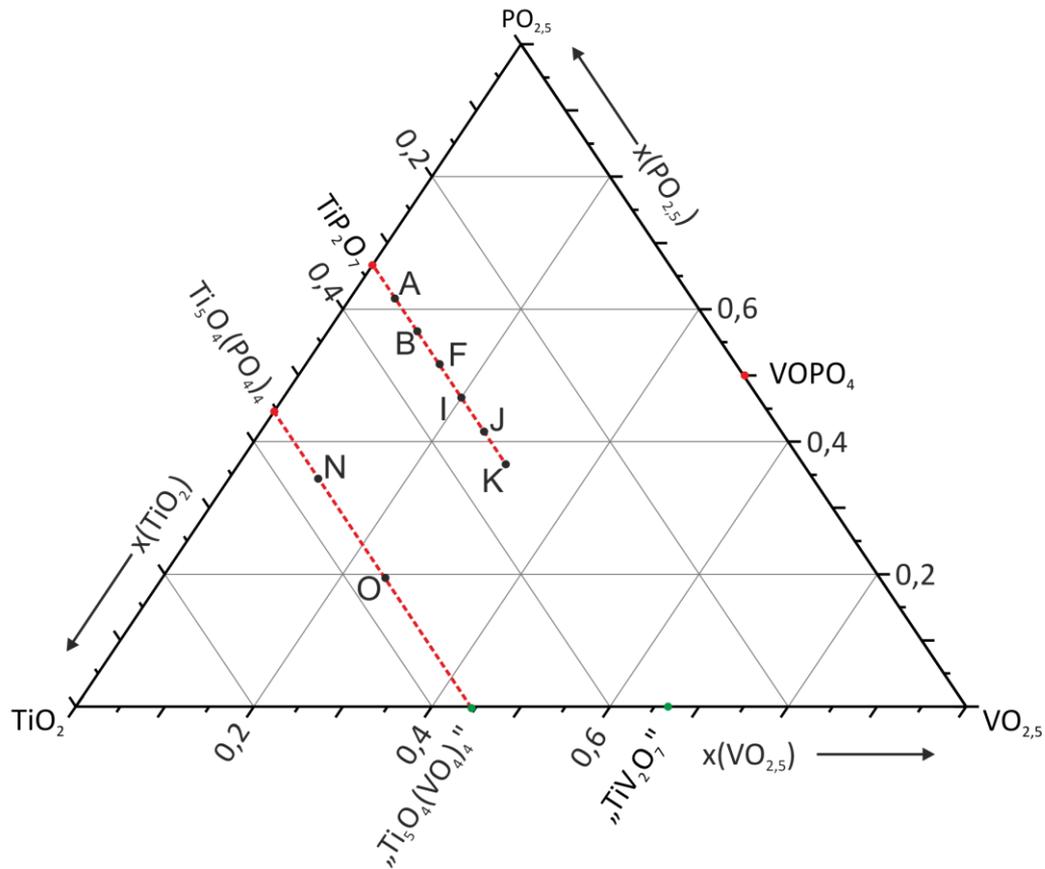


Abbildung 8.3 Einwaagen zur Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ und zum Einbau von Vanadium(V) in $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (Experimente Ti1-Ti8 in Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1 Experimente zu Mischkristallbildungen im quasiternären System TiO₂/V₂O₅/P₂O₅. Alle Experimente erfolgten bei 700 °C. Nr. (Pos.): Kennung des Experiments, Position im Phasendreieck und x in Ti(P_{1-x}V_x)₂O₇ (Abbildung 8.3).

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		Dauer	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahme (Farbe) ^{a,b,c)}
		(mg)	(mmol)	(d)	
Ti1 (A) x = 0,075	(NH ₄) ₂ HPO ₄	814,4	6,167	4	„TiP ₂ O ₇ “, Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ . (weißlich gelb)
	TiO(acac) ₂	873,7	3,333		
	NH ₄ VO ₃	58,5	0,500		
Ti2 (B) x = 0,15	(NH ₄) ₂ HPO ₄	748,3	5,667	4	„TiP ₂ O ₇ “ (weißlich gelb)
	TiO(acac) ₂	873,8	3,334		
	NH ₄ VO ₃	117,0	1,000		
Ti3 (F) x = 0,225	(NH ₄) ₂ HPO ₄	682,5	5,168	4	„TiP ₂ O ₇ “ (hellgelb)
	TiO(acac) ₂	873,6	3,333		
	NH ₄ VO ₃	175,5	1,500		
Ti4 (I) x = 0,3	(NH ₄) ₂ HPO ₄	616,4	4,668	4	„TiP ₂ O ₇ “ (hellgelb)
	TiO(acac) ₂	873,7	3,333		
	NH ₄ VO ₃	233,8	1,999		
Ti5 (J) x = 0,375	(NH ₄) ₂ HPO ₄	550,1	4,166	4	„TiP ₂ O ₇ “ (gelborange)
	TiO(acac) ₂	873,8	3,334		
	NH ₄ VO ₃	292,4	2,500		
Ti6 (K) x = 0,45	(NH ₄) ₂ HPO ₄	387,5	2,934	4	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ , „TiP ₂ O ₇ “ (braun, aufgeschmolzen)
	TiO(acac) ₂	699,0	2,667		
	NH ₄ VO ₃	280,8	2,400		
Ti7 (N)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	344,1	2,606	4	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ , TiO ₂ (braun, aufgeschmolzen)
	TiO(acac) ₂	1092,2	4,167		
	NH ₄ VO ₃	87,8	0,751		
Ti8 (O)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	192,6	1,458	4	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ + TiO ₂ (Schwarz, aufgeschmolzen)
	TiO(acac) ₂	1092,2	4,167		
	NH ₄ VO ₃	219,4	1,876		

^{a)} Farbeindruck nach Empfinden des Autors (Abbildung 8.5).

^{b)} Ergebnisse in Anführungszeichen kennzeichnen Phasen mit von TiP₂O₇ abweichenden Reflexlagen.

^{c)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

Die Auswertung der Experimente Ti1-5 ergab jeweils das guinierreine Beugungsbild von TiP₂O₇ (Abbildung 5.5) mit auffällig zu kleineren 4θ-Werten hin verschobenen Reflexpositionen (Abbildung 8.4).

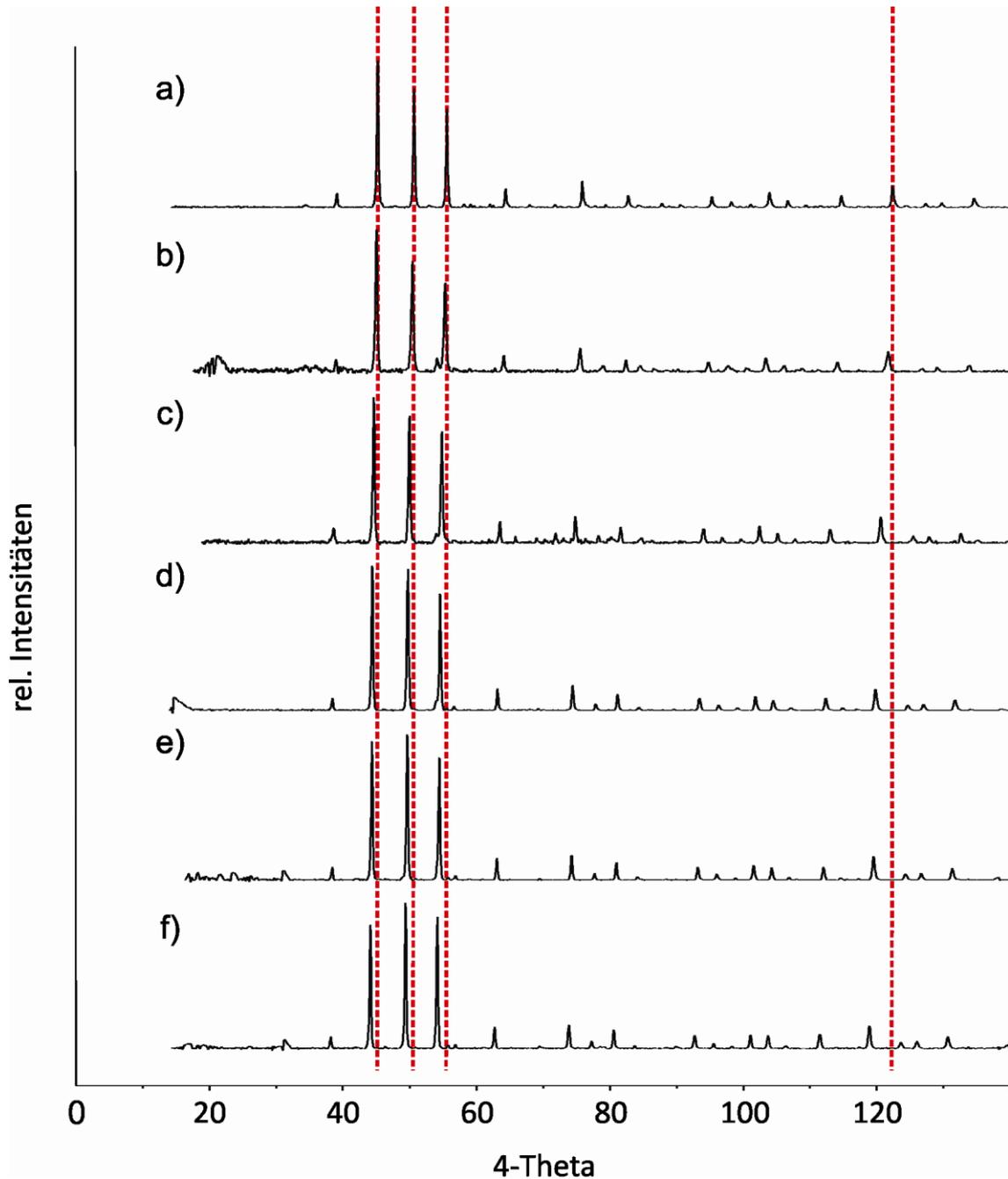


Abbildung 8.4 IP-Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Ti1 (b), Ti2 (c), Ti3 (d), Ti4 (e) und Ti5(f) neben dem Beugungsbild von reinem TiP_2O_7 (a). Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung der Reflexverschiebungen.

Diese Verschiebung nimmt mit steigenden 4θ -Werten stärker zu. Ebenfalls auffällig ist mit zunehmendem Vanadiumgehalt neben der Intensivierung des Gelbfarbtens (Abbildung 8.5) auch die Veränderung des Intensitätsverhältnisses der drei stärksten Reflexe. Im Unterschied zu einem, mit steigendem 4θ -Werten absteigenden Intensitätsverhältnis $I_{600} > I_{630} > I_{633}$ (reines TiP_2O_7), zeigen die Proben mit einem höherem Vanadiumanteil das Intensitätsverhältnis $I_{600} < I_{630} > I_{633}$ (Abbildung 8.4). Das Experiment Ti6 zeigt ein

Phasengemenge aus $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$. Der dunkle Farbton und die offensichtlich Bildung einer Schmelze lassen auf mindestens eine weitere, röntgenamorphe Phase schließen. Die Experimente Ti7 und Ti8 zeigen einen zu Ti6 vergleichbaren Farbton. Die Beugungsdiagramme weisen auf TiO_2 und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ hin, ohne dass Verschiebungen in den Reflexlagen des letzteren erkennbar sind.



Abbildung 8.5 Fotografien der Gleichgewichtsbodenkörper für den Farbvergleich. Von links nach rechts: TiP_2O_7 , Experiment Ti1, Ti2, Ti3, Ti4, und Ti5.

Mit den Gleichgewichtsbodenkörpern Ti1 bis Ti5 als Startmaterialien, wurden Transportexperimente durchgeführt. Die Vorbereitung und Durchführung erfolgte wie unter 2.5.2 beschrieben. Die Dauer der Experimente betrug 14 Tage. Alle weiteren Angaben über Transportmittel, Temperaturgradient und nachgewiesenen Phasen können der nachfolgenden Tabelle 8.2 entnommen werden.

Tabelle 8.2 Zusammenfassung der Transportexperimente zur Mischkristallreihe. TM: Transportmittel; QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

Edukt	TM	Einwaage TM (mg)	Temperaturgradient (°C)	Ergebnis QBK	Ergebnis SBK
Ti1 (A)	PtCl_2	45	800 → 700	TiP_2O_7 (P-reich)	$\text{V}_2\text{O}_5^{\text{b)}$
Ti2 (B)	PtCl_2	48	800 → 700	TiP_2O_7 (P-reich), $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$	V_2O_5
Ti3 (F)	PtCl_2	49	800 → 700	TiP_2O_7 (P-reich), $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4^{\text{a)}$	V_2O_5
Ti4 (I)	PtCl_2	48	800 → 700	TiP_2O_7 (P-reich), $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	V_2O_5
Ti5 (J)	PtCl_2	45	800 → 700	TiP_2O_7 (P-reich) $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	V_2O_5

^{a)} Die Temperatur der Quelle liegt im Bereich der Zersetzungstemperatur von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Geringe Temperaturschwankungen könnten das Fehlen von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ im Gleichgewichtsbodenkörper erklären.

^{b)} Es wurde die Abscheidung von VOCl_3 beobachtet, welches nach dem Öffnen der Ampulle zu HCl und V_2O_5 hydrolysiert.

Die Experimente in Tabelle 8.2 zeigen, dass ein Transport der Mischkristallreihe mit Chlor nicht möglich ist. Stattdessen wird V_2O_5 aus dem QBK in die Senke transportiert. Die hohe Löslichkeit von V_2O_5 in der Gasphase zeigt sich auch an der Kondensation von braunem VOCl_3 nach dem Abkühlen der Ampullen. Die Zusammensetzung der verbliebenen QBK wird durch den von der Transportdauer abhängigen Verlust an V_2O_5 bestimmt und steht im Einklang mit den Gleichgewichtsbeziehungen in Abbildung 8.22. Auch bei diesen Experimenten wurden keine Hinweise auf einen Einbau von Vanadium in $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ gefunden.

8.3.1 Röntgenographische Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$

Das Beugungsdiagramm von röntgenreinem TiP_2O_7 , das zum Vergleich herangezogen wurde, (Abschnitt 5.2.5; [120]) diente als Grundlage für die Indizierung der Gleichgewichtsbodenkörper aus den Experimenten Ti1 bis Ti6. Mit den erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX [59] die Simulationen berechnet. Diese wurden anschließend mit den beobachteten Pulverdiffraktogrammen verglichen. Pulveraufnahmen, Indizierungstabellen und Simulationen sind im Anhang A: Pulverdiffraktogramme“) abgebildet und in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Um eine bessere optische Korrelation mit dem TiP_2O_7 -Strukturtyp zu erreichen wurde der Vanadiumgehalt aus der Einwaage auf die Summenformel $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ umgerechnet. Die Gitterkonstanten nehmen mit steigendem Gehalt an Vanadium(V) kontinuierlich zu. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der VEGARD'SCHEN Regel [179] (Gleichung 8.1), die einen linearen Zusammenhang zwischen der neuen Gitterkonstante a_{AB} und dem Substitutionsgrad von Ion A gegen Ion B, hier P^{5+} gegen V^{5+} , beschreibt.

$$a_{\text{AB}} = a_{\text{A}}(1 - \chi_{\text{V}}) + a_{\text{B}} \cdot \chi_{\text{V}} \quad \mathbf{8.1}$$

- a_{A} Gitterparameter von TiP_2O_7
- a_{B} Gitterparameter von „ TiV_2O_7 “
- a_{AB} Gitterparameter von $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$
- χ_{V} Molenbruch von Vanadium

Tabelle 8.3 Auswertung der Guinieraufnahmen zu den Experimenten Ti1 bis Ti6; n(Refl.): Anzahl der für die Indizierung verwendeten Reflexe; $4\theta_{\min} / 4\theta_{\max}$: untersuchter Winkelbereich.

Nr.	Phasen	a (Å)	n(Refl.)	$4\theta_{\min} / 4\theta_{\max}$	Abbildung
Literatur	TiP ₂ O ₇	23,5430(5)	-	-	Abbildung 5.5 B
Referenz	TiP ₂ O ₇	23,5426(4)	18	39,17 / 134,97	Abbildung 5.5 A
Ti1	Ti(P _{0,93} V _{0,07}) ₂ O ₇	23,7264(7)	12	38,85 / 133,73	Abbildung 15.1 Tabelle 15.1
Ti2	Ti(P _{0,85} V _{0,15}) ₂ O ₇	23,876(1)	15	38,66 / 132,80	Abbildung 15.2 Tabelle 15.2
Ti3	Ti(P _{0,78} V _{0,22}) ₂ O ₇	24,017(1)	16	38,46 / 131,87	Abbildung 15.3 Tabelle 15.3
Ti4	Ti(P _{0,70} V _{0,30}) ₂ O ₇	24,145(1)	16	38,26 / 131,12	Abbildung 15.4 Tabelle 15.4
Ti5	Ti(P _{0,63} V _{0,37}) ₂ O ₇	24,2709(5)	18	38,00 / 131,35	Abbildung 15.5 Tabelle 15.5
Ti6	Ti(P _{0,57} V _{0,43}) ₂ O ₇ ^{a)} + Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄	24,3882(8)	13	37,81 / 122,71	Abbildung 15.6 Tabelle 15.6

^{a)} Extrapolierte Zusammensetzung; amorphes V₂O₅ als weiterer Bestandteil.

Die Veränderung in den Gitterparametern ist je nach Kristallsystem für jede Achse unabhängig und kann sowohl positiv als auch negativ ausfallen. Unabhängig von der Entwicklung der einzelnen Achsen sollte jedoch, sofern ideales VEGARD-Verhalten vorliegt, der Einbau eines größeren Kations zu einer Vergrößerung des Zellvolumens führen. Im Fall der Mischkristallreihe Ti(P_{1-x}V_x)₂O₇ sollte also mit steigendem Substitutionsgrad ($R(V^{5+[t]}) = 0,495 \text{ \AA}$, $R(P^{5+[t]}) = 0,31 \text{ \AA}$ [180]) eine Zunahme des Volumens zu beobachten sein. Zur Überprüfung wurden die Gitterparameter der Produkte aus den Experimenten Ti1-Ti5 gegen den Vanadiumgehalt aufgetragen (Abbildung 8.6).

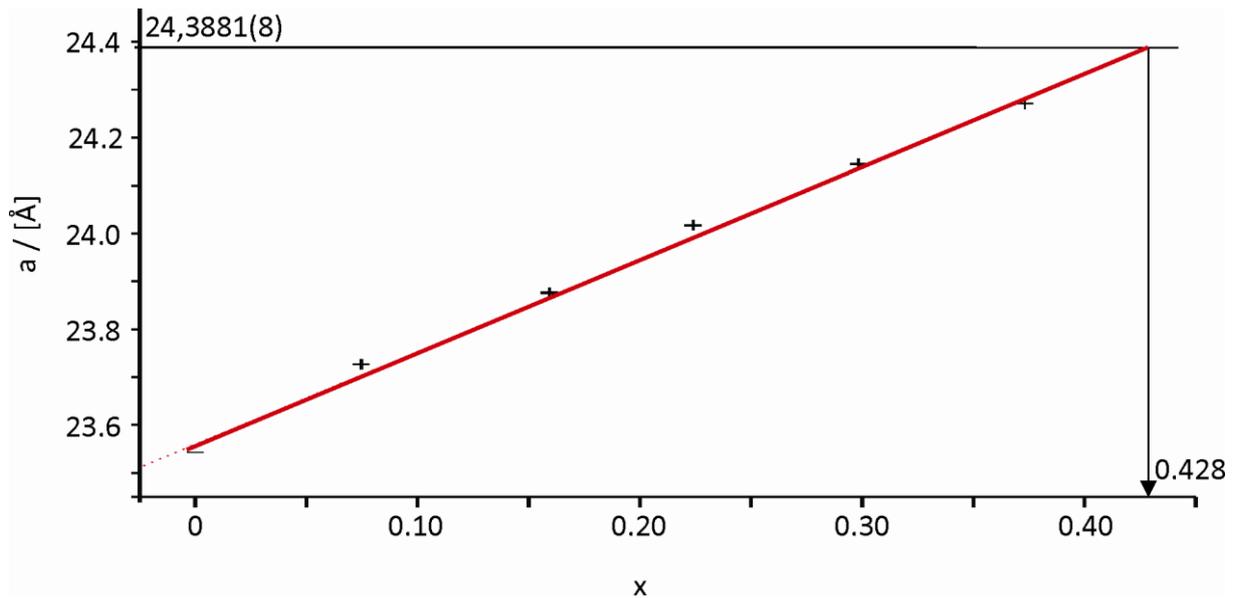


Abbildung 8.6 Vegardauftragung für $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$. Mit $a = 24,3881 \text{ \AA}$ wird für Experiment Ti6 $x = 0,428$ erhalten. Fit: $R^2 = 0,996$

In Experiment Ti6, $\text{Ti}(\text{P}_{0,55}\text{V}_{0,45})_2\text{O}_7$, wurde neben dem Mischkristall noch $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ beobachtet. Wahrscheinlich lag amorphes V_2O_5 als dritte Phase vor. Es ist schwierig Aussagen über die genaue Zusammensetzung dieser dritten Phase zu treffen, da mit dem Aufschmelzen des Bodenkörpers nicht von Subsolidusbedingungen gesprochen werden kann. Bereits in früheren Experimenten [42] war vergleichbares beobachtet worden und konnte mit dem Auftreten V_2O_5 -reicher Schmelzen begründet werden. Eine geringe Löslichkeit von Titan und Phosphor in dieser Schmelze kann nicht ausgeschlossen werden. Der Mischkristall aus Experiment Ti6 besitzt offenbar die Grenzzusammensetzung mit dem maximalen Gehalt an Vanadium(V). Dieser wurde durch Extrapolation zu $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$ bestimmt (Abbildung 8.6).

Eine weitere Folge des Einbaus von Vanadium(V) in TiP_2O_7 ist die Veränderung der Intensitätsverhältnisse für die drei stärksten Reflexe (600), (630) und (633). Eine Verschiebung von $I_{600} > I_{630} > I_{633}$ nach $I_{600} < I_{630} > I_{633}$ wurde beobachtet. Um einen Eindruck zu erhalten, welche Veränderung in den relativen Intensitäten bei der postulierten Substitution von Phosphor(V) gegen Vanadium(V) zu erwarten wäre, wurde eine Simulation mit dem Programm LAZY PULVERIX [59] erstellt in der jede der elf unabhängigen Phosphorlagen zu 37% (Vanadiumgehalt in Ti5) mit Vanadium und zu 63% mit Phosphor besetzt wurde. In Abbildung 8.8 ist diese Simulation dem Beugungsbild aus Experiment Ti5 gegenübergestellt.

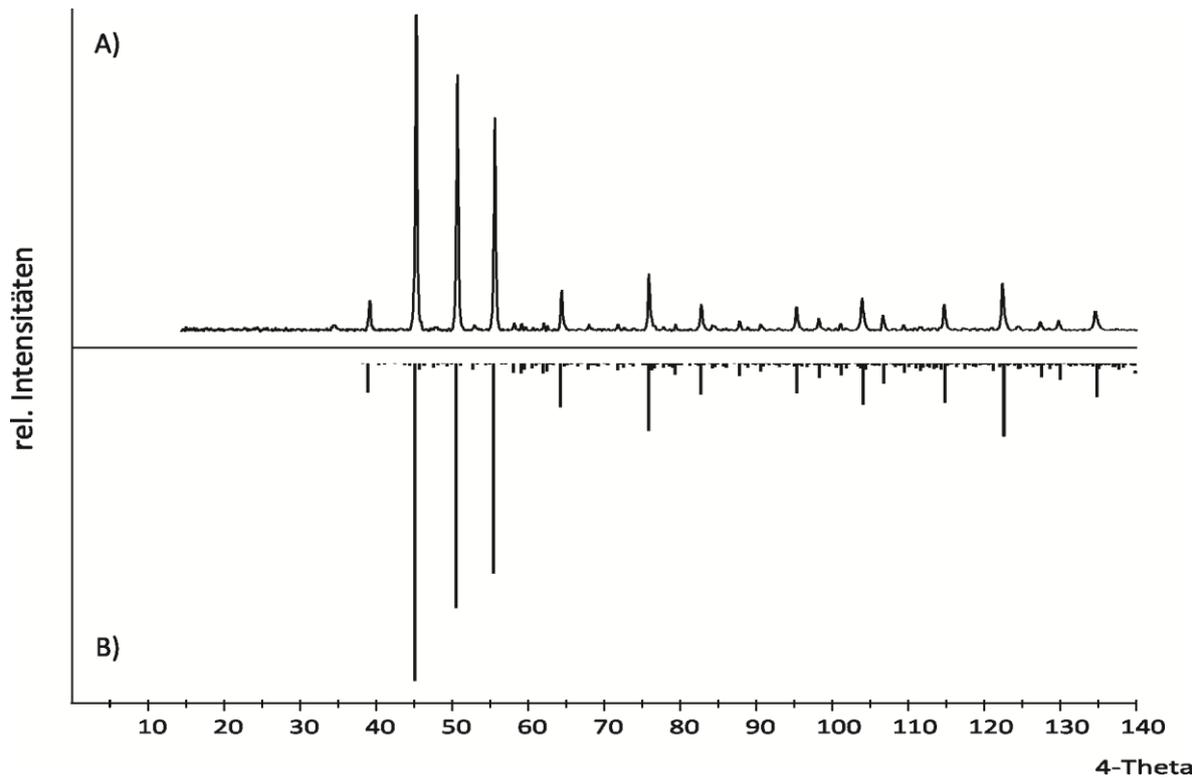


Abbildung 8.7 *IP*-Guinieraufnahme von TiP_2O_7 (A) und Simulation nach [121] (B).

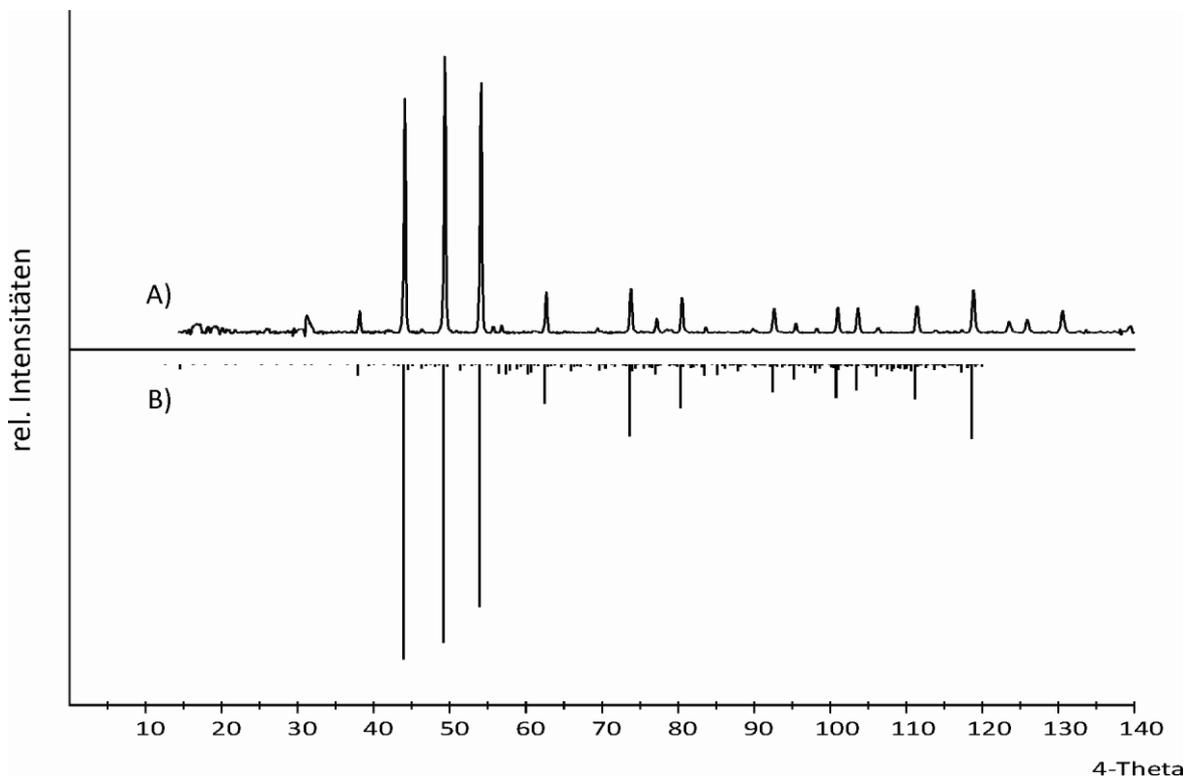


Abbildung 8.8 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Ti5 (A) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). Intensitäten gemäß Summenformel $\text{Ti}(\text{P}_{0,63}\text{V}_{0,37})_2\text{O}_7$.

Die beschriebene Entwicklung der Intensitäten ist in der Simulation von Experiment Ti5 bereits erkennbar, fällt allerdings schwächer aus als im Beugungsbild beobachtet. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Verteilung von Vanadium(V) auf die elf kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen nicht wie angenommen völlig gleichmäßig erfolgt. Da die Möglichkeiten Vanadium(V) auf die Phosphorlagen zu verteilen damit unüberschaubar werden, wurde in den Simulationen in Anhang B (Kapitel 15, Abbildung 15.1 bis Abbildung 15.6) auf die Berücksichtigung einer Mischbesetzung der Phosphorlagen verzichtet.

Weiterhin fällt in diesem Zusammenhang das Verschwinden der intensitätsschwachen Überstruktureflecke ($h, k, l, \neq 3n$) auf, welche im Beugungsbild von Ti5 nicht mehr auszumachen sind. Besonders deutlich wird dies für den Winkelbereich zwischen 55 und 65° in 4θ .

8.3.2 ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$

Festkörper-NMR-Untersuchungen sollten weiteren Aufschluss über die Substitution von P^{5+} durch V^{5+} geben. Dabei sollte geklärt, ob Vanadium nur Phosphor (in Tetraederlücken) oder auch Titan (in Oktaederlücken) ersetzt.

In phasenreinem, gut kristallisiertem TiP_2O_7 können acht Signale (a_p - h_p) mit unterschiedlichen Breiten und relativen Intensitäten im ^{31}P -MAS-Spektrum aufgelöst werden. Die chemische Verschiebung dieser Signale reicht von $-38,6$ bis $-53,3$ ppm (Abbildung 8.9). Die Aufspaltung des für die kubische Subzelle ($P\bar{a}3$; 1 P-Lage) zu erwartenden starken Signals in acht Resonanzen ist eine Folge der $3 \times 3 \times 3$ Überstruktur (vgl. Abschnitt 8.2). Die in dieser Arbeit verwendete Zuordnung der einzelnen Signale zu den jeweiligen Phosphorlagen (P1 bis P11) erfolgt gemäß den Untersuchungen von HELLUY, MARICHAL und SEBALD, welche wiederum auf der von TILLMANNS, GEBERT und BAUR eingeführten Nummerierung der P-Atome beruht [168, 170] (Abbildung 8.9).

Tabelle 8.4 Zuordnung der ^{31}P -Signale zu den jeweiligen Phosphorlagen [170].

^{31}P -Signal	a_p	b_p	c_p	d_p	e_p	f_p	g_p	h_p
Phosphorlage	P1	P2, P5	P7	P6, P8	P10*	P3, P4	P11*	P9*

*) P-Atome in P_2O_7 -Gruppen mit Symmetrieeinschränkungen: (P9P11O_7) und ($\text{P10}_2\text{O}_7$), vgl. Abschn. 8.2, Abbildung 8.2.

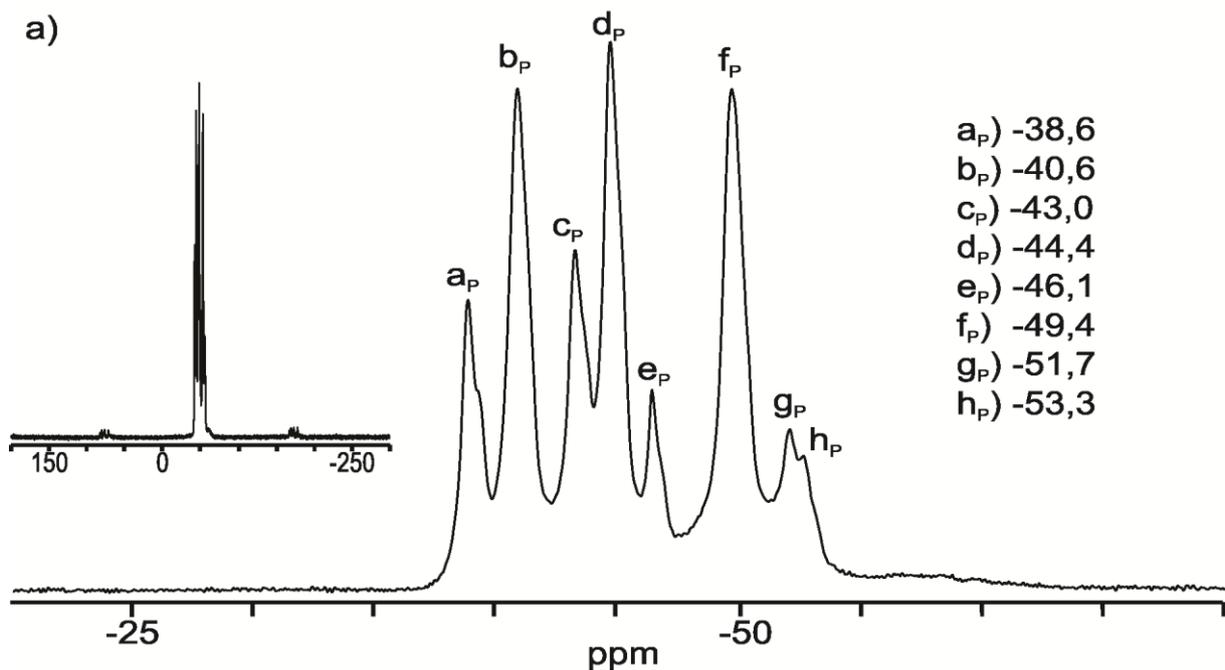


Abbildung 8.9 ^{31}P -MAS-NMR von TiP_2O_7 nach einer Woche Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in einer geschlossenen Kieselglasampulle. Zuordnung der Signale (a_P bis h_P) nach Tabelle 8.4 (vgl. [170])

Aus vorangegangenen Arbeiten von KORTUIS et al. zur Mischkristallbildung entlang des quasibinären Schnittes $\text{ZrP}_2\text{O}_7 / \text{ZrV}_2\text{O}_7$ geht hervor, dass bereits kleine Mengen Vanadium die Feinstruktur im Phosphor-NMR auflösen und die acht einzelnen Signale zwei deutlich breiteren Signalen weichen [181]. Gemäß der Interpretation von KORTUIS et al. führt der Einbau von Vanadium zum Verlust der langreichweitigen Ordnung der Phosphorlagen. Es wird nur noch ein breites Signal, das alle Q^1 -verbrückten Phosphoratome in $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Baugruppen einschließt, beobachtet. Das zweite Signal wird auf die Bildung von Q^0 verbrückten Phosphoratomen in $[\text{PVO}_7]$ -Baugruppen zurückgeführt. Mit zunehmendem Vanadiumgehalt steigt die Intensität des zweiten Signals, während die des ersten abnimmt. In der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit [42] wurden bereits verschiedene Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ erhalten. Die Guinierdiagramme dieser Proben wiesen ausschließlich den Mischkristall aus, während die Einwaagen und ^{31}P -NMR-Spektren auf zusätzliche amorphe Bestandteile hindeuteten. Die Zusammensetzung der jeweiligen Mischkristallphasen konnte jetzt mit der Information aus Abbildung 8.6 aus den Gitterparametern abgeleitet werden (vgl. Tabelle 8.5). Ergänzend wurden die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Proben aus Experiment Ti1 bis Ti6 aufgezeichnet.

Tabelle 8.5 Zusammenfassung der in [42] beobachteten Mischkristallphasen $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ und deren über Abbildung 8.6 ermittelten Gitterkonstanten.

Nominalzusammensetzung (mol) ^{a)}			a (Å)	Zusammensetzung des Mischkristalls ^{b)}
TiO_2	$\text{VO}_{2,5}$	$\text{PO}_{2,5}$		
0,2	0,2	0,6	23,612	$\text{Ti}(\text{P}_{0,98}\text{V}_{0,02})_2\text{O}_7$; Abbildung 8.10
0,08	0,38	0,54	23,625	$\text{Ti}(\text{P}_{0,98}\text{V}_{0,02})_2\text{O}_7$; Abbildung 8.10
0,11	0,44	0,45	23,643	$\text{Ti}(\text{P}_{0,97}\text{V}_{0,03})_2\text{O}_7$; Abbildung 8.10
0,2	0,4	0,4	23,902	$\text{Ti}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12})_2\text{O}_7$; Abbildung 8.12

^{a)} Werte gerundet.

^{b)} Als weitere Nebenphase trat $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ auf.

Im Vergleich der NMR-Spektren fällt auf, wie sich deren Aussehen mit dem Einbau von Vanadium verändert. Mischkristalle mit bis zu ~3% Vanadium (Abbildung 8.10) zeigen noch nahezu unverändert das Muster von TiP_2O_7 . Eine geringe Erhöhung auf 7,5% Vanadium (Abbildung 8.11) führt zu deutlichen Unterschieden, mit einem Verlust der langreichweiten Ordnung. In Form von Schultern sind die ursprünglichen Resonanzen noch zu erahnen. Bei einem Vanadiumgehalt von 12% (Abbildung 8.12) ist die Feinstruktur nicht mehr auszumachen. Gleichzeitig ist bei $\delta_{\text{iso}} = -33$ ppm bereits die Phosphorresonanz für die PVO_7 -Gruppen erkennbar. Deren Intensität wird mit zunehmendem Vanadiumgehalt immer größer.

Die Spektren der Experimente Ti3 bis Ti5 zeigen diese gegenläufige Entwicklung in den Intensitäten der beiden Signale t_p (P_2O_7) und s_p (PVO_7) (Abbildung 8.14). Vergleichbares wird auch bei den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Mischkristalle $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ beobachtet (Abbildung 10.9). Darüber hinaus tauchen in den ^{31}P -NMR Spektren weitere Signale auf. In Experiment Ti2 sind neben dem Signal t_p der Diphosphatgruppen noch zwei weitere Signale u_p ($\delta_{\text{iso}} = -25,1$ ppm) und v_p ($\delta_{\text{iso}} = -33,5$ ppm), welche dem neuen Phosphat $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ zugeschrieben werden (Abbildung 8.13). Diese Zuordnung wird in Abschnitt 9.3.2 ausführlich behandelt. Die sichtbare, geringe Abweichung in den Signalpositionen liegt im Rahmen der Messgenauigkeit von ~2 ppm. Die Tatsache, dass $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ im Beugungsbild von Experiment Ti2 nicht nachgewiesen werden kann, ist auf die wesentlich geringere absolute Intensität des stärksten Reflexes von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\{(113); I_{\text{abs}} = 10.479.513\}$ verglichen mit der deutlich höheren Intensität des stärksten Reflex von TiP_2O_7 $\{(600); I_{\text{abs}} = 896.669.120\}$, zurückzuführen. Die angegebenen Absolutintensitäten entstammen Simulationsrechnungen mit dem Programm LAZY-Pulverix [59].

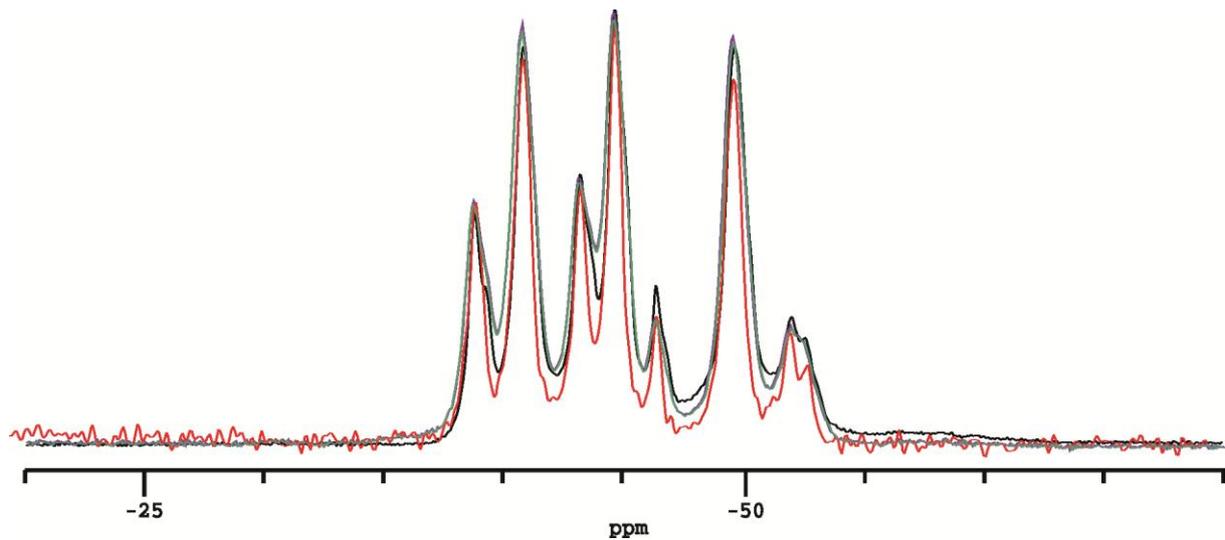


Abbildung 8.10 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von 3 Mischkristallen $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($0,02 \leq x \leq 0,03$) (lila, grün und rot) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz) [42].

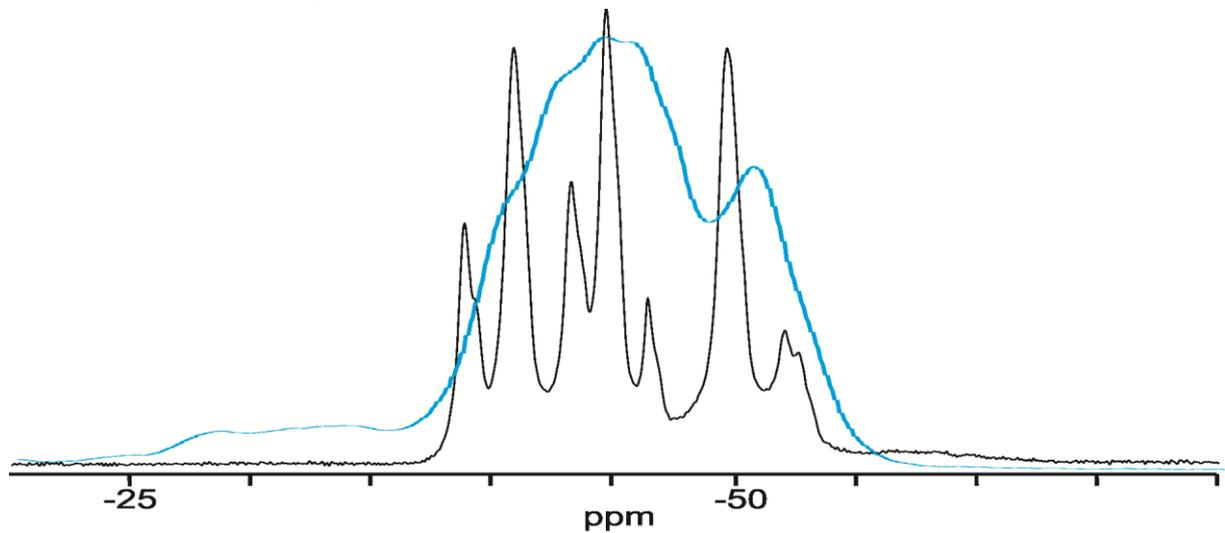


Abbildung 8.11 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti1 ($x = 0,075$) (blau) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz).

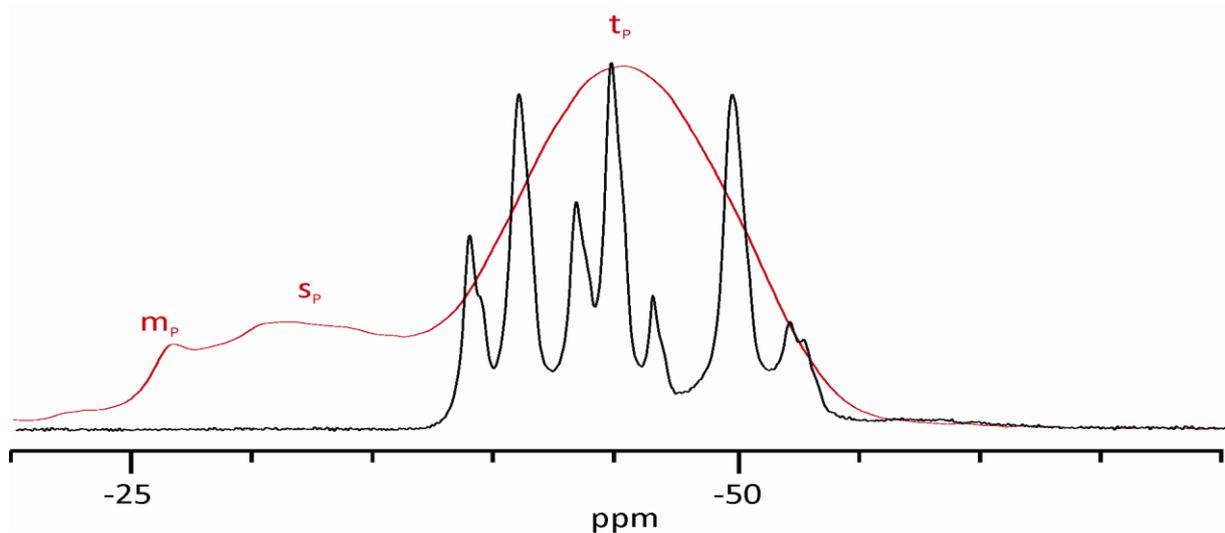


Abbildung 8.12 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0,12$) (rot) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz) [42].

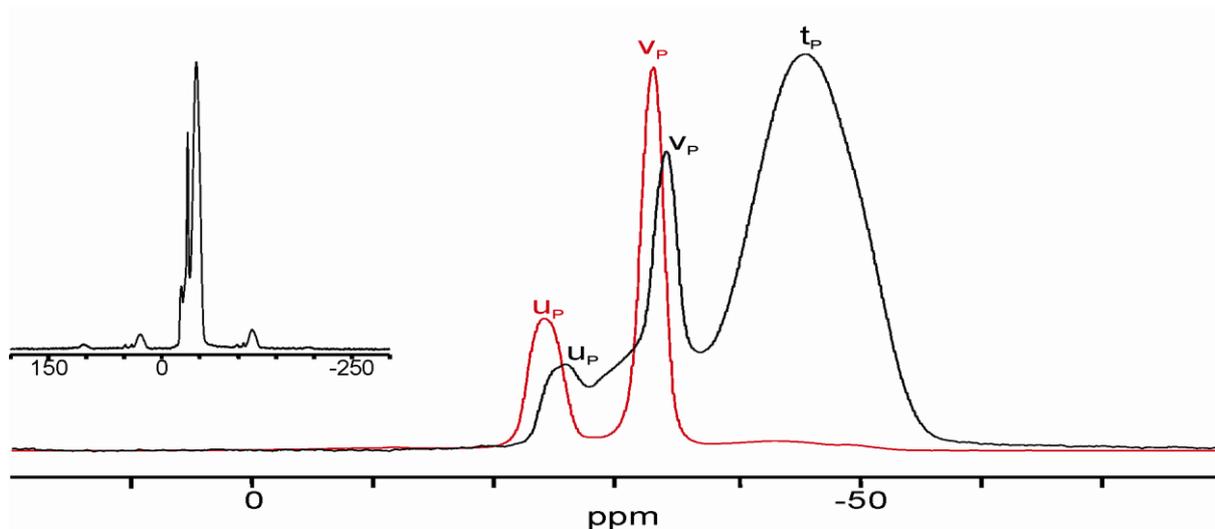


Abbildung 8.13 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti2 ($x = 0,15$) (schwarz) mit $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (rot).

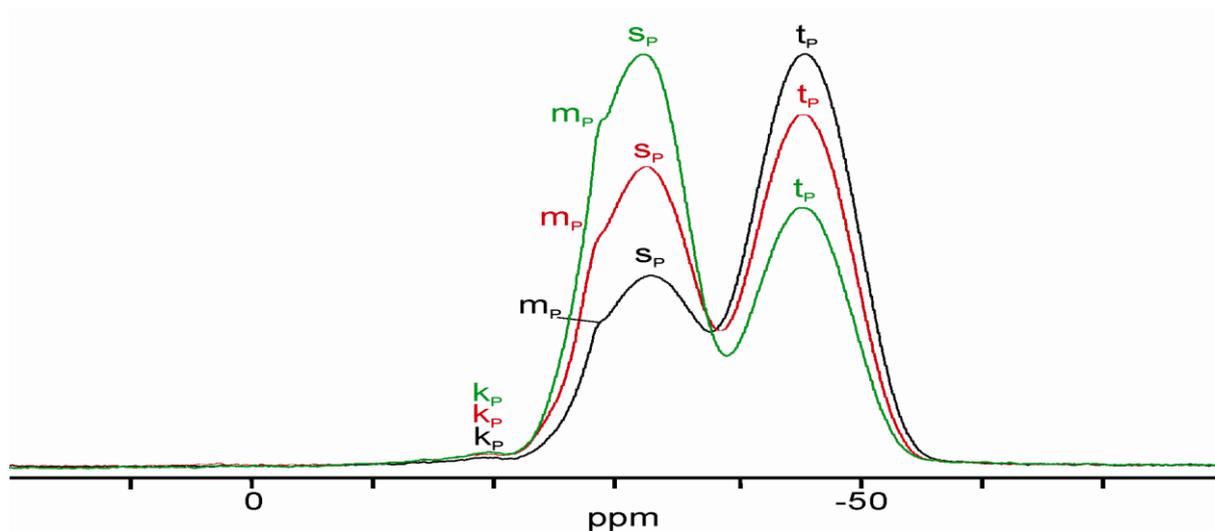


Abbildung 8.14 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Proben aus den Experimenten Ti3 ($x = 0,22$) (schwarz), Ti4 ($x = 0,30$) (rot) und Ti5 ($x = 0,37$) (grün).

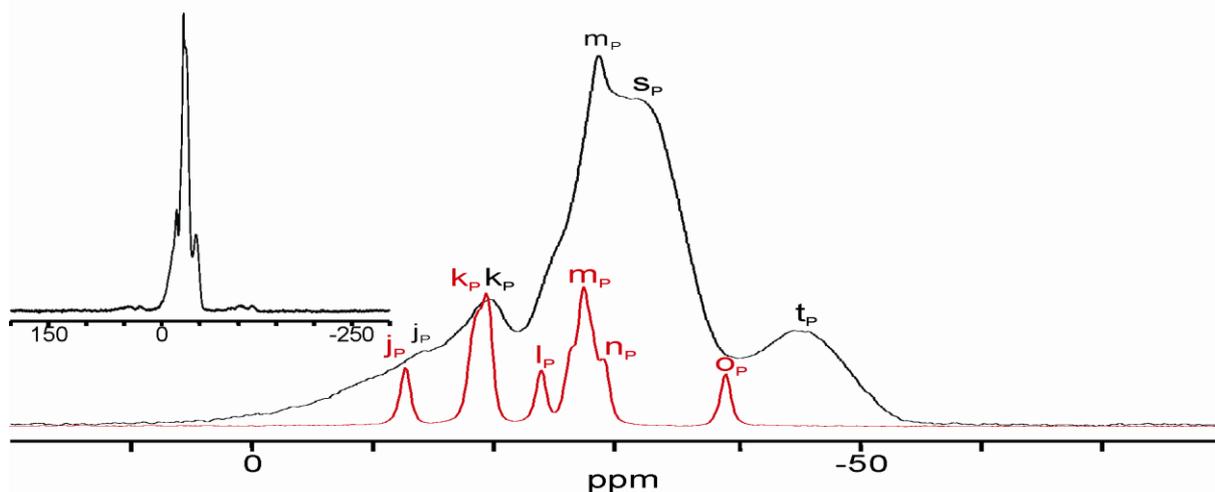


Abbildung 8.15 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti6 ($x = 0,45$) (schwarz) mit jener von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (rot).

In den Reaktionsprodukten aus den Experimenten Ti3 bis Ti6 können im ^{31}P -MAS-NMR noch die weiteren Signale j_{P} ($\delta_{\text{iso}} \sim -12$ ppm), k_{P} ($\delta_{\text{iso}} \sim -19$ ppm) und m_{P} ($\delta_{\text{iso}} \sim -28$ ppm) neben s_{P} (PVO_7) und t_{P} (P_2O_7) identifiziert werden (Abbildung 8.14 und Abbildung 8.15). Diese Signale bzw. Schultern, stimmen gut mit jenen von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (Abbildung 16.3) überein und deuten auf $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ als Nebenphase in röntgenographisch nicht (Ti3 bis Ti5) bzw. deutlich (Ti6) nachweisbaren Mengen (vgl. Abbildung 15.3 bis Abbildung 15.6) hin. In Experiment Ti1 konnte $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ ebenfalls als Nebenphase NMR-spektroskopisch und röntgenographisch nachgewiesen werden (Abbildung 15.1 und Abbildung 16.5).

Die Entwicklung der relativen Signalintensitäten der Signale t_{P} (P_2O_7) und s_{P} (PVO_7) zueinander zeigen die Bevorzugung für den Einbau von Vanadium(V) in nichtsubstituierte Pyrophosphatgruppen gegenüber dem Einbau in bereits teilsubstituierte Phosphatvanadatgruppen (Vermeidung von V_2O_7 -Gruppen). In Abbildung 8.16 sind die relativen Intensitäten der ^{31}P -Signale für den beschriebenen Fall der Vorzugssubstitution gegen den Vanadiumgehalt aufgetragen. Unter dieser Annahme wären gleich intensive Signale (doppelte Menge PVO_7 - gegenüber P_2O_7 -Gruppen) bei einem Substitutionsgrad von 33 % Vanadium(V)- auf Phosphor(V)-Plätzen, zu erwarten. Dieser Wert liegt zwischen dem der Experimente Ti4, $\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$, und Ti5, $\text{Ti}(\text{P}_{0,63}\text{V}_{0,37})_2\text{O}_7$. Der Vergleich der Intensitäten beider Experimente bestätigt mehr P_2O_7 -Gruppen in Experiment Ti4 (Abbildung 16.8) und mehr PVO_7 -Gruppen in Experiment Ti5 (Abbildung 16.9). Das ermittelte integrale Verhältnis von t_{P} zu s_{P} aus Exp. Ti5 liegt bei 1 : 1,4 während die auf der Annahme basierenden Berechnungen ein Verhältnis von 1 : 1,5 vorhersagen. Die Vermeidung von Pyrovanadateinheiten könnte der Grund dafür sein, dass die Mischkristallbildung $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich erfolgt, sondern bei $x < 0,5$ abbricht. Diese Beobachtung stellt einen bemerkenswerten Unterschied zu der in der Literatur beschriebenen Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ dar. Für diese werden beide ^{31}P -Resonanzen (aus P_2O_7 - und PVO_7 -Gruppen) auch bei hohen Vanadiumgehalten ($x = 0,85$) noch beobachtet [181].

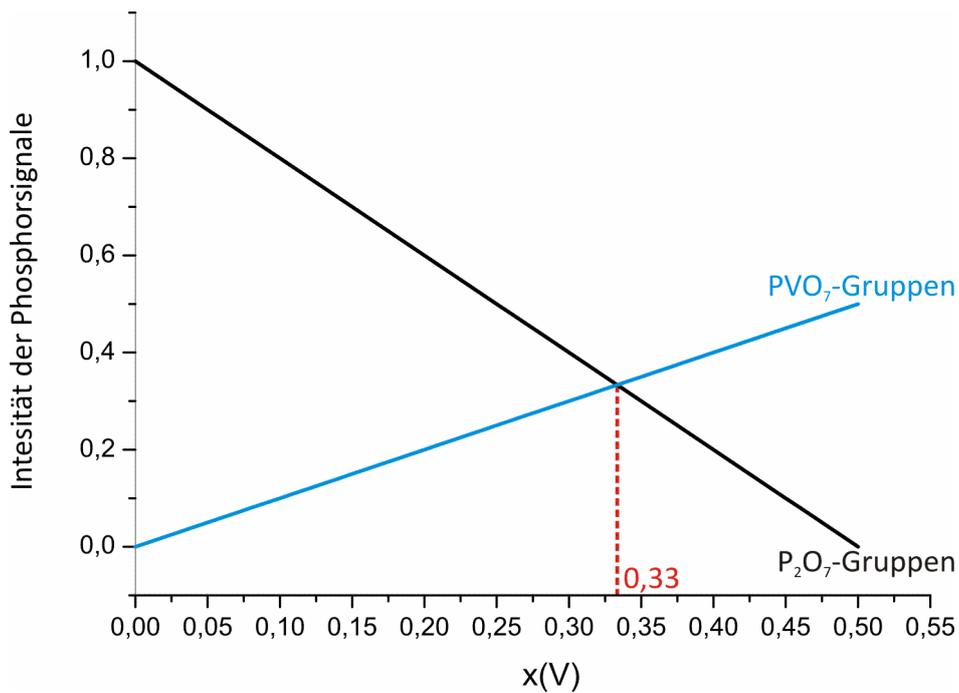


Abbildung 8.16 Erwartetes Verhältnis der Signalintensitäten von Phosphor in P_2O_7 -Gruppen und PVO_7 -Gruppen. Aufgetragen gegen den Gehalt x an Vanadium(V) in der Struktur von $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$. Intensitäten normiert auf 1 für reines TiP_2O_7 .

8.3.3 ^{51}V -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen an $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$

^{51}V -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden vorgenommen, um die Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ weiter zu charakterisieren. Ein signifikanter Unterschied zu den Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR und eine Hürde bei der Interpretation der Spektren war die Tatsache, dass das Pyrovanadat „ TiV_2O_7 “ nicht bekannt ist und somit als Referenz nicht zur Verfügung stand. Im Rahmen der Arbeiten zu Kapitel 10 sind Mischkristalle des Typs $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ dargestellt und mittels ^{51}V -MAS-NMR untersucht worden (vgl. Abschnitt 10.6, Tabelle 10.8). Die Isotypie der Kristallstrukturen sowie Ähnlichkeiten in Aussehen und Entwicklung der ^{31}P -NMR-Spektren über den gesamten Zusammensetzungsbereich waren Anlass für einen Vergleich der Mischkristallreihen $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ mittels ^{51}V -NMR-Spektroskopie.

In röntgenreinem, gut kristallisiertem ZrV_2O_7 können im zentralen Signal sechs Einzelsignale (a_V bis f_V) über einen chemischen Verschiebungsbereich von -756 bis -800 ppm aufgelöst werden. Dies steht im Einklang mit der bereits in Abschnitt 8.2 diskutierten Überstruktur für die Pyrophosphate und Divanadate.

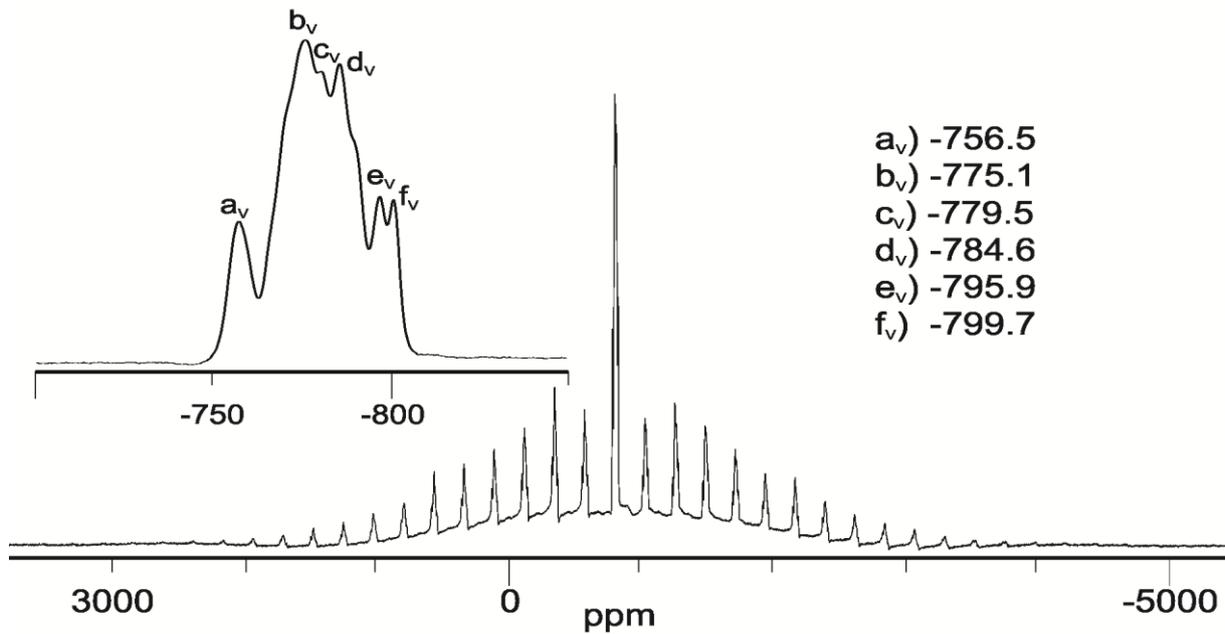


Abbildung 8.17 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von ZrV_2O_7 (Experiment Zr52; Tabelle 10.8). Die Vergrößerung zeigt die Feinstruktur des zentralen Peaks.

Wie bereits in den ^{31}P -NMR-Spektren zu erkennen, verschmiert die Unterscheidbarkeit der Vanadiumlagen mit steigendem Einbau von Fremdatomen, so dass ein einzelnes, breites Signal ohne Feinstruktur entsteht. Die Spektren der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ (Experiment Ti1-Ti5; Abbildung 16.31 bis Abbildung 16.35) ergeben ein zu $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ vergleichbares Bild, mit einem prominenten Signal j_v mit einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta_{\text{iso}} = -791$ und $\delta_{\text{iso}} = -800$ ppm.

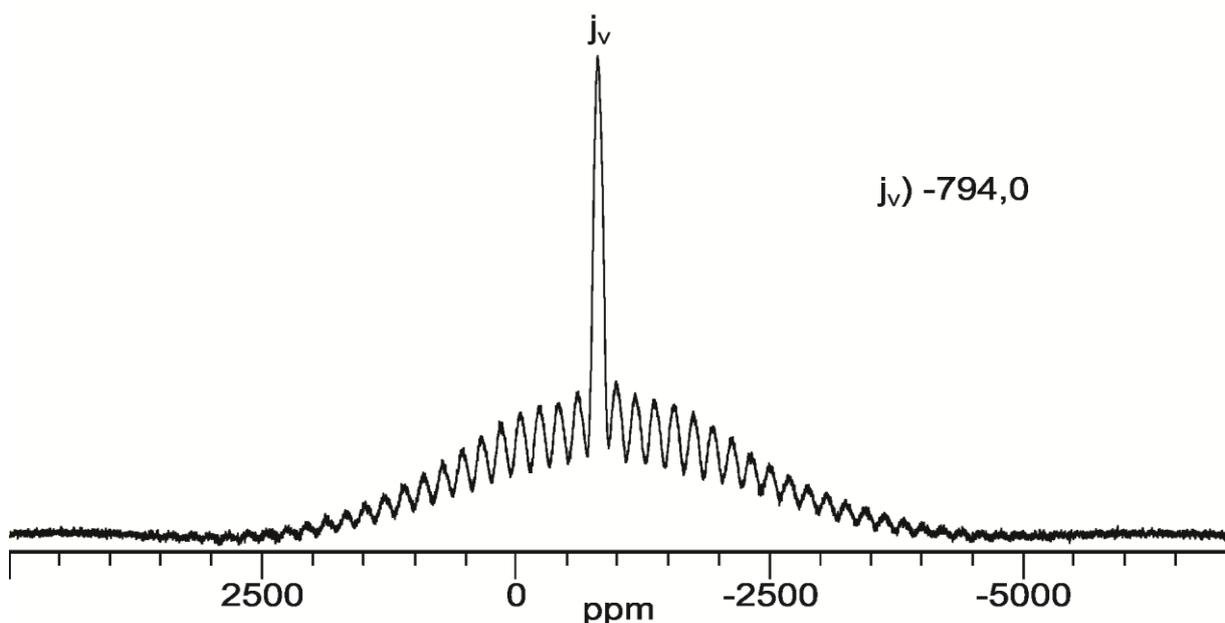


Abbildung 8.18 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Ti}(\text{P}_{0,78}\text{V}_{0,22})_2\text{O}_7$ (Experiment Ti3).

Das Profil der Signale entspricht dem zu erwartenden Signal eines Pyrovandats, in welchem die Vanadiumatome nahezu ideal tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind (vgl. Tabelle 4.5). Dabei ist die Prominenz des zentralen Signals auf die Ähnlichkeit der Hauptachsen des Tensors der chemischen Verschiebung ($\delta_{11} \approx \delta_{22} \approx \delta_{33}$) zurückzuführen [79]. Darüber hinaus wird deutlich, dass im Unterschied zu den ^{31}P -NMR-Spektren keine zwei ^{51}V -NMR-Signale für PVO_7^- - und $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ -Gruppen unterschieden werden können. Dies gilt auch für die Spektren der Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$, in welcher, anders als bei der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$, beide Baugruppen nachweislich gebildet werden. Neben dem bereits erwähnten Hauptsignal j_v kann in Experiment Ti2 wie zuvor schon im ^{31}P -NMR-Spektrum $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ über seine isotrope chemische Verschiebung ($\delta_{\text{iso}} = -801,1 \text{ ppm}$) als Nebenphase identifiziert werden (Abbildung 8.19). In den anderen Spektren (Experimente Ti3 bis Ti5) werden keine weiteren Signale beobachtet. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus den Guinieraufnahmen und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen

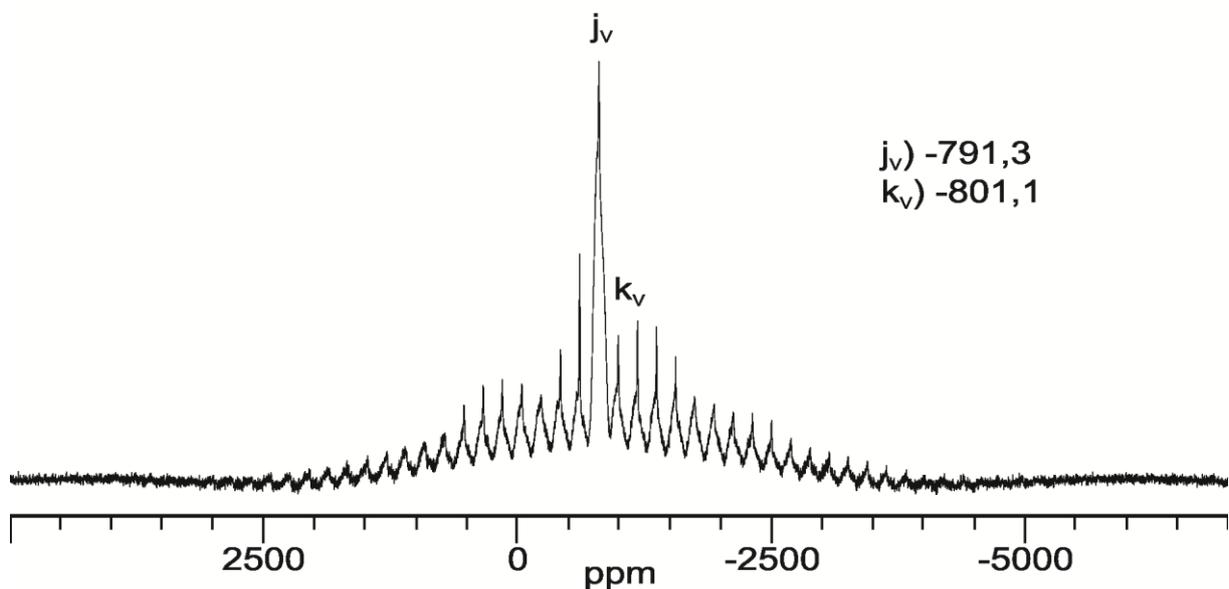


Abbildung 8.19 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Ti}(\text{P}_{0,85}\text{V}_{0,15})_2\text{O}_7$ (Experiment Ti2). Mit isotroper Resonanz von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (k_v).

8.4 Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$

Für die im folgenden beschriebenen Gleichgewichtsuntersuchungen lag der Schwerpunkt auf der Bildung und Zersetzung der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$. Dies geschah, um die komplizierte Phasenbildung des Mischkristalls und der koexistierenden Nebenphasen, allen voran $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, bei verschiedenen Temperaturen zu erfassen und zu charakterisieren. Für die Synthesen wurde die Route über nasschemische Vorläuferverbindungen (Abschnitt 2.6) gewählt. Hierzu wurden $\text{TiO}(\text{acac})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)$ und NH_4VO_3 als Edukte eingesetzt und in Salpetersäure gelöst. Dabei färbt sich die Lösung zunächst grünlich. Nach dem Erreichen der Siedetemperatur erfolgt ein Farbumschlag nach tiefgelb. Dieser geht mit einer heftigen Entwicklung von braunen NO_x -Dämpfen einher. Nach Ablauf der Reaktion wurden die Suspensionen bis zur Trockene eingeeengt, die Trockenrückstände verrieben und in eine offene Kieselglashalbhampullen überführt. Das gelbe Pulver wurde mit einer Geschwindigkeit von $50 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 300 bis 450 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für sechs bis zwölf Stunden vorgetempert. Dies geschah um die entstehenden NO_x -Dämpfe vollständig auszutreiben. Anschließend wurde mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit auf die Zieltemperatur zwischen 450 und 900 °C erhitzt und dann für mehrere Tage kalziniert. Die verwendeten Edukte, genauen Einwaagen, Lösungsmittel und Temperzeiten, sowie die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in den Tabellen 8.8 bis 8.12 zusammengefasst. Da häufig mehrere unterschiedliche Experimente bei gleicher Einwaage durchgeführt wurden, die sich in anderen Bedingungen wie Temperatur oder Vortemperzeiten unterschieden, wurde jedem Experiment neben einer Kennung noch ein Buchstabe zugeordnet, der die Zielzusammensetzung wiedergibt (Abbildung 8.20).

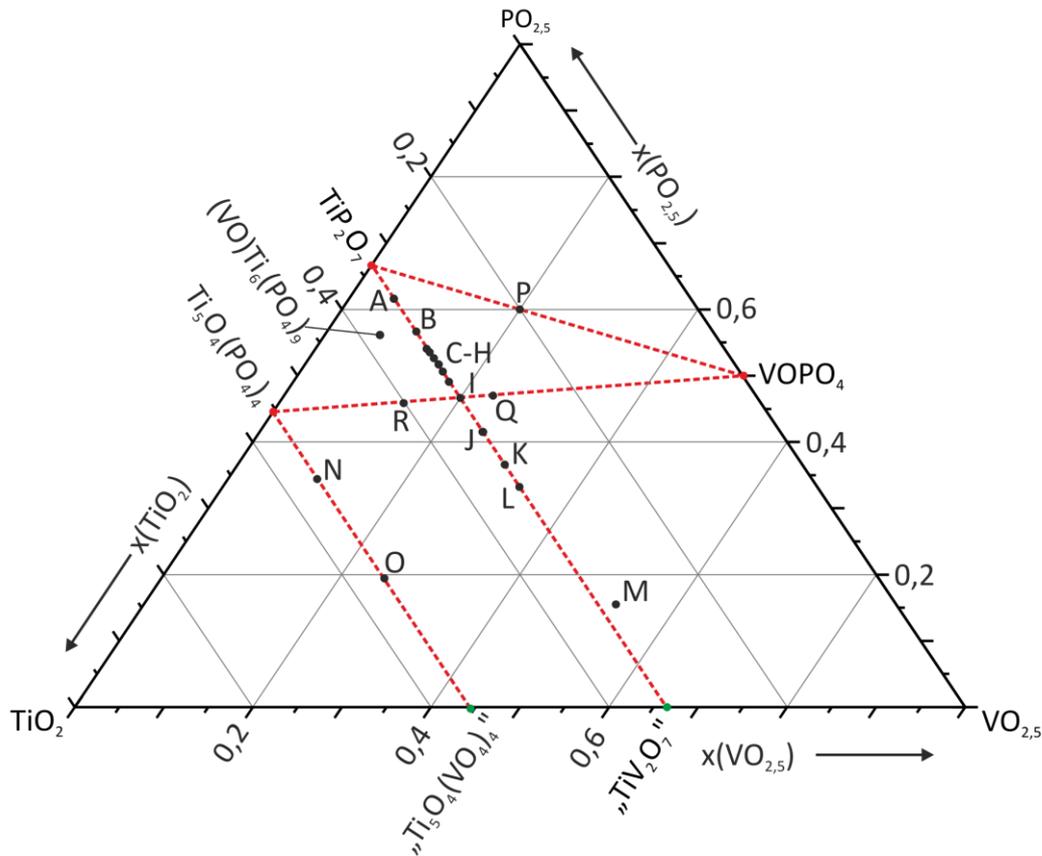


Abbildung 8.20 Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente im System $\text{TiO}_2 / \text{VO}_{2,5} / \text{PO}_{2,5}$, (schwarze Punkte), charakterisierte Randphasen (rote Punkte) und hypothetische Randphasen (grüne Punkte). Rot gestrichelte Linien zeigen quasibinäre Schnitte und sollen die Orientierung erleichtern.

Tabelle 8.6 Zuordnung der Einwaagepunkte entlang des quasibinären Schnitts $\text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{„TiV}_2\text{O}_7\text{“}$ zu der entsprechenden Summenformel $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$.

Einwaagepunkt	Molenbrüche $x(\text{TiO}_2)$	$x(\text{VO}_{2,5})$	$x(\text{PO}_{2,5})$	Zusammensetzung „ $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ “
A	0,33	0,05	0,62	$\text{Ti}(\text{P}_{0,925}\text{V}_{0,075})_2\text{O}_7$
B	0,33	0,1	0,57	$\text{Ti}(\text{P}_{0,85}\text{V}_{0,15})_2\text{O}_7$
C	0,33	0,125	0,545	$\text{Ti}(\text{P}_{0,81}\text{V}_{0,19})_2\text{O}_7$
D	0,33	0,13	0,54	$\text{Ti}(\text{P}_{0,805}\text{V}_{0,195})_2\text{O}_7$
E	0,33	0,14	0,53	$\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$
F	0,33	0,15	0,52	$\text{Ti}(\text{P}_{0,775}\text{V}_{0,225})_2\text{O}_7$
G	0,33	0,16	0,51	$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$
H	0,33	0,175	0,495	$\text{Ti}(\text{P}_{0,74}\text{V}_{0,26})_2\text{O}_7$
I	0,33	0,2	0,47	$\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$
J	0,33	0,25	0,42	$\text{Ti}(\text{P}_{0,625}\text{V}_{0,375})_2\text{O}_7$
K	0,33	0,30	0,37	$\text{Ti}(\text{P}_{0,55}\text{V}_{0,45})_2\text{O}_7$
L	0,33	0,38	0,39	$\text{Ti}(\text{P}_{0,43}\text{V}_{0,57})_2\text{O}_7$

8.4.1 Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden zahlreiche Mischkristalle des Typs $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ erhalten. Da in einer Vielzahl der Gleichgewichtsbodenkörper nur die drei stärksten Reflexe zur Identifizierung des Mischkristalls zur Verfügung standen und somit eine Indizierung des Diffraktogramms mit dem Programm SOS [62] nicht sinnvoll erschien, wurde eine alternative Methode zur Abschätzung der Gitterkonstanten und damit des Vanadiumgehaltes der entstandenen Phase angewendet. Hierzu wurden die Beugungswinkel (4θ) der (600)-Reflexe der Proben aus Abschnitt 8.3.1 verwendet (vgl. Tabelle 15.1 bis Tabelle 15.6) und gegen den Vanadiumgehalt aufgetragen. Die auf diesem Wege erhaltene Geradengleichung erlaubt es nun rechnerisch aus dem Beugungswinkel (600)-Reflexes den Vanadiumgehalt abzuschätzen. Zusätzlich wurde eine Nullpunktkorrektur der Beugungsbilder über die jeweils stärksten Reflexe der Nebenphasen $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ {(321), $54,00^\circ$ in 4θ } und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ {(113), $48,48^\circ$ in 4θ }, welche beide keine nachweisbare Phasenbreite besitzen, durchgeführt. Die lineare Abhängigkeit von Beugungswinkel und Substitutionsgrad erlaubt eine gute Abschätzung des Vanadiumgehaltes mit einer Fehlertoleranz von $\pm 1\%$ bezogen auf x in der Summenformel.

Die aus dieser Auftragung abgeleiteten Zusammensetzungen für die in Abschnitt 8.4 beschriebenen Experimente, sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Dabei erfolgt die Auflistung in der alphabetischen Reihenfolge der Einwaagepunkte.

Tabelle 8.7 Zusammenfassung der Experimente mit den Gitterkonstanten des beobachteten Mischkristalls. Nr. (Pos.) T: Kennung des Experiments, Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20) und Kalzinierungstemperatur T (°C).

Zusammensetzung Ti(P _{1-x} V _x) ₂ O ₇		4θ ₍₆₀₀₎ (°)	a (Å)	Nr. (Pos) T
X _{Einwaage}	X _{beobachtet}			
Ti(P _{0,925} V _{0,075}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,94} V _{0,06}) ₂ O ₇	45,042	23,729	Ti18 (A) 700
	Ti(P _{0,94} V _{0,06}) ₂ O ₇	45,042	23,729	Ti18 (A) 800
	Ti(P _{0,98} V _{0,02}) ₂ O ₇	45,169	23,626	Ti18 (A) 850
	Ti(P _{0,95} V _{0,05}) ₂ O ₇	45,085	23,694	Ti18 (A) 900
Ti(P _{0,85} V _{0,15}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇	44,668	24,029	Ti41 (B) 550
	Ti(P _{0,85} V _{0,15}) ₂ O ₇	44,71	23,993	Ti41 (B) 575
	Ti(P _{0,85} V _{0,15}) ₂ O ₇	44,71	23,998	Ti41 (B) 600
	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇	44,67	24,027	Ti19 (B) 700
	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇	44,669	24,028	Ti19 (B) 800
	Ti(P _{0,91} V _{0,09}) ₂ O ₇	44,915	23,831	Ti19 (B) 850
Ti(P _{0,81} V _{0,19}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,87} V _{0,13}) ₂ O ₇	44,788	23,933	Ti19 (B) 900
	Ti(P _{0,79} V _{0,21}) ₂ O ₇	44,5	24,164	Ti20 (C) 700
Ti(P _{0,805} V _{0,195}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,79} V _{0,21}) ₂ O ₇	44,505	24,160	Ti42 (D) 525
	Ti(P _{0,80} V _{0,20}) ₂ O ₇	44,543	24,130	Ti21 (D) 700
	Ti(P _{0,83} V _{0,17}) ₂ O ₇	44,628	24,061	Ti21 (D) 800
	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇	44,686	24,015	Ti21 (D) 850
	Ti(P _{0,90} V _{0,10}) ₂ O ₇	44,899	23,843	Ti21 (D) 900
Ti(P _{0,79} V _{0,21}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,58} V _{0,42}) ₂ O ₇	43,737	24,777	Ti43 (E) 600
Ti(P _{0,79} V _{0,21}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,79} V _{0,21}) ₂ O ₇	44,5	24,164	Ti22 (E) 700
	Ti(P _{0,80} V _{0,20}) ₂ O ₇	44,543	24,130	Ti22 (E) 800
	Ti(P _{0,83} V _{0,17}) ₂ O ₇	44,628	24,061	Ti22 (E) 850
	Ti(P _{0,88} V _{0,12}) ₂ O ₇	44,814	23,912	Ti22 (E) 900
Ti(P _{0,775} V _{0,225}) ₂ O ₇	Ti(P _{0,71} V _{0,29}) ₂ O ₇	44,205	24,401	Ti44 (F) 525
	Ti(P _{0,59} V _{0,41}) ₂ O ₇	43,781	24,742	Ti44 (F) 550
	Ti(P _{0,57} V _{0,43}) ₂ O ₇	43,69	24,808	Ti44 (F) 575
	Ti(P _{0,57} V _{0,43}) ₂ O ₇	43,69	24,808	Ti44 (F) 600
	Ti(P _{0,76} V _{0,24}) ₂ O ₇	44,401	24,242	Ti23 (F) 700
	Ti(P _{0,77} V _{0,23}) ₂ O ₇	44,41	24,236	Ti24 (F) 700
	Ti(P _{0,76} V _{0,24}) ₂ O ₇	44,4	24,244	Ti25 (F) 700
	Ti(P _{0,78} V _{0,22}) ₂ O ₇	44,459	24,197	Ti26 (F) 700
	Ti(P _{0,78} V _{0,22}) ₂ O ₇	44,458	24,198	Ti26 (F) 800
	Ti(P _{0,81} V _{0,19}) ₂ O ₇	44,586	24,095	Ti26 (F) 850
	Ti(P _{0,90} V _{0,10}) ₂ O ₇	44,899	23,843	Ti26 (F) 900

$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$	$\text{Ti}(\text{P}_{0,59}\text{V}_{0,41})_2\text{O}_7$	43,79	24,735	Ti45 (G) 525	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$	43,697	24,809	Ti45 (G) 550	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,56}\text{V}_{0,44})_2\text{O}_7$	43,66	24,839	Ti45 (G) 575	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,56}\text{V}_{0,44})_2\text{O}_7$	43,66	24,839	Ti45 (G) 600	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$	44,374	24,265	Ti27 (G) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$	44,5	24,164	Ti27 (G) 800	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$	44,687	24,014	Ti27 (G) 850	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12})_2\text{O}_7$	44,814	23,912	Ti27 (G) 900	
$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,26})_2\text{O}_7$	$\text{Ti}(\text{P}_{0,59}\text{V}_{0,41})_2\text{O}_7$	43,781	24,742	Ti46 (H) 525	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$	43,696	24,810	Ti28 (H) 550	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$	43,696	24,810	Ti28 (H) 575	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$	44,162	24,436	Ti28 (H) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,83}\text{V}_{0,17})_2\text{O}_7$	44,628	24,061	Ti28 (H) 850	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,91}\text{V}_{0,09})_2\text{O}_7$	44,941	23,810	Ti28 (H) 900	
$\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$	$\text{Ti}(\text{P}_{0,72}\text{V}_{0,28})_2\text{O}_7$	44,238	24,375	Ti47 (I) 500	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,69}\text{V}_{0,31})_2\text{O}_7$	44,127	24,464	Ti32 (I) 525	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,58}\text{V}_{0,42})_2\text{O}_7$	43,738	24,776	Ti32 (I) 550	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,58}\text{V}_{0,42})_2\text{O}_7$	43,738	24,776	Ti32 (I) 575	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,58}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$	43,7	24,807	Ti32 (I) 600	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,68}\text{V}_{0,32})_2\text{O}_7$	44,12	24,469	Ti29 (I) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,66}\text{V}_{0,34})_2\text{O}_7$	44,03	24,542	Ti30 (I) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,65}\text{V}_{0,35})_2\text{O}_7$	43,99	24,574	Ti31 (I) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$	44,407	24,239	Ti32 (I) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,78}\text{V}_{0,22})_2\text{O}_7$	44,469	24,189	Ti32 (I) 800	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,85}\text{V}_{0,15})_2\text{O}_7$	44,729	23,980	Ti32 (I) 850	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,91}\text{V}_{0,09})_2\text{O}_7$	44,941	23,810	Ti32 (I) 900	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,625}\text{V}_{0,375})_2\text{O}_7$	$\text{Ti}(\text{P}_{0,67}\text{V}_{0,33})_2\text{O}_7$	44,068	24,511	Ti34 (J) 700
		$\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$	44,481	24,179	Ti34 (J) 800
$\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$		44,687	24,014	Ti34 (J) 850	
$\text{Ti}(\text{P}_{0,89}\text{V}_{0,11})_2\text{O}_7$		44,856	23,878	Ti34 (J) 900	
$\text{Ti}(\text{P}_{0,43}\text{V}_{0,57})_2\text{O}_7$	$\text{Ti}(\text{P}_{0,625}\text{V}_{0,375})_2\text{O}_7$	43,59	24,895	Ti35 (L) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$	44,439	24,252	Ti39 (Q) 700	
	$\text{Ti}(\text{P}_{0,71}\text{V}_{0,39})_2\text{O}_7$	43,86	24,678	Ti40 (R) 700	

8.4.2 Gleichgewichtsuntersuchungen bei 700 °C

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen bei 700 °C wurden eine Reihe von Koexistenzgebieten identifiziert. Darüber hinaus wurde die bis dahin unbekannte Verbindung $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ im Zuge der Untersuchungen entdeckt und charakterisiert (vgl. Kapitel 9). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Abbildung 8.21 zusammengefasst.

Tabelle 8.8 Gleichgewichtsexperimente bei 700 °C und unterschiedlichen Vortemperbedingungen. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20). T: Temperatur, t: Temperaturdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (h)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b,c)}
Ti18 (A)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	814,7	6,17	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,94}\text{V}_{0,06})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,3	3,334	700; 24	
	NH_4VO_3	58,7	0,502		
Ti19 (B)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	750,8	5,693	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$ $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,8	3,333	700; 24	
	NH_4VO_3	117,2	1,002		
Ti20 (C)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	715,78	5,42	450; 72	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	879,71	3,33	700; 24	
	NH_4VO_3	146,48	1,25		
Ti21 (D)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	708,6	5,37	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,80}\text{V}_{0,20})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,9	3,333	700; 48	
	NH_4VO_3	152,0	1,29		
Ti22 (E)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	696,0	5,27	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	700; 48	
	NH_4VO_3	163,7	1,39		
Ti23 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1364,95	10,34	700; 120	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,66}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	1747,9	6,62		
	NH_4VO_3	351,07	3,0		
Ti24 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1365,88	10,35	450; 72	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,77}\text{V}_{0,23})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	1747,6	6,62	700; 72	
	NH_4VO_3	350,76	2,998		
Ti25 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1364,24	10,335	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,74}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	1746,96	6,617	700; 96	
	NH_4VO_3	350,98	3,0		
Ti26 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	684,5	5,18	300; 10	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,78}\text{V}_{0,22})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	0,334	700; 24	
	NH_4VO_3	175,8	1,503		
Ti27 (G)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	669,1	5,07	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$ $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	700; 48	
	NH_4VO_3	187,0	1,599		

Ti28 (H)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	656,0	4,97	300; 24	Ti(P _{0,70} V _{0,30}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉
	TiO(acac) ₂	873,8	3,333	700; 48	
	NH ₄ VO ₃	199,0	1,701		
Ti29 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1232,44	9,34	700; 120	Ti(P _{0,68} V _{0,32}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉
	TiO(acac) ₂	1747,55	6,62		
	NH ₄ VO ₃	467,7	4,0		
Ti30 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1232,3	9,34	300 ; 24	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ Ti(P _{0,66} V _{0,34}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	1747,47	6,62	700 ; 264	
	NH ₄ VO ₃	476,6	4,0		
Ti31 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1232,1	9,334	450; 72	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ Ti(P _{0,65} V _{0,35}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	1747,75	6,62	700; 96	
	NH ₄ VO ₃	467,3	3,99		
Ti32 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	617,1	4,67	300; 10	Ti(P _{0,70} V _{0,30}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	874,5	3,334	700; 24	
	NH ₄ VO ₃	234,1	2,001		
Ti33 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1232,53	9,337	300; 24	Ti(P _{0,66} V _{0,34}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉
	TiO(acac) ₂	1747,27	6,618	700; 96	
	NH ₄ VO ₃	467,47	3,995		
Ti34 (J)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	551,8	4,18	300; 10	Ti(P _{0,67} V _{0,33}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	874,5	0,334	700; 24	
	NH ₄ VO ₃	293,2	2,51		
Ti35 (L)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	504,8	3,823	300; 6	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ + TiO ₂
	TiO(acac) ₂	1000,2	3,816	700; 96	
	NH ₄ VO ₃	446,8	3,820		
Ti36 (M)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	126,0	0,954	300; 6	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ + TiO ₂
	TiO(acac) ₂	500,0	1,908	700; 96	
	NH ₄ VO ₃	377,9	3,231		
Ti37(P)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	755,8	5,723	300; 6	TiP ₂ O ₇ β-VOPO ₄
	TiO(acac) ₂	500,0	1,908	700; 96	
	NH ₄ VO ₃	224,2	1,917		
Ti38 (P)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	2064,06	15,64	450; 96	TiP ₂ O ₇ β-VOPO ₄
	TiO(acac) ₂	1375,99	5,21	700; 72	
	NH ₄ VO ₃	609,83	5,21		
Ti39 (Q)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	621,98	4,71	300; 24	Ti(P _{0,76} V _{0,24}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉
	TiO(acac) ₂	776,55	2,94	700; 72	
	NH ₄ VO ₃	275,02	2,35		
Ti40 (R)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	607,63	4,6	300; 24	Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ Ti(P _{0,61} V _{0,39}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	1056,4	4,0	700; 72	
	NH ₄ VO ₃	163,9	1,4		

a) Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Temperschritt aufgenommen.

b) Die Zusammensetzung des Mischkristalls wurde über den Gitterparameter unter Verwendung der VEGARD-Gerade (Abbildung 8.6) abgeschätzt (vgl. Abschnitt 8.4.1).

c) Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

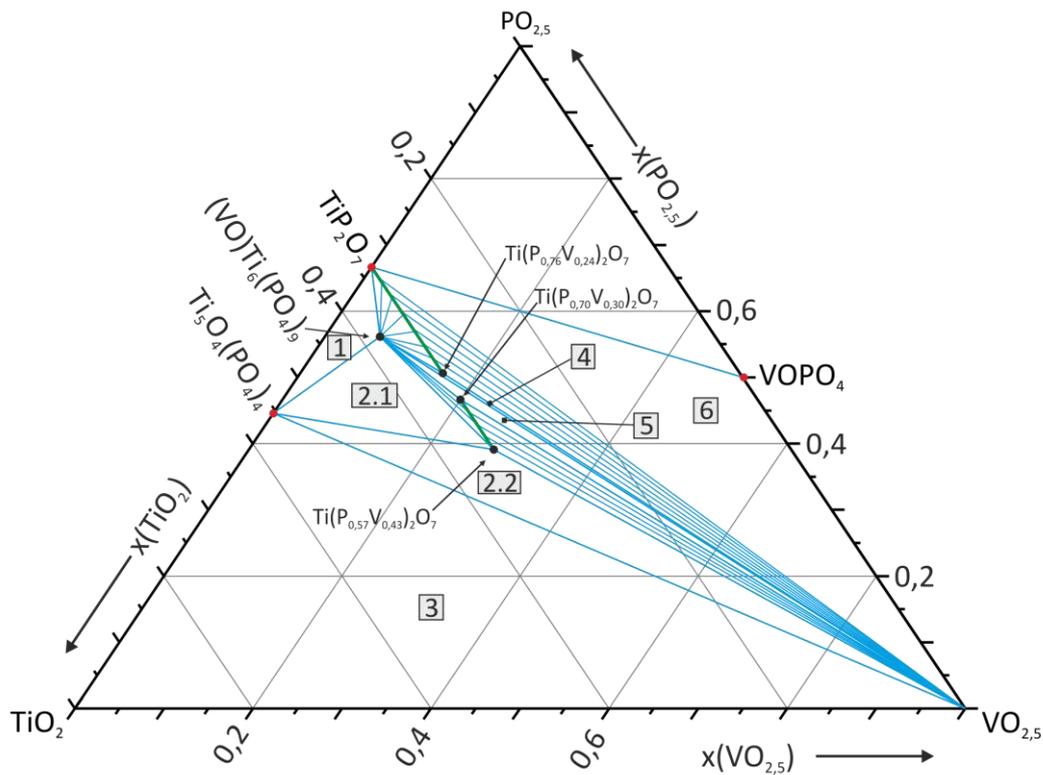


Abbildung 8.21 Darstellung der Phasenverhältnisse bei 700 °C mit abgeleiteten Koexistenzlinien (blau) und der Mischkristallreihe (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet.

Die Gleichgewichtsuntersuchungen bei 700 °C zeigen, dass der Mischkristall über einen weiten Zusammensetzungsbereich gebildet wird. Dabei wurde die Grenzzusammensetzung $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$ aus Abschnitt 8.3.1 bestätigt. Höhere Gehalte an V_2O_5 (Punkte, L und M) führten zur Bildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und TiO_2 . Die dunkelbraune, fast schwarze Farbe dieser Gleichgewichtsbodenkörper deutet auf die Anwesenheit einer amorph erstarrten Schmelze von V_2O_5 hin (Koexistenzgebiet 3 in Abbildung 8.21). Diese Schmelze könnte geringe Mengen an TiO_2 und/oder P_2O_5 enthalten. Experimente an den Punkten N und O (Ti7 und Ti8; vgl. Abschnitt 8.3) hatten bereits zuvor auf das Koexistenzgebiet 3 ($\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$) hingewiesen.

Die Experimente Ti37 und Ti38 (Punkt P) zeigen, dass TiP_2O_7 und VOPO_4 miteinander koexistieren. Experiment Ti40 (Punkt R) lässt auf die Koexistenz des vanadiumreichen Mischkristalls $\text{Ti}(\text{P}_{0,61}\text{V}_{0,39})_2\text{O}_7$ mit Titanoxidphosphat und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ schließen (Koexistenzgebiet 2.1 in Abbildung 8.21). Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Ergebnisse an gleichen Einwaagepunkten wie sie beispielsweise für Punkt F gefunden wurden. Hier wurde einmal reiner Mischkristall (Experiment Ti3), in einem zweiten

Experiment nahezu röntgenreines $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (Exp. Ti23; Abbildung 15.8), sowie Mischungen von Mischkristall und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ nachgewiesen. Die Zusammensetzung für den Mischkristall lag dabei immer dicht an der Sollzusammensetzung $\text{Ti}(\text{P}_{0,775}\text{V}_{0,225})_2\text{O}_7$. Vergleichbare Resultate wurden über den gesamten Zusammensetzungsbereich immer wieder erzielt. Dabei wurden bestimmte Zusammensetzungen häufiger als andere gefunden, wie im nächsten Absatz ausgeführt wird. Eine gewisse Systematik ergibt sich aus den gewählten Vortemperzeiten. So werden röntgenreine Mischkristallproben für den Zusammensetzungsbereich zwischen den Punkten B und I nur dann gefunden, wenn das Vortempern bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ stattfand. Bei einer thermischen Vorbehandlung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ ist in allen Fällen $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ als Neben- oder Hauptphase aufgetreten. Es entsteht der Eindruck, dass kurzes Vortempern bei niedrigen Temperaturen ($300\text{ }^\circ\text{C}$) für die Bildung des Mischkristalls günstig ist, während langes Tempern und höhere Temperaturen die Bildung von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ begünstigt. In jedem Fall bedeuten diese Ergebnisse die Koexistenz von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ mit jeder nachgewiesenen Mischkristallzusammensetzung.

Während Mischkristalle deren Zusammensetzung im Bereich $0,22 \leq x \leq 0,24$ (Ti22 bis Ti26) und $0,30 \leq x \leq 0,32$ (Ti28, Ti29, Ti32 und Ti34) lagen, mehrfach nachgewiesen wurden, ergaben sich keine Hinweise auf Zusammensetzungen dazwischen ($0,25 \leq x \leq 0,29$). Diese ungewöhnliche Mischungslücke wird durch die Experimente Ti39 (Punkt Q) und Ti28 (Punkt H) explizit bestätigt. Hier liegt $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ neben $\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$ (Q) bzw. $\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$ (H) vor. Diese Experimente lagen „rechts“ der Mischkristallreihe (Q) und genau in der beschriebenen Lücke (H). Die Produkte beider Experimente zeigten die charakteristische orangebraune Farbe von V_2O_5 . Spätere Experimente bestätigen darüber hinaus die Koexistenz von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ mit V_2O_5 (vgl. Kapitel 9). Daraus folgt, dass die Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ durch die zwei sehr schmalen Koexistenzgebiete 4 (V_2O_5 , $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$) und 5 (V_2O_5 , $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$) unterbrochen wird. An den Punkten A und J, den vanadiumärmsten (Ti1, Ti13, Ti18) und vanadiumreichsten (Ti5, Ti17, Ti34) Einwaagepunkten innerhalb des Existenzbereichs der Mischkristallreihe wurde der Mischkristall unabhängig von der Vortemperzeit und Temperatur röntgenrein erhalten. Die Koexistenzgebiete 1, 2.2 und 6 ergeben sich aus den Darstellungsversuchen zu $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (vgl. Kapitel 9), den Experimenten zur Mischkristallbildung (Experiment Ti6; Abschnitt 8.3) sowie früheren Arbeiten [42].

8.4.3 Gleichgewichtsuntersuchungen im Temperaturbereich von 800 bis 900 °C

Einige ausgesuchte Experimente im Zusammensetzungsbereich A bis J entlang der Mischkristallreihe wurden im Temperaturbereich von 800 bis 900 °C durchgeführt. Dazu wurden die Gleichgewichtsbodenkörper dieser Experimente erneut verrieben und bei der jeweiligen Temperatur getempert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im nachfolgenden Text erläutert, die experimentellen Angaben in den darauffolgenden Tabellen zusammengefasst (Tabelle 8.9 bis Tabelle 8.11).

Die Untersuchungen der Gleichgewichtsbodenkörper zeigen, dass sich die Zusammensetzungsbereiche der Mischkristallphasen mit steigender Temperatur ändern. Bei 800 °C liegt die obere (vanadiumreiche) Stabilitätsgrenze für $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ bei $x \sim 0,22$. Für 850 und 900 °C wurden diese Grenzen mit $x \sim 0,16$ (850 °C) und $x \sim 0,10$ (900 °C) bestimmt. Oberhalb dieser Grenzen ist die Mischkristallreihe nicht stabil. V_2O_5 tritt als Schmelze auf, begleitet von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ als Nebenphase. Die Bodenkörper der Experimente zwischen 800 und 900 °C sind mit sinkendem Vanadiumgehalt im Mischkristall zunehmend bräunlich bis schwarz verfärbt und aufgeschmolzen, was ebenfalls auf die Bildung einer vanadiumoxidreichen Schmelze hinweist.

Darüber hinaus zeigen die Experimente, dass die thermische Stabilitätsgrenze von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ bei $T \sim 800$ °C liegen muss. Schon nach einem Tag Tempern bei 800 °C zeigen sich Veränderungen in den relativen Intensitäten im Beugungsdiagramm von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Weiteres Tempern bei höheren Temperaturen führt zum Verschwinden dieser Phase, wobei der phosphorreiche Mischkristall und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ neben einer vanadiumoxidreichen Schmelze als Gleichgewichtsphasen vorliegen. In Abbildung 8.22 sind die Phasenverhältnisse zwischen 800 und 900 °C abgebildet. Dargestellt ist die Veränderung von Koexistenzgebiet 2 mit steigender Temperatur, welche in der Veränderung der Gleichgewichtszusammensetzung des phosphorreichsten Endes der Mischkristallreihe besteht. Koexistenzgebiet 2 setzt sich aus den bei niedrigerer Temperatur nachgewiesenen Koexistenzgebieten 2.1 und 2.2 zusammen, welche zuvor durch die Gleichgewichtslinie von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und dem vanadiumreichen Mischkristall $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$ getrennt waren (vgl. Abbildung 8.21; Abschnitt 8.4.2). $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ ist zur Orientierung eingezeichnet, wobei diese Verbindung oberhalb von 800 °C nicht stabil ist.

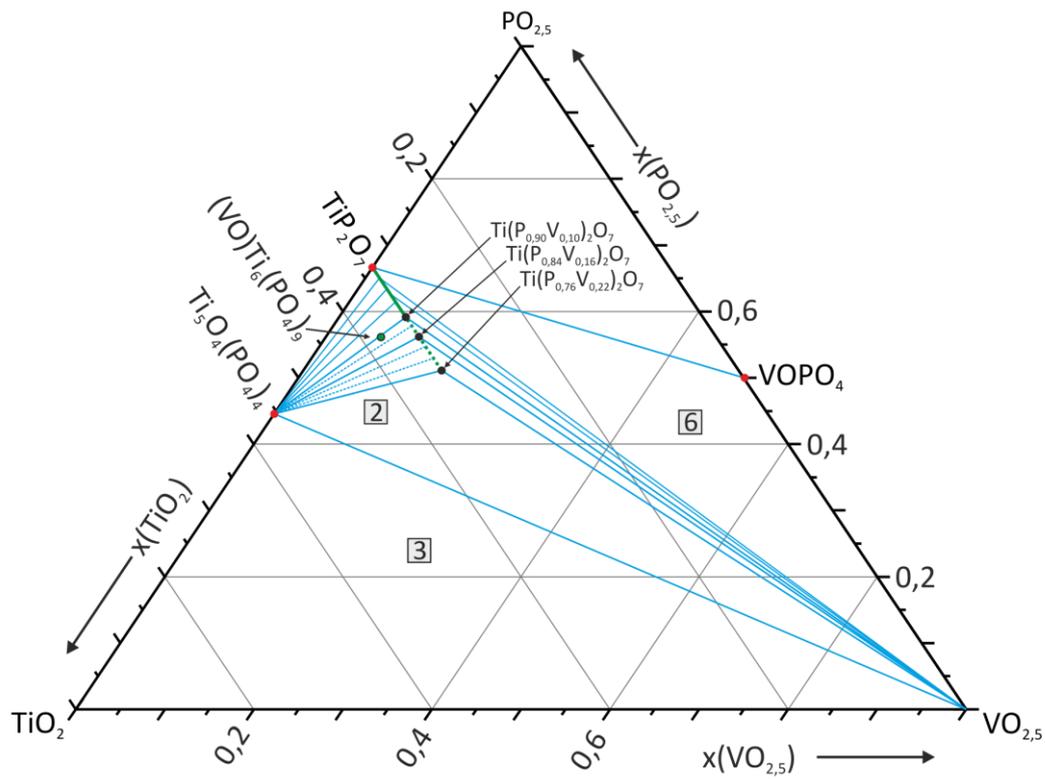


Abbildung 8.22 Darstellung der Phasenverhältnisse bei 800 bis 900 °C mit abgeleiteten Koexistenzlinien (blau) und der Mischkristallreihe (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet.

Tabelle 8.9 Gleichgewichtsexperimente bei 800 °C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C) t (h)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b,c)}
Ti18 (A)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	814,7	6,17	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,94}\text{V}_{0,06})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,3	3,334	800; 24	
	NH_4VO_3	58,7	0,502		
Ti19 (B)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	750,8	5,693	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,8	3,333	800; 24	
	NH_4VO_3	117,2	1,002		
Ti21 (D)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	708,6	5,37	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,83}\text{V}_{0,17})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,9	3,333	800; 24	
	NH_4VO_3	152,0	1,29		
Ti22 (E)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	696,0	5,27	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	800; 24	
	NH_4VO_3	163,7	1,39		
Ti26 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	684,5	5,18	300; 10	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,78}\text{V}_{0,22})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	0,334	800; 24	
	NH_4VO_3	175,8	1,503		
Ti27 (G)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	669,1	5,07	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	800; 24	
	NH_4VO_3	187,0	1,599		
Ti28 (H)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	656,0	4,97	300; 24	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,8	3,333	800; 24	
	NH_4VO_3	199,0	1,701		
Ti32 (I)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	617,1	4,67	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,78}\text{V}_{0,22})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	3,334	800; 24	
	NH_4VO_3	234,1	2,001		
Ti34(J)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	551,8	4,18	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	0,334	800; 24	
	NH_4VO_3	293,2	2,51		

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Tempersschritt aufgenommen.

^{b)} Die Zusammensetzung des Mischkristalls wurde über den Gitterparameter unter Verwendung der VEGARD-Gerade (Abbildung 8.6) abgeschätzt (vgl. Abschnitt 8.4.1).

^{c)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

Tabelle 8.10 Gleichgewichtsexperimente bei 850 °C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C) t (h)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b,c)}
Ti18 (A)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	814,7	6,17	300; 10	Ti(P _{0,98} V _{0,02}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	874,3	3,334	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	58,7	0,502		
Ti19 (B)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	750,8	5,693	300; 10	Ti(P _{0,91} V _{0,09}) ₂ O ₇
	TiO(acac) ₂	873,8	3,333	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	117,2	1,002		
Ti21 (D)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	708,6	5,37	300; 24	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	873,9	3,333	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	152,0	1,29		
Ti22 (E)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	696,0	5,27	300; 24	Ti(P _{0,83} V _{0,17}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	873,5	3,333	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	163,7	1,39		
Ti26 (F)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	684,5	5,18	300; 10	Ti(P _{0,83} V _{0,17}) ₂ O ₇ (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	874,5	0,334	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	175,8	1,503		
Ti27 (G)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	669,1	5,07	300; 24	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	873,5	3,333	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	187,0	1,599		
Ti28 (H)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	656,0	4,97	300; 24	Ti(P _{0,63} V _{0,17}) ₂ O ₇ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	873,8	3,333	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	199,0	1,701		
Ti32 (I)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	617,1	4,67	300; 10	Ti(P _{0,85} V _{0,15}) ₂ O ₇ Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄
	TiO(acac) ₂	874,5	3,334	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	234,1	2,001		
Ti34(J)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	551,8	4,18	300; 10	Ti(P _{0,84} V _{0,16}) ₂ O ₇ „TiP ₂ O ₇ “
	TiO(acac) ₂	874,5	0,334	850; 48	
	NH ₄ VO ₃	293,2	2,51		

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Tempersschritt aufgenommen.

^{b)} Die Zusammensetzung des Mischkristalls wurde über den Gitterparameter unter Verwendung der VEGARD-Gerade (Abbildung 8.6) abgeschätzt (vgl. Abschnitt 8.4.1).

^{c)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

Tabelle 8.11 Gleichgewichtsexperimente bei 900 °C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20) T: Temperatur, t: Temperaturdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C) t (h)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b,c)}
Ti18 (A)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	814,7	6,17	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,95}\text{V}_{0,05})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,3	3,334	900; 48	
	NH_4VO_3	58,7	0,502		
Ti19 (B)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	750,8	5,693	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,8	3,333	900; 48	
	NH_4VO_3	117,2	1,002		
Ti21 (D)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	708,6	5,37	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,9	3,333	900; 72	
	NH_4VO_3	152,0	1,29		
Ti22 (E)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	696,0	5,27	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	900; 72	
	NH_4VO_3	163,7	1,39		
Ti26 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	684,5	5,18	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	0,334	900; 48	
	NH_4VO_3	175,8	1,503		
Ti27 (G)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	669,1	5,07	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,5	3,333	900; 72	
	NH_4VO_3	187,0	1,599		
Ti28 (H)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	656,0	4,97	300; 24	$\text{Ti}(\text{P}_{0,91}\text{V}_{0,09})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	873,8	3,333	900; 72	
	NH_4VO_3	199,0	1,701		
Ti32 (I)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	617,1	4,67	300; 10	$\text{Ti}(\text{P}_{0,91}\text{V}_{0,09})_2\text{O}_7$ $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	3,334	900; 48	
	NH_4VO_3	234,1	2,001		
Ti34(J)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	551,8	4,18	300; 10	$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ $\text{Ti}(\text{P}_{0,89}\text{V}_{0,11})_2\text{O}_7$
	$\text{TiO}(\text{acac})_2$	874,5	0,334	900; 48	
	NH_4VO_3	293,2	2,51		

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Tempersschritt aufgenommen.

^{b)} Die Zusammensetzung des Mischkristalls wurde über den Gitterparameter unter Verwendung der VEGARD-Gerade (Abbildung 8.6) abgeschätzt (vgl. Abschnitt 8.4.1).

^{c)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

8.4.4 Gleichgewichtsuntersuchungen im Temperaturbereich von 450 bis 600 °C

Weitergehende Hinweise auf das Wechselspiel zwischen kinetischen und thermodynamischen Einflüssen bei der Bildung kristalliner Phasen im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ sollten durch Langzeitexperimente bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erhalten werden. Hierzu wurden die in Tabelle 8.12 aufgeführten Experimente bei Temperaturen zwischen 450 und 600 °C für jeweils drei Wochen an Luft getempert. Am Ende jedes Temperschritts wurden die Reaktionsprodukte röntgenographisch untersucht. Anschließend wurde die Probe gründlich verrieben und für weitere drei Wochen bei der nächst höheren Temperatur getempert. Die Zusammensetzung der Proben entsprach den Punkten B bis I in Abbildung 8.20. Die Untersuchung der Gleichgewichtsbodenkörper liefert für $T = 450$ °C röntgenamorphe Produkte über den ganzen untersuchten Zusammensetzungsbereich. Die Erhöhung der Temperatur zeigt, dass im vanadiumarmen Bereich (Ti41) die Produkte bis $T < 550$ °C röntgenamorph bleiben. Mittlere Gehalte an Vanadium(V) (Ti42 bis Ti44) führen hingegen bereits bei $T < 525$ °C zur Kristallisation, während die vanadiumreichen Zusammensetzungen (Ti45 bis Ti47) schon bei 500 °C kristalline Proben mit interpretierbaren Beugungsbildern zeigen. Die Qualität der Beugungsbilder ist in gleicher Weise von der Temperatur abhängig. Für vanadiumreiche Zusammensetzungen wurden bereits bei niedrigen Temperaturen schärfere Beugungsbilder erhalten. Die vanadiumärmste Zusammensetzung Ti41 (Punkt B) zeigt über den gesamten Temperaturbereich, für den kristalline Produkte erhalten wurden, $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ neben einer Mischkristallphase, deren Zusammensetzung der Einwaage entsprach. Ein wenig anders verhält es sich mit dem vanadiumreicheren Gleichgewichtsbodenkörper von Experiment Ti42. Hier entsteht ebenfalls zunächst der Mischkristall mit seiner ungefähren Sollzusammensetzung als Hauptphase, verschwindet aber dann mit steigender Temperatur, bis ab 550 °C nur noch $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ nachgewiesen werden kann. In Experiment Ti43 kann bis $T = 600$ °C kein Mischkristall nachgewiesen werden. Ähnlich verhält es sich bei Ti44 wo der Mischkristall allerdings bereits bei $T = 550$ °C auftritt. In beiden Fällen ist die Zusammensetzung des Mischkristalls deutlich höher als über die Einwaage vorgegeben. In den vanadiumreichen Experimenten Ti45 bis Ti46 wird zunächst der Mischkristall mit annähernd der Sollzusammensetzung gebildet. $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ entsteht nach längerem Tempern neben dem Mischkristall mit hohem Gehalt an Vanadium(V).

Tabelle 8.12 Gleichgewichtsexperimente bei 450 bis 600 °C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b,c)}
Ti41 (B)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	750,8	5,693	450; 21	amorph
		873,8	3,333	500; 21	amorph
		117,2	1,002	525; 21	amorph
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,85}\text{V}_{0,15})_2\text{O}_7$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,85}\text{V}_{0,15})_2\text{O}_7$
Ti42 (D)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	708,6	5,37	450; 21	amorph
		873,9	3,333	500; 21	amorph
		152,0	1,29	525; 21	$\text{Ti}(\text{P}_{0,79}\text{V}_{0,21})_2\text{O}_7$, $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
Ti43(E)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	696,0	5,27	450; 21	amorph
		873,5	3,333	500; 21	amorph
		163,7	1,39	525; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,42})_2\text{O}_7$
Ti44 (F)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	684,5	5,18	450; 21	amorph
		874,5	0,334	500; 21	amorph
		175,8	1,503	525; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$,
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,59}\text{V}_{0,41})_2\text{O}_7$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
Ti45 (G)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	669,1	5,07	450; 21	amorph
		873,5	3,333	500; 21	" TiP_2O_7 " ^{d)}
		187,0	1,599	525; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,71}\text{V}_{0,29})_2\text{O}_7$
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,56}\text{V}_{0,44})_2\text{O}_7$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,56}\text{V}_{0,44})_2\text{O}_7$
Ti46 (H)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	656,0	4,97	450; 21	amorph
		873,8	3,333	500; 21	" TiP_2O_7 " ^{d)}
		199,0	1,701	525; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,59}\text{V}_{0,41})_2\text{O}_7$
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$
Ti47 (I)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ NH_4VO_3	617,1	4,67	450; 21	amorph
		874,5	3,334	500; 21	$\text{Ti}(\text{P}_{0,72}\text{V}_{0,28})_2\text{O}_7$
		234,1	2,001	525; 21	$\text{Ti}(\text{P}_{0,69}\text{V}_{0,31})_2\text{O}_7$
				550; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,59}\text{V}_{0,41})_2\text{O}_7$
				575; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,58}\text{V}_{0,42})_2\text{O}_7$
				600; 21	$(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$

a) Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Tempersschritt aufgenommen.

b) Die Zusammensetzung des Mischkristalls wurde über den Gitterparameter unter Verwendung der VEGARD-Gerade (Abbildung 8.6) abgeschätzt (vgl. Abschnitt 8.4.1).

c) Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

Wie zuvor bereits beobachtet, führen lange Temperzeiten bei niedrigen Temperaturen zur vermehrten Bildung von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Durch die Bildung dieser Phase werden Titan und Phosphor im erhöhten Maße dem Gleichgewicht entzogen. Verbleibendes V_2O_5 bildet, im Gegensatz zu den Experimenten bei höheren Temperaturen ($\vartheta \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$), hier keine Schmelze, sondern reichert sich in der festen Lösung $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ an, was zum Auftreten des vanadiumreichen Mischkristall neben $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ führt.

Auch bei niedrigen Temperaturen und hohen Vanadiumgehalten (Exp. Ti47) wurde nach Ablauf der Versuchsdauer ($t = 126\text{d}$) keine Mischkristallzusammensetzung mit $x > 0,43$ nachgewiesen. Ergebnisse von NMR-Untersuchungen an ausgesuchten niedrig getemperten Proben aus dem System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ werden im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

8.5 Synthese von Proben für katalytische Untersuchungen

Angestrebt wurde die Synthese von Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ mit $x = 0,15$ (B), $0,225$ (F) und $0,30$ (I) in Mengen von ca. 10g. Alle Proben wurden wie in Abschnitt 8.3 beschrieben dargestellt. Dabei sollten einerseits Proben mit hoher spezifischer Oberfläche durch Tempern bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen dargestellt werden. Andererseits wurden mikrokristalline Substanzen durch Tempern bei $\vartheta = 700$ °C angestrebt (Tabelle 8.13). Alle bei $\vartheta = 450$ °C getemperten Proben fielen tatsächlich als voluminöse Pulver an und waren nach Ausweis der Guinieraufnahmen röntgenamorph. Die bei $\vartheta = 700$ °C erhaltenen Pulverproben zeigten eine erheblich geringere Schüttdichte und waren nach Guinieraufnahmen mikrokristallin (Tabelle 8.13). Dabei enthielten die meist kristallinen Reaktionsprodukte signifikante Mengen an $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Dessen Auftreten bei Einwaagen entlang der Mischkristallreihe war zunächst unverstanden und wurde deshalb näher mittels ^{31}P - und ^{51}V -NMR untersucht. Die Experimente Ti12 bis Ti17 wurden mit einer alternativen Titanquelle für $x = 0,075$ (A), $0,225$ (F) und $0,375$ (J) durchgeführt und sollten explizit den vanadiumarmen (Ti12 & Ti13), den vanadiumreichen (Ti13 & Ti14) sowie eine Mischung aus $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ und einem Mischkristall mittlerer Zusammensetzung (Ti15 & Ti16) als einzige kristalline Produkte nach Tempern bei $\vartheta = 700$ °C enthalten.

Die Auswertung der Experimente Ti9 bis Ti11 zeigte die Bildung von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ in signifikanten Mengen. Darüber hinaus zeigten die hoch erhitzten Proben den für V_2O_5 typischen Farbton. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (vgl. Abschnitt 8.4.1) lieferte zudem jeweils höhere Vanadiumgehalte als für den Mischkristall bei phasenreiner Bildung zu erwarten. Dies steht im Einklang mit der Bildung der vanadiumarmen Phase $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, verlangt aber, um der GIBBS'SCHEN Phasenregel gerecht zu werden, die Bildung einer titanarmen Phase. Im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ kommen V_2O_5 oder VOPO_4 in Frage. Da die fehlende dritte Phase röntgenamorph vorliegt könnte deren Zusammensetzung zwischen VOPO_4 und V_2O_5 liegen. Die Farbe der Bodenkörper spricht allerdings stark für V_2O_5 .

In den Experimenten Ti13, Ti15, und Ti17 zeigt nur Ti15 die Färbung von V_2O_5 die anderen beiden Proben zeigen die jeweilige Färbung der entsprechenden Mischkristallprobe. Alle oben tabellierten Proben wurden katalytisch getestet die Ergebnisse sind in Kapitel 12 zusammengefasst.

Tabelle 8.13 Synthese von Proben der Nominalzusammensetzung Ti(P_{1-x}V_x)₂O₇ für die katalytischen Untersuchungen. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 8.20). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (g)	(mmol)	T (°C) t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a)}
Ti9.1 (B) x = 0,15	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	21,4709 25,0708 3,3533	162,589 95,646 28,666	450; 1	amorph
Ti9.2 (B) x = 0,15	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	21,4709 25,0708 3,3533	162,589 95,646 28,666	450; 1 700; 1	Ti(P _{0,81} V _{0,19}) ₂ O ₇ , (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉
Ti10.1 (F) x = 0,225	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	18,9940 24,3240 4,8848	143,833 92,797 41,758	450; 3	amorph
Ti10.2 (F) x = 0,225	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	18,9940 24,3240 4,8848	143,833 92,797 41,758	450; 3 700; 1	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,76} V _{0,24}) ₂ O ₇
Ti11.1(I) x = 0,30	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	17,0417 24,1646 6,4720	129,049 92,189 55,327	450; 3	amorph
Ti11.2(I) x = 0,30	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TiO(acac) ₂ NH ₄ VO ₃	17,0417 24,1646 6,4720	129,049 92,189 55,327	450; 3 700; 1	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,66} V _{0,34}) ₂ O ₇
Ti12 (A) x = 0,075	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	81,425 101,936 5,849	616,576 333,331 50,00	300; 0,17 450; 3	amorph
Ti13 (A) x = 0,075	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	81,425 101,936 5,849	616,576 333,331 50,00	300; 0,17 700; 3	Ti(P _{0,95} V _{0,05}) ₂ O ₇
Ti14 (F) x = 0,225	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	68,410 101,936 17,581	518,022 333,331 150,030	300; 0,17 450; 3	amorph
Ti15 (F) x = 0,225	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	68,410 101,936 17,581	518,022 333,331 150,030	300; 0,17 700; 3	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,80} V _{0,20}) ₂ O ₇
Ti16 (J) x = 0,375	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	55,015 101,936 29,245	416,591 333,331 250,021	300; 0,17 450; 3	amorph
Ti17 (J) x = 0,375	(NH ₄) ₂ HPO ₄ "Metatitansäure" NH ₄ VO ₃	55,015 101,936 29,245	416,591 333,331 250,021	300; 0,17 700; 3d	Ti(P _{0,62} V _{0,38}) ₂ O ₇

^{a)} Guinieraufnahme erfolgte immer nach dem letzten angegebenen Temperschnitt.

8.5.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen an den getesteten Proben.

Einige der für die katalytischen Untersuchungen dargestellten Proben wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dabei zeigten sich bei den bei höherer Temperatur getemperten Proben sowohl in den ^{31}P - als auch in den ^{51}V -NMR-Spektren die isotropen Signale der auch röntgenographisch identifizierten Phasen. Ausschließlich bei niedriger Temperatur getemperte Proben zeigten hingegen stark verrauschte Spektren mit zahlreichen isotropen Signalen.

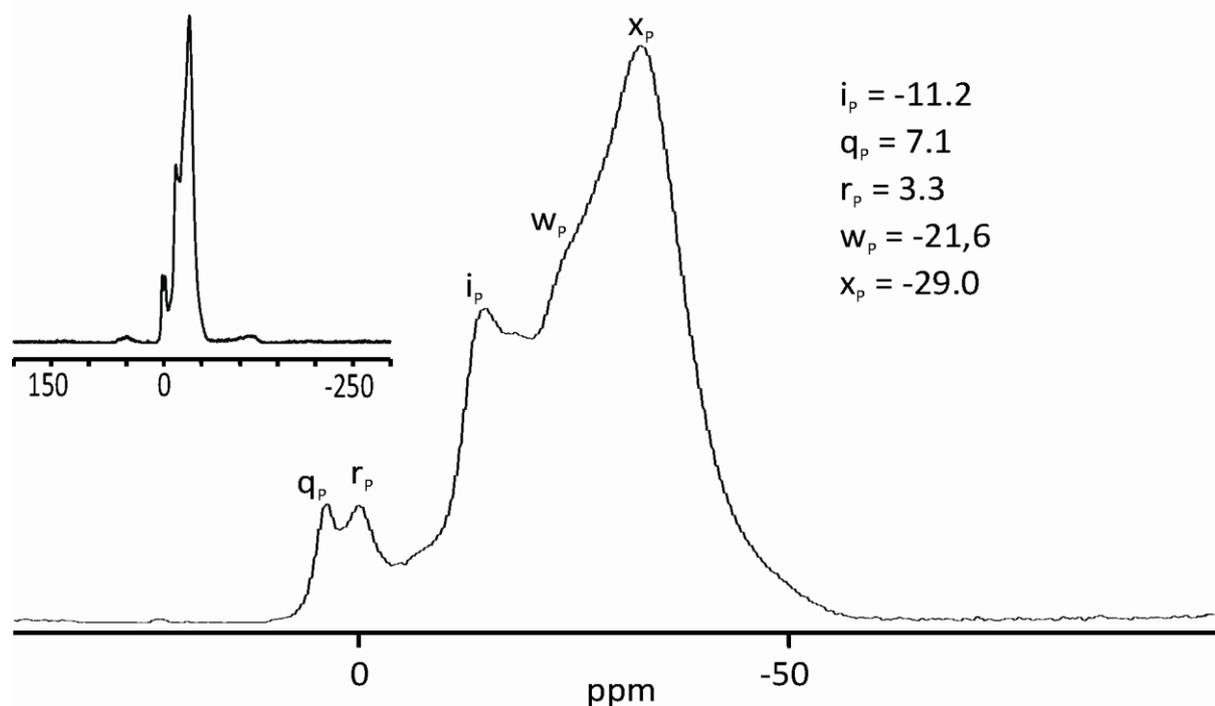


Abbildung 8.23 ^{31}P -NMR-Spektrum von Probe Ti14 $\vartheta = 450$ °C. Isotrope Signale von $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (q_p , r_p), $\beta\text{-VOPO}_4$ (i_p), und den nicht eindeutig zuzuordnenden Resonanzen w_p und x_p .

Im ^{31}P -MAS-NMR (Abbildung 8.23) sind deutlich die Signale von $\beta\text{-VOPO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = -11,2$ ppm (i_p); Abbildung 16.2) und $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\delta_{\text{iso}} = 7,1$ (q_p) und $3,3$ ppm (r_p); Abbildung 16.4) auszumachen. Zusätzlich zu diesen beiden Phasen können zwei weitere Signale ($\delta_{\text{iso}} = -21,6$ (w_p) und -29 ppm (x_p)) beobachtet werden.

Im ^{51}V -MAS-NMR von Ti14 (Abbildung 8.24) wurden ebenfalls die isotropen Signale von $\beta\text{-VOPO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = -755$ ppm (h_v); Abbildung 16.29) und $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\delta_{\text{iso}} = -695$ ppm (g_v); Abbildung 16.28) beobachtet. Weitere Signale waren darüber hinaus nicht auszumachen. Der Untergrund des Spektrums ist stark verrauscht, was auf amorphe Bestandteile schließen

läßt. Die Signale w_p und x_p liegen im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (-12 bis -38 ppm; Abbildung 16.3), so dass hier eine präkristalline Form des Oxidphosphates vorliegen könnte. Auch die isotropen chemischen Verschiebungen von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (-24 (u_p) und -33 ppm (v_p); Abbildung 16.17) und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ $\{\delta_{\text{iso}} = -33$ (s_p) und -44 (t_p) $\}$ liegen in diesem Bereich. Das Auftreten der beiden letztgenannten Phasen erscheint im Hinblick auf die nach der Kristallisation röntgenographisch charakterisierten Phasen zunächst einleuchtender, erklärt allerdings nicht deren Fehlen im ^{51}V -MAS-NMR Spektrum. Ein konsistentes Bild ergibt sich nur, wenn für die bei niedrigen Temperaturen erhaltenen, röntgenamorphen Proben von einer kinetisch begünstigten Bildung der Oxidphosphate $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und VOPO_4 ausgegangen wird.

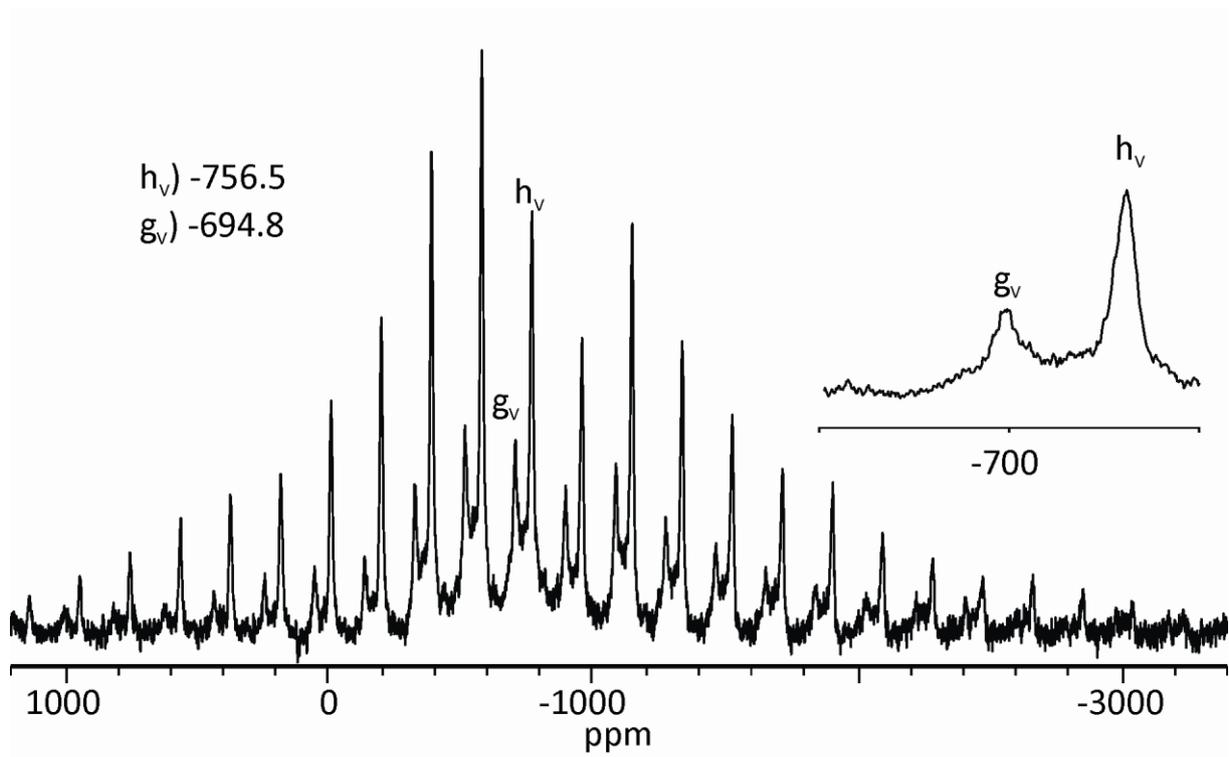


Abbildung 8.24 ^{51}V -NMR-Spektrum von Probe Ti14 (450 °C). Isotrope Signale von β -VOPO₄ (h_v) und VOPO₄ · 2H₂O (g_v), zugeordnet nach Referenzmessungen (Abbildung 16.29 und Abbildung 16.28).

Die Probe Ti14 wurde für 3 Wochen bei 525 °C getempert, um einen besseren Einblick in die Phasenbildung zu erhalten. Dabei zeigte die röntgenographische Untersuchung die Bildung von β -VOPO₄ und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (Abbildung 15.7). Das ^{31}P -MAS-NMR bestätigt die gefundenen Phasen β -VOPO₄ und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (Abbildung 8.25). Neben diesen beiden Hauptprodukten wird ein breiter Peak bei $\delta_{\text{iso}} = -44,0$ ppm identifiziert. Dieser liegt im

Bereich der ^{31}P -Verschiebung für das Signal t_p der P_2O_7 -Gruppen in $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$. Die Menge an eingebautem Vanadium lässt sich nur schwer abschätzen, da das PVO_7 -Signal (s_p ; $\delta_{\text{iso}} = \sim -31$ ppm) unter dem Hauptsignal von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ liegt. Allerdings darf angenommen werden, dass das verdeckte Signal s_p nicht intensiver als das Signal t_p sein kann, da ansonsten ein anderes Profil für die $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ Peaks zu erwarten wäre. Wie in Abschnitt 8.3.2 beschrieben, sollte damit der Vanadiumgehalt des Mischkristalls zwischen $x = 0,12$ (Verlust der Feinstruktur) und $x = 0,33$ (Gleich intensive Signale für P_2O_7 - und PVO_7 -Gruppen) liegen.

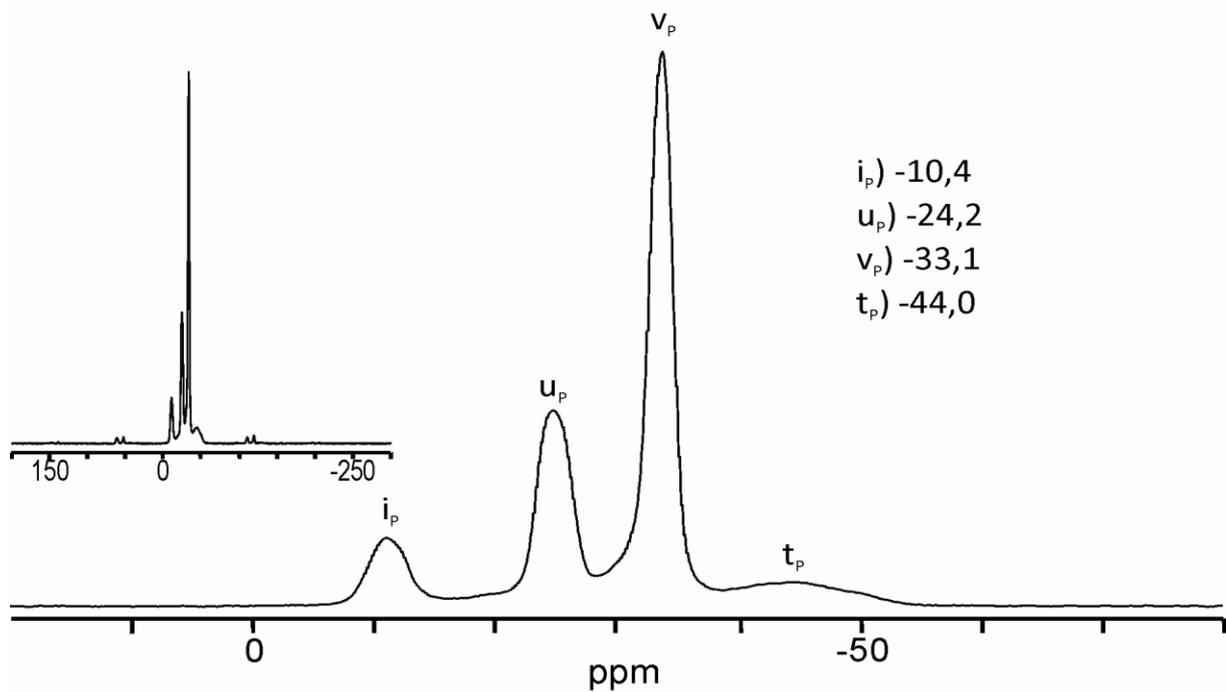


Abbildung 8.25 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Produkts von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C . Isotrope Signale von $\beta\text{-VOPO}_4$ (i_p), $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (u_p und v_p) und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ (t_p).

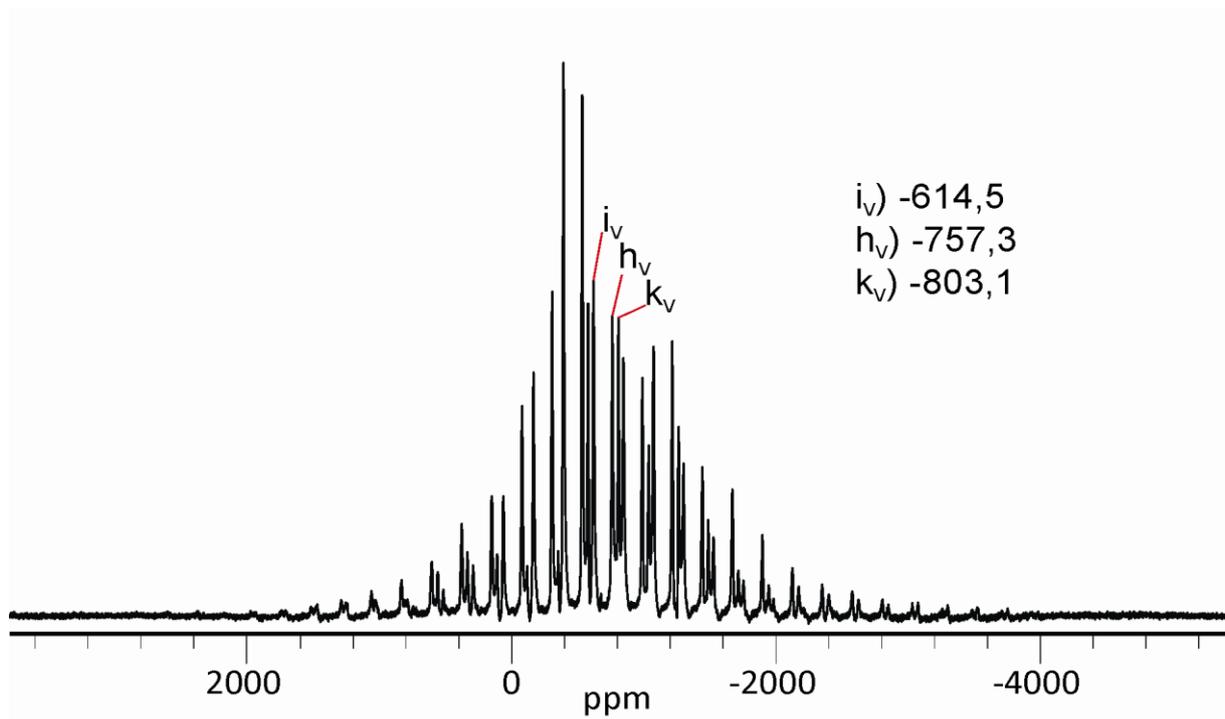


Abbildung 8.26 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C . Isotrope Signale von $\beta\text{-VOPO}_4$ (h_V), V_2O_5 (i_V) und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (k_V).

Das ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum der bei 525°C getemperten Probe Ti14 zeigt deutlich die isotropen Signale von $\beta\text{-VOPO}_4$ (h_V), V_2O_5 (i_V) und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (k_V) (Abbildung 8.24). Dieser Befund steht in Einklang mit der Zuordnung der Signale w_P und x_P in den bei 450°C getemperten Proben Ti14 zu präkristallinen Formen von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ und/oder $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$. Im Gegensatz zum ^{31}P -Spektrum kann im ^{51}V -Spektrum der gleichen Probe kein Signal für den Mischkristall $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ identifiziert werden, was auf einen sehr geringen Gehalt an eingebautem Vanadium schließen lässt.

8.6 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden eingehende Untersuchungen zur Phasenbildung und den Gleichgewichtsbeziehungen innerhalb des Systems $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ unternommen. Dabei wurde Mischkristallbildung entlang des quasibinären Schnitts $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ bis zu einem maximalen Vanadiumgehalt ($x = 0,43$ bis 700 °C) nachgewiesen (Abschnitt 8.3). ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Spektroskopie belegen, dass der Einbau von Vanadium in TiP_2O_7 nur auf den Phosphorpositionen erfolgt. Ein besonderes Highlight stellt die Entdeckung und Charakterisierung des bislang unbekanntes Phosphates $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ als Gleichgewichtsphase mit einer Grenze der thermischen Stabilität bei $T \sim 800\text{ °C}$ dar (vgl. Kapitel 9). Darüber hinaus wurden im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ eine Reihe von Gleichgewichtsbeziehungen und Koexistenzgebieten über einen weiten Temperaturbereich nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 8.4).

Die Untersuchungen zur Mischkristallbildung ergaben keine nachweisbare Löslichkeit für Vanadium in $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$. Stattdessen wurden die Gleichgewichtsphasen TiO_2 , $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und eine V_2O_5 -reiche Schmelze beobachtet (Koexistenzgebiet 3; vgl. Abschnitt 8.4). Ebenso wenig ergaben sich Hinweise auf eine gegenseitige Mischbarkeit von TiP_2O_7 mit VOPO_4 .

Die nachgewiesene Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ weist bezüglich der Kinetik ihrer Bildung sowie ihrer thermodynamischen Stabilität einige Besonderheiten auf. So zeigten die Untersuchungen bei $\vartheta = 700\text{ °C}$ eine Mischungslücke, welche die Mischkristallreihe in zwei Abschnitte unterteilt, einen vanadiumarmen ($0 \leq x \leq 0,24$) und einen vanadiumreichen ($0,30 \leq x \leq 0,43$). Durch diese Mischungslücke koexistiert $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ mit V_2O_5 , was zur Bildung zweier schmaler Koexistenzgebiete (4 und 5 in Abbildung 8.21) mit einer gemeinsamen Kante führt. Begrenzt werden diese Koexistenzgebiete zum einen durch den Mischkristall $\text{Ti}(\text{P}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{O}_7$ (4) und zum anderen durch $\text{Ti}(\text{P}_{0,70}\text{V}_{0,30})_2\text{O}_7$ (5), die gemeinsame Kante ist die Koexistenzlinie zwischen V_2O_5 und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen, dass $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ mit jeder Zusammensetzung des Mischkristalls $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$, sowie mit $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ koexistiert, was zu den Koexistenzgebieten 1 (vgl. Abschnitt 9.2) und 2.1 führt (Abbildung 8.21). Koexistenzgebiet 2.2 wird, wie in Abschnitt 8.3 gezeigt, durch die Gleichgewichtsphasen $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, V_2O_5 und $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$ gebildet.

Für $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ wie für den vanadiumreichen Abschnitt der Mischkristallreihe führt eine Erhöhung der Temperatur ($\vartheta \geq 800\text{ °C}$) zur Zersetzung in die Gleichgewichtsphasen $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, V_2O_5 und $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$, wobei x von der Temperatur abhängt [$0,22$ (800 °C), $0,16$

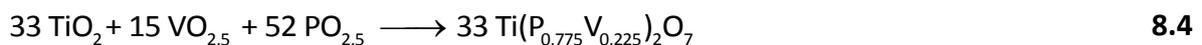
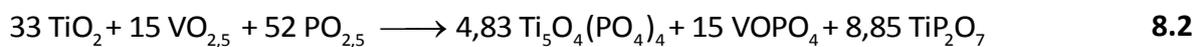
(850 °C) und 0,10 (900 °C)]. Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an Vanadium in $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ab. Konsequenzen dieser thermischen Zersetzung sind die Vereinigung der Koexistenzgebiete 2.1 und 2.2 (Abbildung 8.21) zum Koexistenzgebiet 2 (Abbildung 8.22), sowie das Verschwinden von Koexistenzgebiet 1.

Unsicherheiten bestehen hinsichtlich des Koexistenzgebietes 6, für welches zwischen 700 und 800 °C neben TiP_2O_7 eine V_2O_5 - und P_2O_5 -enthaltende Schmelze gefunden wurde [42]. Diese Beobachtung wird durch die „Eckphasen“ TiP_2O_7 , VOPO_4 und V_2O_5 nur annähernd wiedergegeben. Die Löslichkeit von TiO_2 in der Schmelze ist allenfalls gering, wie der Vergleich von Einwaage mit beobachteten kristallinen Phasen zeigt. Experimente bei tiefen Temperaturen ($450 \leq \vartheta \leq 600$ °C; vgl. Abschnitt 8.4.4) zeigen, dass die Kristallisationstemperatur des Mischkristalls vom V_2O_5 -Gehalt abhängig ist. Einwaagen mit hohen Gehalten an V_2O_5 zeigen bessere Kristallinität bereits bei niedrigen Temperaturen, wobei bevorzugt der Mischkristall entsteht. Lange Reaktionszeiten bei niedrigen Temperaturen führen zur Kristallisation von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ neben Mischkristallen mit Vanadiumgehalten nahe der Maximalzusammensetzung. Diese Experimente zeigen, dass der Mischkristall zumindest im mittleren Zusammensetzungsbereich kinetisch kontrolliert gebildet wird. Dies passt gut zur Mischungslücke, welche für 700 °C nachgewiesen werden konnte, lässt aber Zweifel hinsichtlich deren Größe zu, da die hohe kinetische Stabilität der Mischkristalle hier eine genaue Eingrenzung erschwert. Die Ausbildung definierter Grenzzusammensetzungen bei hohen Temperaturen und langen Temperzeiten zeigt, dass nicht die ganze Mischkristallreihe metastabil ist (26d bei 900 °C, vgl. Abschnitt 8.4.3). Für niedrige Temperaturen scheinen die Zusammensetzungen $\text{Ti}(\text{P}_{0,84}\text{V}_{0,16})_2\text{O}_7$ und $\text{Ti}(\text{P}_{0,57}\text{V}_{0,43})_2\text{O}_7$ besonders stabil zu sein.

Bei den Gleichgewichtsuntersuchungen führten gleiche Einwaagen häufig zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies legt die Annahme einer in hohem Maße kinetisch kontrollierten Produktbildung nahe. Während lange Temperzeiten bei niedrigen Temperaturen die Bildung von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ begünstigen, scheinen kurze Vortemperzeiten bei niedriger Temperatur zur Bildung des Mischkristalls zu führen. NMR-spektroskopische Untersuchungen von länger bei 450 °C getemperten Proben zeigen, dass die erhaltenen röntgenamorphen Bodenkörper $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben $\beta\text{-VOPO}_4$ und einer „präkristallinen“ Spezies, vermutlich $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (vgl. Abschnitt 8.5.1) enthalten. Auch „präkristalline“ Formen des Mischkristalls bzw. von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ kämen in Frage. Aufgrund fehlender ^{51}V -NMR-

Signale bei $\delta_{\text{iso}} \sim 800$ ppm wird das Oxidphosphat als der wahrscheinlichere Kandidat angenommen. Die Bildung von Titan(IV)-Oxidphosphat deutet auf einen kinetisch kontrollierte Separation von Titan und Vanadium im ersten Schritt der Reaktion hin. Mehrwöchiges Tempern der gleichen Probe bei 525°C führte zur Kristallisation von VOPO_4 , $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, Spuren des Mischkristalls sowie V_2O_5 , was über NMR-Spektroskopie und Pulverbeugung nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 8.5.1).

Besondere Bedeutung bei der Phasenbildung im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ scheint der schnellen Bildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und VOPO_4 zuzukommen. Diese reagieren bevorzugt zu $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ weiter. Im Folgenden sind für Einwaage F, für die unterschiedliche Ergebnisse gefunden wurden, exemplarisch die Reaktionsgleichungen aufgestellt. Beschrieben wird zunächst die kinetisch begünstigte Bildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und VOPO_4 (8.2) und daran anschließend die Umsetzung zu $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Wie aus Gleichung 8.2 hervorgeht, muss zur Wahrung der Elementbilanz bei der angenommenen Einwaage P_4O_{10} bzw. TiP_2O_7 (Weiterreaktion von P_4O_{10} mit $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$) als drittes Produkt entstehen. Womit unter Berücksichtigung der thermodynamisch begünstigten Folgereaktion von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und VOPO_4 die Produkte $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ und V_2O_5 neben TiP_2O_7 gebildet werden (Gleichung 8.3).



Die Kombination von kinetischen und thermodynamischen Einflüssen auf die Produktbildung zusammen mit der begrenzten thermischen Stabilität von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ und des V_2O_5 -reichen Mischkristalls ergeben ein kompliziertes Wechselspiel zwischen der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, Reaktionstemperatur, Aufheizrate und Reaktionszeit. Lange Vortemperzeiten könnten beispielsweise zum Verlust von P_4O_{10} über die Gasphase führen, während hohe Reaktionstemperaturen den Verlust von V_2O_5 in die Schmelze zur Folge haben. Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit, Reaktionsdauer und Einwaage bestimmen die Mengenverhältnisse der Phasen im Probengemenge. Zusätzlich kann kinetisch kontrolliert der Mischkristall entstehen (Gleichung 8.4), wenn die Bedingungen für eine Reaktion nach Gleichung 8.3 ungünstig sind oder ungünstig werden. Trotz der hohen

kinetischen Stabilität des Mischkristalls, zersetzt dieser sich ebenfalls in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit zu den Gleichgewichtsphasen. Diese komplizierten Beziehungen erklären den hier beobachteten starken Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die erhaltenen Produkte. Die erfolgreiche Darstellung von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ aus den Edukten VOPO_4 und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (Kapitel 9) liefert zusätzliche Unterstützung für den vorgeschlagenen Mechanismus.

9 Vanadyl(V)-titan(IV)-orthophosphat

9.1 Einführung

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden aus Röntgenpulverdiagrammen Hinweise auf eine zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannte quarternäre Verbindung im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ gefunden. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen konnte dieser Verbindung die Summenformel $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ zugeordnet werden. Synthese und Charakterisierung von Vanadyl(V)-titan(IV)-orthophosphat werden in diesem Kapitel behandelt.

9.2 Darstellung und Kristallisation

Für die Darstellung pulverförmiger Proben von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (Abbildung 15.8) ist seine Koexistenz mit V_2O_5 von besonderer Bedeutung. Aufgrund der Reaktionskinetik führen stöchiometrische Einwaagen (Edukte: $\text{TiO}(\text{acac})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und NH_4VO_3) durch die kinetisch kontrollierte Bildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, VOPO_4 und TiP_2O_7 zunächst zur Bildung von Gemengen mit variablen Mengenverhältnissen der Phasen. Dabei ist TiP_2O_7 (bzw. der Mischkristall) die am häufigsten auftretende Nebenphase (vgl. Abschnitt 8.6).

Die Synthese pulverförmiger Proben gelingt über die in Abschnitt 8.4 beschriebene Route unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Die Stoffmenge an NH_4VO_3 hingegen ist doppelt so hoch wie für eine stoichiometrische Einwaage benötigt. Der anfallende Trockenrückstand wird für drei Tage bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ getempert und anschließend für weitere sieben Tage bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Feststoff mit warmem ammoniakhaltigem Wasser von der erstarrten V_2O_5 -reichen Schmelze befreit.

Die erhöhte Zugabe von V_2O_5 führt zu einer Verschiebung des Einwaagepunkts entlang der späteren Koexistenzlinie $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9 / \text{V}_2\text{O}_5$. Die Bildung von TiP_2O_7 aus $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und P_4O_{10} wird dabei durch die Bildung von zusätzlichem VOPO_4 vermindert.

Kristalle von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ wurden aus zu Presslingen geformten Pulvern von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\beta\text{-VOPO}_4$ erhalten. Hierzu wurden die Edukte im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 vermengt, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben zu einem Pressling verarbeitet und für 14 Tage bei $750\text{ }^\circ\text{C}$

kalziniert. Der Pressling zeigte unter dem Mikroskop in einer braunschwarz erstarrten Schmelze erkennbare Kristalle. Deren Untersuchung mittels Guinieraufnahme ergab $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ als kristalline Phasen. Die Presslinge wurden so lange in warmem ammoniakhaltigem Wasser gerührt, bis sie vollständig zerfallen und frei von V_2O_5 waren. Die Suspension wurde filtriert und getrocknet. Unter dem Mikroskop konnten schließlich zwei Sorten von Kristallen optisch unterschieden werden (Abbildung 9.1). Ein geeignet erscheinender Kristall von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ wurde ausgewählt und auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen. Im Anschluss an die Datensammlung auf dem Diffraktometer, wurde der Kristall vom Glasfaden gelöst und seine Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht (Tabelle 9.1).

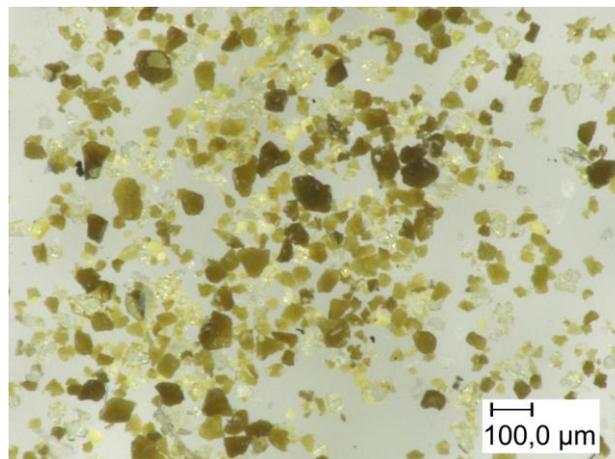


Abbildung 9.1 Fotografie der aus dem vorangehend beschriebenen Kristallisationsexperiment erhaltenen Kristalle von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (farblos) und $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (gelblich).

Tabelle 9.1 Ergebnis der EDX-Analyse des für die Einkristallstrukturanalyse verwendeten Kristalls von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.

	V (%)	Ti (%)	P (%)
hellgelber Kristall von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.	7,39	40,54	52,07
Idealverhältnis für $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.	6,25	37,5	56,25

9.3 Röntgenographische Untersuchung von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$

Die Datensammlung für $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer (Enraf-Nonius Inc.) bei Raumtemperatur an einem gelblichen Kristall mit Kantenlängen von $0.071 \cdot 0.038 \cdot 0.048 \text{ mm}^3$. Für die Datenreduktion wurde die diffraktometereigene Software (HKL2000: DENZO und SCALEPACK [182]) verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch [183] unter Verwendung der in WinGX implementierten Software [184]. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit SHELX-97 [65] als Bestandteil des WinGX Softwarepaketes durchgeführt. Weil der Versuch die Raumgruppe aus der Intensitätsverteilung und den systematischen Auslöschungen abzuleiten nicht zu eindeutigen Ergebnissen führte, wurde die Verfeinerung in verschiedenen hexagonalen, trigonalen und monokline Raumgruppen durchgeführt $\{P6_3/m$ (Nr. 176), $P6_3$ (173), $P\bar{3}$ (147), $P3$ (143), $P2_1/m$ (11) und $P2_1$ (4) $\}$. Alle in diesen Raumgruppen erzielten Verfeinerungen führten zu Strukturmodellen, welche in guten Einklang mit den berechneten und beobachteten Intensitäten standen. Alle Modelle zeigten interatomare Anordnungen mit hoher Ähnlichkeit zum NASICON-Strukturtyp (Kapitel 7). Unabhängig von der gewählten Raumgruppe, wurden ungewöhnlich hohe anisotrope Auslenkungsparameter für das Vanadiumatom sowie für die Sauerstoffatome gefunden, welche an das Vanadiumatom gebunden sind. Dabei zeigte sich, dass das Vanadiumatom, sowie die äquatorialen Sauerstoffatome O7 zigarrenförmig, parallel zur kristallographischen c -Achse verzerrt sind, während das achsiale Sauerstoffatom O8 eine tellerförmige Ausgelenkung zeigt. Darüber hinaus ergaben sich für das Sauerstoffatom O6, welches an das zur Vanadylgruppe benachbarte Phosphoratom P2 koordiniert, auffällige Auslenkungsparameter (Tabelle 9.5). Aufgrund dieser Befunde wurde ein Fehlordnungsmodell entworfen und die Atome O8 und O7 sowie V mit Splittpositionen berücksichtigt und nur isotrop verfeinert (Tabelle 9.3) Das daraus resultierende Modell ist in Abschnitt 9.3.1 detailliert erläutert. Die gefundenen Abstände für die Vanadylbindung ($d(V=O) = 1.563(8) \text{ \AA}$) stehen im Einklang mit den aus der Literatur verfügbaren Daten ($d(V=O) = 1.551(2) \text{ \AA}$ in VOF_3 [185] und $d(V=O) = 1.562(7) \text{ \AA}$ in $VOCl_3$ [186]).

Aufgrund der sinnvoll erscheinenden interatomaren Abstände (Tabelle 9.4), der niedrigen Restelektronendichte, der mit Abstand niedrigsten Anzahl an Parametern und den zufriedenstellenden Gütefaktoren (Tabelle 9.2), wurde dem Strukturmodell in der Raumgruppe $P6_3/m$ (176) der Vorzug gegeben, obwohl die tatsächliche Symmetrie der Kristallstruktur von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ sicher niedriger als $P6_3/m$ ist [163]. Diese Schlussfolgerung

folgt aus der bereits erwähnten Fehlordnung der Vanadyl(V)-Gruppe $[(V=O)O_3]$. Bemühungen diese Fehlordnung aufzulösen führten weder in niedriger symmetrischen Raumgruppen (s.o.) noch unter Anwendung der für NASICON-Vertreter üblichen Zwillingsgesetze [48], zu besseren Ergebnissen.

Zur Gitterkonstantenbestimmung von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ wurde eine gut kristallisierte pulverförmige Probe ausgewählt und wie unter 3.1.2 beschrieben verfahren. Es wurden 52 Reflexe im Winkelbereich von $3,97 \leq \theta \leq 33,45^\circ$ indiziert und so die Gitterkonstanten $a = 8,4438(3) \text{ \AA}$ und $c = 22,215(1) \text{ \AA}$ erhalten (vgl. Anhang B, Abbildung 15.8, Tabelle 15.7).

Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Lageparameter und interatomare Abstände sind in Tabelle 9.3 und Tabelle 9.4 zusammengestellt, während Tabelle 9.5 Auskunft über die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter gibt.

Tabelle 9.2 $(V^VO)Ti_6^{IV}(PO_4)_9$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel (empirisch)	$VTi_6P_9O_{37}$
Formel (strukturell)	$(V^VO)Ti_6^{IV}(PO_4)_9$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)
a (Å)	8,4438(3) aus Guinieraufnahme
c (Å)	22,215(1)
Volumen (Å ³)	1371,68(9)
Z	2
Molare Masse	1209,07
Dichte [g/cm ³]	2,927
μ [mm ⁻¹]	2,661
Farbe (Kristall)	blass Gelb
Farbe (Pulver)	gelb
Gestalt	Plättchen
Größe (mm ³)	0,071 x 0,038 x 0,048
F(000)	1172
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius); Graphitmonochromator
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073 Å (Mo-K α)
max. 2θ (°)	70°
Absorptionskorrektur	analytisch, WinGX [184]
Gemessene Reflexe	63097
Unabhängige Reflexe	2066
Beobachtet [$I > 4\sigma(I)$]	1656
Messbereich (h, k, l)	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -35 \leq l \leq 35$
III. Verfeinerung	
Software	SHELXL-97 [65], WinGX [184]
Parameter	87
R_1 ^{a)}	0,032
wR_2 ^{b)}	0,084
Wichtungsschema ^{c)}	$A = 0,0365, B = 2,6958$
Goodness of fit ^{d)}	1,059

$$^a) R_1 = \frac{\sum \|F_0 - |F_c|\|}{\sum |F_0|}, \quad ^b) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)}}, \quad ^c) w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P], \quad P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

$$^d) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}}$$

Tabelle 9.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von (VO)Ti₆(PO₄)₉.

Atom	Lage	x	y	z	s. o. f	$U_{eq} (\text{Å}^2)^a$
Ti1	4f	2/3	1/3	0,01884(3)	1	0,0088(1)
Ti2	4f	1/3	-1/3	0,17992(2)	1	0,0084(1)
Ti3	4e	0	0	0,13948(3)	1	0,0098(1)
V	4f	2/3	1/3	0,26124(4)	1/2	0,0125(2) ^{b)}
P1	12i	0,33646(6)	-0,04524(6)	0,08178(2)	1	0,0084(1)
P2	6h	0,71433(9)	-0,01963(9)	1/4	1	0,0092(1)
O1	6h	0,5144(3)	-0,1814(3)	1/4	1	0,0114(3)
O2	12i	0,3690(2)	-0,1277(2)	0,14082(6)	1	0,0135(3)
O3	12i	0,5190(2)	0,2081(19)	0,06606(7)	1	0,0147(3)
O4	12i	0,4565(2)	0,2647(2)	-0,03331(6)	1	0,0148(3)
O5	12i	0,1944(2)	0,0119(2)	0,09467(7)	1	0,0144(3)
O6	12i	0,0225(3)	-0,1716(3)	0,19332(8)	1	0,0348(5)
O7	12i	0,7001(4)	0,1556(4)	0,26453(12)	1/2	0,0188(6) ^{b)}
O8	12i	0,641(3)	0,306(2)	0,1691(3)	1/6	0,023(3) ^{b)}

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

^{b)} Auslenkungsparameter wurden isotrop verfeinert.

Tabelle 9.4 Interatomare Abstände (Å) in (VO)Ti₆(PO₄)₉.

[Ti1O₆]		[P1O₄]	
Ti1-O3 (3x)	1,907(1)	P1-O2	1,572(2)
Ti1-O4 (3x)	1,949(1)	P1-O3	1,517(2)
		P1-O4	1,591(2)
[Ti2O₆]		P1-O5	1,527(2)
Ti1-O1 (3x)	1,827(1)		
Ti1-O2 (3x)	2,109(1)	[P2O₄]	
		P2-O1	1,552(2)
[Ti3O₆]		P2-O6 (2x)	1,484(2)
Ti1-O5 (3x)	1,879(1)	P2-O7	1,576(3)
Ti1-O6 (3x)	1,960(2)		
		V=O8	1,563(8) ^{a)}
[Ti2-Ti2]	3,114(1)	V-O7	1,756(3) ^{a)}
		V-O7 (2x)	1,662(3) ^{a)}

^{a)} Die Fehlordnung der Vanadylgruppe ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

Tabelle 9.5 Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter von (VO)Ti₆(PO₄)₉.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti1	0,0087(2)	0,0087(2)	0,0091(2)	0	0	0,00434(7)
Ti2	0,0089(1)	0,0089(1)	0,0073(1)	0	0	0,00446(7)
Ti3	0,0098(1)	0,0098(1)	0,0096(2)	0	0	0,00491(7)
V	0,0125(2) ^{a)}					
P1	0,0087(2)	0,0079(2)	0,0088(2)	0,0005(1)	0,0013(2)	0,0044(2)
P2	0,0070(3)	0,0076(3)	0,0125(3)	0	0	0,0033(2)
O1	0,0073(7)	0,0125(8)	0,0101(8)	0	0	0,0018(6)
O2	0,0155(6)	0,0122(6)	0,0136(6)	0,0038(5)	0,0019(5)	0,0075(5)
O3	0,0131(6)	0,0120(6)	0,0164(6)	0,0049(5)	0,0020(5)	0,0044(5)
O4	0,0136(6)	0,0160(6)	0,0144(6)	0,0005(5)	-0,0038(5)	0,0071(5)
O5	0,0127(6)	0,0166(6)	0,0169(6)	-0,0003(5)	0,0025(5)	0,0096(5)
O6	0,050(1)	0,051(1)	0,0227(9)	0,0125(8)	-0,0004(8)	0,039(1)
O7	0,0188(6) ^{a)}					
O8	0,023(3) ^{a)}					

^{a)} Aufgrund der Fehlordnung wurden die Atome der Vanadylgruppe nur isotrop verfeinert.

9.3.1 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$

Die Kristallstruktur von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (Abbildung 9.2a) zeigt eine enge Verwandtschaft zu den Strukturen der in Abschnitt 7 beschriebenen NASICON-Strukturfamilie. Besonders fällt die Ähnlichkeit zu dem so genannten „leeren“ NASICON, $\square Nb_2(PO_4)_3$, [132] auf (Abbildung 9.2b).

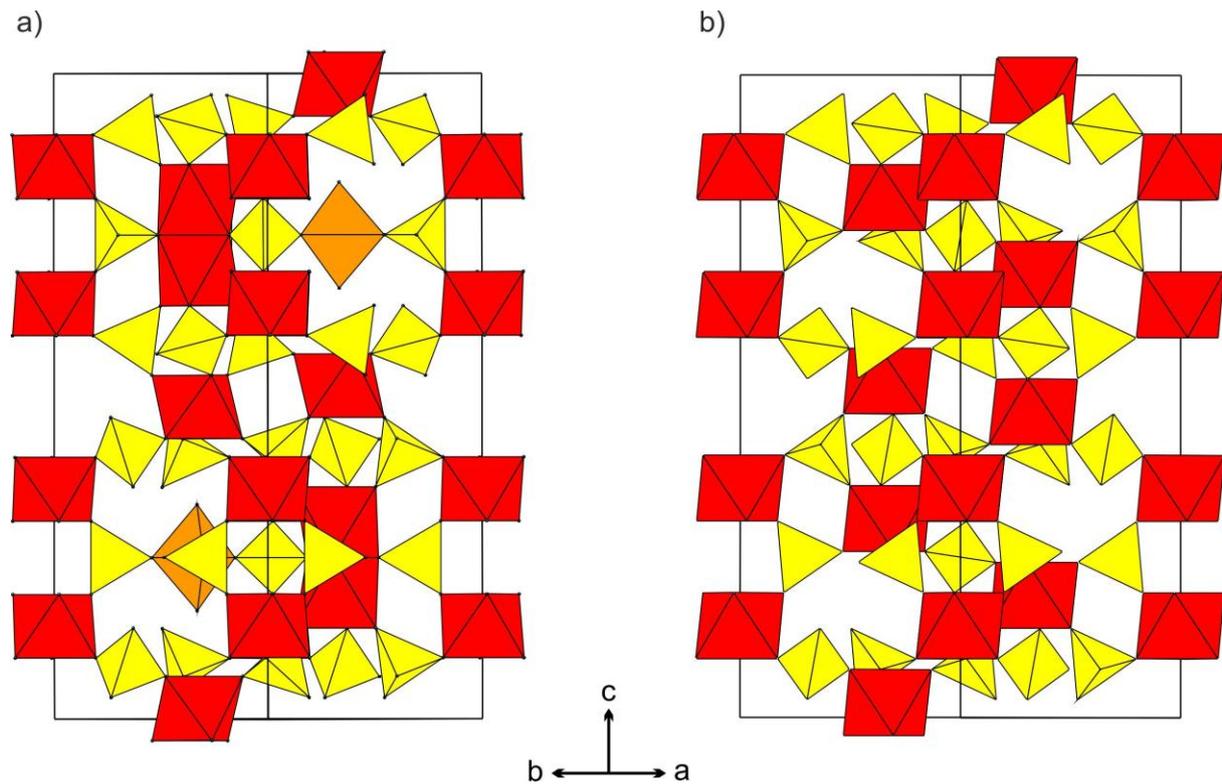


Abbildung 9.2 Gegenüberstellung von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (a) und $\square Nb_2(PO_4)_3$ (b).

Im Unterschied zu $\square Nb_2(PO_4)_3$, wo die Verteilung der Niobatome über die Oktaederlücken der hexagonal dichtesten Phosphatpackung zu isolierten $[NbO_6]$ Oktaedern führt, finden sich in der Struktur von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ neben isolierten Oktaedern $[Ti_1O_6]$ (Abbildung 9.4) und $[Ti_3O_6]$ (Abbildung 9.5) auch Dimere $[Ti_2O_9]$ (Abbildung 9.6). Die Abstände $d(Ti-O)$ in diesen Polyedern liegen innerhalb der für Titan-Sauerstoff-Polyeder typischen Werte, wobei die Oktaeder $[Ti_1O_6]$ und $[Ti_3O_6]$ eine leichte radiale Verzerrung aufweisen. Der Oktaeder $[Ti_2O_6]$ zeigt eine stärkere radiale Verzerrungen als Folge der elektrostatischen Abstoßung der Ti^{4+} -Kationen, welche in den Doppeloktaedern $[Ti_2O_9]$ vorliegen. Die Hälfte der noch verbleibenden Oktaederlücken wird von $(V=O)^{3+}$ -Ionen besetzt, was zu einer vierfachen Koordination für das V^{5+} -Ion mit einem bemerkenswert kurzen Abstand $d(V-O_8) = 1,56 \text{ \AA}$ (Tabelle 9.4) führt.

Die Verfeinerung zeigt, dass das Vanadium(V)atom nicht auf, sondern oberhalb (V) oder unterhalb (V') der Spiegelebene sitzt. Die Vanadylgruppe (V=O8) ist darüber hinaus nicht genau entlang der dreizähligen Achse ausgerichtet, sondern leicht dagegen verkippt, was symmetriebedingt zu insgesamt sechs möglichen Ausrichtungen für die Vanadylbindung (V=O8) führt. Drei in *c*-Richtung (V=O8a), (V=O8b) und (V=O8c) sowie drei in Richtung *-c*. (V'=O8a') (V'=O8a') und (V'=O8a'). Dass es sich um zwei Mal drei unterschiedliche Orientierungen handelt, wird durch den Besetzungsfaktor von 1/6 für O8 wiedergegeben. Die Phosphatgruppe (P2O₄) folgt als Ganzes der Präzessionsbewegung der Vanadylgruppe, was sich in einer Verkipfung um die Kern-Kern-Verbindungsachse P2-O1 äußert. Die aus dieser Verkipfung resultierenden zwei Orientierungen für die Phosphatgruppe spiegeln sich in den Auslenkungsparametern von O7 und O6 wieder (Abbildung 9.3). ORTEP-Darstellungen der relevanten Polyeder mit den relevanten Bindungslängen sind im Anschluss an diesen Abschnitt abgebildet.

In wie weit diese Form der Fehlordnung dynamisch oder statisch ist, konnte aus den vorliegenden Daten nicht entnommen werden. Es wurden keine Hinweise auf eine Überstruktur gefunden.

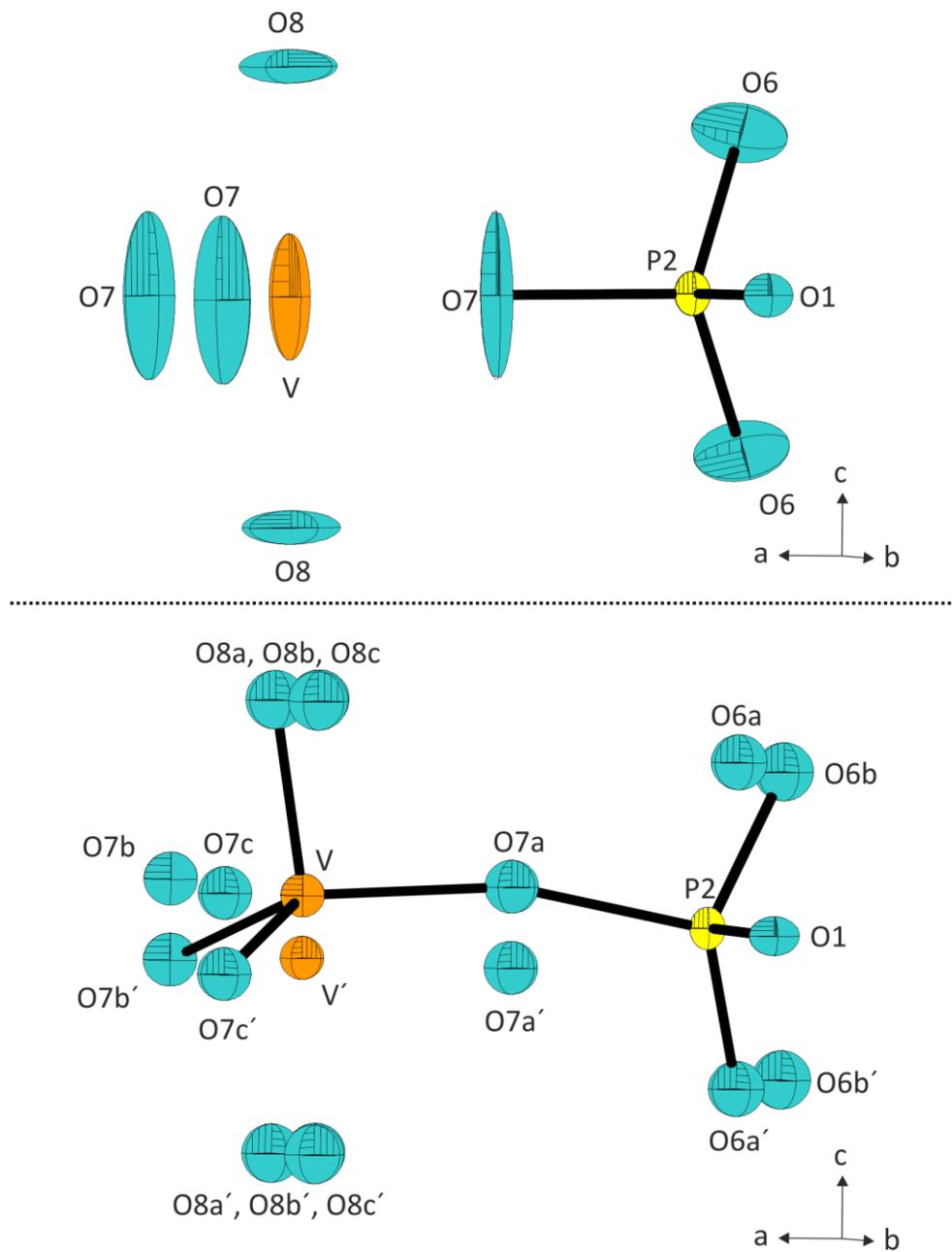


Abbildung 9.3 Darstellung der „anisotrop“ verfeinerten Auslenkungselipsoide für die Baugruppen „ VO_5 “ und P_2O_4 . **Oben:** Ohne Lagefehlordnung als trigonale Bipyramide. **Unten:** Tetraedrische gegen die dreizählige Achse verkippte Baugruppe ($\text{V}=\text{O8a}$) $\text{O7aO7b}'\text{O7c}$.

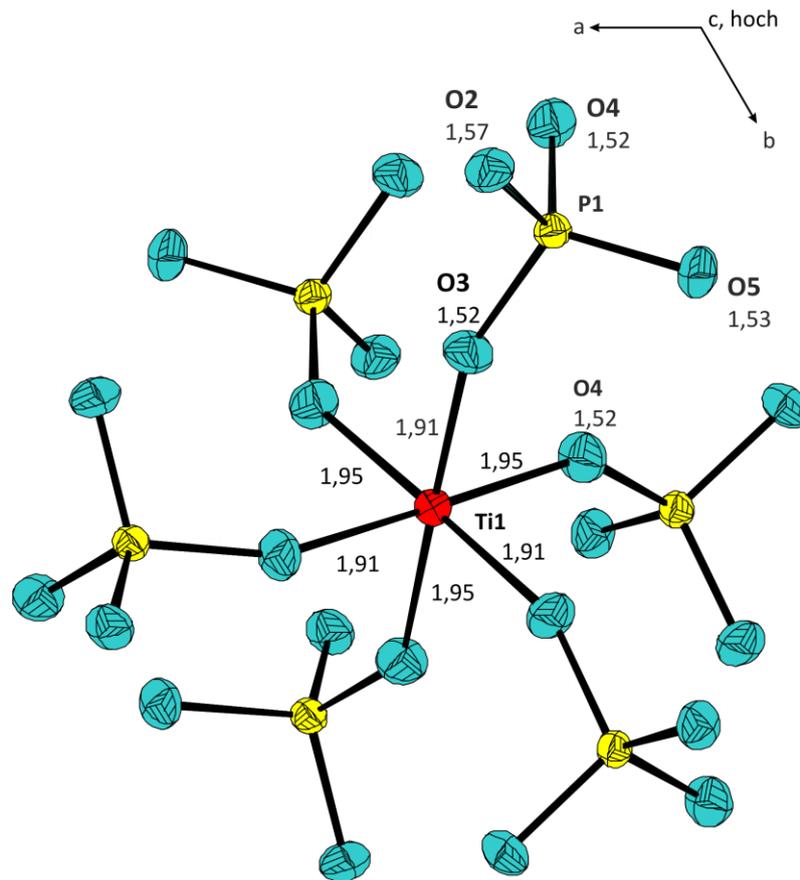


Abbildung 9.4 ORTEP-Darstellung von $[Ti1O_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[P1O_4]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

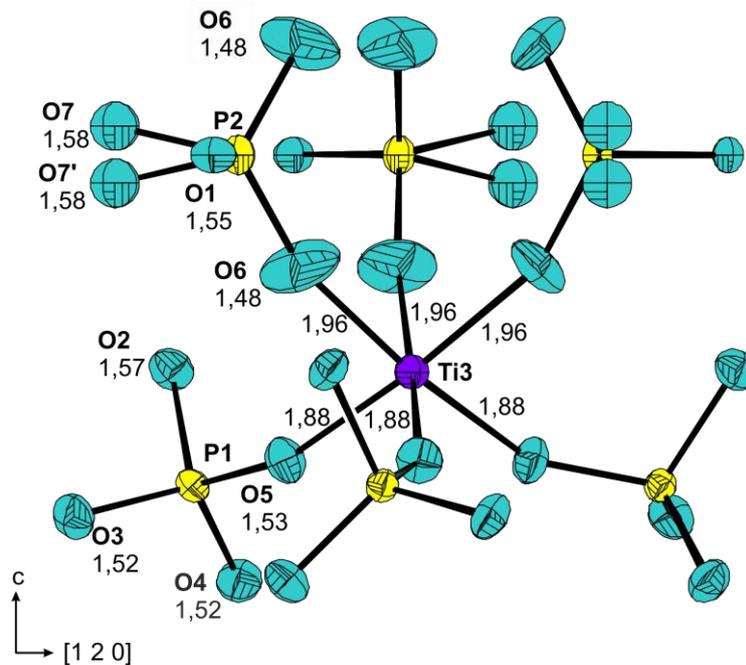


Abbildung 9.5 ORTEP-Darstellung von $[Ti3O_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[P1O_4]$ und $[P2O_4]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

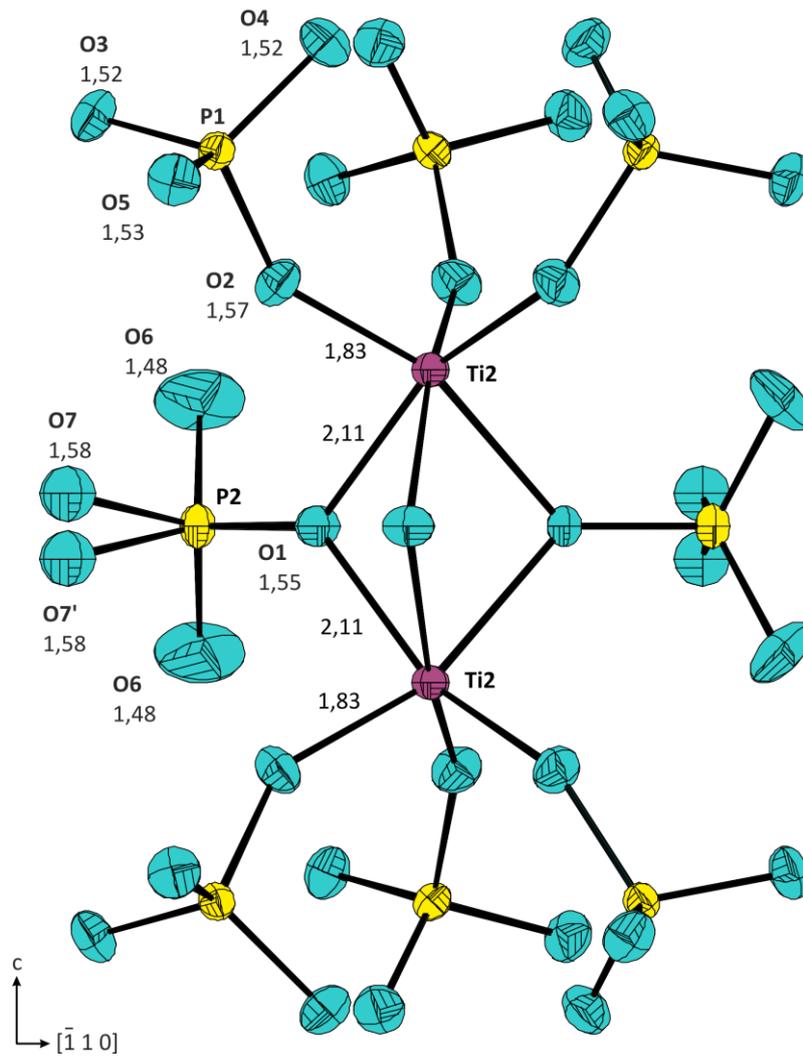


Abbildung 9.6 ORTEP-Darstellung der [Ti₂O₉]-Dimere mit den angrenzenden Phosphatgruppen [P1O₄] und [P2O₄]. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

9.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen an $(VO)Ti_6(PO_4)_9$

An $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ wurden sowohl ^{31}P - als auch ^{51}V -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektren können zwei Signale u_P ($\delta_{iso} = -24,1$ ppm) und v_P ($\delta_{iso} = -33,1$ ppm) unterschieden werden (Abbildung 9.7), welche sich in ihrer Breite und in ihrer relativen Intensität unterscheiden (Tabelle 9.6).

Tabelle 9.6 Integrierte Intensität und Zuordnung der ^{31}P -NMR-Peaks zu den Phosphorlagen

Signal	Position (ppm)	rel. Höhe	Breite (Hz)	rel. Integral	Atom / Wyckoff-lage
u_P	-24,1	1	537.00	11.238	P2 / 6h
v_P	-33,1	3	373.04	22.924	P1 / 12i

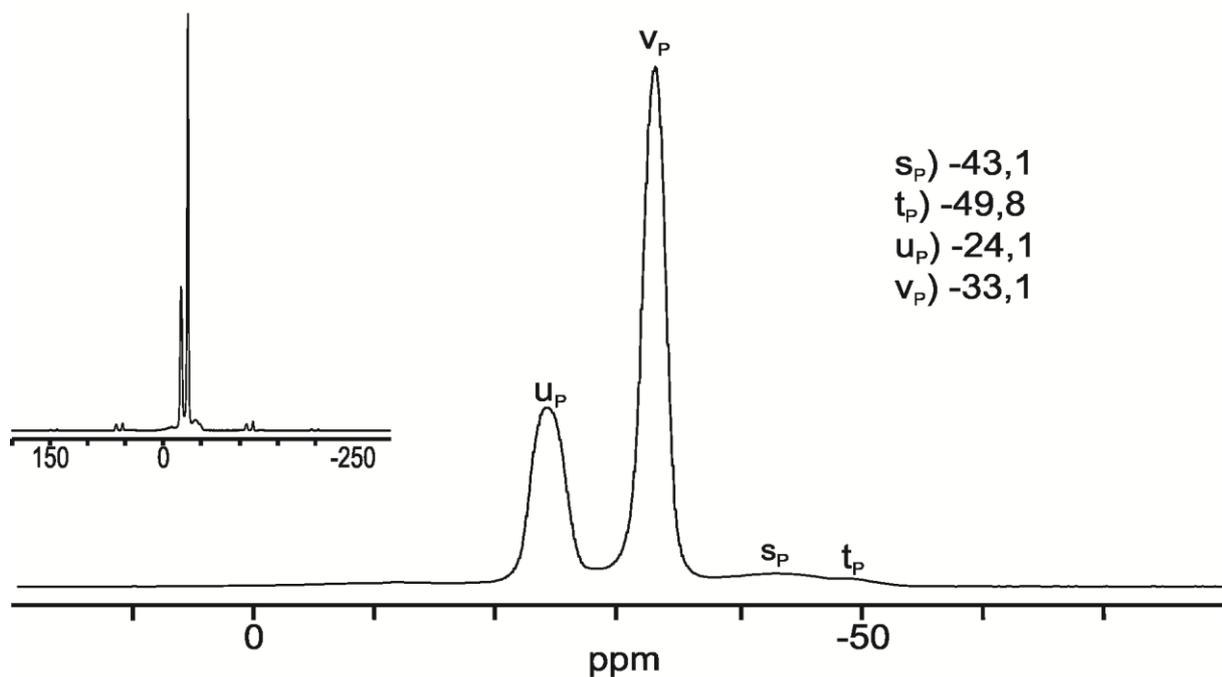


Abbildung 9.7 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$. Signale s_P und t_P ($\delta_{iso} = -43,1$ und $-49,8$ ppm) von $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ (vgl. Abschnitt 8.3.2).

Die beiden Signale u_P und v_P liegen im typischen chemischen Verschiebungsbereich isolierter Phosphatgruppen (Q^0) und stehen mit ihren Flächen ziemlich genau im Verhältnis 1 zu 2, während das Höhenverhältnis 1 zu 3 ist. Dies steht im Einklang mit der Kristallstruktur von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$, in der zwei Q^0 verbrückte Phosphatgruppen gefunden werden. Die

Phosphoratome besetzen die kristallographisch unabhängigen Lagen 12i und 6h (Tabelle 9.3). Die Zähligkeiten der beiden Lagen spiegeln das integrale Verhältnis der beobachteten Signale wieder. Die unterschiedliche Breite der beiden Signale spricht für geringe Unterschiede in der Umgebung der verursachenden Phosphoratome. Dies könnte die Folge der aus der Fehlordnung der Vanadylgruppe resultierenden Verkippung der Phosphatgruppe $[P_2O_4]$ sein.

Das ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ zeigt ein breites Signal mit einer isotropen chemischen Verschiebung von $-801,8$ ppm. Dieser Wert spricht für von Sauerstoffatomen koordiniertes Vanadium(V) (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die Intensität der Seitenbanden deutet auf ausgeprägte Bindungsanisotropien hin, wie sie für Verbindungen mit kurzem $\text{V}=\text{O}$ Abstand, wie VOPO_4 (Abbildung 16.29) oder V_2O_5 (Abbildung 16.30) häufig berichtet werden [79]. Diese Beobachtung stützt die Beschreibung des Koordinationspolyeders um das Vanadiumatom in $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ als $(\text{V}=\text{O})\text{O}_3$ und muss von einer tetraedrischen VO_4^{3-} -Gruppe unterschieden werden.

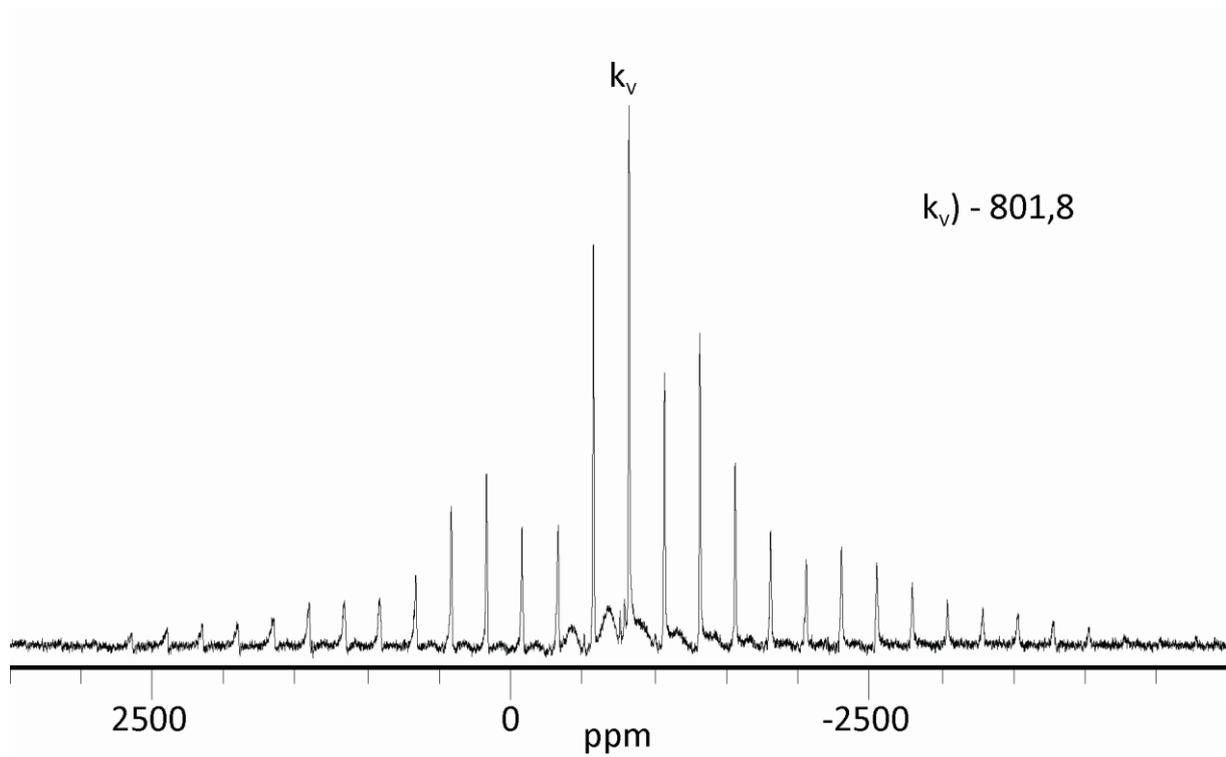


Abbildung 9.8 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Signale von $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$, liegen im Rauschen.

10 Das System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$

10.1 Übersicht

Im Rahmen der Suche nach Phosphat-vanadaten als Katalysatoren für die selektive Oxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wurde der Phasenbestand und die Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ näher untersucht. Zirconiumdioxid ist seit Jahren Bestandteil verschiedener industriell genutzter Katalysatorsysteme. Als Beispiele seien die Autoabgaskatalyse, in welcher es als Bestandteil des sog. „washcoats“ neben CeO_2 zur Anwendung kommt [3] und die Isomerisierung von Alkanen über sulfatiertem oder wolframiertem ZrO_2 genannt [12, 187, 188]. Darüber hinaus stellen Zirconiumphosphate aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität, attraktive Keramiken dar [135]. Aus diesem Grund sind eine Reihe von gut charakterisierten Phosphaten entlang des quasibinären Schnitts $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ bekannt. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren neben den Zirconiumphosphaten $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ [189, 190], ZrP_2O_7 [164], $\text{Zr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [135] und $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [191, 192] das Vanadylphosphat VOPO_4 [111 - 119], sowie Zirconiumpyrovanadat ZrV_2O_7 [177] als Randphasen im System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ in der Literatur bekannt. Innerhalb des Systems ist die Mischkristallbildung $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ von KORTHUIS et al. [181] umfassend röntgenographisch und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht worden.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war die Erfassung des Phasenbestandes mit der Identifizierung neuer Phasen, sowie die Bestimmung der Gleichgewichtsbeziehungen. Zu diesem Zweck wurden Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Bildung der Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ wurde dabei bestätigt. Vertreter der Reihe wurden für NMR-spektroskopische Referenzuntersuchungen herangezogen (Abschnitt 10.6).

10.2 Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ wurden, wie in 2.6 beschrieben, über eine nasschemische Route durchgeführt. Als Edukte (Tabelle 5.1) wurden $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und NH_4VO_3 verwendet. Die Edukte wurden dabei in

den gewünschten Verhältnissen in einem Überschuss Oxalsäure (0,5 bis 0,6 mol / L) gelöst, wobei die klare Lösung die charakteristische blaue Farbe des $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Kations zeigte. Die Lösungen wurden auf dem Sandbad ($\vartheta_{\text{max}} \sim 150^\circ\text{C}$) bis zur Trockene eingengt. Dabei war eine vollständige Trocknung des Niederschlags wichtig, da unvollständig getrocknete Bodenkörper im ersten Kalzinierungsschritt, dem Aufheizen auf 450°C , ausgeprägtes Quellverhalten zeigen. Bei Verwendung eines ausreichend hohen Reaktionsgefäßes kann während des Trocknens die Kondensation von überschüssigem Oxalsäure-dihydrat an den Gefäßwänden beobachtet werden. Hierdurch ist dessen saubere Abtrennung möglich, was zu deutlich geringerer Gasentwicklung beim Kalzinieren führt. Der am Ende der Trocknung erhaltene, grüne, röntgenamorphe Rückstand wurde verrieben, in eine Kieselglashalampulle überführt und mit einer Heizrate von $50 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 450°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für mehrere Stunden gehalten. Anschließend wurde mit der gleichen Heizrate auf die jeweilige Zieltemperatur zwischen 450 und 1100°C erhitzt und für mehrere Tage an Luft kalziniert.

Die genauen Einwaagen, Temperzeiten, verwendeten Edukte und Lösungsmittel, sowie die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in den Abschnitten 10.3 bis 10.5 tabellarisch zusammengefasst. Abweichungen von der allgemeinen Vorgehensweise sind in den Tabellen kenntlich gemacht. Die Experimente wurden entlang quasibinärer Schnitte durchgeführt und sind im Folgenden entsprechend geordnet (vgl. Abbildung 10.1).

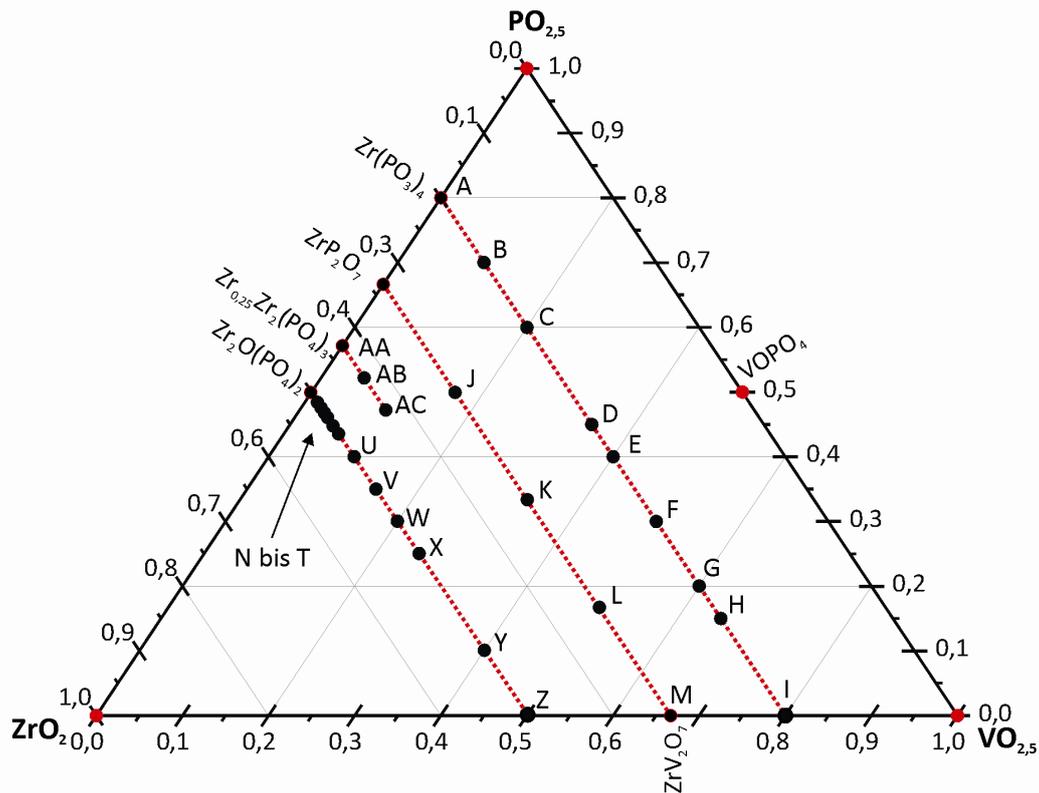


Abbildung 10.1 Das System $\text{ZrO}_2 / \text{VO}_{2,5} / \text{PO}_{2,5}$. Kristallographisch charakterisierte Randphasen sind durch rote Punkte, Gleichgewichtsexperimente durch schwarze Punkte markiert. Rot gestrichelte Linien zeigen quasibinäre Schnitte und sollen die Orientierung erleichtern.

10.3 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ - „ $\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ “

Ausgehend von dem in der Literatur beschriebenen Weg zur Darstellung von Zirkonium(IV)-metaphosphat [189, 190], wurde der quasibinäre Schnitt $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ - „ $\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ “ auf einen möglichen Einbau von Vanadium(V) in die Struktur des Metaphosphates hin untersucht. Das Ende dieser theoretischen Mischkristallreihe bildet das bislang unbekannte Zirkonium(IV)-metavanadat. Die Experimente wurden wie unter 10.2 beschrieben durchgeführt. In Anlehnung an die Literatur wurden auch niedrigere Heizraten ($10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$) und geringere Endtemperaturen ($430 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet. Die Einwaagepunkte der Experimente Zr1 bis Zr18 und die aus den Ergebnissen abgeleiteten Koexistenzen sind in Abbildung 10.2 wiedergegeben.

Tabelle 10.1 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ - „ $\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ “. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t(d)	Ergebnisse nach IP- Guinieraufnahmen ^{a)}
Zr1 (A)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,5771 2,6031	4,93 19,72	430; 3,	ZrP_2O_7
Zr2 (A)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,5769 2,6029	4,93 19,72	450; 4 ^{b)}	ZrP_2O_7
Zr3 (A)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2,4157 2,6247	4,97 19,88	450; 9 ^{b)}	ZrP_2O_7
Zr4 (B)	NH_4VO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Zr}(\text{acac})_4$	116,7 923,7 974,9	0,998 6,995 1,999	450; 3 700; 3	ZrP_2O_7
Zr5 (B)	NH_4VO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Zr}(\text{acac})_4$	233,8 792,5 975,8	1,999 6,001 2,001	450; 3 700; 3	ZrP_2O_7 , VOPO_4 (γ -Phase) ^{c)}
Zr6 (C)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	1,4998 1,8575 0,5485	4,69 14,07 4,69	430; 3 500; 2	ZrP_2O_7 , β - VOPO_4
Zr7 (C)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	1,5004 1,8573 0,5488	4,69 14,07 4,69	450; 4 ^{b)}	amorph
Zr8 (C)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	2,2985 1,8731 0,5532	4,73 14,19 4,73	450; 9 ^{b)}	ZrP_2O_7 ^{c)} , VOPO_4 (β -Phase) ^{c)}
Zr9 (D)	NH_4VO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Zr}(\text{acac})_4$	409,6 594,8 975,8	3,501 4,504 2,001	450; 3 700; 3	ZrP_2O_7 (aufgeschmolzen)
Zr10 (E)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	1,4352 1,1850 1,0497	4,49 8,98 8,98	430, 3,	ZrP_2O_7 , V_2O_5
Zr11 (E)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	2,1815 1,1849 1,0498	4,49 8,98 8,98	450; 9 ^{b)}	ZrP_2O_7 , V_2O_5
Zr12 (F)	NH_4VO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Zr}(\text{acac})_4$	584,8 396,1 975,8	4,999 2,999 2,001	450; 3 700; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x \sim 0,25$), V_2O_5
Zr13 (G)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ NH_4VO_3	1,3743 0,5671 1,5035	4,30 4,30 12,85	430; 3,	$\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x \sim 0,5$), V_2O_5

Zr14 (G)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2,0879	4,30	450; 9 ^{b)}	$\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x \sim 0,5$), V_2O_5
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,5673	12,89		
	NH_4VO_3	1,5030	12,89		
Zr15 (H)	NH_4VO_3	760,6	6,512	450; 3 700; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x > 0,5$), V_2O_5
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	198,3	1,502		
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	975,3	2,000		
Zr16 (I)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,3173	4,12	430; 3,	$\text{ZrV}_2\text{O}_7, \text{V}_2\text{O}_5$
	NH_4VO_3	1,9267	16,47		
Zr17 (I)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2,0021	4,12	450; 9 ^{b)}	$\text{ZrV}_2\text{O}_7, \text{V}_2\text{O}_5$
	NH_4VO_3	1,9268	16,47		
Zr18 (I)	NH_4VO_3	936,1	8,002	450; 3 700; 3	$\text{ZrV}_2\text{O}_7, \text{V}_2\text{O}_5$
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	974,9	1,999		

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Tempersschritt aufgenommen.

^{b)} Die Probe wurde mit einer niedrigeren Heizrate von 10 °C / h erhitzt.

^{c)} Wenige stark verwaschene Reflexe.

In keinem der Experimente (Tabelle 10.1) wurde Zirkoniummetavanadat oder der Mischkristall $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3)_4$ beobachtet. Anstelle dessen traten verschiedene Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ auf. Aus den Experimenten Zr10 bis Zr18 geht hervor, dass unterhalb der Koexistenzlinie $\text{ZrP}_2\text{O}_7 / \text{V}_2\text{O}_5$ (Abbildung 10.2) die Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ mit V_2O_5 im Gleichgewicht steht. Höhere Gehalte an P_4O_{10} führten immer zur Bildung von ZrP_2O_7 . Für Punkt C konnte neben ZrP_2O_7 auch $\beta\text{-VOPO}_4$ nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass diese Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen. Experiment Zr9 (Punkt E) lieferte nur ZrP_2O_7 (Gunieraufnahme), der Bodenkörper war allerdings bräunlich verfärbt und deutlich aufgeschmolzen. Die Bildung einer vanadiumreichen Schmelze konnte in den Experimenten zur Untersuchung des Systems $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ für den gleichen Zusammensetzungsbereich beobachtet werden (vgl. Koexistenzgebiet 6; Abbildung 8.21; Abschnitt 8.4.2) Die Angabe als Koexistenzgebiet der Gleichgewichtsphasen $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{VOPO}_4 / \text{ZrP}_2\text{O}_7$ (2 in Abbildung 10.2), erfolgt mit den gleichen Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Schmelze (vgl. Abschnitt 8.6). Sehr hohe Gehalte an P_4O_{10} (Experimente an Punkt A und B) zeigten die Koexistenz von P_4O_{10} , VOPO_4 und ZrP_2O_7 (1 in Abbildung 10.2) unter den Reaktionsbedingungen, wobei P_4O_{10} über die Gasphase aus dem offenen System entweicht. In Abbildung 10.2 sind die gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen graphisch dargestellt. Hinweise auf eine Mischkristallbildung

oder neue Verbindungen wurden nicht erhalten. Unklar ist, wieso $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ nicht dargestellt werden konnte.

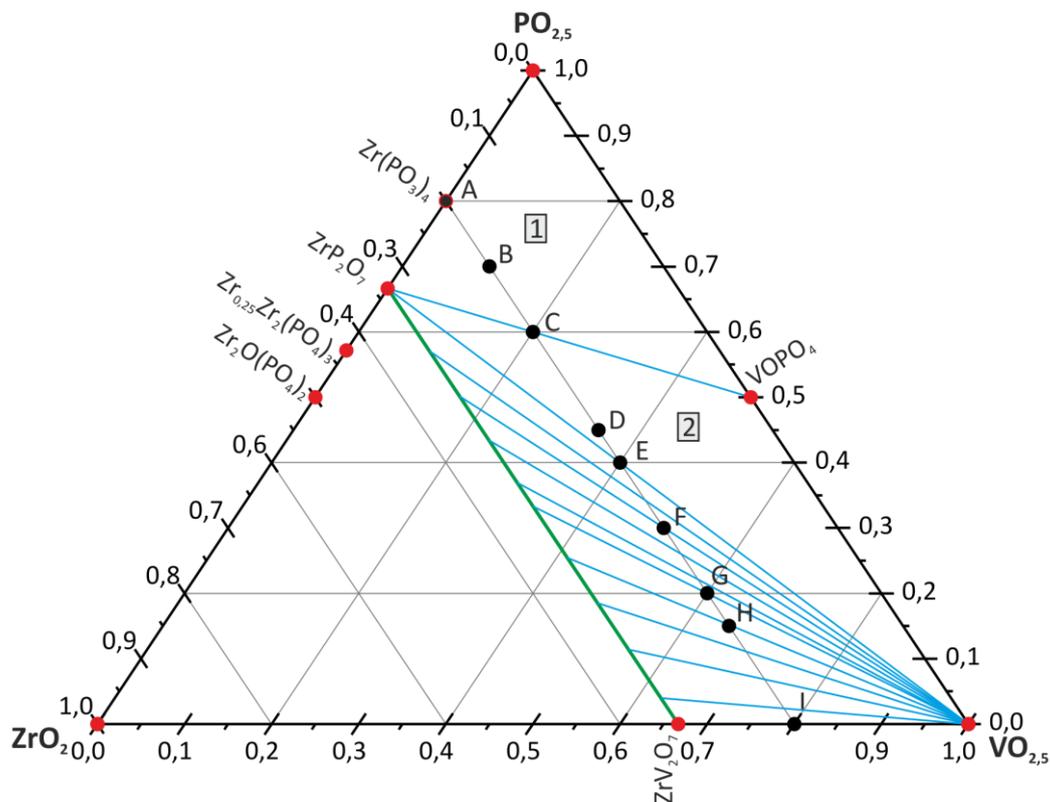


Abbildung 10.2 Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse entlang des quasibinären Schnitts $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ - „ $\text{Zr}(\text{VO}_3)_4$ “ bei $\vartheta = 450^\circ\text{C}$. Rote Punkte: Aus der Literatur bekannte Phasen. Schwarze Punkte: Zielzusammensetzung der Experimente Zr1 bis Zr18. Grüne Linie: Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$.

10.4 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnittes $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ - „ $\text{Zr}_2\text{O}(\text{VO}_4)_2$ “

10.4.1 Kristallstrukturen und Synthesen der α - und β -Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

Von Dizirkoniumoxidbisphosphat sind in der Literatur zwei unterschiedliche Modifikationen bekannt, von denen die eine monoklin (α - $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$) und die andere orthorhombisch (β - $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$) kristallisiert. β - $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ gilt als die Hochtemperaturmodifikation und wurde erstmalig 1972 von GEBERT und FLÖRKE [191] aus einer Schmelze $\text{ZrP}_2\text{O}_7 / \text{TiP}_2\text{O}_7$ bei $\vartheta = 1580^\circ\text{C}$ kristallisiert. Die α -Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurde erstmalig von WALLEZ et al. in der Literatur berichtet [192]. Die Darstellung erfolgte dabei über eine nasschemische Route und anschließendes Kalzinieren bei $\vartheta = 1080^\circ\text{C}$ (siehe unten). Für die beiden Modifikationen

wird eine irreversible Phasenumwandlung von der α - in die β -Modifikation bei $\vartheta \sim 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ berichtet [135, 193].

Die β -Modifikation (RG: $Cmca$) ist aus verzerrt pentagonal-bipyramidalen $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppen aufgebaut, welche untereinander über *trans*-ständige Kanten in der pentagonalen Ebene zu Ketten entlang der kristallographischen a -Achse verknüpft sind (Abbildung 10.3b, unten). Diese Ketten sind untereinander in b -Richtung über eine der beiden Spitzen der pentagonalen Bipyramide verbunden, wobei die Verknüpfung abwechselnd mit der darüber gelegenen und der darunter gelegenen Kette gebildet wird (Abbildung 10.3b, oben). Die nicht kettenverknüpfende Spitze einer jeden Pyramide ist mit einer $[\text{PO}_4]$ -Baugruppe verbunden. In c -Richtung werden die Ketten nur durch $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder miteinander verknüpft, wobei jede Phosphatgruppe mit zwei $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppen über eine Ecke und mit einer dritten über eine Kante verbunden ist (Abbildung 10.3b, unten). Somit ist jede $[\text{ZrO}_7]$ -Baugruppe über zwei Kanten und eine Ecke mit anderen $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppen und über eine Kante und vier Ecken mit insgesamt fünf Phosphatgruppen (PO_4) verbunden.

Die monokline Modifikation (RG: $I2/m$) ist im Unterschied zur β -Form aus stark verzerrten $[\text{ZrO}_6]$ - und $[\text{ZrO}_7]$ -Baugruppen aufgebaut. Die $[\text{ZrO}_6]$ -Baugruppen sind über *cis*-ständige Kanten mit jeweils einem weiteren $[\text{ZrO}_6]$ Oktaeder und einer pentagonalen Bipyramide $[\text{ZrO}_7]$ verknüpft. Die pentagonal-bipyramidale $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppe ist über *trans*-ständige Kanten mit jeweils einer $[\text{ZrO}_7]$ - und einer $[\text{ZrO}_6]$ -Gruppe verbunden. Die Folge sind Zickzackketten aus abwechselnd zwei $[\text{ZrO}_6]$ und zwei $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppen entlang der kristallographischen a -Achse (Abbildung 10.3a, unten). Die Verknüpfung zwischen den Ketten erfolgt anders als in der orthorhombischen Modifikation nicht über Zirconium-Sauerstoff-Brücken, sondern ausschließlich über Phosphatgruppen. Dabei ist jeder $[\text{ZrO}_7]$ -Polyeder mit insgesamt fünf und jeder $[\text{ZrO}_6]$ -Polyeder mit vier $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft, wobei nur die $[\text{ZrO}_7]$ -Gruppen eine Kantenverknüpfung zu einer Phosphatgruppe aufweisen.

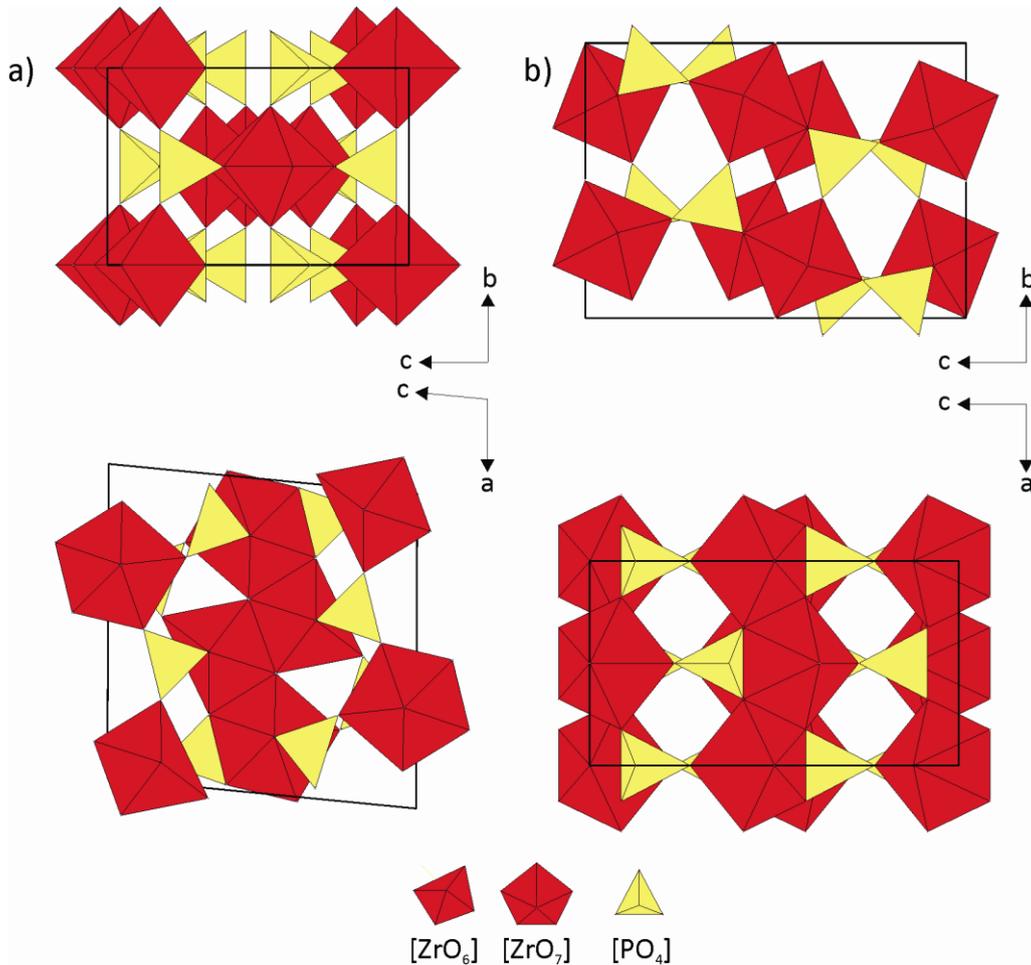


Abbildung 10.3 Blick auf die b - c - (oben) und a - c -Ebene (unten) der Elementarzellen von monoklinem [191] (a) und orthorhombischem $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [192] (b).

Zunächst wurden bei der Untersuchung des quasibinären Schnitts die Darstellungstemperaturen nach der Vorschrift von WALLEZ [191] zur Darstellung der monoklinen Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ gewählt. Die entsprechenden Mengen NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $\text{Zr}(\text{acac})_4$ wurden in ca. 50 mL Wasser aufgenommen und bei 100°C mehrere Stunden gerührt. Die dabei entstandene Suspension wurde filtriert und der Filtrückstand im Trockenschrank bei 100°C für einen Tag getrocknet. Anschließend wurde der Trockenrückstand verrieben und in einer Halbpulle an Luft für vier Tage mit einer Heizrate von $20\text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ ohne Zwischenschritt auf 1080°C erhitzt (Zr19 und Zr20).

Die Synthese nach der Vorschrift von WALLEZ lieferte $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ in der erwarteten monoklinen α -Modifikation neben wenig ZrP_2O_7 . Die Zugabe von V_2O_5 führte zur Bildung einer Verbindung, deren Beugungsbild der orthorhombischen β -Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ entsprach. Die Reflexpositionen waren gegenüber jenen von β - $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben. Das deutet auf den Einbau von Vanadium in das

Oxidphosphat, im Sinne der Mischkristallbildung $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ hin. Als Nebenphase wurde ZrO_2 anhand seines zweitstärksten Reflexes ($4\theta_{(111)} = 62,97^\circ$) identifiziert. Der stärkere Reflex (111) wird durch $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ überlagert. Diese Syntheseroute erwies sich im Hinblick auf die Bildung von Oxidphosphat als erfolgreich. Allerdings stellt der Filtrationsschritt ein Problem für die Gewährleistung der Elementbilanz aus der Einwaage dar. Das Filtrat zeigte im Fall von Experiment Zr20 noch eine leicht bläuliche Färbung, was auf nicht gefälltes Vanadium(IV) hindeutet. Aus diesem Grund wurde in den weiteren Experimenten entlang des quasibinären Schnitts $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 - \text{„Zr}_2\text{O}(\text{VO}_4)_2\text{“}$ auf den Filtrationsschritt verzichtet, und die Suspensionen statt dessen bis zur Trockene eingengt. Heizrate und Solvens wurden nicht verändert.

Die Experimente Zr21 und Zr22 bestätigen die Ergebnisse der Experimente Zr19 und Zr20. Alle übrigen Punkte entlang des quasibinären Schnitts zeigen dieselben Phasen. Dabei nimmt im Produktgemenge der Gehalt des Mischkristalls mit zunehmendem Gehalt an V_2O_5 in der Einwaage kontinuierlich ab. Alle Mischkristalle zeigten erwartungsgemäß gegenüber der Simulation verschobene Gitterkonstanten, wobei in allen Experimenten deren Vanadiumgehalt größer als 10% war, mit dem Auge keine Unterschiede in den Reflexverschiebungen mehr auszumachen waren. So wie die Menge an Mischkristall mit steigendem Gehalt an V_2O_5 abnimmt, so nimmt die Menge der Nebenphasen V_2O_5 (Shcherbinait [194, 195, 196]) und ZrO_2 (Baddeleyite [197]) zu (Abbildung 15.9). Das Auftreten von V_2O_5 (Guinieraufnahme), scheint im Hinblick auf die Temperatur ungewöhnlich und kann nur damit begründet werden, dass die 1080°C heißen Proben nicht abgeschreckt, sondern langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Offenbar führt dies, anders als bei zuvor auf 700°C erhitzten Proben zu einer teilweisen Rekristallisation der ansonsten amorph erstarrenden Schmelze. Die Farben der Proben bestätigen diese Überlegung, da die Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Zr20 bis Zr26 eine ocker bis dunkelbraune Färbung aufweisen.

Tabelle 10.2 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $Zr_2O(PO_4)_2$ - „ $Zr_2O(VO_4)_2$ “. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahme ^{a)}
		(mg)	(mmol)		
Zr19 (N) ^{b)}	$(NH_4)H_2PO_4$	574,6	4,995	1080; 4	α - $Zr_2O(PO_4)_2$, ZrP_2O_7 ^{c)}
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1611	4,999		
Zr20 (U) ^{b)}	NH_4VO_3	117,1	1,001	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2 ¹⁾
	$(NH_4)H_2PO_4$	460,5	4,003		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1611	4,999		
Zr21 (N)	$(NH_4)H_2PO_4$	574,9	4,998	1080; 4	α - $Zr_2O(PO_4)_2$, ZrP_2O_7 ^{c)}
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1611	4,999		
Zr22 (U)	NH_4VO_3	116,8	0,998	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2 ¹⁾
	$(NH_4)H_2PO_4$	460,0	3,999		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1611	4,999		
Zr23 (V)	NH_4VO_3	175,6	1,501	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2, V_2O_5 ^{c)}
	$(NH_4)H_2PO_4$	402,6	3,500		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1612	5,002		
Zr24 (W)	NH_4VO_3	234,3	2,003	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2, V_2O_5 ^{c)}
	$(NH_4)H_2PO_4$	345,7	3,005		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1612	5,002		
Zr25 (X)	NH_4VO_3	292,9	2,504	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2, V_2O_5 ^{c)}
	$(NH_4)H_2PO_4$	287,9	2,503		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1612	5,002		
Zr26 (Y)	NH_4VO_3	467,9	4,000	1080; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{d)} , ZrO_2, V_2O_5
	$(NH_4)H_2PO_4$	115,3	1,002		
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1611	4,999		

^{a)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

^{b)} Proben nach der Vorschrift von WALLEZ dargestellt.

^{c)} Wenige intensitätsschwache Reflexe.

^{d)} Die Phase zeigt das Beugungsbild von $Zr_2O(PO_4)_2$ -o mit leicht verschobenen Reflexen.

Die Untersuchungen der Gleichgewichtsbodenkörper lassen darauf schließen, dass der Einbau von Vanadium(V) in die Struktur des Zirkonium(IV)-oxidphosphats nur bis zu einer Substitution von etwa 10% P^{5+} durch V^{5+} möglich ist. Danach bilden sich neben dem Mischkristall mit der Grenzzusammensetzung die Oxide ZrO_2 und V_2O_5 , wobei letzteres unter den Reaktionsbedingungen als Schmelze vorliegt ($T_s(V_2O_5) = 677 \text{ °C}$ [2]).

Um ausreichend Punkte für eine Auftragung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens gegen den Vanadiumgehalt zu erhalten, wurden weitere 7 Experimente in geringen Abständen entlang dieses quasibinären Schnitts zwischen den Punkten N und U

durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen wurden die gleichen Vanadium- und Phosphorquellen verwendet, wie in den Experimenten zuvor. Als Quelle für ZrO_2 diente $Zr(acac)_4$. Darüber hinaus wurde, wegen der besseren Löslichkeit aller Edukte, Oxalsäure anstelle von Wasser eingesetzt. So wurden homogene, blaue Lösungen vor dem Eindampfen erhalten. Wie in Abschnitt 10.2 beschrieben, wurden die Lösungen bis zur Trockene eingedampft und der erhaltene Rückstand nachfolgend in einer Halbampulle an Luft getempert (Tabelle 10.3).

Tabelle 10.3 Experimente zur Mischkristallbildung $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahme ^{a)}
Zr27 (N)	$Zr(acac)_4$	817,2	1,676	1000; 4	α - $Zr_2O(PO_4)_2$
	$(NH_4)_2HPO_4$	222,0	1,681		
Zr28 (O)	$Zr(acac)_4$	815,1	1,671	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	5,7	0,049		
	$(NH_4)_2HPO_4$	216,0	1,636		
Zr29 (P)	$Zr(acac)_4$	813,0	1,667	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	9,5	0,081		
	$(NH_4)_2HPO_4$	211,3	1,600		
Zr30 (Q)	$Zr(acac)_4$	842,1	1,727	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	13,0	0,111		
	$(NH_4)_2HPO_4$	215,5	1,632		
Zr31 (R)	$Zr(acac)_4$	816,1	1,674	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	16,0	0,137		
	$(NH_4)_2HPO_4$	205,0	1,552		
Zr32 (S)	$Zr(acac)_4$	813,4	1,668	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	20,0	0,171		
	$(NH_4)_2HPO_4$	197,3	1,494		
Zr33 (T)	$Zr(acac)_4$	813,7	1,669	1000; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ^{c)} , ZrO_2 ^{b)}
	NH_4VO_3	25,0	0,214		
	$(NH_4)_2HPO_4$	192,1	1,455		

^{a)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

^{b)} Wenige intensitätsschwache Reflexe.

^{c)} Verbindung zeigt das Beugungsbild von $Zr_2O(PO_4)_2$ -o mit leicht verschobenen Reflexen.

Alle Experimente zeigten den Mischkristall β - $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$ als Hauptphase. Die Farbe der Produkte änderte sich von weiß (Zr27) über gelb (Zr30) bis nach ockerfarben (Zr33) (Abbildung 10.4). Letzteres könnte auf einen zunehmenden Gehalt an V_2O_5 im Produktgemenge hindeuten.



Abbildung 10.4 Fotos der Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Zr27 bis Zr33 (von links nach rechts).

Um die Phasenverhältnisse auch bei niedrigeren Temperaturen zu erfassen, wurden Experimente entlang dieses quasibinären Schnitts bei 700°C durchgeführt. Dabei wurde experimentell wie unter 10.2 beschrieben verfahren.

Tabelle 10.4 Gleichgewichtsexperimente bei $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ entlang des quasibinären Schnitts $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 - \text{„Zr}_2\text{O}(\text{VO}_4)_2\text{“}$. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		T ($^\circ\text{C}$);t (d)	Ergebnisse nach IP-Guinieraufnahmen ^{a)}
		(mg)	(mmol)		
Zr34 (U)	NH_4VO_3	116,8	0,998	450; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7, \text{ZrO}_2$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,5	4,002	700; 3	
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2438	4,999		
Zr35 (X)	NH_4VO_3	292,4	2,500	450; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7, \text{ZrO}_2$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	330,5	2,503	700; 3	
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2438	4,999		
Zr36 (Y)	NH_4VO_3	467,7	3,998	450; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,2}\text{V}_{0,8})_2\text{O}_7, \text{ZrO}_2$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,0	1,000	700; 3	
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2438	4,999		
Zr37 (Z)	NH_4VO_3	584,8	4,999	450; 3	$\text{ZrV}_2\text{O}_7, \text{ZrO}_2$
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	2439	5,001	700; 3	

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach dem letzten Temperschnitt aufgenommen.

Alle Experimente bei 700°C zeigten in ihren Röntgenpulverdiffraktogrammen Vertreter des Mischkristalls $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ neben ZrO_2 , wobei die Zusammensetzung des Mischkristalls erwartungsgemäß mit der Menge des eingewogenen Vanadiums korrelierte. Die aus den Experimenten resultierenden Phasenverhältnisse sind in Abschnitt 10.4.4 zusammengefasst.

10.4.2 Röntgenographische Charakterisierung von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$

Die Simulation des Beugungsdiagramms der orthorhombischen β -Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [192] diente als Grundlage für die Indizierung der Beugungsbilder der

Bodenkörper aus den Experimenten Zr27 bis Zr33. Mit den erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX [59] die jeweiligen Simulationen berechnet. Diese wurden anschließend mit den beobachteten Pulverdiffraktogrammen verglichen. Pulveraufnahmen, Indizierungstabellen und Simulationen sind in Anhang A: Pulverdiffraktogramme (Abbildung 15.10 bis Abbildung 15.15 und Tabelle 15.8 bis Tabelle 15.13) abgebildet und in Tabelle 10.5 zusammengefasst.

Tabelle 10.5 Auswertung der Guinieraufnahmen von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$; n(Refl.): Anzahl der zur Indizierung verwendeten Reflexe.

Nr.	Einwaage	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	n(Refl.)
Literatur	$\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	6,624(1)	8,637(2)	11,872(2)	679,21	-
Zr28	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{O}_4)_2$	6,6395(5)	8,6604(9)	11,9004(8)	684,3(1)	37
Zr29	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_4)_2$	6,6399(5)	8,6612(8)	11,9006(7)	684,40(9)	37
Zr30	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_4)_2$	6,6399(5)	8,6642(8)	11,9049(7)	684,89(9)	38
Zr31	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,92}\text{V}_{0,08}\text{O}_4)_2$	6,6405(8)	8,663(1)	11,903(1)	684,8(1)	38
Zr32	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_4)_2$	6,6410(7)	8,666(1)	11,905(1)	685,1(1)	38
Zr33	$\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{O}_4)_2$	6,642(1)	8,673(2)	11,910(1)	686,2(2)	38

Der Vergleich, der aus den Beugungsbildern bestimmten Gitterparametern mit jenen aus der Literatur zeigt, dass in allen Fällen größere Gitterparameter bestimmt wurden. Die Differenz zu den Literaturwerten fällt dabei allerdings wesentlich deutlicher aus, als die Differenz zwischen den Gitterparametern der einzelnen Mischkristallproben. Es wird angenommen, dass dieser Sprung in den Gitterparametern methodenbedingt ist, da die Literaturwerte am Einkristall ermittelt wurden. Die Gitterparameter von vanadiumfreiem orthorhombischen $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ konnten in dieser Arbeit nicht bestimmt werden, da ohne die Zugabe von Vanadium in den Experimenten immer die monokline Modifikation erhalten wurde. Die in der Literatur angegebene Darstellungstemperatur für $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ von $\vartheta \sim 1600$ °C war in der vorliegenden Arbeit nicht zugänglich. Die Auftragung zeigt eine geringe Zunahme des Zellvolumens mit dem Vanadiumgehalt (Abbildung 10.5). Eine genauere Aussage ist jedoch nicht möglich.

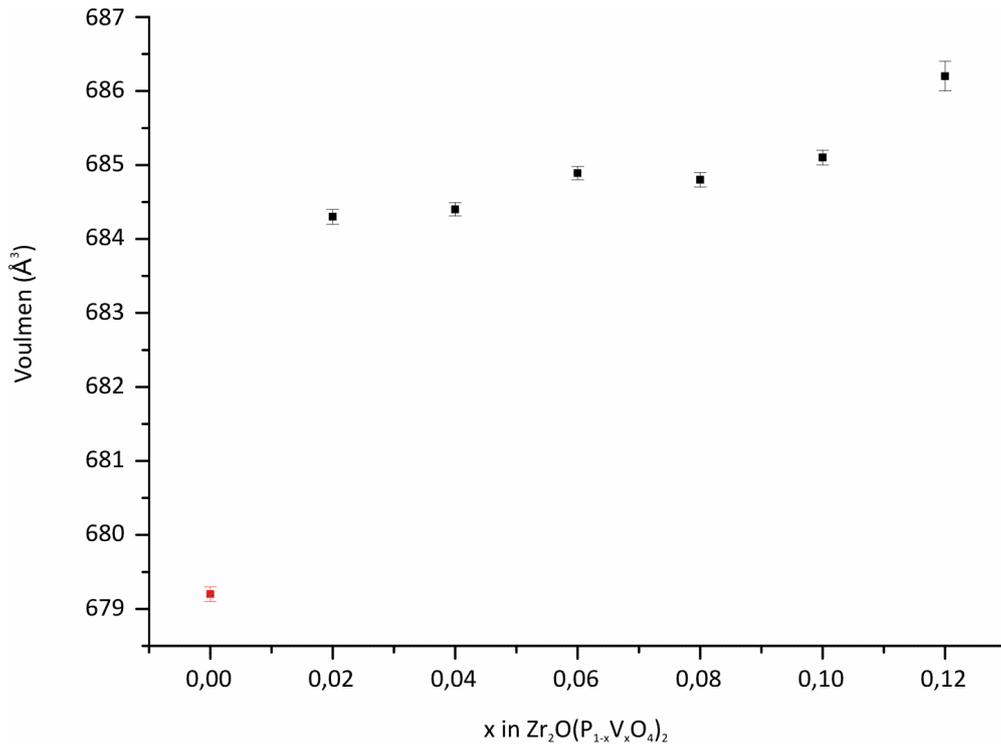


Abbildung 10.5 Auftragung des Zellvolumens der Proben $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ aus den Experimenten Zr28 bis Zr33. Literaturwert für das Volumen von $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (rot)

10.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an Proben $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$

Um einen Beleg für den Einbau von Vanadium(V) in die Struktur des Oxidphosphates zu erhalten wurden ^{51}V -NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Bodenkörpern (BK) der Experimente Zr29 und Zr33 durchgeführt. BK (Zr29) war von gelber Farbe, während BK (Zr33) bereits einen ockerfarbenen Ton zeigte (vgl. Abbildung 10.4).

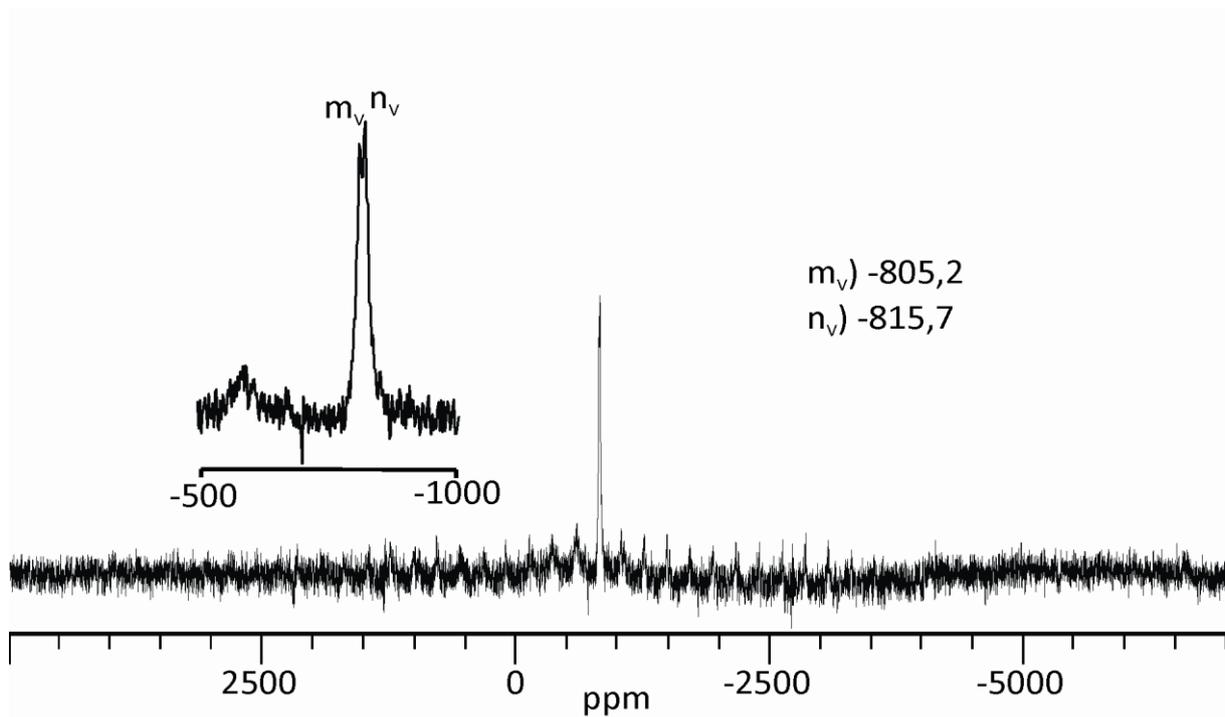


Abbildung 10.6 ^{51}V -NMR-Spektrum von BK (Zr29). Isotrope Signale $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_4)_2$ (n_v und m_v).

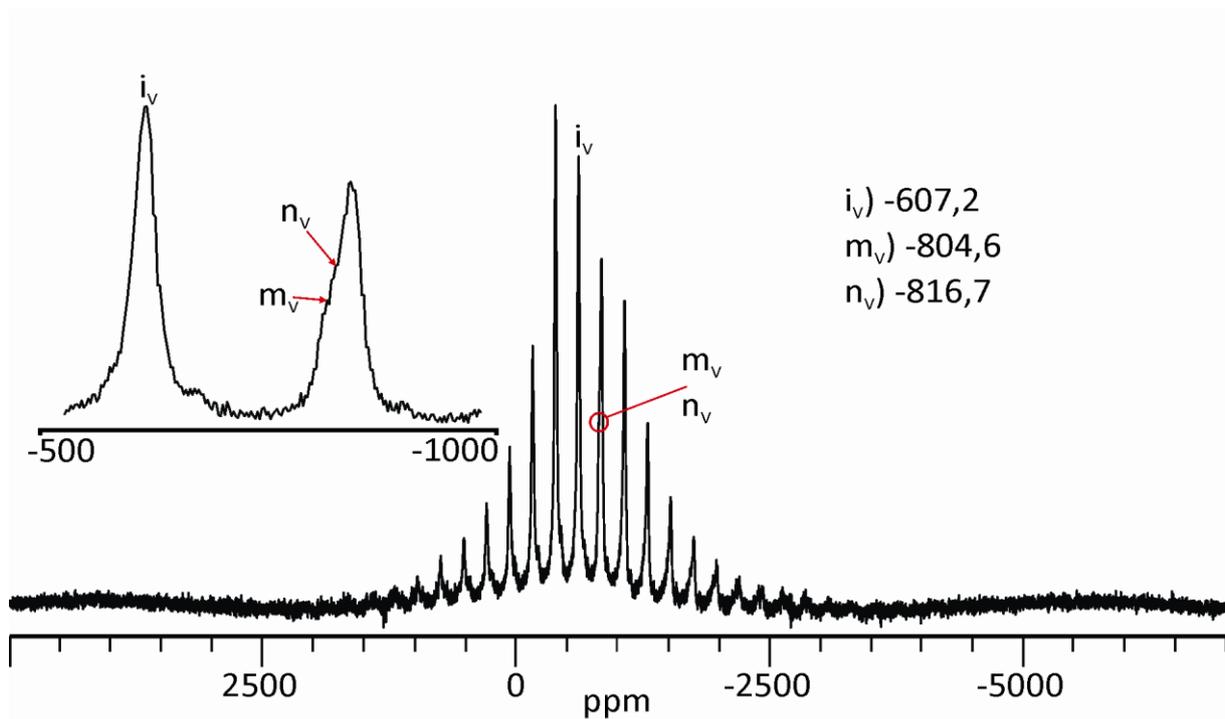


Abbildung 10.7 ^{51}V -NMR-Spektrum von BK (Zr33). Isotrope Signale von V_2O_5 (i_v), und $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{O}_4)_2$ (n_v und m_v).

Im Spektrum von BK (Zr29) tritt ein einzelner Peak mit einer geringen Aufspaltung in zwei isotrope Signale m_v ($\delta_{\text{iso}} = -805,2$ ppm) und n_v ($\delta_{\text{iso}} = -815,7$ ppm) auf. Die isotropen

chemischen Verschiebungen werden dem Mischkristall $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis von isotropem Signal zu Seitenbanden lässt auf eine tetraedrische Umgebung für Vanadium im Sinne einer $[\text{VO}_4^{3-}]$ -Baugruppe schließen (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die Aufspaltung des Hauptsignals ist unerwartet, da für die vanadiumfreie Stammverbindung nur eine kristallographische Phosphorlage (Wyckofflage 8f) berichtet wird.

Die ockerfarbene Probe BK (Zr33) zeigt im ^{51}V -NMR-Spektrum das isotrope Signal von V_2O_5 ($i_{\text{V}} = -607,2$ ppm), welches das Spektrum klar dominiert. Dennoch konnten beide Signale über die Spektrometersoftware auf halber Höhe einer V_2O_5 Seitenbande als schwache Schultern identifiziert werden [104].

Der Einbau von Vanadium(V) in Zirkoniumoxidphosphat findet demnach statt. Aufgrund der Bildung von V_2O_5 wird das Ende der Mischbarkeit im Bereich $0,10 \leq x \leq 0,12$ (Exp. Zr32 und Zr33) vermutet.

10.4.4 Ergebnisse der Untersuchung des quasibinären Schnittes $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 - \text{„Zr}_2\text{O}(\text{VO}_4)_2\text{“}$

Die Untersuchungen zeigen, dass der Einbau von Vanadium(V) in $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ bis zu einer Grenzzusammensetzung von etwa $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4)_2$ möglich ist. Zusätzliche Mengen an „ $\text{Zr}_2\text{O}(\text{VO}_4)_2$ “ führen zur Bildung der koexistierenden Phasen $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4)_2$, V_2O_5 und ZrO_2 , wie röntgenographisch und NMR-spektroskopisch belegt wurde (vgl. Abschnitt 10.4.2 und 10.4.3). Bemerkenswert ist, dass für die Mischkristalle $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ die Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ beobachtet wird. Deren Kristallisationstemperatur wird in der Literatur mit 1580 °C [192] angegeben. Ein solcher Zusammenhang zwischen Phasenbildungstemperatur und Vanadiumgehalt konnte auch schon für die Kristallisation anderer Mischkristallreihen wie $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ (Abschnitt 10.6) oder $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ (Abschnitt 8.4.4) beobachtet werden. Allerdings war der Effekt für jene Mischkristalle weniger stark ausgeprägt. Die Experimente bei tieferen Temperaturen ($\vartheta = 700$ °C) zeigen die Koexistenz von ZrO_2 mit den Mischkristallen des Pyrovanadates $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ anstelle der monoklinen Oxidphosphatmischkristalle. Die aus den Experimenten resultierenden Phasenverhältnisse für $\vartheta = 1080$ °C sind in Abbildung 10.12 dargestellt, jene für $\vartheta = 700$ °C in Abbildung 10.11.

10.5 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $Zr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ - „ $Zr_{0,25}Zr_2(VO_4)_3$ “

Die Verbindung $Zr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ gehört zur NASICON-Strukturfamilie (Abschnitt 7) und wurde erstmalig von ALAMO und ROY 1984 [135] berichtet. Es wurde der Versuch unternommen, diese Verbindung darzustellen und Vanadium(V) in die Kristallstruktur einzubauen. Die aus der Literatur entnommene Syntheseroute ging von ZrO_2 und $(NH_4)_2HPO_4$ suspendiert in H_2O aus, wobei der weitere Verlauf sich nicht von der in Abschnitt 10.2 beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise unterschied. ALAMO und ROY geben an, die Synthese bei $1000^\circ C$ bis $1400^\circ C$ durchgeführt zu haben, genauere Angaben fehlen. Die Experimente in der vorliegenden Arbeit wurden bei $1100^\circ C$ durchgeführt. Darüber hinaus wurde Zirkonylchlorid anstelle von ZrO_2 eingesetzt (Tabelle 10.6).

Tabelle 10.6 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $Zr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3 /$ „ $Zr_{0,25}Zr_2(VO_4)_3$ “. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		T ($^\circ C$); t (d)	Ergebnisse nach IP-Guinieraufnahme
		(mg)	(mmol)		
Zr38 (AA)	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	2,9552	9,24	1100; 4	α - $Zr_2O(PO_4)_2$, β - $Zr_2O(PO_4)_2$, ZrP_2O_7
	$(NH_4)_2HPO_4$	1,6262	12,32		
Zr39 (AB)	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	2,9312	9,16	1100; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ZrP_2O_7
	$(NH_4)_2HPO_4$	1,4630	11,08		
	NH_4VO_3	0,1245	1,07		
Zr40 (AC)	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	2,9310	9,16	1100; 4	„ β - $Zr_2O(PO_4)_2$ “ ZrP_2O_7
	$(NH_4)_2HPO_4$	1,4630	11,08		
	NH_4VO_3	0,2490	2,13		

^{a)} Gemenge aus orthorhombischer und monokliner Modifikation.

In keinem der Experimente wurde die Zielverbindung erhalten. Es ist anzunehmen, dass die Temperatur von $1100^\circ C$ nicht ausreichend hoch war.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsbodenkörper lieferte in allen Fällen $Zr_2O(PO_4)_2$ (bzw. den Mischkristall) neben reinem ZrP_2O_7 . Bemerkenswert ist das Auftreten der orthorhombischen β -Modifikation des Oxidphosphates in dem vanadiumfreien Ansatz. Dies zeigt, dass die Temperatur von $1100^\circ C$ die in [135, 193] beschriebene Phasenumwandlung einleitet. Die Farbe des Gleichgewichtsbodenkörpers aus Experiment Zr40 zeigte im Unterschied zu den beiden anderen, welche weiß (Zr38) und blass gelb (Zr39) waren, wieder den ockerfarbenen Ton von V_2O_5 .

Wegen der Hürde der in der Literatur berichteten hohen Temperaturen, wurden keine weiteren Versuche unternommen Vanadium in $\text{Zr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ einzubauen. In Abbildung 10.12 sind die aus diesen Experimenten abgeleiteten Koexistenzen dargestellt.

10.6 Synthese von Proben für die katalytischen Untersuchungen

Für die in Kapitel 12 beschriebenen katalytischen Tests wurden der Mischkristallreihen $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ und $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ausgewählt und in Mengen zu 10 g dargestellt. Die Darstellung erfolgte auf die in Abschnitt 10.2 beschriebene Weise, wobei aufgrund der Probenmengen einige kleinere Anpassungen vorgenommen werden mussten. Bei Ansätzen dieser Größe stellte das bei Verwendung von Oxalsäure auftretende Aufquellen der Probe ein präparatives Hindernis dar. Dies wurde umgangen, indem für den letzten Trocknungsschritt anstelle des Sandbades eine Haushaltsmikrowelle (540 W) verwendet wurde. Der Einsatz der Mikrowelle erlaubt, den Quellvorgang der Bodenkörper bereits vor der Kalzinierung unter kontrollierten Bedingungen einzuleiten. Unerwünschter Kontakt der Probe mit der Ofenwand und Probenverlust können so umgangen werden. Nach der Trocknung wurde, wie in Abschnitt 10.2 beschrieben, verfahren. Alle Angaben über Temperatur, Temperzeiten, eingesetzten Edukte und Mengen, sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung sind in Tabelle 10.7 und Tabelle 10.8 zusammengefasst.

Die für die katalytische Untersuchung vorgesehenen Proben des Mischkristalls $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$ zeigten das erwartete Beugungsbild von orthorhombischem β -Zirkoniumoxidphosphat in den bei $\vartheta = 1080$ °C getemperten Proben. In Experiments Zr41 (Punkt U) wurde ebenfalls wieder ZrO_2 (Baddeleyite) in sehr geringen Mengen nachgewiesen.

Unerwartet zeigten die Beugungsbilder der bei $\vartheta = 450$ °C getemperten Proben ein Reflexmuster, das auf die monokline α -Phase des Oxidphosphates hindeutet (Abbildung 10.8).

Tabelle 10.7 Proben von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ für die katalytischen Untersuchungen. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Temperaturdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		T (°C); t (d)	Ergebnisse nach IP-Guinieraufnahmen
		(g)	(mol)		
Zr41 (U)	NH_4VO_3	3,5098	0,0300	1080; 4	$\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$ $\text{ZrO}_2^{\text{a)}$
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	13,805	0,1200		
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48,336	0,1500		
Zr42 (U)	NH_4VO_3	3,5098	0,0300	450; 4	$\alpha\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	13,805	0,1200		
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48,336	0,1500		
Zr43 (S)	NH_4VO_3	1,7550	0,0150	1080; 4	$\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	15,529	0,1350		
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48,337	0,1500		
Zr44 (S)	NH_4VO_3	1,7550	0,0150	450; 4	$\alpha\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	15,529	0,1350		
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48,337	0,1500		

a) Wenige intensitätsschwache Reflexe.

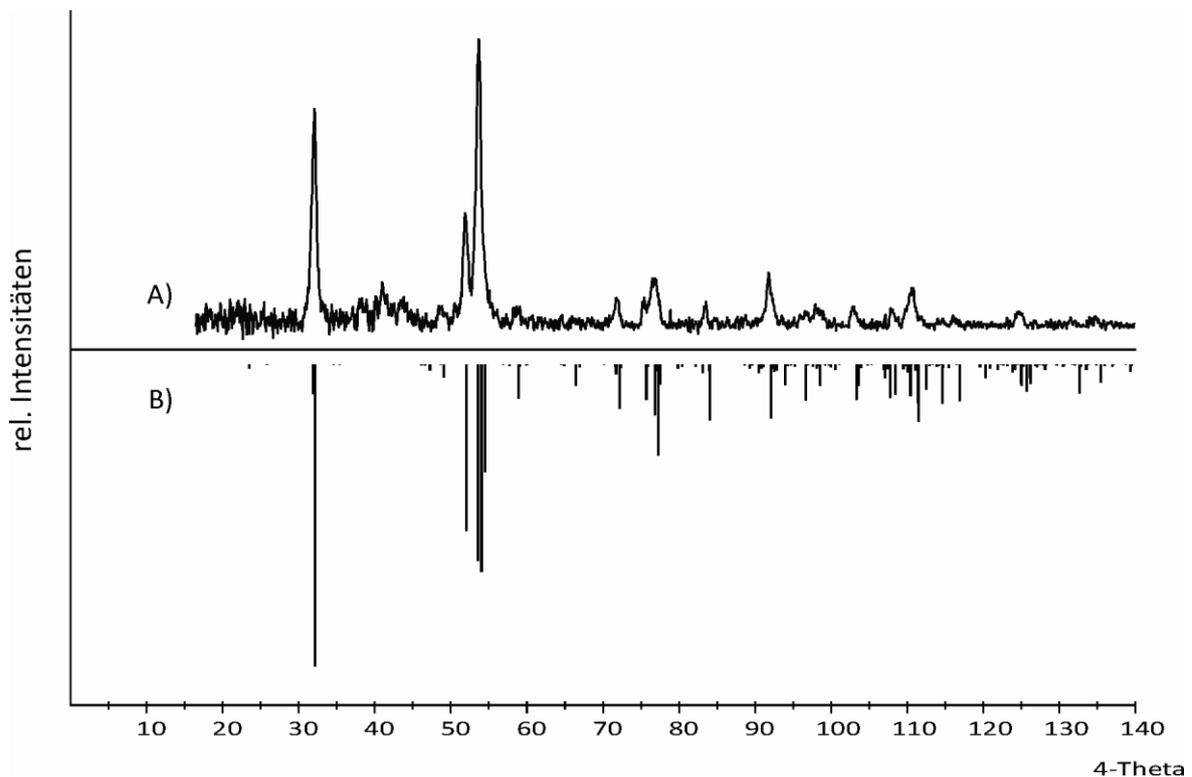


Abbildung 10.8 IP-Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment Zr42 (Punkt U) (A). Simulation (B) von $\alpha\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ nach [191].

Geringe Verschiebungen in den Reflexlagen gegenüber jenen von reinem $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ deuten auf einen Einbau von Vanadium in die monokline Modifikation hin. Dass die monokline α -Modifikation bei niedrigeren Temperaturen als die β -Modifikation kristallisiert ist durch die Literatur belegt [135, 193], überraschend ist allerdings die Kristallinität der Probe.

Tabelle 10.8 Proben von $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ für die katalytischen Untersuchungen. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 10.1). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage		T (°C); t (d)	Ergebnisse nach IP-Guinieraufnahmen
		(g)	(mol)		
Zr45 (J)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2551	0,0333	450; 3	amorph ^{a)}
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6,6027	0,05		
	NH_4VO_3	1,9496	0,0166		
Zr46 (J)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2549	0,0333	700; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6,6025	0,05		
	NH_4VO_3	1,9496	0,0166		
Zr47 (K)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2559	0,0333	450; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$ ^{b)}
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4,4017	0,0333		
	NH_4VO_3	3,8993	0,0333		
Zr48 (K)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2549	0,0333	700; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4,4017	0,0333		
	NH_4VO_3	3,8996	0,0333		
Zr49 (L)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2549	0,0333	450; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2,2009	0,0166		
	NH_4VO_3	5,8492	0,05		
Zr50 (L)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2549	0,0333	700; 3	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2,2008	0,0166		
	NH_4VO_3	5,849	0,05		
Zr51 (M)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2541	0,0333	450; 3	ZrV_2O_7
	NH_4VO_3	7,7986	0,0666		
Zr52 (M)	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	16,2549	0,0333	700; 3	ZrV_2O_7
	NH_4VO_3	7,7986	0,0666		

^{a)} Beugungsbild zeigt wenige breite Reflexe, welche auf das Vorliegen von $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [] hindeuten.

^{b)} Schlecht kristallisiert.

Die Beugungsbilder aller bei hohen Temperaturen getemperten Proben zeigten röntgenrein die angestrebten Zielphasen. Da die Mischkristallreihe in der Literatur ausführlich beschrieben ist [181], wurde auf eine Indizierung der Beugungsbilder verzichtet. Stattdessen wurden zur Charakterisierung Simulationen für die vorgegebenen Zusammensetzungen

unter Annahme von idealem VEGARD-verhalten [179] berechnet und mit den Beugungsbilder verglichen. In jedem Fall zeigte sich sehr gute Übereinstimmung. Die bei 450 °C getemperten Proben zeigen bei gleicher Temperatur den schon mehrfach erwähnten Trend der früheren Kristallisation vanadiumreicher gegenüber vanadiumarmer Proben. Während der BK von ZrP_2O_7 (Zr45) noch nahezu amorph vorlag, war in BK (Zr51), ZrV_2O_7 schon ein gut kristallisiertes Produkt im Beugungsbild zu erkennen.

10.7 NMR-spektroskopische Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$

Zur vollständigen Charakterisierung und nicht zuletzt um Bezugspunkte für die Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ zu erhalten, wurden ^{31}P - und ^{51}V -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen an den Gleichgewichtsbodenkörpern der Experimente Zr45 bis Zr52 durchgeführt. Die gut kristallisierten Proben der Experimente Zr46, Zr48 und Zr50 zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils die beiden charakteristischen Signale der PVO_7^- (s_p) und P_2O_7^- Gruppen (t_p) mit gegenläufigen Intensitäten bei steigendem Vanadiumgehalt (Abbildung 10.9). Entsprechende Beobachtungen sind in der Literatur bekannt [181]. Die ^{51}V -NMR Spektren der gleichen Proben zeigen das für tetraedrisch koordiniertes V^{5+} charakteristische Profil mit einem zentralen isotropen Signal zwischen -780 und -817 ppm (Tabelle 10.9). Die Intensität der Seitenbanden weist auf eine leichte Verzerrung der Tetraeder hin (vgl. Abschnitt 4.1.2).

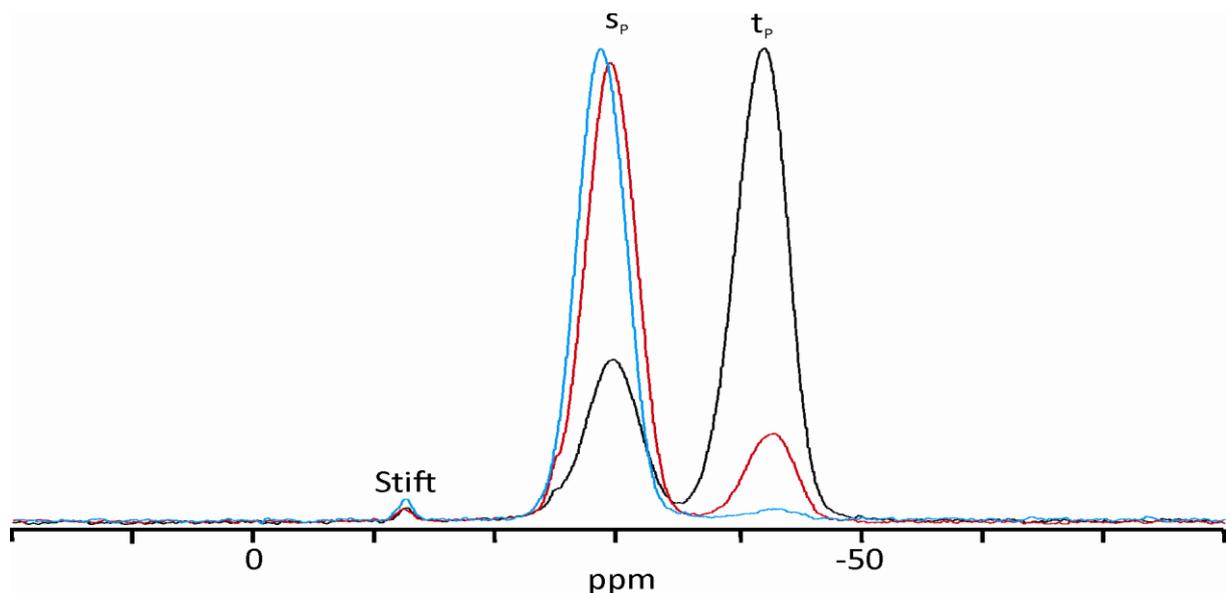


Abbildung 10.9 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der bei 700 °C getemperten Proben von $\text{Zr}(\text{P}_{0.75}\text{V}_{0.25})_2\text{O}_7$ (schwarz) $\text{Zr}(\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{O}_7$ (rot) und $\text{Zr}(\text{P}_{0.25}\text{V}_{0.75})_2\text{O}_7$ (blau). Zur Bedeutung des „Stift-Signals“ siehe (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.4)

Tabelle 10.9 Zusammenfassung der in den ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Spektren beobachteten Resonanzen und deren isotrope chemische Verschiebungen.

Nr.	Nominale Zusammensetzung	^{31}P -NMR-Spektrum δ_{iso} (ppm)	^{51}V -NMR-Spektrum δ_{iso} (ppm)
Zr45	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	x_{P} -24,4 (Abbildung 16.11) z_{P} -33,8	j_{V} -733,8 (Abbildung 16.39)
Zr46	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	s_{P} -29,1 (Abbildung 16.11) t_{P} -41,6	j_{V} -814,9 (Abbildung 16.36)
Zr47	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7^{2)}$	s_{P} -28,0 (Abbildung 16.15)	j_{V} -789,5 (Abbildung 16.40)
Zr48	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7^{2)}$	s_{P} -29,0 (Abbildung 16.12) t_{P} -42,5	j_{V} -816,9 (Abbildung 16.37)
Zr49	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	s_{P} -29,0 (Abbildung 16.16) t_{P} -42,5	j_{V} -787,4 (Abbildung 16.41)
Zr50	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	s_{P} -28,0 (Abbildung 16.13) t_{P} -43,0	j_{V} -794,9 (Abbildung 16.38)
Zr51	ZrV_2O_7	--	j_{V} -779,9 (Abbildung 16.42) l_{V} -867,2
Zr52	ZrV_2O_7	--	$a_{\text{V}} - f_{\text{V}}$ -756 bis -800 (Abbildung 16.27)

Die bei $\vartheta = 450$ °C getemperten Proben zeigen in den ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Spektren die typischen Profile der Mischkristalle $\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$ ($x = 0,25$). Die einzige Ausnahme bildet Experiment Zr45, mit dem niedrigsten Vanadiumanteil, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Signal mit zwei Spitzen bei den isotropen chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{iso}}(y_{\text{P}}) = -24,4$ und $\delta_{\text{iso}}(z_{\text{P}}) = -33,8$ ppm zeigt. Bei denen es sich um jene von $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [198] handeln könnte. Im ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt sich ein sehr verrauschtes einzelnes Signal bei -733,8 ppm, das von einem sehr schlecht kristallisiertem Divanadat stammen könnte. Ein weitere Besonderheit stellt das Signal $\delta_{\text{iso}}(l_{\text{V}}) = -867,2$ ppm dar, welches im ^{51}V -NMR-Spektrum von Experiment Zr51 beobachtet wurde. Für dieses kann keine Erklärung gegeben werden. V_2O_5 oder VOPO_4 wurden in keinem Fall nachgewiesen.

10.8 Ergebnisse und Diskussion

Zur Klärung der zu den Phasenverhältnisse im quasiternären System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ wurde der Schwerpunkt der Untersuchung auf die Bildungstemperaturen der Randphasen gelegt, für welche der Einbau von Vanadium(V) in die Phosphatstrukturen überprüft werden sollte. Dabei wurden innerhalb des Systems keine neuen ternären Phosphate oder Vanadate(V) beobachtet. Ebenso ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Suche nach unbekannt Phasen. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass der Einbau von Vanadium(V) in die Kristallstruktur des orthorhombischen $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$ bis zu einem Maximum von $\sim 10\%$ zwischen 1000°C und 1100°C möglich ist.

Im Folgenden werden die aus den Experimenten abgeleiteten Phasenverhältnisse diskutiert.

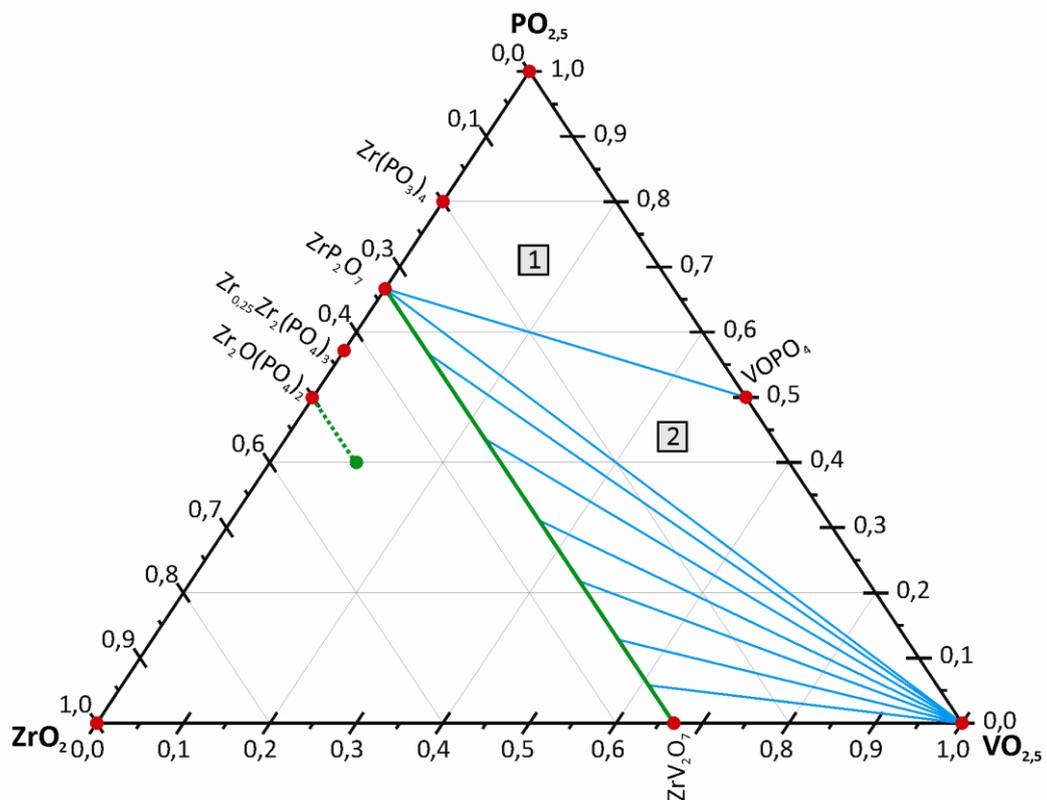


Abbildung 10.10 Darstellung der Phasenverhältnisse bei $\vartheta = 450^\circ\text{C}$ mit abgeleiteten Koexistenzlinien (blau) und Mischkristallreihen (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet.

Die Experimente bei 450°C ergaben die Koexistenz von ZrP_2O_7 mit VOPO_4 und V_2O_5 (Koexistenzgebiet 2). Für höhere Gehalte an P_4O_{10} ergibt sich Koexistenzgebiete 1, welches durch ZrP_2O_7 , VOPO_4 und P_4O_{10} wird (vgl. Abschnitt 10.3; Abbildung 10.10). An die untere Kante von Koexistenzgebiet 2 schließt sich eine Schar von Koexistenzlinien an, welche jeden

Punkt der Mischkristallreihe mit V_2O_5 verbindet. Auf der ZrO_2 -reichen Seite des Dreiecks ergaben sich Hinweise auf einen Einbau von V^{5+} in die monokline α -Modifikation von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Dies ist im Hinblick auf das Bildungsverhalten des unsubstituierten Zirkoniumoxidphosphats ungewöhnlich, da in den Folgeexperimenten bei höherer Temperatur diese Phase nicht bestätigt werden konnte.

Experimente bei 700°C zeigten keinerlei Hinweise auf die Bildung von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$ oder von Mischkristallen $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Stattdessen zeigten die Experimente, dass die Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ bei 700°C mit den binären Oxiden ZrO_2 und V_2O_5 koexistiert. Die Phasenverhältnisse bei 700°C sind nur geringfügig gegenüber jenen bei 450°C verändert. (Abbildung 10.11).

Oberhalb von 1000°C ist die Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ nicht mehr stabil. Stattdessen wird die Bildung von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) beobachtet. Die Mischkristallreihe koexistiert mit ZrP_2O_7 und ZrO_2 . Die Verbindung mit der Grenzzusammensetzung $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4)_2$ koexistiert mit ZrO_2 und V_2O_5 (Koexistenzgebiete 3; Abschnitt 10.4), sowie mit $\text{ZrP}_2\text{O}_7 / \text{V}_2\text{O}_5$ (Koexistenzgebiet 4; Abschnitt 10.5).

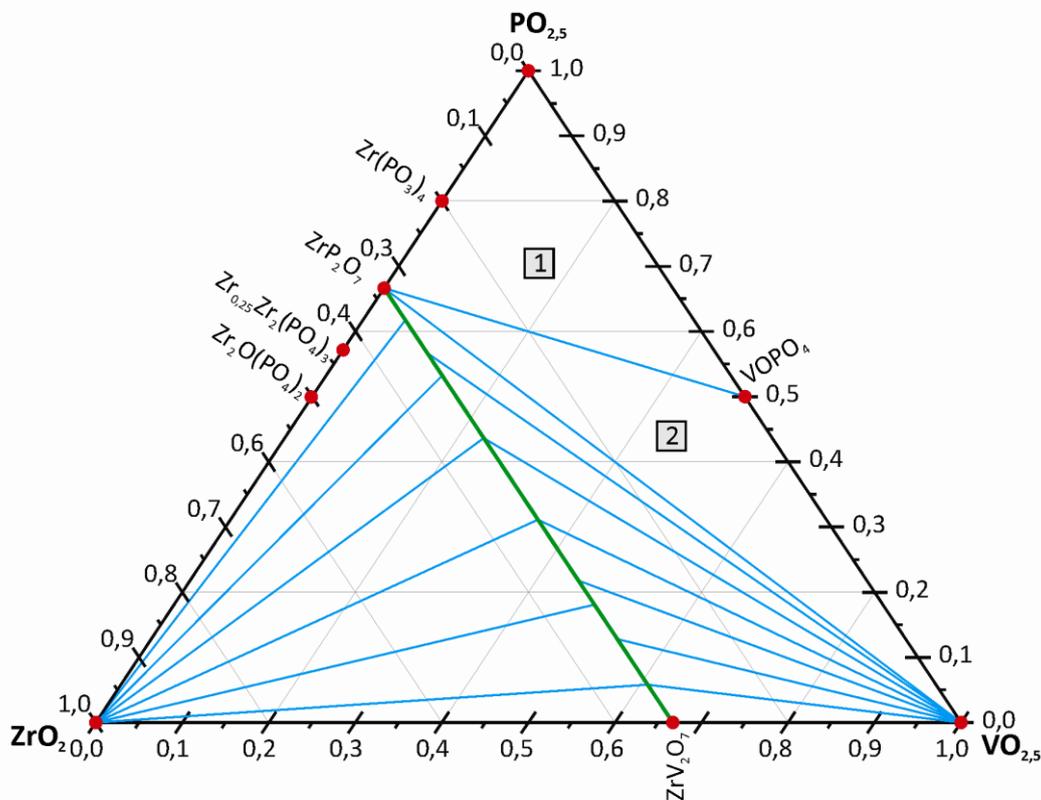


Abbildung 10.11 Darstellung der Phasenverhältnisse bei 700°C mit Koexistenzlinien (blau) und Mischkristallreihen (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet.

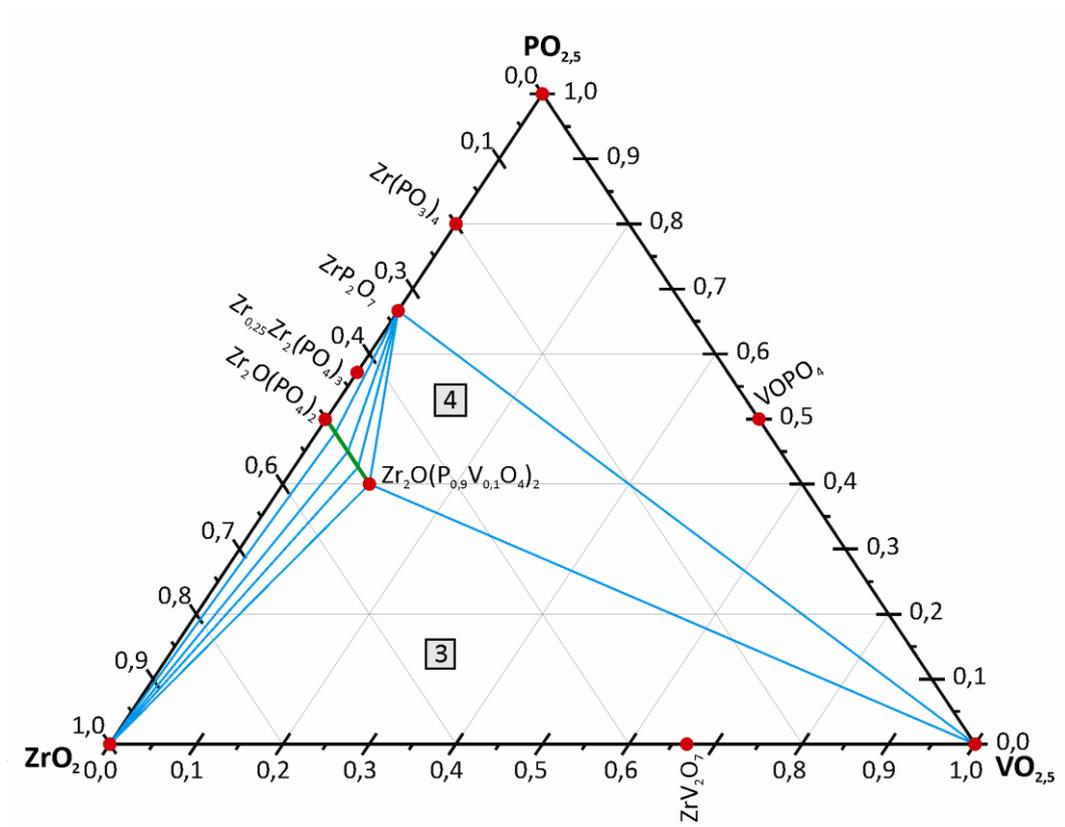


Abbildung 10.12 Darstellung der Phasenverhältnisse bei $\vartheta = 1080\text{ °C}$ mit Koexistenzlinien (blau) und Mischkristallreihen (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet.

11 Das System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅

11.1 Übersicht

Niob(V)-Verbindungen finden als Katalysatormaterial in verschiedenen heterogen katalysierten Prozessen Anwendung [199]. Als Beispiele seien die Biodieselsynthese an Nb₂O₅ und NbOPO₄ [200], die Epoxidation von Olefinen an „nichtzeolithisch“ geträgertem Nb₂O₅ [201] sowie die Darstellung von Methacrylsäure an geträgertem (SiO₂-Träger) Nb₂O₅ [202], genannt. Ein für diese Arbeit besonders hervorzuhebender Aspekt, ist der bereits in Abschnitt 1.2 erwähnte Typ 2 Promotoreffekt auf den VPO-Katalysator, welcher auf einen Einbau von Nb⁵⁺ in (VO)₂P₂O₇ zurückgeführt wird [22, 37, 38]. Kristallchemisch ist dieser Einbau noch nicht geklärt. Ein weiterer Aspekt bei der Verwendung von Niob in einigen Katalysatoren besteht in dem, in der Literatur beschriebenen positiven Einfluss auf Lebensdauer, Aktivität und Selektivität. Das gilt insbesondere bei Katalysatormaterialien für den Einsatz in der oxidativen Dehydrogenierung [203, 204], welche auch als der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA gilt (Abschnitt 1.2).

Vor diesem Hintergrund sollte das System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅ (Abbildung 11.1) näher untersucht werden. Ziel der Arbeiten war die Erfassung des Phasenbestandes, die Identifizierung neuer Phasen, sowie die Untersuchung von deren Eignung für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid. Zu diesem Zweck wurden Gleichgewichtsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren neben Vanadyl(V)-phosphat VOPO₄ [111-119], noch die Vanadium-niob-oxide V₂Nb₉O_{27,5} (V₄Nb₁₈O₅₅) [205] und VNb₉O₂₅ [206], das Nioboxidvanadat NbOVO₄ [207, 208] sowie die verschiedenen Niobphosphate und Nioboxidphosphate Nb₂P₄O₁₅ [209], NbP_{1,8}O₇ [210], Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ [211], Nb₅P₇O₃₀ [212], NbOPO₄ [207, 213] und PNb₉O₂₅ [214] aus der Literatur bekannt. Das quaternäre Niob(V)-vanadium(IV)-orthophosphat NbV(PO₄)₃ war ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben [215]. Über „volloxydierte“ quaternäre Verbindungen (NbO_{2,5})_x (VO_{2,5})_y (PO_{2,5})_z (x+y+z = 1) lagen zu Beginn der hier vorliegenden Arbeit keine Informationen vor.

11.2 Gleichgewichtsuntersuchungen im System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅

Zur Erfassung des Phasenbestandes und zum Verständnis der Gleichgewichtsbeziehungen im System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅ wurden Experimente unter Anwendung des Konzepts der nasschemischen Vorläufersynthese (Abschnitt 2.6) durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen wurden Ammoniumdioxalatonioibat $\{(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O\}$, Nioboxalat $(Nb(HC_2O_4)_5 \cdot 6H_2O)$, $(NH_4)_2HPO_4$ und V₂O₅ verwendet (Tabelle 5.1). Die Edukte wurden dabei in den jeweiligen Stoffmengenverhältnissen gelöst. Überwiegend wurde dabei Oxalsäure (0,5 bis 0,6 mol / L) verwendet, wobei die Lösung die charakteristische blaue Farbe des $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ -Ions annahm. Zu Beginn der Untersuchungen wurden auch Versuche in HNO₃ und H₂O durchgeführt. Diese Route wurde nicht weiterverfolgt, da weder eine bessere Löslichkeit der Edukte, noch ein Einfluss auf die Produktbildung festgestellt werden konnte. Die oxalsauren Lösungen wurden auf dem Sandbad bis zur Trockene eingengt. Bei der Wahl eines ausreichend hohen Reaktionsgefäßes wurde während des Trocknungsvorgangs ($\vartheta \sim 150^\circ C$) die Kondensation von Oxalsäurehydrat an den Gefäßwänden beobachtet. Der am Ende des Trocknungsvorgangs erhaltene grüne bis gelbgrüne röntgenamorphe Rückstand wurde verrieben, in eine Kieselglashalbampulle überführt und mit einer Heizrate von $50 K \cdot h^{-1}$ auf $450^\circ C$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für mehrere Stunden gehalten. Anschließend wurde mit der gleichen Heizrate auf die entsprechende Zieltemperatur zwischen 450 und $1000^\circ C$ erhitzt und für mehrere Tage an Luft kalziniert.

Die genauen Einwaagen, Temperzeiten, verwendeten Edukte und Lösungsmittel, sowie die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in den Tabellen der jeweiligen Abschnitte zusammengefasst. Die Einwaagen der Experimente wurden entlang quasibinärer Schnitte gewählt (Abbildung 11.1). Die Beschreibung und Diskussion der Experimente erfolgt entsprechend.

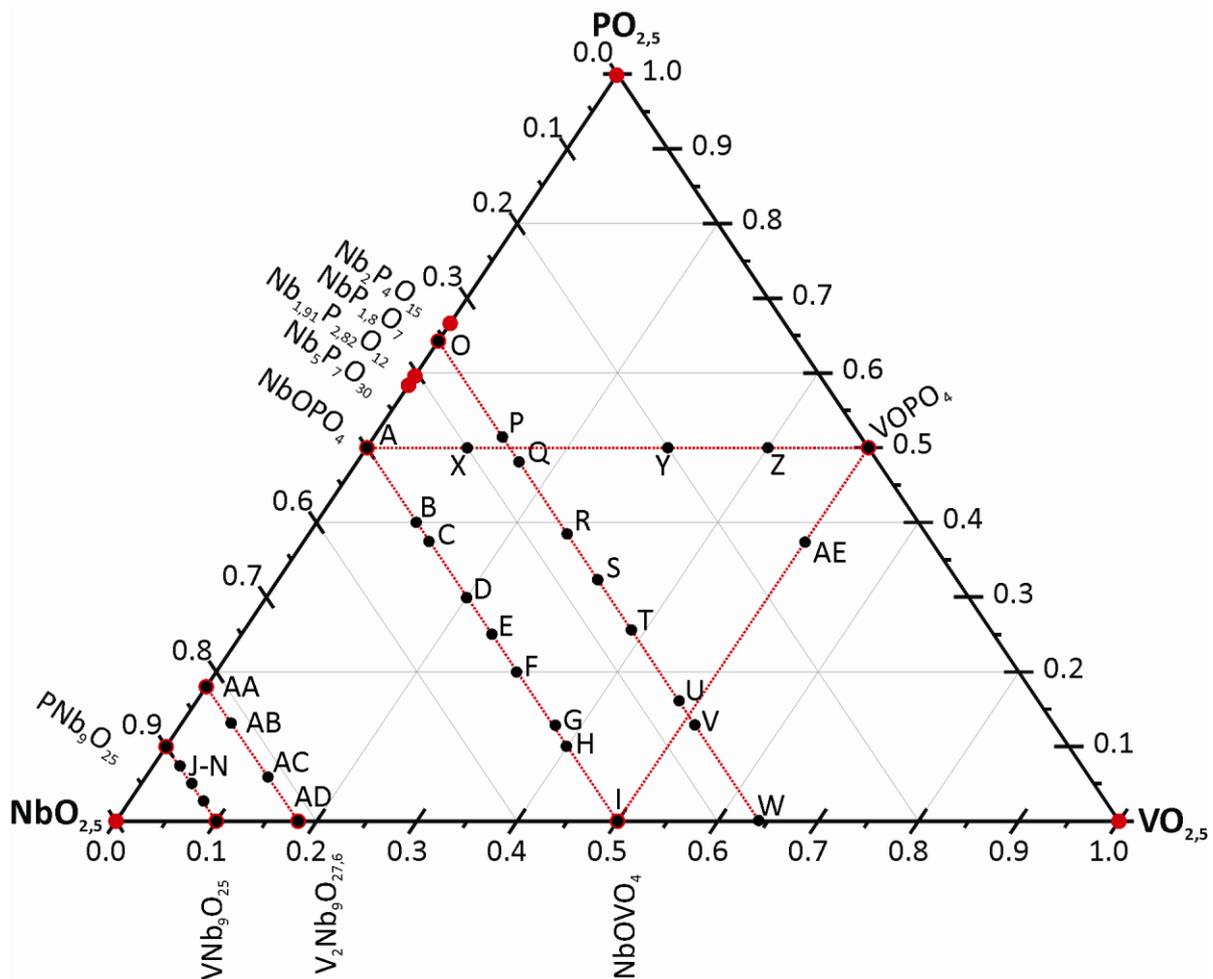


Abbildung 11.1 Das System NbO_{2,5} / VO_{2,5} / PO_{2,5}. Dargestellt sind die Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente (schwarze Punkte) und die bislang kristallographisch charakterisierten Randphasen (rote Punkte). Rot gestrichelte Linien zeigen quasibinäre Schnitte und sollen die Orientierung erleichtern.

11.2.1 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄

NbOPO₄ ist in zwei Modifikationen aus der Literatur bekannt, tetragonales α -NbOPO₄ [207, 216] (α -VOSO₄-Typ) und das orthorhombische β -NbOPO₄ [213, 217, 218] (TaVO₄-Typ). Bei der α -Form handelt es sich um die thermodynamisch stabile Modifikation, welche bis in hohe Temperaturbereiche $\vartheta > 1000^\circ\text{C}$ stabil ist, während β -NbOPO₄ als metastabil gilt, da keine Belege für eine reversible Phasenumwandlung vorliegen. Die enthält Hinweise, dass die Bildung der β -Form durch ein Sauerstoffdefizit gemäß NbPO_{5- δ} begünstigt wird [216]. NbOVO₄ ist ebenfalls bekannt. Es kristallisiert im orthorhombischen TaVO₄-Typ isotyp zu β -NbOPO₄ [207]. Eine tetragonale Modifikation von NbOVO₄ ist nicht bekannt. Aufgrund der

strukturellen Verwandtschaft von Phosphat und Vanadat(V) erschien deren gegenseitige Löslichkeit möglich und sollte untersucht werden. Da sich NbOVO_4 nach Literaturangaben oberhalb von $650\text{ }^\circ\text{C}$ zu $\text{V}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}$ und V_2O_5 zersetzt [219], wurden die Versuche bei 450 und $550\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Experimente bei 700 und $800\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgten zur Ergänzung. Die Experimente entlang des quasibinären Schnitts wurden wie unter 11.2 beschrieben durchgeführt. Die Positionen der jeweiligen Einwaagepunkte sind Abbildung 11.2 graphisch dargestellt. Alle Angaben zu den durchgeführten Experimenten sind in Tabelle 10.1 bis Tabelle 10.4 zusammengefasst.

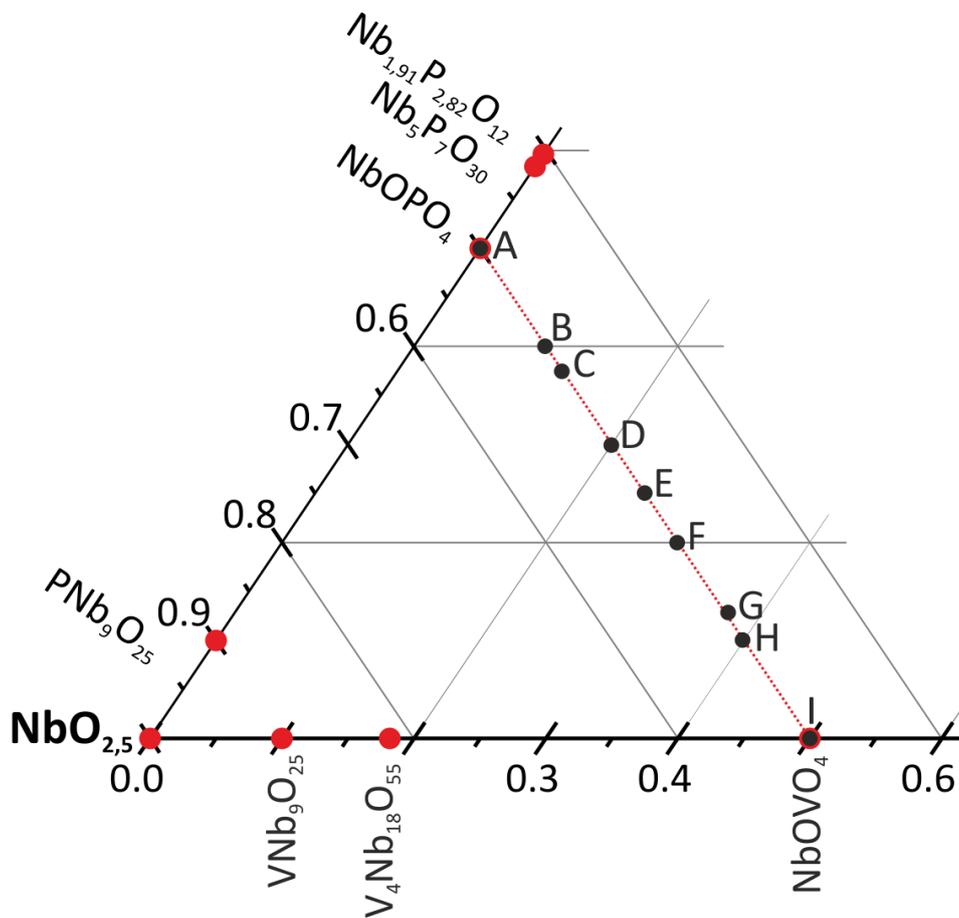


Abbildung 11.2 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $\text{NbOPO}_4 - \text{NbOVO}_4$. Darstellung mit den bekannten Randphasen (rote Punkte) und den Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente (schwarze Punkte).

Tabelle 11.1 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄ bei $\vartheta = 450^\circ\text{C}$. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.2). t: Temperaturzeit.

Nr. (Pos.)	Edukte ^{a)}	Einwaage (mg)	(mmol)	t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme
Nb1 (A)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄	646,10 132,11	0,999 1,000	10	amorph
Nb2 (B)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	807,67 132,06 29,25	1,25 1,0 0,250	13	amorph
Nb3 (C)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	646,59 99,17 29,07	1,000 0,751 0,249	10	amorph
Nb4 (D)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	807,65 99,05 66,03	1,25 0,749 0,5	13	amorph
Nb5 (E)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	645,61 66,24 58,66	0,999 0,502 0,501	10	β -NbOPO ₄ α -NbOPO ₄ V ₂ O ₅
Nb6 (F)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	807,66 66,03 87,74	1,25 0,5 0,749	13	amorph
Nb7 (G)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	646,10 34,05 88,24	0,999 0,258 0,754	10	„NbOVO ₄ (orth.)“ V ₂ O ₅ V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
Nb8 H	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O (NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ VO ₃	807,65 33,015 116,98	1,25 0,25 1,0	13	V ₂ O ₅ V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
Nb9 (I)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O NH ₄ VO ₃	646,10 117,05	0,999 1,000	10	NbOVO ₄ V ₂ O ₅

^{a)} Nb(HC₂O₄)₅ · 6H₂O = Nioboxalat

Die Untersuchungen zum Einbau von Vanadium(V) in NbOPO₄ bei 450°C lieferten auf der phosphorreichen Seite des quasibinären Schnitts ausschließlich amorphe Phasen. Mit zunehmendem Vanadiumgehalt wurden Beugungsbilder mäßig kristalliner Phasen erhalten. Deren Identifizierung in den Diffraktogrammen gestaltete sich wegen der Breite der Reflexe als schwierig. Es ist jedoch erkennbar, dass α -NbOPO₄ in Experiment Nb5 neben β -NbOPO₄ erhalten wurde. Was für einen kinetisch kontrollierten Reaktionsverlauf spricht. Verschiebungen in den Reflexpositionen konnten, nicht zuletzt wegen der geringen

Kristallinität der Phasen, in keiner der beiden Modifikationen festgestellt werden. Eine Ausnahme bildet das aus Experiment Nb7 (G) erhaltene Beugungsbild, welches Anzeichen für die Mischkristallbildung NbOV_{1-x}P_xO₄ sowie wahrscheinlich V₂O₅ und V₄Nb₁₈O₅₅ als Nebenphasen zeigt. In Tabelle 11.1 ist dieser Befund in der Ergebniszeile in Anführungszeichen gesetzt worden, weil die Zusammensetzung des Mischkristalls nicht aus der Einwaage abgeleitet werden kann. Eine Bestimmung der Gitterkonstanten des Mischkristalls gelang nicht. Grund dafür ist die starke Überlappungen der Nebenphasenreflexe von V₂O₅ und V₄Nb₁₈O₅₅ mit jenen des Mischkristalls (Abbildung 11.3). Tatsächlich kann die Bildung des Mischkristalls nur über einen einzigen nicht überlappenden Reflex ($2\theta \sim 42,2^\circ$) nachgewiesen werden (Sternchen in Abbildung 11.3). Um die Zusammensetzung des Mischkristalls abzuschätzen, wurden Simulationen der Pulverdiffraktogramme unter Annahme von idealem VEGARD-Verhalten zwischen β -NbOPO₄ und NbOVO₄ berechnet. In Abbildung 11.3 ist die am besten passende Simulation (Zusammensetzung NbOV_{0,8}P_{0,2}O₄) dem gemessenen Beugungsbild gegenübergestellt.

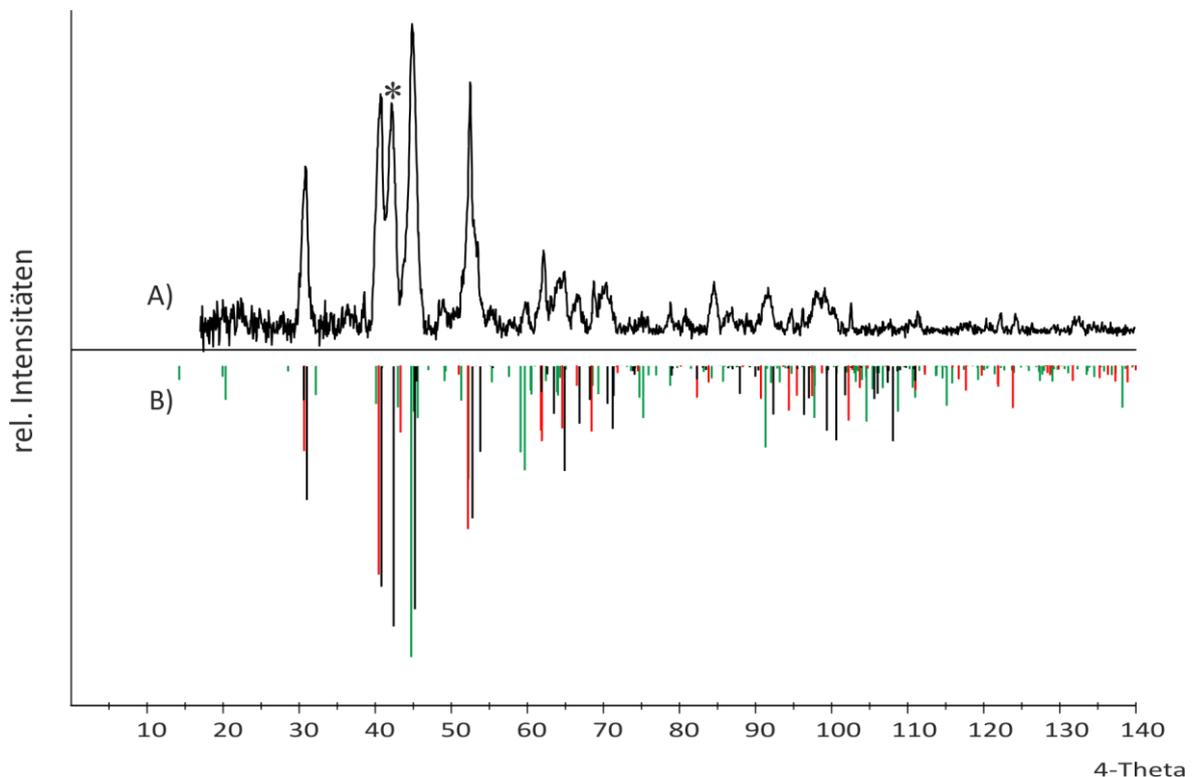


Abbildung 11.3 Beugungsbild aus Experiment Nb7 (Punkt G) (A). Simulationen von V₂O₅ (rot), V₄Nb₁₈O₅₅ (grün) und von NbOV_{0,8}P_{0,2}O₄ (B). Sternchen: siehe Text.

Der Vergleich zeigte eine akzeptable Übereinstimmung mit der Simulation von NbOV_{0,8}P_{0,2}O₄. Die Einwaage entsprach der Summenformel NbOV_{0,75}P_{0,25}O₄. Im Hinblick auf später durchgeführte Experimente (Tabelle 11.2) und die Komplettierung der Elementbilanz für Exp. Nb7 (G) wird angenommen, dass in diesem Versuch neben den identifizierten Phasen noch amorphes α -NbOPO₄ entstanden sein muss. Offensichtlich befindet sich der Bodenkörper nach 10 bis 13 Tagen Reaktionszeit bei 450 °C noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies bestätigen auch die Experimente Nb8 (H) und Nb9 (I), welche NbOVO₄ neben V₂O₅ (Exp 9) und V₄Nb₁₈O₅₅ neben V₂O₅ (Exp 8) zeigen.

Experimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄ erfolgten auch bei höherer Reaktionstemperatur ($\vartheta = 550$ °C), um eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Die Frage nach der Reversibilität der Phasenumwandlung von β -NbOPO₄ nach α -NbOPO₄ sollte über nachfolgendes Tempern bei 450 °C beantwortet werden (Tabelle 11.2).

Tabelle 11.2 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄ bei $\vartheta = 550$ und 450°C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.2). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr. (Pos.)	Edukte ^{a)}	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahmen ^{b)}
Nb10 (B)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O	807,64	1,25	550; 5	α -NbOPO ₄ , β -NbOPO ₄
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,07	1,0	450; 13	α -NbOPO ₄
	NH ₄ VO ₃	29,25	0,250		
Nb11 (D)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O	807,67	1,25	550; 5	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99,05	0,749		V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
	NH ₄ VO ₃	66,05	0,5	450; 13	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
					V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
Nb12 (F)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O	807,65	1,25	550; 5	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,03	0,5		V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
	NH ₄ VO ₃	87,74	0,749	450; 13	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
					V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
Nb13 (H)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ · 6H ₂ O	807,66	1,25	550; 5	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	33,02	0,25		V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
	NH ₄ VO ₃	117,01	1,0	450; 13	α -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ ,
					V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅

^{a)} Nb(HC₂O₄)₅ · 6H₂O = Nioboxalat

^{b)} Guinieraufnahmen wurden nach jedem Tempersschritt aufgenommen.

Wie aus den Experimenten Nb10 bis Nb13 ersichtlich ist, führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu deutlich besser ausgeprägten Beugungsbildern und auch zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts unter Bildung der Koexistenzphasen α -NbOPO₄, V₂O₅ und V₄Nb₁₈O₅₅. Hinweise auf den Einbau von Vanadium(V) in α -NbOPO₄ wurden bei diesen Experimenten nicht gefunden. Die Tatsache, dass β -NbOPO₄ in Experiment Nb10 (B) noch nachgewiesen wurde, lässt den Schluss zu, dass die Phasenumwandlung vom kinetisch begünstigten β -NbOPO₄ zur thermodynamisch stabileren α -Phase noch nicht vollständig abgeschlossen war. Nach längerem Tempern bei niedriger Temperatur wurde nur noch α -NbOPO₄ röntgenographisch nachgewiesen. Die Bildung von NbOVO₄ aus V₂O₅ und V₄Nb₁₈O₅₅ (Nb11 bis Nb13) erfolgt bei tieferen Temperaturen ($\vartheta = 450$ °C) nicht.

Die Zersetzung von NbOVO₄ unterhalb der in der Literatur beschriebenen Zersetzungstemperatur von $\vartheta = 650$ °C, ist unerwartet.

Die kinetischen Einflüsse auf die Bildung der isostrukturellen Verbindungen β -NbOPO₄ und NbOVO₄, sowie begrenzte thermische Stabilität, stellen ein Problem für die Synthese der Mischkristallreihen dar. Niedrige Temperaturen und kurze Temperzeiten führen nicht zu Beugungsbildern ausreichender Qualität für eine Gitterkonstantenbestimmung, lange Temperzeiten und/oder hohe Temperaturen führen zur Zersetzung.

Weitere Experimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄ wurden bei höheren Temperaturen ($\vartheta = 700$ und 800 °C; Tabelle 11.3) durchgeführt. Um die Abhängigkeit der Phasenbildung vom Lösungsmittel zu untersuchen wurde bei der Hälfte der Experimente bei 700 °C nicht Oxalsäure, sondern mit HNO₃ verwendet.

Tabelle 11.3 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - NbOVO₄ bei $\vartheta = 700$ und 800°C . Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.2). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr. (Pos.)	Edukte ^{a)}	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{b,c)}
Nb14 (B)	NH ₄ VO ₃	29,22	0,250	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,92	1,25	800; 5	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,10	1,0		
Nb15 ^{d)} (B)	NH ₄ VO ₃	29,25	0,25	700, 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,92	1,25		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,10	1,0		
Nb16 (D)	NH ₄ VO ₃	58,46	0,49	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,95	1,25	800; 5	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99,09	0,75		
Nb17 ^{d)} (D)	NH ₄ VO ₃	58,50	0,5	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,90	1,249		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99,00	0,749		
Nb18 (F)	NH ₄ VO ₃	87,72	0,749	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,94	1,25	800; 5	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,08	0,5		
Nb19 ^{d)} (F)	NH ₄ VO ₃	87,72	0,749	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,92	1,25		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,00	0,49		
Nb20 (H)	NH ₄ VO ₃	117,01	1,0	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,91	1,249	800; 5	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	32,98	0,249		
Nb21 ^{d)} (H)	NH ₄ VO ₃	116,94	1,0	700; 4	α -NbPO ₄ , VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	603,93	1,25		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	33,04	0,25		

^{a)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] · 10H₂O = Ammoniumdioxalatonioibat

^{b)} Anführungszeichen kennzeichnen Beugungsbilder mit einer Verschiebung in den Reflexpositionen.

^{c)} Guinieraufnahmen wurden nach jedem Temperschnitt aufgenommen.

^{d)} Anstelle von Oxalsäure, wurde in HNO₃ suspendiert.

Die Experimente Nb14 bis Nb21 lieferten unabhängig von Temperatur, Zusammensetzung und gewähltem Lösungsmittel vergleichbare Beugungsbilder, lediglich das Mengenverhältnis, welches aus dem Verhältnis der jeweils intensivsten Reflexe näherungsweise abgeschätzt wurde, ändert sich. Mit steigenden Vanadiumgehalt nimmt die Menge an VNb₉O₂₅ zu und die an α -NbOPO₄ ab. Die einzelnen Proben zeigen den für V₂O₅ typischen Farbton dessen Intensität mit steigendem Vanadiumgehalt zunimmt. Die

Experimente bei 700 und 800°C lassen auf ein Koexistenzgebiet schließen, welches durch die Gleichgewichtsphasen $\alpha\text{-NbOPO}_4$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, und V_2O_5 aufgespannt wird.

11.2.2 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{PNb}_9\text{O}_{25} - \text{VNb}_9\text{O}_{25}$

Die Randphasen des quasibinären Schnitts $\text{PNb}_9\text{O}_{25} - \text{VNb}_9\text{O}_{25}$ kristallisieren isotyp (vgl. Abschnitt 11.2.3). Die Darstellungstemperatur für die Mischkristallreihen folgt den Literaturangaben zur Darstellung der Randphasen [206, 214]. Die Synthese erfolgte wie in Abschnitt 11.2 beschrieben. Die Position der einzelnen Einwaagen ist in Abbildung 11.4 dargestellt, die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in Tabelle 11.4 zusammengefasst.

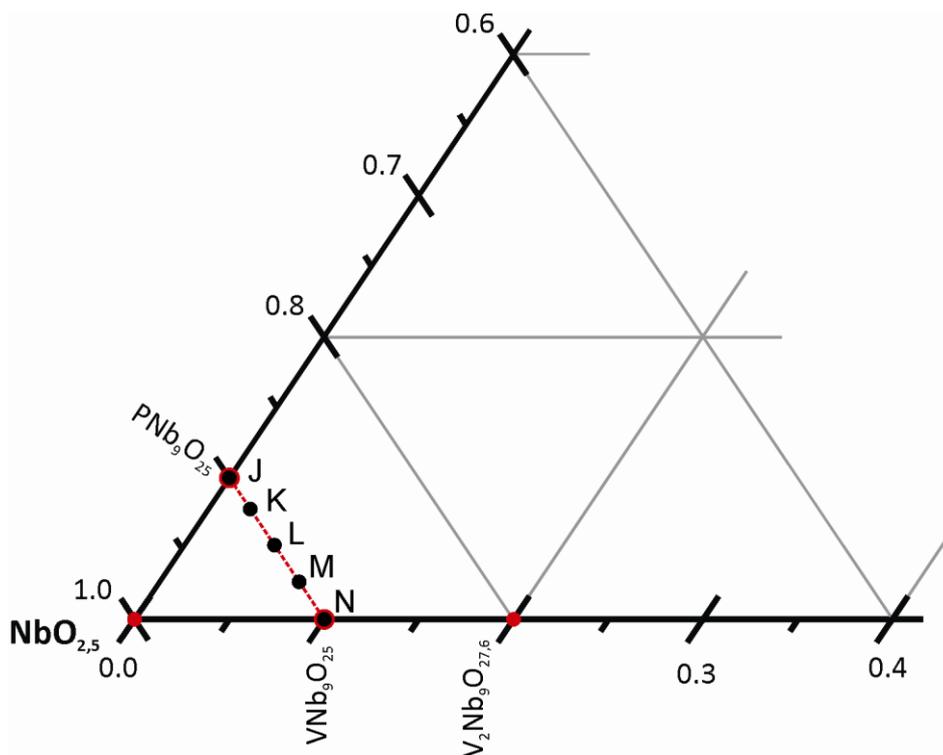


Abbildung 11.4 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $\text{PNb}_9\text{O}_{25} - \text{VNb}_9\text{O}_{25}$. Darstellung mit den bekannten Randphasen (rote Punkte) und den Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente (schwarze Punkte).

Tabelle 11.4 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts PNB₉O₂₅ - VNB₉O₂₅. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.4). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr.(Pos.)	Edukte ^{b)}	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme ^{a,b)}
Nb26 (J)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	1739,25	9,0	450; 4	PNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	52,50	1,0	1000; 4	
Nb27 (K)	NH ₄ VO ₃	11,74	0,25	450; 4	P _{0,75} V _{0,25} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	1739,34	9,0	1000; 4	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	39,68	0,75		
Nb28 (L)	NH ₄ VO ₃	23,34	0,5	450; 4	P _{0,5} V _{0,5} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	1739,21	9,0	1000; 4	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	26,57	0,5		
Nb29 (M)	NH ₄ VO ₃	35,07	0,75	450; 4	P _{0,25} V _{0,75} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	1739,30	9,0	1000; 4	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	13,28	0,25		
Nb30 (N)	NH ₄ VO ₃	46,71	1,0	450; 4	VNB ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	1739,27	9,0	1000; 4	

^{a)} Die Zusammensetzungen der Mischkristalle ergeben sich aus den jeweiligen Einwaagen (Abschnitt 11.2.4).

^{b)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂ · 10H₂O] = Ammoniumdioxalatonivat.

^{c)} Guinieraufnahmen wurden nach Tempern bei 1000°C angefertigt.

Die Experimente entlang des quasibinären Schnitts PNB₉O₂₅ - VNB₉O₂₅ zeigten das Beugungsmuster von PNB₉O₂₅ bzw. VNB₉O₂₅ mit Abweichungen in den Reflexpositionen. Dies lässt auf die Bildung der Mischkristallreihen mit der allgemeinen Zusammensetzung P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ schließen. Alle weiteren Untersuchungen zu dieser Mischkristallreihe sind in Abschnitt 11.2.4 zusammengefasst.

11.2.3 Die Kristallstruktur von PNB₉O₂₅

Die Verbindungen PNB₉O₂₅ und VNB₉O₂₅ kristallisieren isotyp im tetragonalen PNB₉O₂₅-Typ {Raumgruppe $\bar{4}$ (Nr. 82)}. Die Kristallstrukturen wurden 1964 (PNB₉O₂₅, [214]) bzw. 1993 (VNB₉O₂₅, [206]) erstmalig in der Literatur berichtet. Die Struktur setzt sich aus [NbO₆]-Oktaedern und [PO₄]-Tetraedern zusammen. Erstere sind über Ecken zu 3x3-Blöcken innerhalb der *a*- *b*-Ebene verknüpft. Entlang der kristallographischen *c*-Achse sind diese 3x3-Blöcke über Ecken mit dem nächsten 3x3-Block zu „Säulen“ verbunden. Das Verknüpfungsmuster der [NbO₆]-Oktaeder innerhalb einer solchen 3x3x∞-Säule ist identisch

zu dem der $[\text{ReO}_6]$ -Oktaeder in der Rheniumtrioxid-Struktur. Die einzelnen Säulen sind gegen die benachbarten Säulen um eine halbe Translation entlang der c -Achse verschoben. Hierdurch wird jeder 3×3 -Block über Kanten der acht äußeren $[\text{NbO}_6]$ -Oktaeder mit dem nächsten 3×3 -Block verbunden. Jeder der vier Eckoktaeder eines 3×3 -Blocks ist mit einem $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder über eine Ecke verbunden. Dabei knüpft jede Ecke eines $[\text{PO}_4]$ -Tetraeders an einen anderen 3×3 -Block an. Auf diese Weise können drei Arten von $[\text{NbO}_6]$ -Oktaedern unterschieden werden. Solche, welche isoliert in der Mitte einer Säule sitzen und mit anderen $[\text{NbO}_6]$ -Oktaedern nur über Ecken verbunden sind (1 in Abbildung 11.5), solche auf den Kantenmitten eines 3×3 -Blocks, welche Ecken- und Kantenverknüpfungen mit benachbarten $[\text{NbO}_6]$ -Oktaedern aufweisen (2 in Abbildung 11.5) und schließlich solchen auf den Ecken der 3×3 -Blöcke, die auch noch mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind (3 in Abbildung 11.5). Im Fall der isotypen Verbindung $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ besetzen Vanadium(V)-atome die Phosphorpositionen.

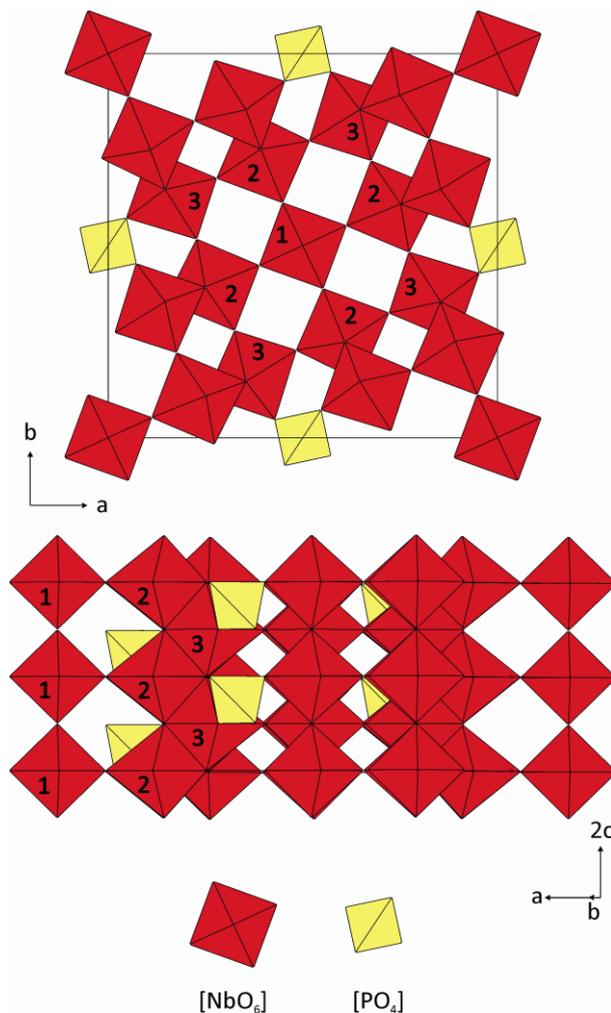


Abbildung 11.5 Kristallstruktur von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ mit Blick entlang $-c$ auf die Elementarzelle (oben). Eine etwas um die c -Achse gedrehte Darstellung von zwei Elementarzellen, Blick auf die a - c -Ebene (unten).

11.2.4 Die Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅

Die Untersuchung der Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ erfolgte an Proben aus den Experimenten Nb26 bis Nb30 (Tabelle 11.4). Bei diesen wurde mit steigendem Vanadiumgehalt eine Veränderung in der Farbe von farblos nach braun (Abbildung 11.6) und eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln beobachtet (Abbildung 11.7). Anders als in der Literatur berichtet, wurde die dunkelbraune bis schwarze Farbe, welche eine Teilreduktion des Niobs unter Ausbau von Gittersauerstoff anzeigt [206], in den Gleichgewichtsbodenkörpern nicht beobachtet werden (Abbildung 11.6). Wie in Abschnitt 3.1.2 ausführlich geschildert, wurde eine Gitterkonstantenbestimmung mit dem Programm SOS [62] durchgeführt. Die Gitterparameter und Zellvolumina sind in Tabelle 11.5 zusammengefasst und in Abbildung 11.8 graphisch dargestellt. Die einzelnen Beugungsbilder sowie Tabellen mit Indizierung sind im Anhang B (Kapitel 15) wiedergegeben.



Abbildung 11.6 Pulver der Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ (von links nach rechts 0 ≤ x ≤ 1).

Tabelle 11.5 Auswertung der Guinieraufnahmen von P_{1-x}V_xNb₉O₂₅. n(Refl.): Anzahl der für die Indizierung verwendeten Reflexe; 4θ_{min} / 4θ_{max}: Untersuchter Winkelbereich.

Nr.	Verbindung	a, c (Å)	V (Å ³)	n(Refl.)	4θ _{min} / 4θ _{max}	Querverweis
PNb ₉ O ₂₅	--	15,6, 3,828	931,58	--	--	[214]
Nb26	PNb ₉ O ₂₅	15,594(3), 3,831(1)	931,6(4)	36	16,015 / 133,746	Abbildung 15.16 Tabelle 15.14
Nb27	P _{0,25} V _{0,75} Nb ₉ O ₂₅	15,6257(8), 3,8294(3)	935,0(1)	39	15,953 / 143,106	Abbildung 15.17 Tabelle 15.15
Nb28	P _{0,50} V _{0,50} Nb ₉ O ₂₅	15,6537(8), 3,8279(3)	938,0(1)	39	15,970 / 143,032	Abbildung 15.18 Tabelle 15.16
Nb29	P _{0,75} V _{0,25} Nb ₉ O ₂₅	15,680(1), 3,8264(4)	940,8(1)	42	15,749 / 142,878	Abbildung 15.19 Tabelle 15.17
Nb30	VNb ₉ O ₂₅	15,717(1), 3,826(5)	945,1(2)	40	15,974 / 142,713	Abbildung 15.20 Tabelle 15.18
VNb ₉ O ₂₅	--	15,690(2), 3,8172(9)	939,7(3)	--	--	[206]

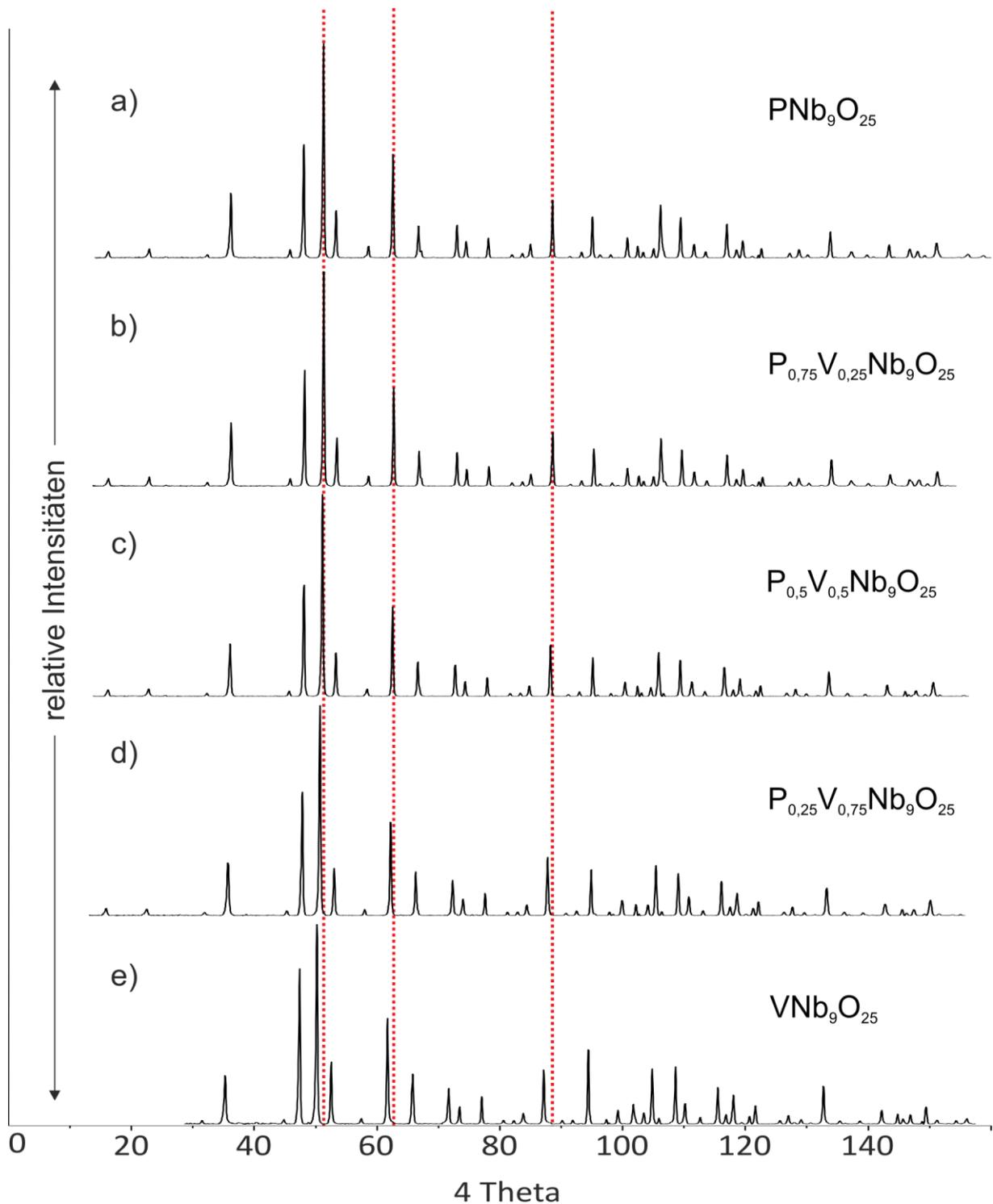


Abbildung 11.7 IP-Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper aus den Experimenten Nb26 (a), Nb27 (b), Nb28 (c), Nb29 (d) und Nb30 (e).

Die Mischkristallreihe $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ steht über den gesamten Zusammensetzungsbereich im Einklang mit der VEGARD'SCHEN Regel [179]. Dabei werden die Gitterparameter a und b mit steigendem Vanadiumgehalt größer, während c kleiner wird. Das Volumen der Elementarzelle nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt zu.

Für VNb₉O₂₅ wurden Gitterparameter bestimmt die von den Literaturwerten abweichen. Der Grund dafür könnte in den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden liegen. Die Literaturwerte beruhen auf Einkristalldaten. Auch eine teilweise Reduktion der untersuchten Kristalle erscheint als Erklärung wahrscheinlich. In [206] wird für die Verbindung VNb₉O₂₅ eine nichtstöchiometrie VNb₉O_{25-δ} ($\delta \sim 0,1$) berichtet und als Ursache für die dunkle Farbe angeführt.

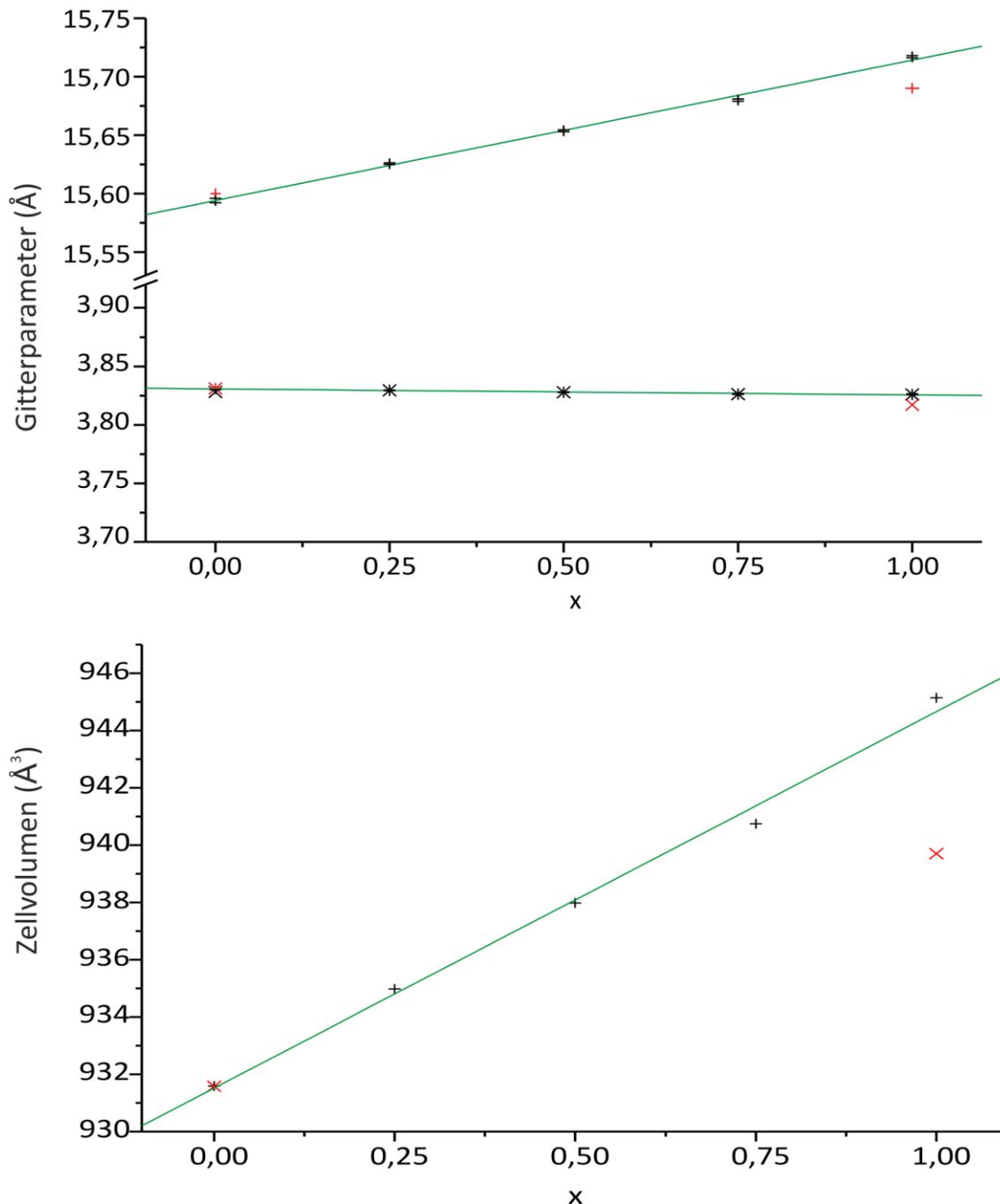


Abbildung 11.8 Gitterparameter a und c (oben) und Zellvolumen (unten) für die Mischkristallreihe $(P_{1-x}V_x)Nb_9O_{25}$ ($0 \leq x \leq 1$). Rote Kreuze markieren die Literaturwerte [206, 214].

Die Gleichgewichtsbodenkörper aus Nb28 $\{(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}\}$ und Nb30 ($\text{VNb}_9\text{O}_{25}$) wurden in Transportexperimenten eingesetzt. Hierzu wurden, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, jeweils 250 mg Edukt zusammen mit 30 mg PtCl_2 als Transportmittel in einer evakuierten Kieseglasampulle eingeschmolzen und für 2 Wochen in einem Temperaturgradienten $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ getempert. In beiden Fällen wurde ein vollständiger Transport beobachtet. Die Produkte kristallisierten in dünnen, sehr brüchigen Nadeln. Die abgeschiedenen Kristalle hatten eine beige (Nb28) bzw. dunkelbraune Farbe (Nb30, vgl. Abbildung 11.9). An den Kristallen wurden wegen deren geringer Dicke, Porosität und faserartigen Morphologie keine Einkristallmessung vorgenommen. Eine Überprüfung mittels Gunieraufnahmen und EDX belegt den erfolgreichen Transport der Zielverbindungen.

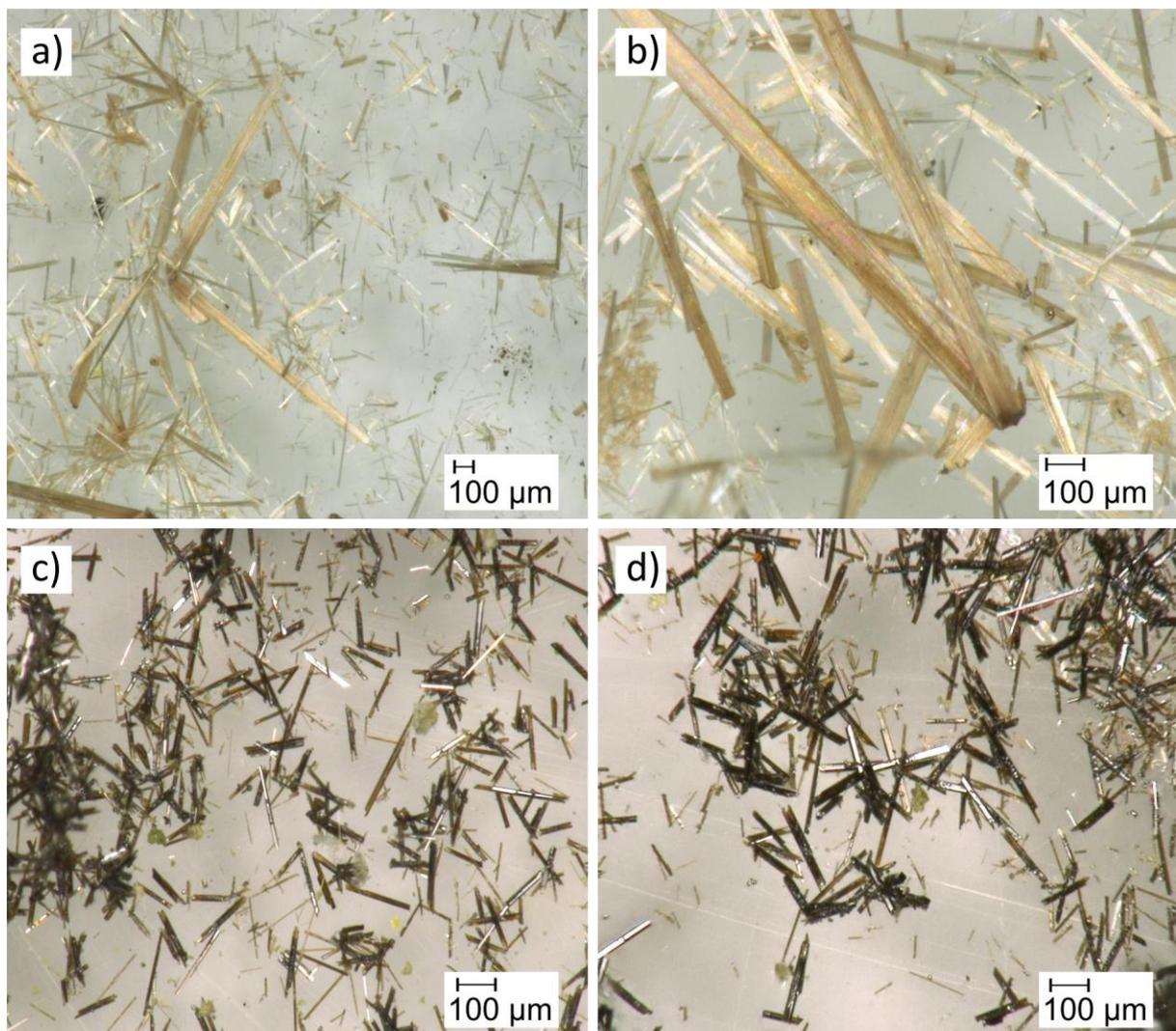


Abbildung 11.9 Kristalle von $\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ (a, b) und $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ (c, d) aus den Transportexperimenten.

11.2.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mischkristallen P_{1-x}V_xNb₉O₂₅

Die ³¹P- und ⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopischen Messungen wurden an Proben durchgeführt, welche für die Untersuchung auf katalytische Aktivität dargestellt worden waren (Abschnitt 11.4 und 12), sowie an phasenreinem PNB₉O₂₅ (Gleichgewichtsbodenkörper von Experiment Nb26).

Dabei trat nur ein einzelnes scharfes Signal aa_p { δ_{iso} : -15,8 ppm (Nb81) bis -17,0 ppm (Nb26)} neben dem bereits in (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.4) diskutierten Stiftsignal [104] (δ_{iso} = -11,9 ppm) auf. Letzteres kann als interner Standard betrachtet werden und erlaubt eine Abschätzung der Absolutintensität der Phosphorsignale in den einzelnen Spektren.

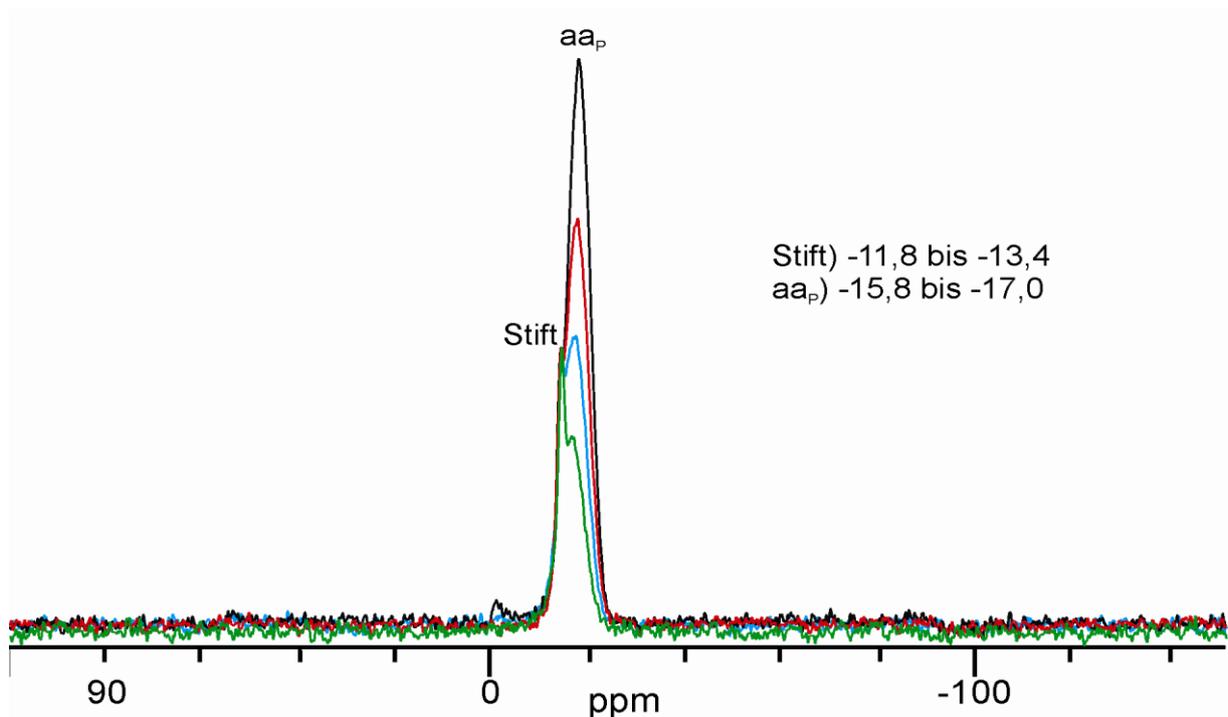


Abbildung 11.10 ³¹P-MAS-NMR Spektren von PNB₉O₂₅ (Exp. Nb26, schwarz), P_{0,75}V_{0,25}Nb₉O₂₅ (Nb79, rot), P_{0,5}V_{0,5}Nb₉O₂₅ (Nb80, blau) und P_{0,25}V_{0,75}Nb₉O₂₅ (Nb81, grün) übereinander gelegt. (vgl. Einzelspektren in Anhang C, Abbildung 16.20 - Abbildung 16.23)

In Abbildung 11.10 sind die Spektren der Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ dargestellt. Dabei erfolgte die Skalierung der einzelnen Signale unter der Annahme eines in seiner Intensität konstanten Stiftsignals. Die so zu beobachtende Abnahme der Signalintensität korreliert gut mit dem abnehmenden Phosphorgehalt der Proben. Die Signalbreite bleibt nahezu unverändert. Dies entspricht den Erwartungen für einen sukzessiven Austausch von Phosphor(V) gegen Vanadium(V) auf der einen kristallographisch unabhängigen Phosphorlage (Wyckoff 2c) in PNB₉O₂₅ [214].

An den Mischkristallproben der Zusammensetzung P_{0,5}V_{0,5}Nb₉O₂₅ (Nb80) und VNb₉O₂₅ (Nb82) wurden auch ⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Die Messungen führten zu gut aufgelösten Spektren mit einem scharfen zentralen Signal bei -604,5 (VNb₉O₂₅, Abbildung 11.11) bzw. -608,8 ppm (P_{0,5}V_{0,5}Nb₉O₂₅, Abbildung 16.50). Die Intensitätsverteilung zwischen isotropem Signal und den Seitenbanden steht im Einklang mit der regulär tetraedratischen Sauerstoffumgebung für die Vanadiumatome.

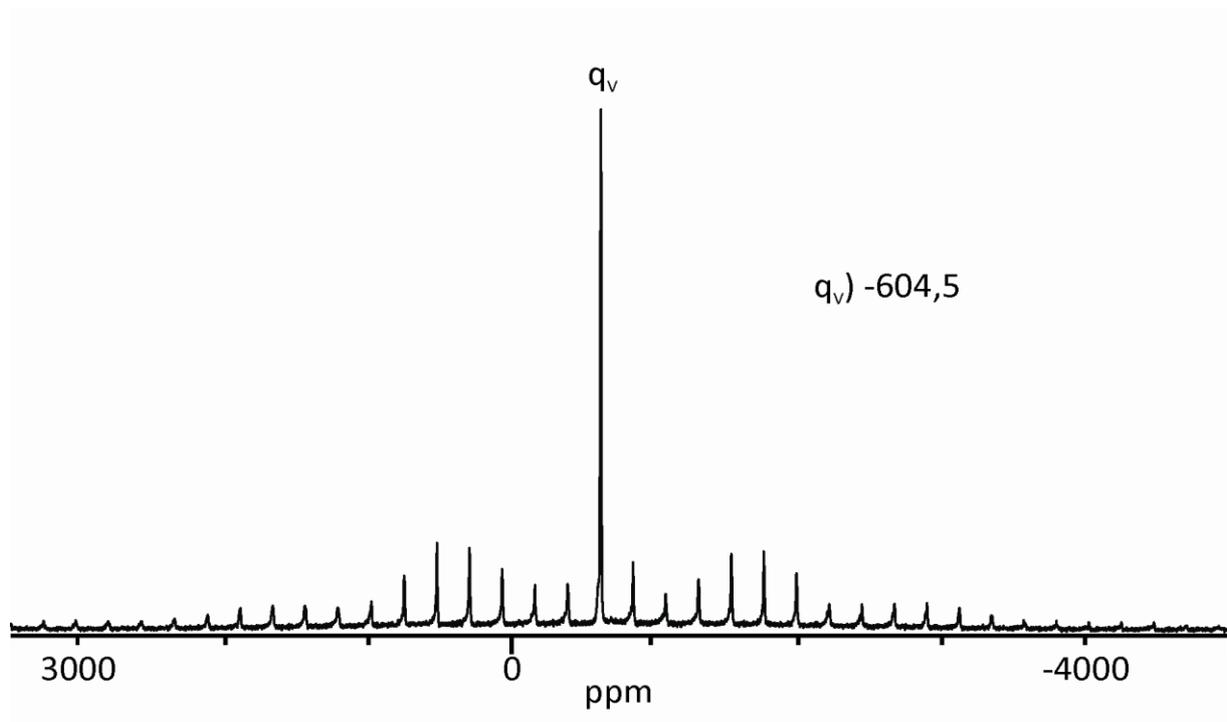


Abbildung 11.11 ⁵¹V-MAS-NMR-Spektrum von VNb₉O₂₅ (Experiment Nb82).

11.2.6 Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts NbP_{1,8}O₇ - „NbV_{1,8}O₇“

Die Verbindung NbP_{1,8}O₇ kristallisiert im ZrP₂O₇ Strukturtyp (Raumgruppe $P\bar{a}3$ (Nr. 205), vgl. Abschnitt 8.2) und ist seit 1995 bekannt [210]. Diese Verbindung stellt im Rahmen der Diphosphate MP₂O₇ eine Besonderheit dar, da die Struktur hier mit fünfwertigem Niob aufgebaut wird und der Ladungsausgleich nicht, wie früher angenommen, durch eine Unterbesetzung der Metallagen sondern durch ein Defizit auf den Phosphorlagen erreicht wird (Abbildung 11.12).

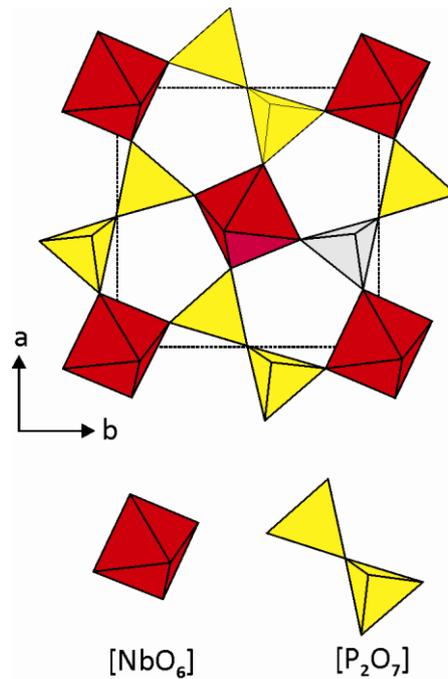


Abbildung 11.12 Abbildung der kubischen Elementarzelle von $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$. Der graue Tetraeder verdeutlicht eine mögliche Leerstelle.

Diese Form der Defektbildung führt zu drei $[\text{NbO}_6]$ -Oktaedern mit jeweils einem terminalen Sauerstoffatom für jedes ausgebaute Phosphoratom. Die Summenformel $\text{Nb}_{0,4}(\text{NbO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,8}(\text{PO}_4)_{0,2}$ gibt diese strukturellen Gegebenheiten in der als $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ bezeichneten Verbindung präziser wieder. Die Verbindung „ $\text{NbV}_{1,8}\text{O}_7$ “, welche das theoretische Ende einer Substitutionsreihe $\text{NbP}_{1,8-x}\text{V}_x\text{O}_7$ darstellt, ist in der Literatur unbekannt. Zum weiterführenden Verständnis der Phasenverhältnisse im System $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ wurden Experimente entlang des quasibinären Schnittes $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7 - \text{„NbV}_{1,8}\text{O}_7\text{“}$ durchgeführt. Die Synthesen wurden, wie in Abschnitt 11.2 beschrieben, durchgeführt und sind graphisch in (Abbildung 11.13) zusammengefasst. Alle Angaben zu Temperatur, Temperdauer und auftretende Phasen sind in Tabelle 11.6 zusammengefasst.

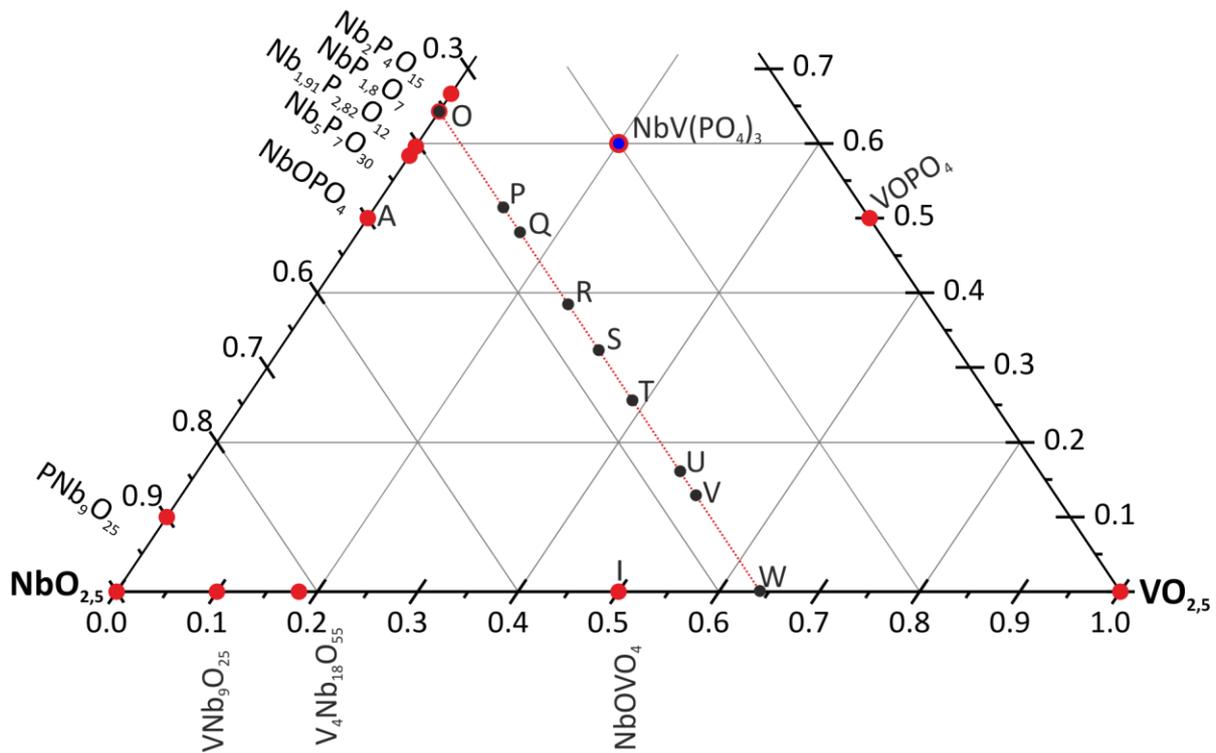


Abbildung 11.13 Experimente entlang des quasibinären Schnitts NbP_{1,8}O₇ - „NbV_{1,8}O₇“ mit den bekannten Randphasen (rote Punkte) und den Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente (schwarze Punkte). Die Verbindung NbV(PO₄)₃ liegt unterhalb der Dreiecksebene (blauer Punkt).

Tabelle 11.6 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts NbP_{1,8}O₇ - „NbV_{1,8}O₇“ bei $\vartheta = 450$ und 700°C . Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.13). T: Temperatur, t: Temperaturdauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahmen ^{a)}		
Nb31 (O)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂] ^{b)}	172,59	0,357	450; 7	NbP _{1,8} O ₇ ^{c)}		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	84,83	0,643				
Nb32 (O)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ ^{d)}	646,10	0,999	450; 17	NbP _{1,8} O ₇		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	232,96	1,764			700; 7	NbP _{1,8} O ₇
Nb33 (P)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	172,62	0,357	450; 7	amorph		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	67,95	0,514				
	NH ₄ VO ₃	15,03	0,129				
Nb34 (Q)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	646,12	0,999	450; 17	amorph		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	178,63	1,353			700; 7	„α-NbOPO ₄ “ ^{e)} , NbV(PO ₄) ₃
	NH ₄ VO ₃	52,74	0,451				
Nb35 (Q)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	166,01	0,357	450; 14	amorph		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	63,93	0,484			700; 7	„α-NbOPO ₄ “ ^{e)}
	NH ₄ VO ₃	18,90	0,161				

Nb36 (R)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	172,44	0,357	450; 7	β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ , „ α -NbOPO ₄ “ ^{e,f)}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	50,82	0,386		
	NH ₄ VO ₃	30,09	0,257		
Nb37 (R)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	166,00	0,357	450; 14	β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ , „ α -NbOPO ₄ “ ^{e,f)}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	50,95	0,386		
	NH ₄ VO ₃	29,94	0,257	700; 5	α -NbOPO ₄
Nb38 (S)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	646,07	0,999	450; 17	β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ , „ α -NbOPO ₄ “ ^{e,f)}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	119,08	0,902		
	NH ₄ VO ₃	105,09	0,898	700; 7	α -NbOPO ₄ , α -VOPO ₄ ^{f)}
Nb39 (S)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	166,04	0,357	450; 14	α -NbOPO ₄ , β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	42,57	0,322		
	NH ₄ VO ₃	37,53	0,321	700; 5	α -NbOPO ₄ , α -VOPO ₄ ^{f)}
Nb40 (T)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	172,5	0,357	450; 7	β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅ , PNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	33,98	0,257		
	NH ₄ VO ₃	45,23	0,386		
Nb41 (T)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	166,00	0,357	450; 14	β -NbOPO ₄ , V ₂ O ₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	33,95	0,257		
	NH ₄ VO ₃	45,12	0,386		V ₂ O ₅
Nb42 (U)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	646,11	0,999	450; 17	V ₂ O ₅ , β -NbOPO ₄
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	59,17	0,448		
	NH ₄ VO ₃	157,96	1,350		
Nb43 (V)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	172,55	0,357	450; 7	NbOVO ₄ ^{c)} , V ₂ O ₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	16,87	0,129		
	NH ₄ VO ₃	60,04	0,514		
Nb44 (W)	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	646,09	0,999	450; 17	V ₂ O ₅ , V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	210,57	1,800		
Nb45 (W)	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	172,50	0,357	450; 7	NbOVO ₄ , V ₂ O ₅ , V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
	NH ₄ VO ₃	75,18	0,643		

^{a)} Guinieraufnahmen wurden nach jedem Tempersschritt aufgenommen.

^{b)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂]·10H₂O = Ammoniumdioxalatonibot

^{c)} schlecht kristallisiert

^{d)} Nb(HC₂O₄)₅ = Nb(HC₂O₄)₅·6H₂O = Nioboxalat

^{e)} Reflexlagen gegen über α -NbOPO₄ verschoben.

^{f)} wenige schwache Reflexe

Die Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts NbP_{1,8}O₇ - „NbV_{1,8}O₇“ (Experimente Nb35 bis Nb45) liefern keinerlei Hinweise auf den Einbau von Vanadium in die Struktur von NbP_{1,8}O₇. Lediglich in den vanadiumfreien Ansätzen (Nb31 und Nb32) (Punkt O) wurde die Zielphase röntgenrein erhalten. Die Produkte der Experimente Nb33, Nb34 und Nb35 (Punkt P und Q) zeigten eine grünliche Färbung und lieferten nach der Kalzinierung bei 450°C wegen schlechter Kristallinität keine interpretierbaren Beugungsbilder. Die Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Nb36 und Nb37 (Punkt R) zeigen β -NbOPO₄

neben V₂O₅ sowie eine dritte Phase, welche Ähnlichkeit zu α -NbOPO₄ aufweist. Allerdings sind die Reflexlagen gegenüber jenen von α -NbOPO₄ verschoben. Diese dritte Phase wurde ebenfalls nach der Kalzinierung bei 700°C in den Experimenten Nb34 und 35 mit höheren Phasenanteilen beobachtet (Abbildung 11.14). Im Einklang mit den Untersuchungen aus Abschnitt 11.2.1, wurden die verschobenen Reflexe nicht für Proben beobachtet, deren Zusammensetzung innerhalb des Koexistenzgebietes α -NbOPO₄ / V₂O₅ / V₄Nb₁₈O₅₅ (450°C) bzw. α -NbOPO₄ / V₂O₅ / VNb₉O₂₅ (700°C) lagen. Die Beugungsbilder dieser Experimente (Nb40 bis Nb45) zeigen die erwarteten Gleichgewichtsphasen bzw. metastabilen Intermediate wie NbOVO₄. (vgl. Abschnitt 11.2.1).

Eine gesonderte Bemerkung verdienen die auf den Punkt S eingewogenen Experimente Nb38 und Nb39, welche zwei unterschiedliche Ergebnisse zeigen. Das eine zeigt ein Beugungsbild vergleichbar zu denen an Punkt R (Nb38), während das andere, vergleichbar zu Punkt T, α -NbOPO₄ neben β -NbOPO₄ und V₂O₅ zeigt (Nb39). Die für Punkt S erzielten unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich mit geringfügigen Einwaagefehlern begründen. Der tatsächliche Niobgehalt in Experiment Nb38 war etwas geringer als vorgesehen und lag somit oberhalb der Koexistenzlinie α -NbOPO₄ / V₂O₅, welche genau zwischen den Einwaagepunkten R und S verläuft.

Die Beugungsbilder der Gleichgewichtsbodenkörper Nb34 und Nb35 wurden auf der Basis von α -NbOPO₄ und dem isotypen α -VOPO₄ (Raumgruppe *P4/n*, Nr.85) indiziert. Das Ergebnis der Gitterkonstantenbestimmung (Tabelle 11.7) bestätigte die Annahme einer Mischkristallbildung zwischen α -NbOPO₄ und α -VOPO₄. Da die Zusammensetzung der Mischkristalle nicht aus der Einwaage abgeleitet werden kann, wurde unter der Annahme von Vegardverhalten über Gleichung 11.1 (Umformen von Gleichung 8.1 nach x) versucht, die Menge von in α -NbOPO₄ gelöstem VOPO₄ zu ermitteln.

Tabelle 11.7 Vergleich der Gitterparameter der Mischkristallphasen Nb_{1-x}V_xOPO₄ aus den Experimenten Nb34 und Nb35 mit jenen der Randphasen. x(VOPO₄): aus a bzw b abgeleiteter Molenbruch.

Nr.	a (Å)	c (Å)	x(VOPO ₄) (Gitterparameter)	n(Refl.)	Ref.
α -NbOPO ₄	6,3873(10)	4,1037(8)	0 (a) 0 (c)	--	[207]
Nb35 (Q)	6,3292(4)	4,1400(5)	0,16 (a) 0,11 (c)	18	Abbildung 15.22 Tabelle 15.20
Nb34 (Q)	6,2357(6)	4,2102(8)	0,41 (a) 0,31 (c)	16	Abbildung 15.21 Tabelle 15.19
α_{II} -VOPO ₄	6,014(7)	4,434(2)	1 (a) 1 (c)	--	[112]

$$\frac{a_{AB} - a_A}{a_B - a_A} = x_{VOPO_4} \quad \mathbf{11.1}$$

a_{AB} Gitterparameter a der festen Lösung

a_A Gitterparameter a von α -NbOPO₄

a_B Gitterparameter a von α -VOPO₄

x_{VOPO_4} Molenbruch von VOPO₄ in der festen Lösung von VOPO₄ in α -NbOPO₄

Aus diesen Berechnungen ergaben sich unterschiedliche Molenbrüche x(VOPO₄), je nachdem ob a oder c für die Bestimmung zugrunde gelegt wurden. Der Gehalt von VOPO₄ im Mischkristall ist damit nur unsicher bestimmt. Die berechneten Werte, der Gang der Gitterparameter, sowie der visuelle Vergleich der Reflexintensitäten in den Beugungsbildern (Abbildung 11.14), erlauben allerdings die Aussage, dass in Experiment Nb34 mehr VOPO₄ in α -NbOPO₄ gelöst wurde, als in Experiment Nb35. Dies ist bemerkenswert, weil beide Experimente auf Punkt Q eingewogen wurden. Da dieser Punkt nicht auf dem quasibinären Schnitt VOPO₄ - NbOPO₄ liegt, muss angenommen werden, dass Einwaageungenauigkeiten zu unterschiedlichen Gleichgewichtszusammensetzungen führten. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit, werden aus den Gitterparametern (Tabelle 11.7) abgeleitete, mittlere Zusammensetzung, Nb_{0,86}V_{0,14}OPO₄ (Nb35) und Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ (Nb34), verwendet.

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Phasen trat in Experiment Nb34 NbV(PO₄)₃ als Nebenphase auf. Über die Verbindung NbV(PO₄)₃ (NASICON, Nb₂(PO₄)₃-Typ; vgl. Kapitel 7) wird in der Literatur berichtet [215]. Allerdings bestehen begründete Zweifel an der Richtigkeit von deren Zusammensetzung, worauf in Abschnitt 11.3 detailliert eingegangen wird.

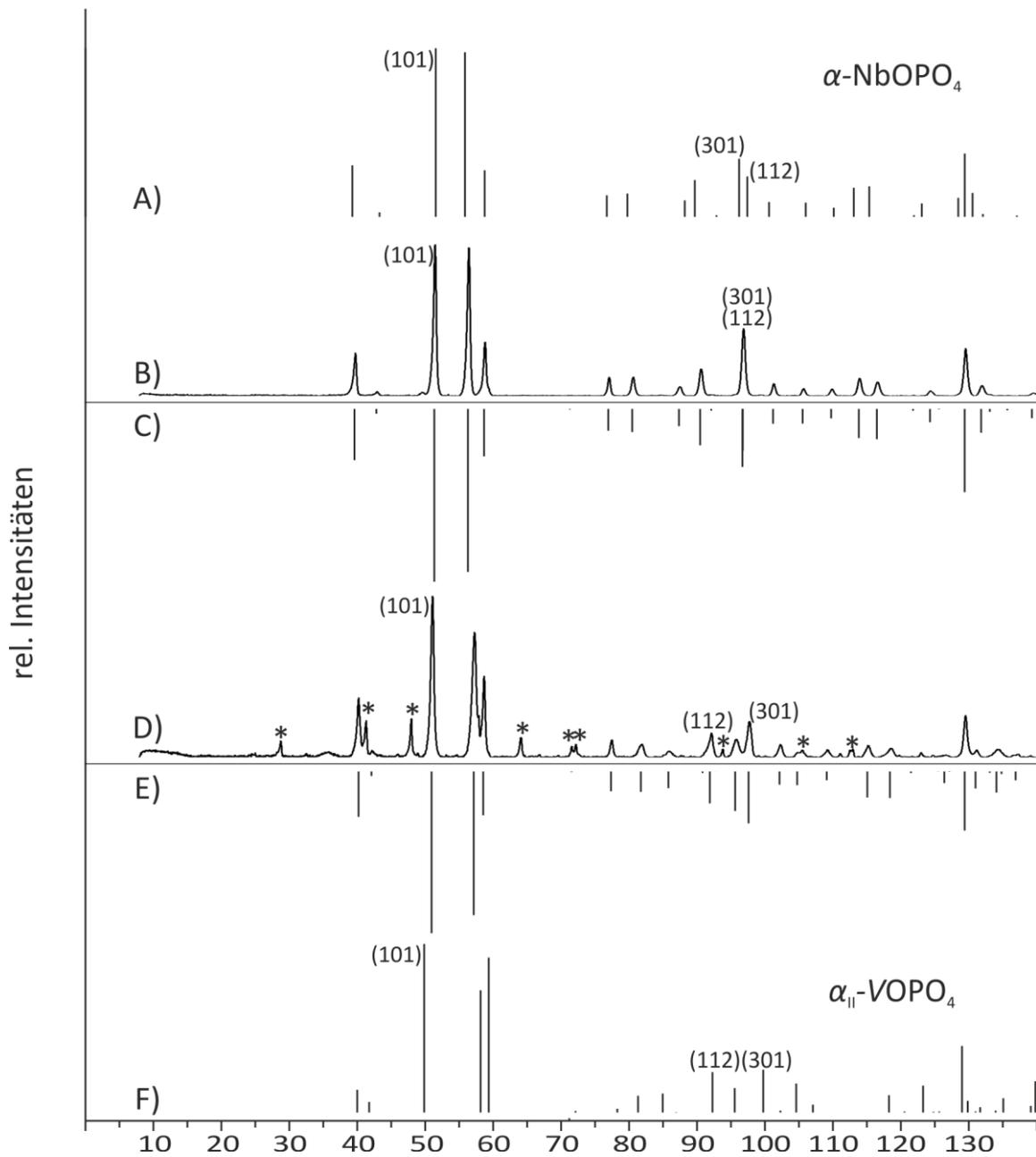


Abbildung 11.14 Vergleich der Guinieraufnahmen der festen Lösungen von VOPO₄ in α -NbOPO₄ mit den Simulationen für die Randphasen. Simulation von α -NbOPO₄ nach [206] (A), *IP*-Guinieraufnahmen des Bodenkörpers aus Experiment Nb35 (B) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (C). *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb34 (D) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (E). Simulation von α_{II} -VOPO₄ nach [112]. In D „NbV(PO₄)₃“ [215] als Nebenphase (*).

11.2.7 Der quasibinäre Schnitt NbOPO₄ - VOPO₄

Die Untersuchungen zu den Phasenverhältnissen entlang des quasibinären Schnittes NbOPO₄ - VOPO₄ wurden wie in Abschnitt 11.2 beschrieben durchgeführt. Dabei wurden neben der nasschemischen Route auch Experimente mit β -VOPO₄ und α -NbOPO₄ als Edukten durchgeführt. In diesen Experimenten wurde aus den pulverförmigen Ausgangsstoffen Presslinge angefertigt (vgl. Abschnitt 2.3) und diese isotherm an Luft getempert. Zur Verfolgung der Phasenbildung wurden Experimente bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 und 950 °C durchgeführt.

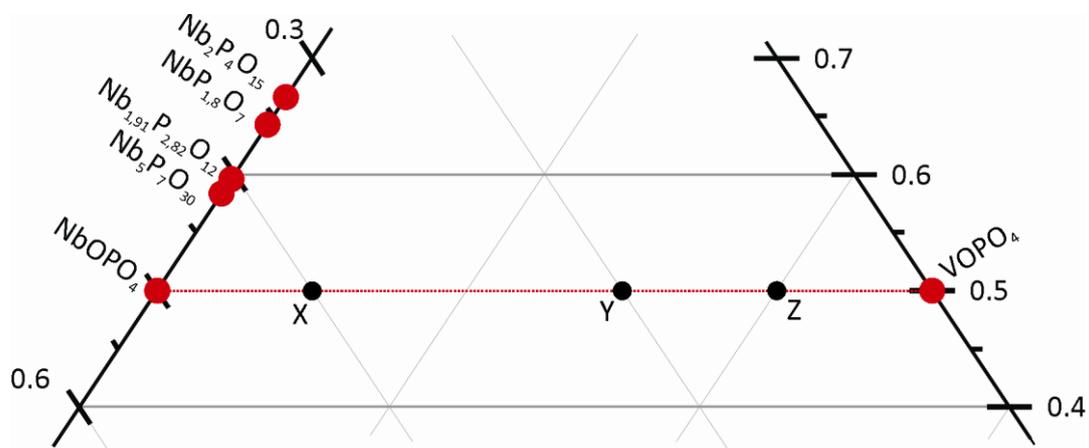


Abbildung 11.15 Vergrößerung des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - VOPO₄. Mit den bekannten Randphasen (rote Punkte) und den Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente (schwarze Punkte).

Die Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Nb46 und Nb50 zeigten bei allen Kalzinierungstemperaturen (Tabelle 11.8) die Beugungsbilder der eingesetzten Edukte (β -VOPO₄ und α -NbOPO₄), ohne Hinweise auf den Einbau von Vanadium in α -NbOPO₄ bzw. den Einbau von Niob in β -VOPO₄,

Die über eine nasschemische Route dargestellten Proben zeigten hingegen die Bildung von Mischkristallen Nb_{1-x}V_xOPO₄, sowie den Nebenphasen Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ und „NbV(PO₄)₃“. Die Reflexe in den Beugungsbildern der Mischkristalle, zeigten dabei die Verschiebungen, wie sie bereits zuvor (Abschnitt 11.2.6) für die Experimente Nb34 (Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄) und Nb35 (Nb_{0,86}V_{0,14}OPO₄) beobachtet wurden. Die Experimente im VOPO₄-reichen Bereich des quasibinären Schnitts (Punkte Y und Z) ergaben neben dem Mischkristall der Zusammensetzung Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ noch α -VOPO₄ als Nebenphase. Aus dieser Beobachtung folgt, dass sich die Mischkristallbildung Nb_{1-x}V_xOPO₄ nicht über den gesamten

Zusammensetzungsbereich erstreckt. Stattdessen führen hohe Gehalte an VOPO₄ ($x > 0,36$) zur Bildung der Koexistenzphasen Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ und α -VOPO₄ (Abbildung 11.16). Die Experimente, welche oberhalb von 700 °C durchgeführt wurden (Nb47 und Nb48), zeigten, dass bei höheren Temperaturen die Zusammensetzung Nb_{0,86}V_{0,14}OPO₄ stabil vorliegt. Während bei 950 °C nur noch α -NbOPO₄ nachgewiesen werden konnte. Parallel zu der mit steigender Temperatur beobachteten Abnahme der Löslichkeit von VOPO₄ in NbOPO₄, wurde die Zunahme der kristallinen Nebenphasen Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ und VNb(PO₄)₃ beobachtet. Zusätzlich waren an den Gleichgewichtsbodenkörpern Anzeichen einer Schmelzenbildung erkennbar, was im Hinblick auf die Elementbilanz für die Bildung einer V₂O₅-reichen Schmelze spricht.

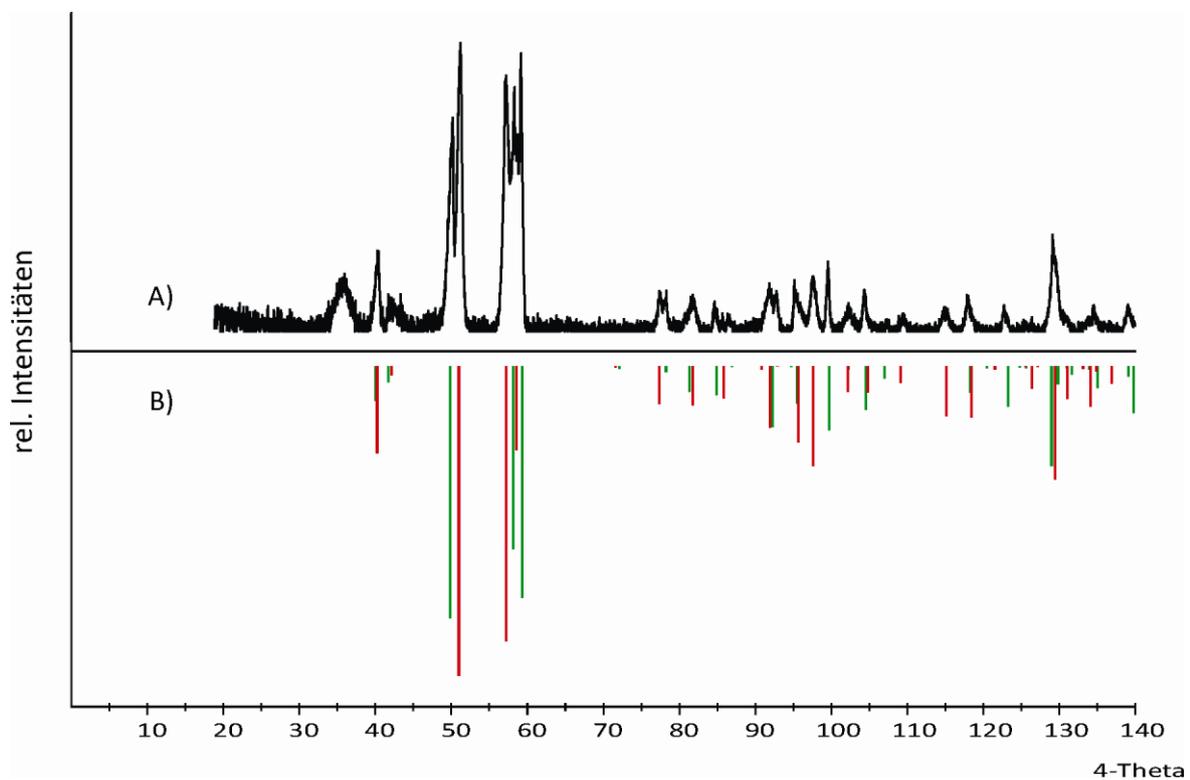


Abbildung 11.16 Beugungsbild von Experiment Nb51 (A). Simulationen von α -VOPO₄ nach [112] (grün) und Simulation für den Mischkristall Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ aus Experiment Nb34 (rot) (B).

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Experimenten wurde noch ein weiteres auf dem quasibinären Schnitt NbOVO₄ - VOPO₄ durchgeführt und bei 450 °C und 700 °C getempert (Experiment Nb87, vgl. Abbildung 11.1; Punkt AE). Die Auswertung der Beugungsbilder (Abbildung 15.31) ergab die Randphasen eines Koexistenzgebietes, welches durch den Mischkristall Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄, V₂O₅ und β -VOPO₄ begrenzt wird. Zusätzlich wurde ein Reflex

($2\theta \sim 48^\circ$) beobachtet, welcher auf den intensivsten Reflex von α -VOPO₄ passt. Letzteres ist ein Hinweis auf eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen α - und β -VOPO₄.

Tabelle 11.8 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - VOPO₄. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (vgl. Abbildung 11.13). T: Temperatur, t: Tempordauer.

Nr.(Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahmen ^{a)}
Nb46 (X)	α -NbOPO ₄	212,03	0,4	450; 4	α -NbOPO ₄
	β -VOPO ₄	41,96	0,1	700; 4	α -NbOPO ₄
Nb47 (X)	NH ₄ VO ₃	46,6 mg	0,398	450; 3	amorph
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	264,3 mg	2,001	700; 4	Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂ ,
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂] ^{b)}	628,6 mg	1,599		Nb _{0,86} V _{0,14} OPO ₄ , ? ^{c)}
				800; 1	Nb _{0,86} V _{0,14} OPO ₄ ,
				950; 1	Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂ ,
					„VNb(PO ₄) ₃ “
					α -NbOPO ₄
					„VNb(PO ₄) ₃ “
Nb48 (Y)	NH ₄ VO ₃	210,8 mg	1,803	450; 3	amorph
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	396,0 mg	2,999	700; 3	α -VOPO ₄ ,
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	471,4 mg	1,199		Nb _{0,64} V _{0,36} OPO ₄
				800; 1	Nb _{0,86} V _{0,14} OPO ₄ ,
				950; 1	Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂ ,
					„VNb(PO ₄) ₃ “
					α -NbOPO ₄ ,
					„VNb(PO ₄) ₃ “
Nb49 (Y)	NH ₄ VO ₃	35,06	0,3	450; 14	amorph
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,06	0,3	700; 7	α -VOPO ₄ ,
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	92,98	0,2		Nb _{0,64} V _{0,36} OPO ₄
Nb50 (Y)	α -NbOPO ₄	114,17	0,2	450; 4	α -NbOPO ₄ , β -VOPO ₄
	β -VOPO ₄	135,70	0,3	700; 4	α -NbOPO ₄ , β -VOPO ₄
Nb51 (Z)	NH ₄ VO ₃	46,80	0,4	450; 14	amorph
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,03	0,5	700; 7	α -VOPO ₄ ,
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	76,48	0,1		Nb _{0,64} V _{0,36} OPO ₄
Nb87 (AE)	NH ₄ VO ₃	117,04	1,001	450; 7	„ α -NbOPO ₄ “, V ₂ O ₅ ,
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99,19	0,751		β -VOPO ₄
	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ ^{d)}	161,60	0,250	700; 6	Nb _{0,64} V _{0,36} OPO ₄ ,
				β -VOPO ₄	

^{a)} Nach jedem Tempersschritt wurden Guinieraufnahmen angefertigt.

^{b)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂]·5H₂O Ammoniumdioxalatonioibat

^{c)} Nicht identifizierte Reflexe bei $2\theta \sim 43$ und 46° (Abbildung 15.23).

^{d)} Nb(HC₂O₄)₅ = Nb(HC₂O₄)₅·6H₂O = Nioboxalat

11.2.8 Der quasibinäre Schnitt V₄Nb₁₈O₅₅ - „P₄Nb₁₈O₅₅“

Die Experimente entlang dieses quasibinären Schnitts wurden zur Überprüfung der Phasenverhältnisse „links“ der bereits nachgewiesenen Koexistenzlinie V₄Nb₁₈O₅₅ - α-NbOPO₄ (vgl. Abschnitt 11.2.1) durchgeführt. Hierzu muss erwähnt werden, dass die NMR Untersuchungen der Proben Nb75 bis Nb78 (Abschnitt 11.4.1) zusätzlichen Anlass für diese Untersuchungen gaben. Als Reaktionstemperatur wurde 550°C gewählt, da bekannt war, dass oberhalb von 600 °C die Gleichgewichtsphasen P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ und α-NbOPO₄ vorliegen (vgl. Abschnitt 11.2.1). Während bei 450 °C T-Nb₂O₅ röntgenographisch nachgewiesen wurde (Abschnitt 11.4.1). Die Experimente wurden wie in Abschnitt 11.2 beschrieben durchgeführt.

Tabelle 11.9 Experimente entlang des quasibinären Schnitts V₄Nb₁₈O₅₅ - „P₄Nb₁₈O₅₅“ bei $\vartheta = 550$ °C. Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.1). T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr. (Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahme
Nb83 (AA)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂] ^{a)}	24,0 380,4	0,182 0,818	550; 4	T-Nb ₂ O ₅ α-NbOPO ₄
Nb84 (AB)	NH ₄ VO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄ (NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	5,3 17,9 380,9	0,045 0,136 0,819	550; 4	T-Nb ₂ O ₅ α-NbOPO ₄
Nb85 (AC)	NH ₄ VO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄ (NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	15,9 5,9 380,7	0,136 0,045 0,819	550; 4	T-Nb ₂ O ₅ V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅
Nb86 (AD)	NH ₄ VO ₃ (NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	21,3 380,5	0,182 0,818	550; 4	V ₄ Nb ₁₈ O ₅₅

^{a)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂]·9H₂O = Ammoniumdioxalatonioibat

Die Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Nb83 bis Nb86 waren von hellgelber Farbe und geringer Kristallinität. Es ist erkennbar, dass die Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts V₄Nb₁₈O₅₅ - „P₄Nb₁₈O₅₅“ nicht zur Bildung neuer Phasen, sondern zur Entmischung unter Bildung der Koexistenzphasen T-Nb₂O₅, α-NbOPO₄ und V₄Nb₁₈O₅₅ führte. Die Beugungsbilder der Experimente Nb84 und Nb85 sind im Anhang B „Pulverdiffraktogramme“ unter Abbildung 15.29 und Abbildung 15.30 gezeigt.

11.3 Untersuchungen zur Charakterisierung von „NbV(PO₄)₃“

In einigen zuvor berichteten Experimenten, welche „oberhalb“ (P₂O₅-reiche Seite), oder auf dem quasibinären Schnitt NbOPO₄ - VOPO₄ durchgeführt wurden, war eine Verbindung mit dem Beugungsmuster von NbV(PO₄)₃ [215] als Neben- oder Hauptphase aufgetreten. Diese Verbindung kristallisiert im NASICON-Strukturtyp (vgl. Abschnitt 7) und wurde von GRASELLI et al. 1994 als Katalysator für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid patentiert. Allerdings herrscht Unklarheit über die tatsächliche Zusammensetzung der im Patent vorgestellten Verbindungen. Insgesamt werden in [215] vier *d*-Wertetabellen mit jeweils unterschiedlichen *d*-Werten und beobachteten Intensitäten berichtet. Davon dient eine als Referenz für Niob enthaltende Verbindungen mit NASICON-Struktur, während die anderen drei Diffraktogramme im experimentellen Teil die Beobachtungen bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen wiedergeben. Alle vier *d*-Wertetabellen, werden im Zusammenhang mit der Summenformel NbVP₃O₁₂ genannt, ohne die offensichtlichen Unterschiede in den Beugungsbildern und mögliche Abweichungen in der Zusammensetzung zu diskutieren.

Da keine Beugungsbilder oder Gitterparameter in der Patentschrift angegeben sind, wurden eigene Simulationen aus den *d*-Wertetabellen mit dem Programm SOS [62] erstellt (Abbildung 11.17). Für die abgebildeten Intensitätswerte diente die in der Literatur [215] verwendete Differenzierung in vs (very strong, 60-100), s (strong, 40-60), m (medium, 20-40) und w (weak, 0-20). Für die Simulationen wurde jeweils die obere Grenze (vs = 100, s = 60, m = 40 und w = 20) als Intensitätswert verwendet. In Abbildung 11.17 sind die vier auf diese Weise erstellten Strichdiagramme (c-f) den Simulationen von „NbV(PO₄)₃“ (a) und Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ (Sc₂WO₄-Typ) [211] (b) gegenüber gestellt. Dabei wurden für die Simulation von NbV(PO₄)₃ (a) die Lageparameter von Nb₂(PO₄)₃ [132] verwendet, wobei für die Besetzung der Metalllagen eine gleichmäßige Verteilung von Vanadium und Niob angenommen wurde. Die Gitterparameter (*a* = 8,606(2) Å, *c* = 22,032(5) Å) für die Simulation Abbildung 11.17a wurden im Rahmen dieser Arbeit aus den *d*-Werten der NASICON Referenz in [215] bestimmt.

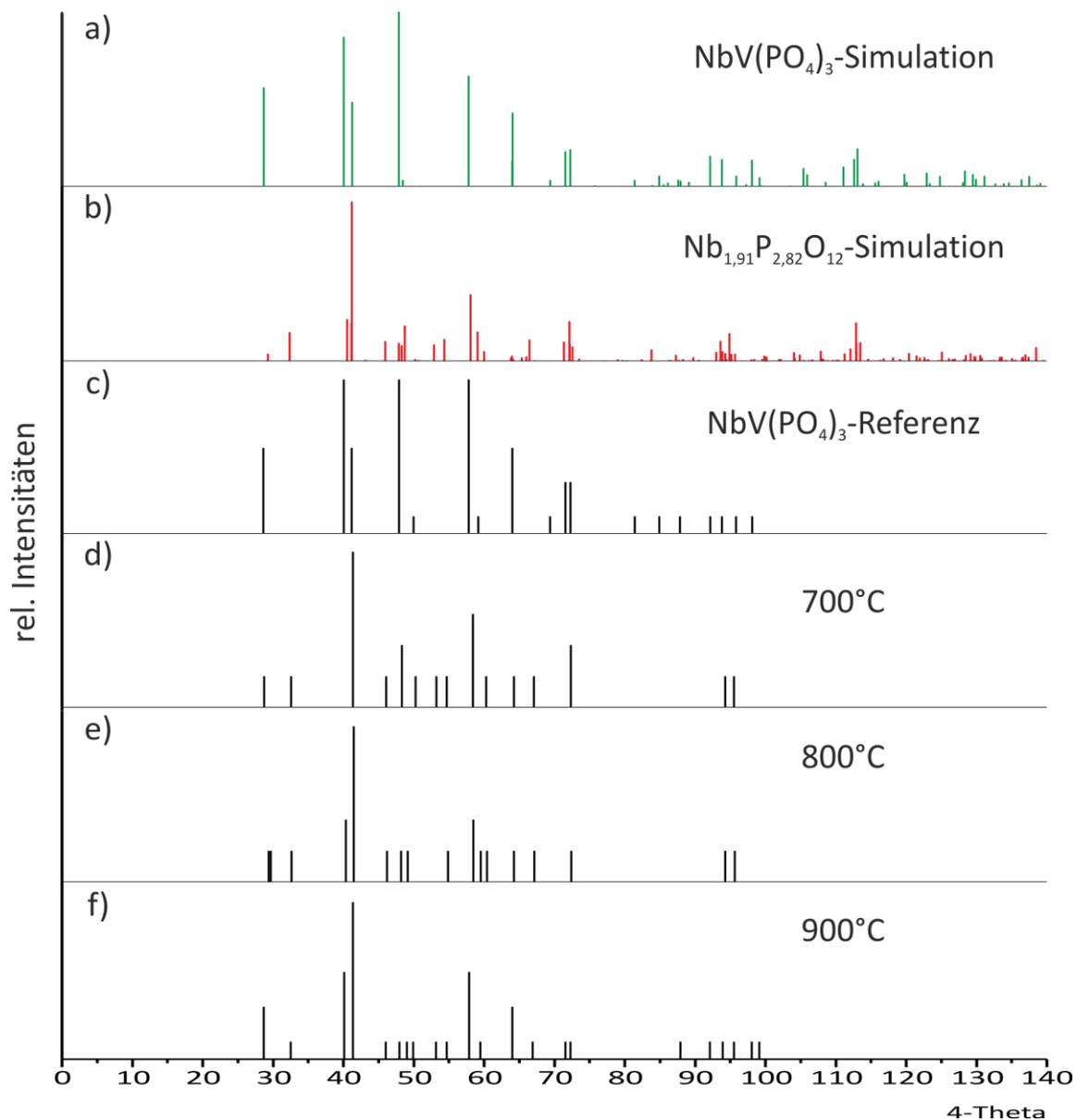


Abbildung 11.17 Vergleich des simulierten Beugungsbilds für „NbV(PO₄)₃“ auf der Basis von Nb₂(PO₄)₃ (a) und der Simulation von Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ nach [211] (b) mit den umgezeichneten Strichdiagrammen der in [215] angegebenen Referenz (c), sowie jenen aus den Experimenten bei 700 (d), 800 (e) und 900 °C (f), ebenfalls nach [215].

Aus dem Vergleich der Beugungsbilder ist zu erkennen, dass das von GRASELLI als Referenz angegebene Diagramm (Abbildung 11.17c) gut mit der Simulation für NbV(PO₄)₃ mit Nb₂(PO₄)₃-Struktur (a) übereinstimmt. Die Strichdiagramme d, e und f zeigen hingegen eine größere Ähnlichkeit zur Simulation von Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ (Sc₂WO₄-Typ).

Die Überlegung, die Daten von GRASELLI et al. könnten keine einphasigen Produkte abbilden wird dadurch gestützt, dass keines der Strichdiagramme (d bis f) vollständig über eine der Simulationen alleine beschrieben werden kann. Die Versuche die experimentellen Daten auf

der Basis von NbV(PO₄)₃ oder Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ zu indizieren, gelang nur für Referenz (c). Für die Strichdiagramme d bis f konnten keine Gitterparameter bestimmt werden, da die Zuordnung der Reflexe zu den jeweiligen Phasen nicht zweifelsfrei gelang. Zur Klärung der Frage wurden eigene Experimente zur Darstellung von NbV(PO₄)₃ durchgeführt. Dabei wurde den Angaben von GRASSELLI et al. gefolgt [215]. Dieses Vorgehen unterschied sich nicht von der in Abschnitt 11.2 beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise. Zusätzlich wurden noch Experimente unter Verwendung von H₂O und HNO₃ anstelle der üblicherweise als Lösungsmittel verwendeten wässrigen Oxalsäurelösung durchgeführt. Des Weiteren wurde ein Teil der Vorläuferverbindungen nicht in einer offenen Halbpulle an Luft, sondern in einem Quarzschiffchen in einem Rohrofen unter strömendem Argon getempert (vgl. Tabelle 11.10). Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Phasenbildung, wurden in Experiment Nb57 größere Mengen (~10g) der nasschemischen Vorläuferverbindung hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen getempert.

Alle hier erhaltenen Bodenkörper waren von olivgrüner Farbe und zeigten die Bildung von NbV(PO₄)₃ neben tetragonalem [220] oder monoklinem [221] V^{IV}O(PO₃)₂. Darüber hinaus wurde Nb_{1,92}P_{2,82}O₁₂ sowie mindestens eine weitere Phase nachgewiesen, welche sich mit 6 Reflexen auf der Basis von NbP_{1,8}O₇ mit $a = 7,999(4)\text{\AA}$ indizieren lässt (Abbildung 11.18, Tabelle 11.11). Für NbP_{1,8}O₇ werden in der Literatur [210] unterschiedliche Gitterparameter zwischen $a = 8,0705(4)\text{\AA}$ und $a = 8,0896(4)\text{\AA}$ berichtet und mit einer geringen Toleranz der Struktur bezüglich des Phosphorgehaltes begründet. Der hier gefundene Gitterparameter liegt außerhalb dieser Grenzen und könnte ein Indiz für einen Einbau von Vanadium auf Niobplätzen sein (Tabelle 11.11). In Experimenten zum Einbau von Vanadium in NbP_{1,8}O₇ (Abschnitt 11.2.6) wurden jedoch keinerlei Hinweise auf eine Mischkristallbildung erhalten. In allen Experimenten wurden die gleichen Gitterparameter für diese Phase bestimmt.

Die Experimente in

Tabelle 11.10 lassen verschiedene Tendenzen erkennen. Versuche bei $\vartheta = 700\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die Bildung von zusätzlichen Nebenphasen, wobei die Mengen an NbP_{1,8}O₇ und VO(PO₃)₂ in an Luft getemperten Proben größer waren als in jenen Proben, die im Argonstrom getempert wurden. In den Proben Nb55 und Nb56 wurde ausschließlich VO(PO₃)₂ als weitere Phase identifiziert. Die Gleichgewichtsbodenkörper, welche bei 800 °C kalziniert worden waren, zeigten ebenfalls VO(PO₃)₂ als Nebenphase. Eine weitere Beobachtung war, dass die Lagen

der Reflexe von NbV(PO₄)₃ in den 700 und 750 °C getemperten Proben unabhängig von der Menge an Nebenprodukten gleich waren, während die Reflexe der bei 800 °C getemperten Proben eine Verschiebung hin zu kleineren 4θ -Werten zeigten (Tabelle 11.11).

Tabelle 11.10 Experimente an Luft zur Darstellung von pulverförmigem NbV(PO₄)₃. Nr.: Kennung des Experiments. T: Temperatur, t: Temperdauer.

Nr.	Edukte	Einwaage		T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahme ^{a)}
		(mg)	(mmol)		
Nb52 ^{b)}	NH ₄ VO ₃	117,1	1,001	800; 3	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	396,5	3,002		
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂] ^{e)}	464,7	0,999		
Nb53 ^{c)}	NH ₄ VO ₃	117,2	1,001	800; 3	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂ Nb _{1,91} P _{2,82} O ₁₂
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	396,0	3,000		
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	464,6	0,999		
Nb54	NH ₄ VO ₃	233,71	1,998	700; 2	VO(PO ₃) ₂ „NbV(PO ₄) ₃ “ NbP _{1,8} O ₇
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	792,22	5,999		
	Nb(HC ₂ O ₄) ₅ ^{f)}	1292,26	2,000		
Nb55 ^{d)}	NH ₄ VO ₃	233,70	1,998	700; 2	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	792,25	5,999		
	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	1292,24	2,000		
Nb56 ^{d)}	NH ₄ VO ₃	233,75	1,999	700; 3	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	792,20	5,999		
	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	1292,23	2,000		
Nb57	NH ₄ VO ₃	1810,9	15,5	700; 3	VO(PO ₃) ₂ „NbV(PO ₄) ₃ “ NbP _{1,8} O ₇
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	6138,0	46,5		
	Nb(HC ₂ O ₄) ₅	10000,0	15,5		
Nb57 ^{d)}	s.o.			700; 3	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂ NbP _{1,8} O ₇
Nb57 ^{d)}	s.o.			750; 3	„NbV(PO ₄) ₃ “ VO(PO ₃) ₂ NbP _{1,8} O ₇

^{a)} Die Reihenfolge der aufgelisteten Phasen folgt der Intensität ihrer stärksten Reflexe.

^{b)} HNO₃ anstelle von Oxalsäure.

^{c)} H₂O anstelle von Oxalsäure

^{d)} Experiment im Argonstrom (p(O₂) ~ 10⁻⁵ bar) durchgeführt.

^{e)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] · 9H₂O = Ammoniumdioxalatonioibat

^{f)} Nb(HC₂O₄)₅ = Nb(HC₂O₄)₅ · 6H₂O = Nioboxalat

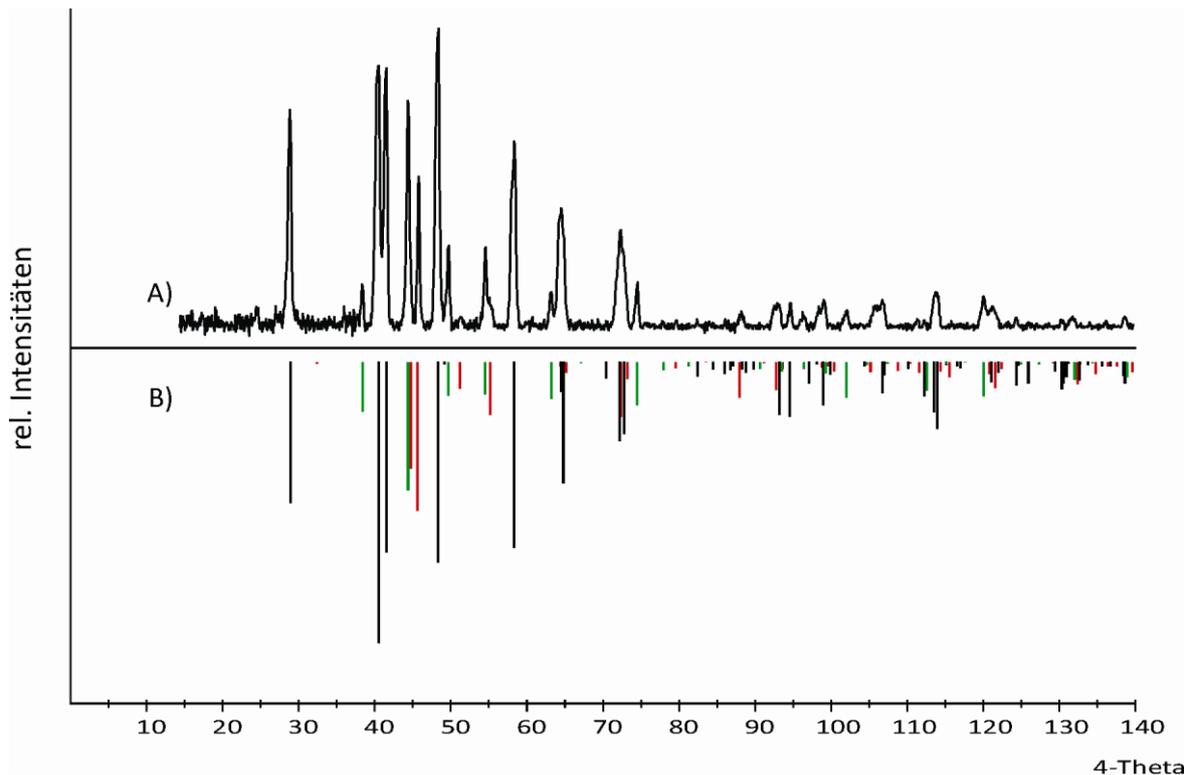


Abbildung 11.18 *IP*-Guinieraufnahme des Gleichgewichtsbodykörpers aus Experiment Nb57 nach Tempern bei 700 °C (A). Simulation von „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterkonstantenbestimmung (schwarz), tetragonalem $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ nach [220] (rot) und „ $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ “ nach Gitterkonstantenbestimmung (grün) (B).

In Tabelle 11.11 sind die aus den Gleichgewichtsbodenkörpern ermittelten Gitterkonstanten denen des unsubstituierten $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$, der von Grasseli berichteten Verbindung $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ sowie einer über chemischen Transport erhaltenen Verbindung $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ (SBK 73, vgl. Abschnitt 11.3.2) gegenübergestellt. Beim Vergleich fällt auf, dass die Gitterkonstanten in zwei Bereichen liegen. Ein Bereich mit $a \sim 8,60 \text{ \AA}$ und $c \sim 22,0 \text{ \AA}$ und ein anderer mit kleineren Werten ($a \sim 8,55 \text{ \AA}$ und $b \sim 21,7 \text{ \AA}$). Die von GRASSELLI in [215] als $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ beschriebene Verbindung liegt mit ihren Gitterparametern im Bereich der größeren Werte. Darüber hinaus fällt auf, dass die kleineren Werte bei niedrigeren Temperaturen erhalten wurden als die größeren. Alle in den Experimenten gefundenen Gitterparameter sind kleiner als jene von $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$. Aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten folgt, eine offensichtliche Phasenbreite für die Phase „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ mit NASICON-Struktur.

Tabelle 11.11 Gitterparameter von Experimenten zur Darstellung von NbV(PO₄)₃.

Probe	T (°C)	a (Å)	c (Å)	Refl. ^{b)}	Ref.
Nb57	750	8,555(2)	21,74(1)	13	Abbildung 15.25 Tabelle 15.22
Nb57 ^{a)}	700	8,559(6)	21,67(2)	10	Abbildung 15.26 Tabelle 15.24
NbV(PO ₄) ₃	K.a. ^{a)}	8,606(2)	22,032(5)	19	Abbildung 11.17 [215]
Nb52	800	8,609(1)	22,053(4)	17	Abbildung 15.24 Tabelle 15.21
QBK Nb60	900 → 800	8,604(1)	22,009(6)	17	Abbildung 15.27 Tabelle 15.25
QBK Nb63	850 → 750	8,6039(8)	22,035(5)	17	Abbildung 15.28 Tabelle 15.26
SBK Nb73	900 → 800	8,624(1)	22,066(4)	-- ^{c)}	Tabelle 11.13
Nb ₂ (PO ₄) ₃	--	8,6974(7)	22,123(2)	--	[132]
NbP _{1,8} O ₇	--	8,0705(4) bis 8,0896(4)	--	--	[210]
NbP _{1,8} O ₇	700	7,999(4)	--	6	Abbildung 15.25 Tabelle 15.23

^{a)} In der Patentschrift fanden sich keine Angaben zur Herstellungstemperatur der Referenz.

^{b)} Anzahl der Reflexe zur Bestimmung der Gitterparameter.

^{c)} Einkristalldaten

Es wurden Versuche zur Kristallisation über chemischen Gasphasentransport unternommen. Als Ausgangsbodenkörper wurden die Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Nb52, Nb53, Nb55 und Nb56, sowie das amorphe Vorläufermaterial, wie es nach dem ersten Kalzinierungsschritt bei 450 °C vorlag (vgl. Abschnitt 11.2), eingesetzt. Die Transportdauer betrug in allen Fällen 14 Tage und die Menge an eingesetztem Ausgangsbodenkörper (ABK) 250 mg. Die Ergebnisse der Transportexperimente sind in Tabelle 11.12 zusammengefasst.

Die Versuche zum chemischen Gasphasentransport von NbV(PO₄)₃ in denen die Vorläuferverbindung als Ausgangsbodenkörper eingesetzt wurden, führten in fast allen Fällen zur Abscheidung von türkisblauem VOSi(PO₄)₂ [222, 223] auf der Senkenseite. Die Verwendung von Ausgangsbodenkörpern mit thermischer Vorgeschichte (Tabelle 11.10) führte zu deutlich geringerer Bildung oder gar der vollständigen Vermeidung von Siliciumvanadyl(IV)-phosphat.

Tabelle 11.12 Zusammenfassung der Experimente zum chemischen Gasphasentransport von „NbV(PO₄)₃“. TM: Transportmittel, QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper, ABK: Ausgangsbodenkörper

Nr.	ABK	TM (mg)		T ₂ → T ₁ (°C)	QBK ^{a)}	SBK ^{a)}
Nb58	Vorläufer	PtCl ₂	15,4	900 → 800	VO(PO ₃) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb59	Vorläufer	NH ₄ Cl	7,7	900 → 800	„NbV(PO ₄) ₃ “ „NbP _{1,8} O ₇ “ VOSi(PO ₄) ₂	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb60	Vorläufer	PtCl ₂	30,7	900 → 800	„NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb61	Vorläufer	PtCl ₂ NH ₄ Cl	27 1,8	900 → 800	NbOPO ₄ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb62	Vorläufer	PtCl ₂ VP	21 1,6	900 → 800	NbOPO ₄ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb63	Vorläufer	PtCl ₂	30,8	850 → 750	VOSi(PO ₄) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb64	Vorläufer	NH ₄ Cl	7,5	850 → 750	VOSi(PO ₄) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb65	Vorläufer	PtCl ₂ VP	27,5 1,6	850 → 750	„NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+) VO(PO ₃) ₂
Nb66	Vorläufer	PtCl ₂ NH ₄ Cl	21,5 1,7	850 → 750	NbOPO ₄ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (+)
Nb67	Nb55	PtCl ₂	30,6	900 → 800	VO(PO ₃) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	--
Nb68	Nb55	PtCl ₂ VP	30,3 1,5	900 → 800	VO(PO ₃) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VO(PO ₃) ₂
Nb69	Nb55	PtCl ₂ NH ₄ Cl	30,2 1,5	900 → 800	VO(PO ₃) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	--
Nb70	Nb56	NH ₄ Cl	4,7	900 → 800	VOSi(PO ₄) ₂ (-) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (-)
Nb71	Nb52	PtCl ₂	30,5	900 → 800	NbOPO ₄ (+) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (-)
Nb72	Nb52	PtCl ₂	31,3	900 → 800	NbOPO ₄ (+) „NbV(PO ₄) ₃ “	VOSi(PO ₄) ₂ (-)
Nb73	Nb52	PtCl ₂	30,0	900 → 800	VO(PO ₃) ₂ „NbV(PO ₄) ₃ “	Nb _{1,30} V _{0,70} P _{2,86} O ₁₂
Nb74	Nb53	PtCl ₂	30,2	900 → 800	„NbV(PO ₄) ₃ “	--

^{a)} (+) und (-) Deuten die Menge der abgeschiedenen Kristalle an.

Die Abscheidung von Siliciumphosphaten oder Silicophosphaten aus der Gasphase, wird bei Verwendung von NH₄Cl bzw. NH₄Cl + Cl₂ (aus PtCl₂) häufig beobachtet. Ursächlich ist dabei die Bildung von HCl, welche zu einer Mobilisierung von Silicium aus der Wand der Kieselglasampulle führt. Die Abscheidung von VOSi(PO₄)₂ wurde ebenfalls bei Verwendung von PtCl₂ ohne weitere Zusätze beobachtet. Dies kann mit der späteren Aufnahme von H₂O aus der Luft, bei den zuvor hochgetemperten ABK, und mit Restwasser aus der nasschemischen Synthese im Fall der zuvor niedrig getemperten ABK, begründet werden. Die QBK der Experimente zeigen in allen Fällen „NbV(PO₄)₃“ neben weiteren Phasen wie VO(PO₃)₂, α-NbOPO₄, NbP_{1,8}O₇ und VOSi(PO₄)₂.

In zwei Fällen (Nb60 und Nb63) wurde im QBK nahezu röntgenreines „NbV(PO₄)₃“ erhalten. Die Beugungsbilder wurden indiziert und die Gitterparameter bestimmt (Tabelle 11.11). In allen anderen Fällen wurden, über einen visuellen Abgleich der Reflexlagen, zu Nb60 und Nb63 vergleichbare Gitterkonstanten festgestellt.

Nur in einem einzigen Experiment wurde die Abscheidung von wenigen rotbraunen, annähernd würfelförmigen Kristallen beobachtet (Abbildung 11.19). Das Beugungsbild des Quellbodenkörpers hatte sich gegenüber dem Ausgangsbodenkörper dabei nicht verändert. Die rotbraunen Kristalle wurden mit HF von der Glaswand gelöst und mit Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wurde ein geeigneter Kristall ausgesucht und zur Aufzeichnung eines Einkristalldatensatzes verwendet. Der Gang und die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind im folgenden Abschnitt 11.3.1 beschrieben.

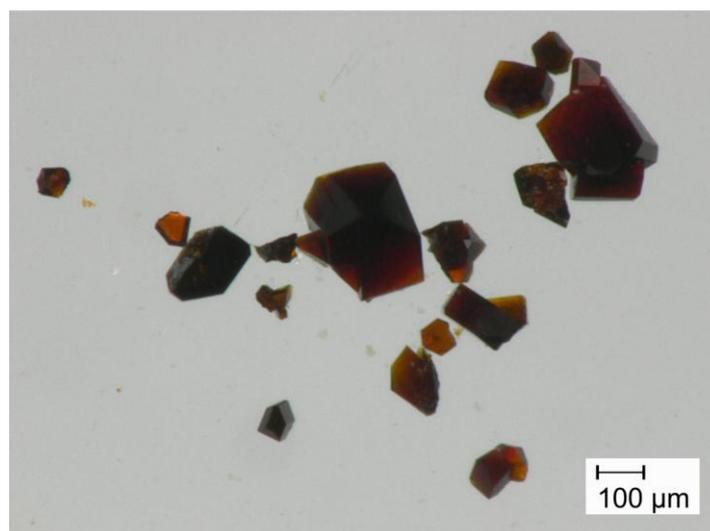


Abbildung 11.19 Kristalle von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ aus dem Senkenbodenkörper von Experiment Nb73.

11.3.1 Die Kristallstruktur von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂

Die Datensammlung für Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer (Enraf-Nonius Inc.) bei Raumtemperatur an einem rotbraunen, prismatischen Kristall mit Kantenlängen von 0,065 · 0,130 · 0,072 mm³. Für die Datenreduktion wurde die diffraktometereigene Software (HKL2000: DENZO und SCALEPACK [182]) verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch [183] unter Verwendung der in WinGX implementierten Software [184]. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit SHELX-97 [65] als Bestandteil des WinGX Softwarepaketes durchgeführt. Der Versuch die Raumgruppe aus der Intensitätsverteilung zu bestimmen, führte zur Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit obverser Aufstellung. Die Struktur konnte in dieser Raumgruppe sehr gut ($R_1 = 1,82\%$; $wR_2 = 4,76\%$) verfeinert werden. Aus der Differenzfouriersynthese ergaben sich keinerlei Hinweise auf weitere Atomlagen.

Die Metallposition (Wyckofflage 12c) ließ sich nur nach Mischbesetzung mit Niob und Vanadium zufriedenstellend verfeinern. Diese Mischbesetzung konnte auch durch einen Symmetrieabstieg in die Raumgruppen $C2/c$ ($R_1 = 2,06\%$; $wR_2 = 5,23\%$) bzw. $R\bar{3}$ ($R_1 = 2,67\%$; $wR_2 = 10,31\%$) nicht aufgelöst werden. In allen Modellen resultierte ein Verhältnis s.o.f.(Nb) : s.o.f.(V) = 0,65 : 0,35 (Tabelle 11.14). Die Verfeinerung der Phosphorlage zeigte, dass diese (Wyckoff 18e) nur zu 95% mit Phosphor besetzt ist. Der Versuch Vanadium auf diese Position zu verfeinern gelang nicht. Ebenso wenig konnte eine Unterbesetzung der Sauerstofflagen verfeinert werden. EDX-Untersuchungen an verschiedenen Kristallen aus der Senke von Experiment Nb73 bestätigten die Elemente Niob, Vanadium und Phosphor in den aus der Verfeinerung erhaltenen Mengenverhältnissen (Tabelle 11.14 und Tabelle 11.17). Die aus der Einkristallverfeinerung resultierende Summenformel lautet Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂.

Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 11.13 aufgeführt. Lageparameter und interatomare Abstände sind in Tabelle 11.14 und Tabelle 11.15 zusammengestellt, während Tabelle 11.16 Auskunft über die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter gibt.

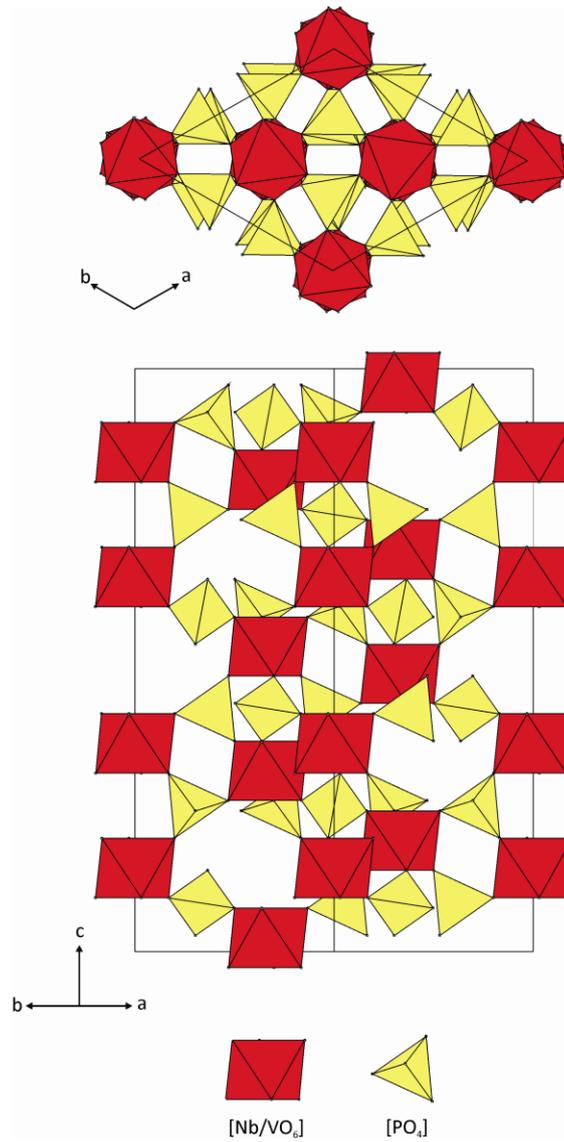


Abbildung 11.20 Kristallstruktur von $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$.

Tabelle 11.13 Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, Datensammlung und Verfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel (empirisch)	Nb _{1,3} V _{0,7} P _{2,86} O ₁₂
Formel (strukturell)	(Nb ^V O) _{0,56} Nb ^V _{0,74} V ^{IV} _{0,7} (PO ₄) _{2,86} . ^{a)}
Kristallsystem	Rhomboedrisch (hex. Aufstellung)
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
<i>a</i> (Å) (Einkristall)	8,624(1)
<i>c</i> (Å) (Einkristall)	22,066(4)
Volumen (Å ³)	1421,26(3)
Z	6
Molare Masse	437,015
Dichte [g/cm ³]	3,006
μ [mm ⁻¹]	2,77
Farbe (Kristall)	rotbraun
Farbe (Pulver)	--
Gestalt	prismatisch
Größe (mm ³)	0,065 · 0,130 · 0,072
F(000)	1230,0
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius); Graphitmonochromator
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073 (Mo-K α)
max. 2 θ (°)	54,98
Absorptionskorrektur	analytisch WinGx [184]
Gemessene Reflexe	38176
Unabhängige Reflexe	373
Beobachtet [<i>l</i> > 4 σ (<i>l</i>)]	370
Messbereich (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
III. Verfeinerung	
Software	SHELXL-97 [65], WinGX [184]
Parameter	29
R ₁ ^{b)}	0,0182
wR ₂ ^{c)}	0,0476
Wichtungsschema ^{d)}	A = 0,0228, B = 6,3546
Goodness of fit ^{e)}	1.215

^{a)} Summenformel verletzt Elektroneutralitätsregel, Erklärungsansätze in Abschnitt 11.3.2

$$^b) R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad ^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)}}, \quad ^d) w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P], \quad P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

$$^e) \text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}}$$

Tabelle 11.14 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f	U_{eq} (Å ²)
Nb1	12c	1/3	2/3	0,02509(1)	0,65(1)	0,0063(2)
V1	12c	1/3	2/3	0,02509(1)	0,35(1)	0,0063(2)
P1	18e	1/3	0,38445(8)	-0,08333	0,95(6)	0,0091(3)
O1	36f	0,3027(2)	0,4689(2)	-0,02754(7)	1	0,0210(5)
O2	36f	0,5022(2)	0,6361(2)	0,07446(7)	1	0,0182(4)

Tabelle 11.15 Interatomare Abstände in Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂.

[M1O ₆] ^{a)}		[PO ₄]	
M1-O1 (3x)	1,940(2)	P-O1 (2x)	1,519(2)
M1-O2 (3x)	1,969(2)	P-O2 (2x)	1,527(2)

^{a)} M = Nb_{0,65}V_{0,35}

Tabelle 11.16 Anisotrope Auslenkungsparameter von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nb	0,0058(2)	0,0058(2)	0,0073(2)	0	0	0,00299(9)
V	0,0058(2)	0,0058(2)	0,0073(2)	0	0	0,00299(9)
P	0,0103(4)	0,0075(3)	0,0105(4)	-0,0017(1)	-0,0035(3)	0,0051(2)
O1	0,0274(9)	0,0182(8)	0,0189(8)	-0,0064(6)	0	0,0126(7)
O2	0,0151(8)	0,0229(9)	0,02012	-0,0002(6)	-0,0031(6)	0,0122(7)

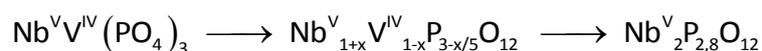
Tabelle 11.17 Ergebnis der EDX-Analyse verschiedener, auf der Senkenseite von Versuch Nb73 abgeschiedener Kristalle von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂

	V (atom%)	P (atom%)	Nb (atom%)
Rotbraune Kristalle aus dem SBK	18,73	54,97	26,30
	12,02	55,60	32,38
	16,09	54,94	28,97
	12,58	55,92	32,50
Idealzusammensetzung für Nb _{1,3} V _{0,7} P _{2,86} O ₁₂	14	59	27
Idealzusammensetzung für NbV(PO ₄) ₃	20	60	20

11.3.2 Diskussion der Kristallstruktur von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ und der Phasenverhältnisse

Die Kristallstruktur von Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ ist wie der sog. leere NASICON (Nb₂(PO₄)₃ [132]; β-Fe₂(SO₄)₂-Typ [224], vgl. Abschnitt 7) aus [MO₆]-Oktaedern und [PO₄]-Tetraedern aufgebaut, welche über Eckenverknüpfungen ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Die M-Positionen werden dabei von Vanadium zu 35 % und von Niob zu 65 % besetzt. Der bei Annahme von V⁴⁺ und Nb⁵⁺ resultierende Ladungsüberschuss wird durch eine Unterbesetzung der Phosphorlagen ausgeglichen. Da für den Ladungsausgleich nur ein Phosphoratom bei fünf zusätzlichen Niobatome ausgebaut werden muss, fällt die Unterbesetzung der Phosphorposition vergleichsweise gering aus. Eine vollständige Substitution von Vanadium(IV) durch Niob(V) würde durch ein Phosphordefizit entsprechend der Summenformel Nb₂P_{2,8}O₁₂ ausgeglichen. Die Substitution kann allgemein über die Summenformel Nb^V_{1+x}V^{IV}_{1-x}P_{3-x/5}O₁₂ beschrieben werden. Da durch den Ausbau der Phosphoratome die direkt benachbarten Sauerstoffatome einen Koordinationspartner verlieren, kommt es zur Ausbildung von Niobyl- bzw. Vanadylobindungen. Die strukturchemisch korrekte Summenformel mit ausschließlich Niobyleinheiten würde demnach (NbO)_{0,56}Nb_{0,74}V_{0,7}(PO₄)_{2,86} lauten.

Der Ausbau von Phosphor für den Ladungsausgleich bei gleichzeitiger Bildung von Niobylbindungen ist in der Chemie der Niobphosphate keine Seltenheit und wird für eine Reihe von Verbindungen wie dem kubischen NbP_{1,8}O₇ ([210]; vgl. Abschnitt 11.2.6), dem monoklinen Nb₅P₇O₃₀ (Nb^V₂P_{2,8}O₁₂ bzw. (NbO)₃Nb₂(PO₄)₇, [212]) und dem orthorhombischen Nb_{1,91}P_{2,82}O₁₂ {(NbO)_{0,72}Nb_{1,19}(PO₄)_{2,82} [211]} beobachtet. Tatsächlich sind die strukturellen Motive in den beiden letztgenannten Verbindungen denen im Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ ausgesprochen ähnlich. Beide können über eine vergleichbare Substitutionsformel Nb^V_{1+x}Nb^{IV}_{1-x}P_{3-x/5}O₁₂ beschrieben werden, wobei in diesen Verbindungen im Vergleich zu Nb₂(PO₄)₃ anstelle von vierwertigem Vanadium vierwertiges Niob durch fünfwertiges Niob substituiert wird. Allgemein ist dieser formale Zusammenhang wie folgt zu beschreiben:



Das Phosphat $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ mit NASICON-Struktur wäre die Ausgangsverbindung, während $\text{Nb}_2\text{P}_{2,8}\text{O}_{12}$ das Endglied der Substitution von V^{4+} durch Nb^{5+} bei gleichzeitigem Ausbau von P^{5+} darstellt. Dieser Austausch entlang des quasibinären Schnitts $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3 - \text{Nb}_2\text{P}_{2,8}\text{O}_{12}$ könnte eine Erklärung für die verschiedenen Gitterkonstanten darstellen, welche für die Bodenkörper der Gleichgewichtsexperimente bestimmt wurden.

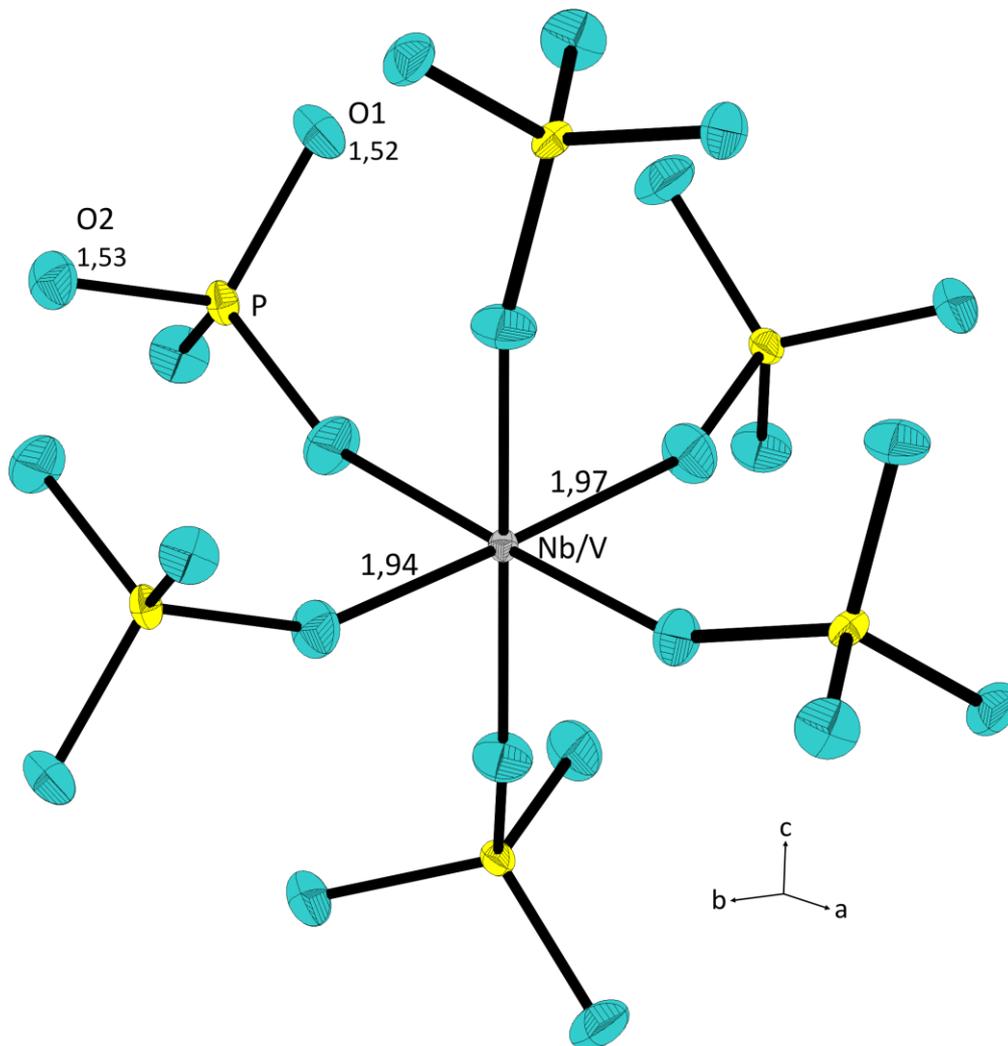


Abbildung 11.21 ORTEP-Darstellung der Oktaeder $[\text{MO}_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[\text{PO}_4]$ in $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muss folgender Schluss gezogen werden. Es konnten zwar immer wieder Vertreter der NASICON-Strukturfamilie gefunden werden, aber eine zweifelsfreie Referenz für $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ liegt nicht vor. Damit ist es unmöglich die gefundenen Beugungsbilder und ermittelten Gitterkonstanten einer Zusammensetzung sicher zuzuordnen.

11.4 Synthese von Proben für katalytische Untersuchungen

Für die in Abschnitt 12 näher beschriebenen katalytischen Tests wurden vanadium(V)-enthaltende Proben der Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ ausgewählt und im Maßstab von je 10g dargestellt. Die Darstellung erfolgte auf die in 11.2.2 beschriebene Weise. Wie zuvor im System ZrO₂ / V₂O₅ / P₂O₅, wurden aufgrund der Probenmengen, Vorkehrungen zur Kontrolle des Quellverhaltens der einzelnen Proben getroffen (vgl. Abschnitt 10.6).

Alle Angaben über Temperatur, Temperzeiten, eingesetzte Edukte und Mengen, sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung sind in Tabelle 11.18 zusammengefasst.

Tabelle 11.18 Proben für die katalytischen Untersuchungen.

Nr. (Pos.)	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); Dauer	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahmen
Nb75 (K)	NH ₄ VO ₃	456,20	0,25	450; 5d	T-Nb ₂ O ₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂] ^{a)}	67832,21	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1545,00	0,75		
Nb76 (L)	NH ₄ VO ₃	912,46	0,5	450; 5d	T-Nb ₂ O ₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67831,9	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1030,3	0,5		
Nb77 (M)	NH ₄ VO ₃	1368,60	0,75	450; 5d	T-Nb ₂ O ₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67832,3	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	515,1	0,25		
Nb78 (N)	NH ₄ VO ₃	1824,81	1,0	450; 5d	T-Nb ₂ O ₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67832,0	9,0		
Nb79 (K)	NH ₄ VO ₃	456,20	0,25	1000; 5d	P _{0,75} V _{0,25} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67832,21	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1545,00	0,75		
Nb80 (L)	NH ₄ VO ₃	912,46	0,5	1000; 5d	P _{0,5} V _{0,5} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67831,9	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1030,3	0,5		
Nb81 (M)	NH ₄ VO ₃	1368,60	0,75	1000; 5d	P _{0,25} V _{0,75} Nb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67832,3	9,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	515,1	0,25		
Nb82 (N)	NH ₄ VO ₃	1824,81	1,0	1000; 5d	VNb ₉ O ₂₅
	(NH ₄)[NbO(C ₂ O ₄) ₂]	67832,0	9,0		

^{a)} (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] = (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂] · 10H₂O = Ammoniumdioxalatonitrat

Während die bei 1000 °C getemperten Proben das erwartete Beugungsbild der P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ Mischkristallreihe zeigen, ist in den bei 450 °C getemperten Proben ein Beugungsbild mit wenigen breiten Reflexen zu erkennen, die auf Nb_{16,8}O₄₂ (*T*-Nb₂O₅) [225] hindeuten (Abbildung 11.22).

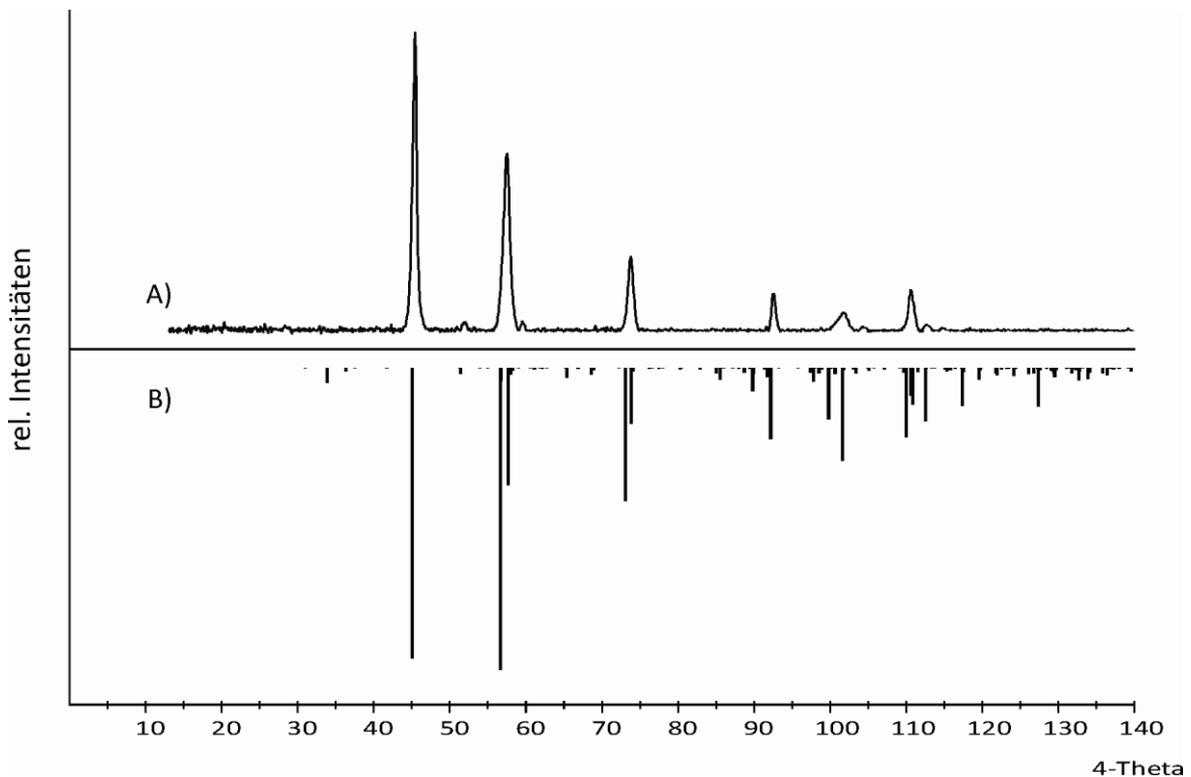


Abbildung 11.22 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb76 (A) und Simulation von *T*-Nb₂O₅ nach [225].

Da sich die Positionen der Reflexe in den einzelnen Experimenten (Nb75 bis Nb78) nicht unterscheiden ist die Frage nach dem Verbleib von Phosphor und Vanadium röntgenographisch nicht zu beantworten. Aus diesem Grunde wurden ³¹P-MAS-NMR und ⁵¹V-MAS-NMR Untersuchungen vorgenommen (Abschnitt 11.4.1).

11.4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen.

An den Reaktionsprodukten der in Tabelle 11.18 aufgeführten Experimente wurden ³¹P- und ⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Ziel dieser Untersuchungen war der Vergleich der röntgenkristallinen (hochgetemperten) Proben mit den wenig kristallinen (niedriggetemperten) Proben. Dabei sollten Hinweise zur Schließung

der Elementbilanz erhalten und Einblicke in die Phasenbildung gewonnen werden. Die Diskussion der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Mischkristallproben (hochgetempert) Nb79 bis Nb82 erfolgte in Abschnitt 11.2.5.

Die ³¹P-MAS-NMR-Spektren der bei 450 °C getemperten Proben der Bruttozusammensetzung P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ zeigen ebenfalls ein einzelnes Signal mit einer isotropen chemischen Verschiebung $-19,5 \leq \delta_{\text{iso}} \leq -13,9$ ppm (Abbildung 16.24, Abbildung 16.25 und Abbildung 16.26). Dieser Befund ist mit Hinblick auf das Beugungsbild, welches schlechtkristallisiertes T-Nb₂O₅ zeigt, unerwartet und zeigt, dass die chemische Umgebung der Phosphoratome jener in PNb₉O₂₅ (regulär tetraedrisch) sehr ähnlich sein muss. Sowohl die hoch als auch die tief getemperten Proben zeigen eine kontinuierliche Tieffeldverschiebung des isotropen Signals mit steigendem Vanadiumgehalt, was ebenfalls ein Hinweis für die Ähnlichkeit der chemischen Umgebung der Phosphoratome in den tief getemperten Proben zu jenen in P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ ist. Ebenfalls denkbar wäre neben einer Art präkristallinem Mischkristall auch präkristallines NbOPO₄, für welches eine ähnliche chemische Verschiebung zu erwarten wäre.

Die ⁵¹V-MAS-NMR Spektren der bei 450 °C getemperten Proben Nb76 (Abbildung 16.48) und Nb78 (Abbildung 16.49 und Abbildung 11.23) weisen jeweils ein zentrales Signal (ρ_V) bei einer chemischen Verschiebung $\delta_{\text{iso}} \sim -652$ ppm auf. Die Intensitätsverteilung zwischen isotropem Signal und den Seitenbanden lässt dabei auf eine tetraedrische Sauerstoffumgebung für die Vanadiumatome schließen. Zusätzlich zu diesem Signal taucht in der Probe von Experiment Nb78 noch ein weiteres Signal (ρ_V) mit $\delta_{\text{iso}} = -551,1$ ppm auf. Für dieses zweite Signal konnte weder in der Literatur noch in Referenzmessungen eine Entsprechung gefunden werden.

Während die hochgetemperten Proben ($\vartheta = 1000$ °C) die erwartete Mischkristallreihe enthalten (vgl. Abschnitt 11.2.5) zeigen die bei $\vartheta = 450$ °C getemperten Proben unterschiedliche Ergebnisse in Beugungsbild (Nb₂O₅), ³¹P-NMR („PNb₉O₂₅“, oder NbOPO₄), und ⁵¹V-NMR (keine Zuordnung). Um die Elementbilanz zu schließen, muss neben „PNb₉O₂₅“, bzw. NbOPO₄ und Nb₂O₅ eine dritte Phase vorliegen, welche auf der Nb₂O₅ abgewandten Seite der Mischkristallreihe liegt. Da die ³¹P-NMR-Spektren keine Hinweise auf zusätzliche Phasen liefern, muss diese auf dem binären Schnitt Nb₂O₅ - V₂O₅ liegen. Eine Interpretation, die durch die Phasenuntersuchungen in Abschnitt 11.2.1 sowie Abschnitt 11.2.8

gestützt wird, wäre das Vorliegen eines Koexistenzgebietes $\text{T-Nb}_2\text{O}_5 / \alpha\text{-NbOPO}_4 / \text{V}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}$. Wobei die Frage gestellt werden muss ob bei diesen niedrigen Temperaturen eine Gleichgewichtseinstellung erreicht wurde.

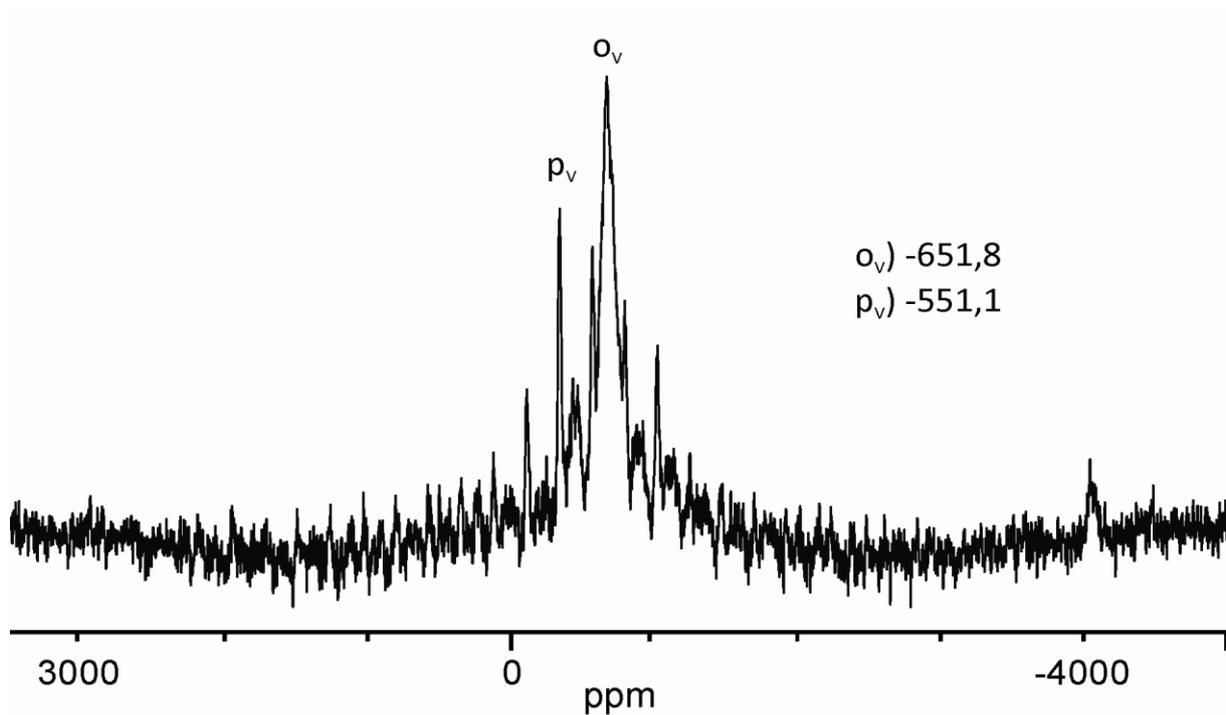


Abbildung 11.23 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum der Probe „ $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ “ ($\vartheta = 450\text{ °C}$, Exp. Nb78).

11.5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden systematische Untersuchungen innerhalb des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ vorgenommen. Dabei wurden Vertreter der Mischkristallreihe $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($0 \leq x \leq 1$) erstmalig dargestellt und charakterisiert. Sämtliche Vertreter der Mischkristallreihe können mittels chemischem Transport kristallisiert werden (TM: Cl_2 , $1050 \rightarrow 950\text{ °C}$, Abschnitt 11.2.4). Der Gitterparameter a der tetragonalen Mischkristallreihe sowie das Zellvolumen nehmen mit steigendem Gehalt an Vanadium zu, während Gitterparameter c abnimmt (Abschnitt 11.2.4). Alle Verläufe folgen der VEGARD'SCHEN Regel. ^{51}V -NMR-Untersuchungen zeigen, dass V^{5+} -Ionen ausschließlich auf Tetraederplätzen (P^{5+} -Plätze) in die Struktur von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ eingebaut wurden. Hinweise auf eine Substitution von Nb^{5+} gegen V^{5+} wurden nicht gefunden (Abschnitt 11.2.5). Ausgehend von zur Trockene eingedampften Lösungen der nominellen Zusammensetzung $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ entstand beim

Tempern bei 450 °C an Luft nach Ausweis der Guinieraufnahmen zunächst T-Nb₂O₅ mit schlecht kristallisiertem V₄Nb₁₈O₅₅ und NbOPO₄, als wahrscheinliche Nebenphasen.

Darüber hinaus konnten zwei Vertreter einer festen Lösung von α-VOPO₄ in α-NbOPO₄ beobachtet und deren Gitterparameter bestimmt werden. Hinweise auf eine Mischkristallbildung von β-NbOPO₄ mit NbOVO₄ wurden ebenfalls gefunden, konnten aber wegen unvollständiger Gleichgewichtseinstellung und geringer thermischer Stabilität nicht näher untersucht werden.

Die Verbindung Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ (NASICON Strukturfamilie) konnte im Rahmen der Untersuchungen erstmalig dargestellt und die Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie zufriedenstellend verfeinert werden (Abschnitt 11.3.1).

Desweiteren konnten im System Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅ eine Reihe von Koexistenzgebieten nachgewiesen werden. In Abbildung 11.24 sind die aus Gleichgewichtsuntersuchungen abgeleiteten Phasenverhältnisse bei 450 und 700 °C sowie oberhalb 700 °C abgebildet. Für die Koexistenzgebiete wurde eine fortlaufende Nummerierung gewählt. Das Koexistenzgebiet 1 wird durch die Gleichgewichtsphasen Nb₂O₅, α-NbOPO₄ und V₄Nb₁₈O₅₅ aufgespannt und geht aus röntgenographischen (Abschnitt 11.2.8) sowie ³¹P- und ⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 11.4.1) hervor. Direkt benachbart liegt das Koexistenzgebiet 2, welches durch die Gleichgewichtsphasen α-NbOPO₄, V₄Nb₁₈O₅₅ und V₂O₅ aufgespannt wird, was röntgenographisch belegt werden konnte (Abschnitt 11.2.1 und 11.2.6). Bei 450 °C wird dieses Koexistenzgebiet durch die Bildung von Mischkristallen des Typs NbOV_{1-x}P_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0,2) in zwei kleinere Koexistenzgebiete 2.1 und 2.2 (Abbildung 11.24a) aufgeteilt. Da die Mischkristallreihe möglicherweise nur metastabil auftritt, sind die Koexistenzlinien zwischen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung NbOV_{1-x}P_xO₄ und V₂O₅ bzw. V₄Nb₁₈O₅₅ bzw. NbOPO₄ gestrichelt dargestellt. Daran anknüpfend liegen eine Schaar von Koexistenzlinien (vgl. Abschnitt 11.2.6), welche den Mischkristall Nb_{1-x}V_xOPO₄ (0 ≤ x ≤ 0,64) und V₂O₅ verbinden. Das letzte Koexistenzgebiet bei 450 °C (3 in Abbildung 11.24a) wird durch die Gleichgewichtsphasen VOPO₄, V₂O₅ und Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ (vgl. Abschnitt 11.2.7) begrenzt. Diese Darstellung betrachtet die Verbindungen Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄ und Nb_{0,86}V_{0,14}OPO₄ nicht als diskrete Phasen. Zwar konnten keine anderen Zusammensetzungen dieser Mischkristallreihe gefunden werden, doch konnte auch keine Koexistenz dieser beiden Verbindungen experimentell belegt werden (Abschnitt 11.2.6 und 11.2.7).

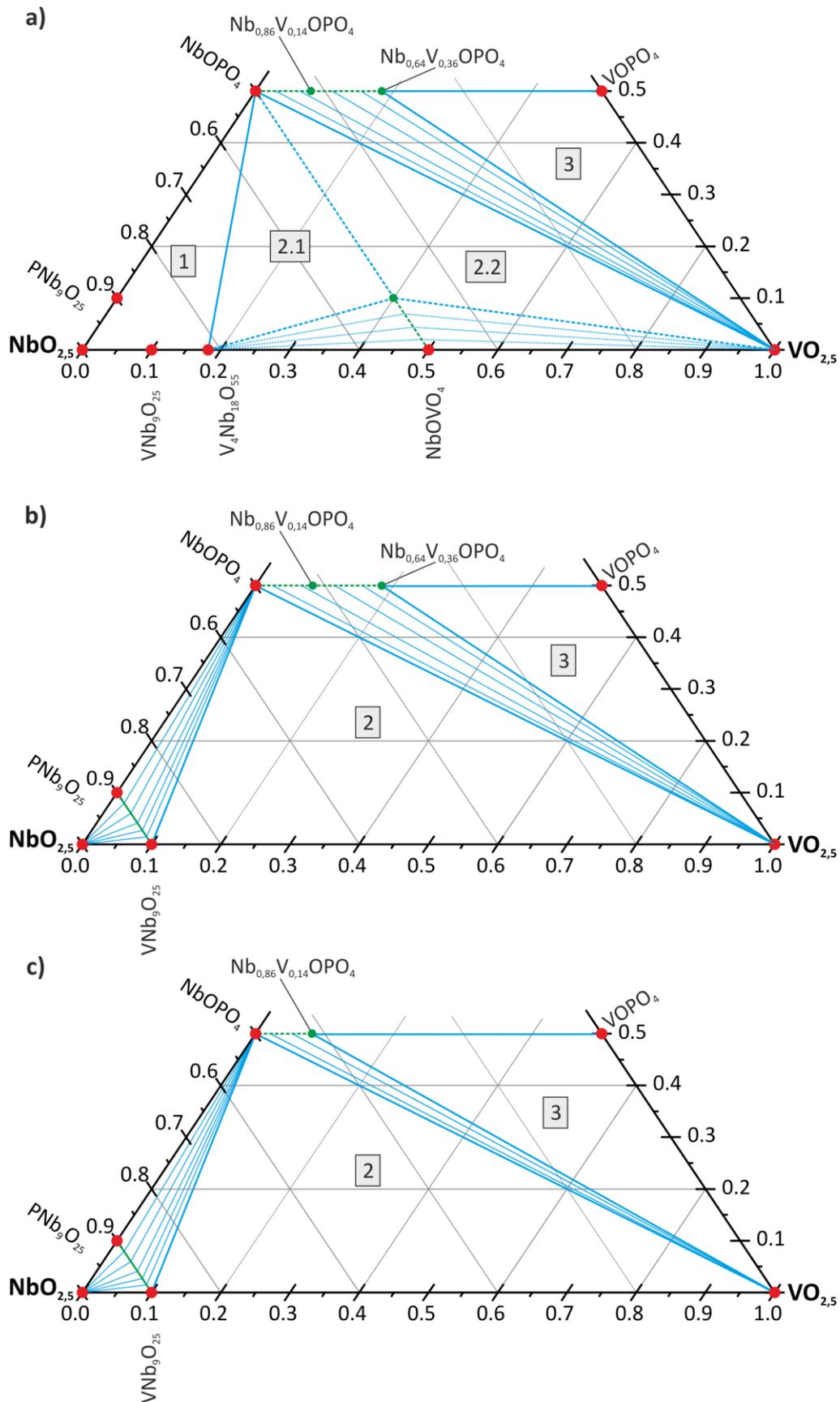


Abbildung 11.24 Darstellung der Phasenverhältnisse im System $\text{NbO}_{2.5} / \text{VO}_{2.5} / \text{PO}_{2.5}$ bei 450°C (a) 700°C (b) und bei Temperaturen oberhalb von 700°C mit Koexistenzlinien (blau), Mischkristallreihen (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet. Zur Aussage von gestrichelten Linien siehe Text.

Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse welche im Subsystem NbOPO₄ / NbOVO₄ / VOPO₄ erzielt wurden, ergaben interessante Mischungstendenzen, welche sich in keinem der beobachteten Fälle über den vollen Zusammensetzungsbereich erstrecken. Es konnte gezeigt werden, dass strukturelle Ähnlichkeiten wie sie zwischen α-VOPO₄ und α-NbOPO₄ (VOSO₄-Typ) sowie β-NbOPO₄ und NbOVO₄ (TaVO₄-Typ) vorliegen, die Bildung fester Lösungen begünstigen. Dies könnte auch die fehlende Mischbarkeit von NbOVO₄ und VOPO₄ erklären, da keine VOPO₄ Modifikation im TaVO₄-Typ bekannt ist.

Bei Temperaturen um 700 °C (Abbildung 11.24c) verändern sich die Gleichgewichtsbeziehungen im Phasendreieck. Koexistenzgebiet 1 verschwindet, aufgrund der Zersetzung von V₄Nb₁₈O₅₅ zu V₂O₅ und VNb₉O₂₅. Daraus resultiert das vergrößerte Koexistenzgebiet 2 (VNb₉O₂₅ / V₂O₅ / α-NbOPO₄). Daran schließt die lückenlose Mischkristallreihe P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ an, wobei jeder Punkt der Reihe mit Nb₂O₅ und α-NbOPO₄ koexistiert (vgl. Abschnitt 11.2.2 und 11.2.4). Diese Phasenverhältnisse sind bis zu 1050 °C stabil. Die Phasenverhältnisse im Koexistenzgebiet 3 (3.1 und 3.2) ändern sich bis 700 °C nicht. Oberhalb von dieser Temperatur verschiebt sich die Zusammensetzung der festen Lösung in Richtung NbOPO₄ (Abbildung 11.24c). Bei diesen Aussagen muss berücksichtigt werden, dass VOPO₄ wie auch V₂O₅ bei hohen Temperaturen als Schmelzen vorliegen, die beim Abkühlen amorph erstarren. Oberhalb des quasibinären Schnitts NbOPO₄ - VOPO₄ werden erst bei hohen Temperaturen kristalline Produkte erhalten. Diesen ist gemein, dass sofern sie Vanadium enthalten, dieses nicht mehr fünf sondern vierwertig ist. Grund ist die leichte thermische Reduktion von Vanadium(V) unter Abspaltung von Sauerstoff. Damit liegen die nachgewiesenen Phasen nicht mehr in der quasiternären Ebene Nb₂O₅ / V₂O₅ / P₂O₅. Einen zentralen Punkt in diesem Bereich nimmt die Verbindung „NbV(PO₄)₃“ (Abbildung 11.25) ein, deren genaue Zusammensetzung von dieser idealisierten Schreibweise wahrscheinlich temperaturbedingt abweicht (vgl. Abschnitt 11.3). Hinweise darauf ergeben sich aus den Gitterparametern, sowie den Beobachtungen von GRASELLI et al. [215], welche darauf hindeuten, dass bei niedrigen Temperaturen und reduzierten Sauerstoffpartialdrücken (Zersetzung von Oxalsäure) Nb^VIV(PO₄)₃ entsteht. Die in diesem Zusammenhang dargestellte Verbindung Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O₁₂ (rotes X in Abbildung 11.25) und die Überlegungen zum systematischen Austausch von Vanadium(IV) gegen Niob(V) unter Ausbildung von Leerstellen im Phosphatgitter, untermauern diese These.

In den Gleichgewichtsexperimenten wurde neben „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ immer auch $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ nachgewiesen. Weitere Phasen insbesondere Niob(V)-phosphate wie $\text{Nb}_5\text{P}_7\text{O}_{30}$, $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ oder $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ traten nur in geringen Mengen auf. Die Phase „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ mit NASICON Struktur muss demnach, um die Elementbilanz zu schließen, mehr Niob und weniger Vanadium und Phosphor enthalten, als der Idealzusammensetzung entspricht. Da der Ausbau von Vanadium und Phosphor im Verhältnis 5 : 1 erfolgt muss neben $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ noch eine weitere vanadiumreiche Phase gebildet werden. Diese vierte Phase muss unter Gleichgewichtsbedingungen außerhalb des quasiternären Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{VO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5$ liegen. Denkbar wäre hier V_2O_5 .

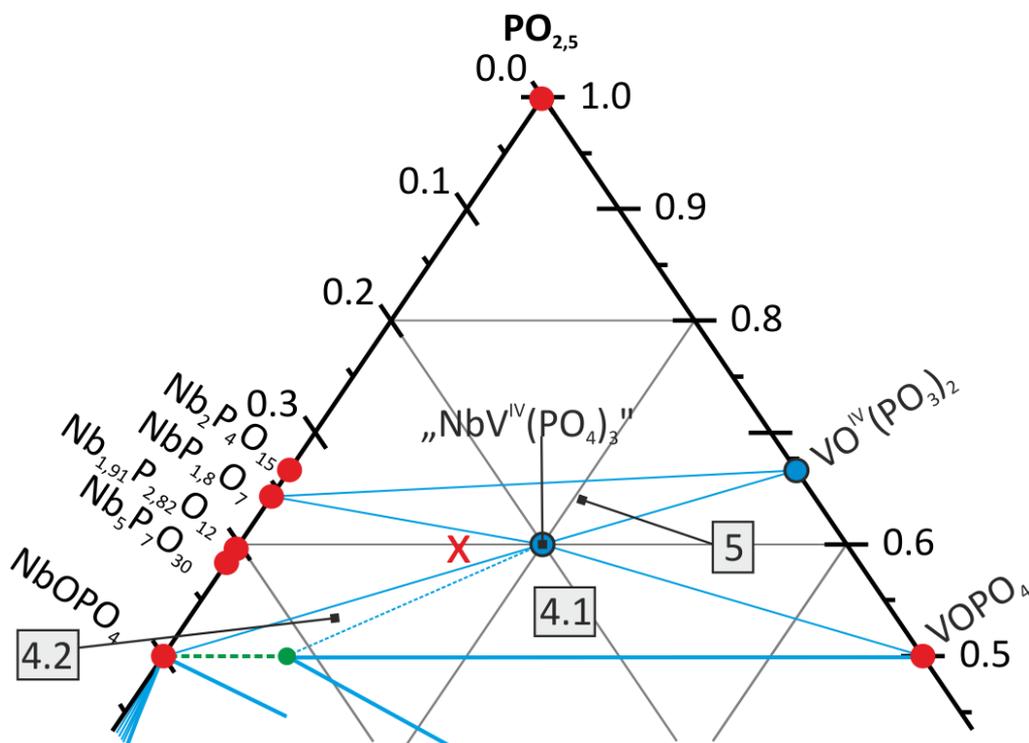


Abbildung 11.25 Darstellung der Phasenverhältnisse um die Zusammensetzung $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ bei Temperaturen oberhalb von 700 °C mit Koexistenzlinien (blau), Mischkristallreihen (grün). Koexistenzgebiete sind mit Zahlen in grauen Kästchen bezeichnet. Zur Aussage von gestrichelten Linien siehe Text. Blaue Punkte kennzeichnen reduzierte Phasen. Rotes X zeigt die Position von $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ bzw. $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}(\text{PO}_4)_{2,86}\text{O}_{0,56}$ bestätigt den Ausbau von Vanadium und Phosphor. Das Verhältnis $n(\text{Nb}) : n(\text{V}) : n(\text{P}) = 1,3 : 0,7 : 2,86$ ist aus der Einkristallstrukturverfeinerung mit guter Sicherheit bestimmt. Der tatsächliche Sauerstoffgehalt konnte auf diese Weise jedoch nicht ermittelt werden. Unter der Annahme von Nb^{5+} und V^{4+} muss jedoch ein Sauerstoffdefizit

Nb_{1,3}V_{0,7}(PO₄)_{2,86}(O_{3,85}□_{0,175}) in Betracht gezogen werden. Eine alternatives Modell, dass von vollständig besetzten Sauerstoffpositionen und V⁵⁺ neben V⁴⁺ ausgeht hätte die folgende Summenformel Nb_{1,3}V^{IV}_{0,3}V^V_{0,4}(PO₄)_{2,86}(O₅₆□_{0,0}) bzw. (Nb^VO)_{0,56}Nb^V_{0,74}V^{IV}_{0,3}V^V_{0,4}(PO₄)_{2,86}. Aufgrund der Tatsache, dass kein Sauerstoffdefizit verfeinert werden konnte und der rotbraunen Farbe der Kristalle wird dem letzteren Modell mit V⁵⁺ neben V⁴⁺ der Vorzug gegeben.

12 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

12.1 Übersicht der untersuchten Substanzen

Im Rahmen der Untersuchungen zu den Phasenverhältnissen in den quasiternären Systemen $MO_x / VO_{2,5} / PO_{2,5}$ ($M = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Nb^V$; $2 \leq x \leq 2,5$) (vgl. Kapitel 8, 10 und 11) wurden eine Reihe potentieller Kandidaten ausgewählt und für die katalytischen Untersuchungen in vergleichsweise großen Ansätzen zu je 10g präpariert. Neben den festen Lösungen, welche erstmalig im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und dem bislang gänzlich unbekanntem Vanadyl(V)-titan(IV)-phosphat, wurden Verbindung der bekannten Mischkristallreihe $Zr(P_{1-x}V_x)_2O_7$ [181] präpariert und katalytischen Tests unterzogen. Im folgenden sind diese Substanzen tabellarisch aufgeführt und die Ergebnisse der Charakterisierung zusammengefasst. Die experimentellen Details und die Diskussion zu den durchgeführten Charakterisierungen sind in den jeweiligen Kapiteln nachzulesen.

Tabelle 12.1 Charakterisierung der untersuchten Katalysatoren. Nr. (Pos.) kennzeichnen die Experimente in Übereinstimmung mit den jeweiligen Abschnitten.

Nr. (Pos.)	IP-Guinieraufnahme	^{31}P -MAS-NMR ^{a)}	^{51}V -MAS-NMR ^{a)}
Ti9.1	amorph	$VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ $Ti_5O_4(PO_4)_4$	--
Ti9.2	$Ti(P_{0,81}V_{0,19})_2O_7$, $(VO)Ti_6(PO_4)_9$	$Ti(P_{0,81}V_{0,19})_2O_7$, $(VO)Ti_6(PO_4)_9$	--
Ti10.1	amorph	$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, $Ti_5O_4(PO_4)_4$	--
Ti10.2	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{0,76}V_{0,24})_2O_7$	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{0,76}V_{0,24})_2O_7$, $VOPO_4$	--
Ti11.1	amorph	$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, $Ti_5O_4(PO_4)_4$	--
Ti11.2	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{0,66}V_{0,34})_2O_7$	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{0,66}V_{0,34})_2O_7$	--
Ti12	amorph	--	--
Ti13	$Ti(P_{0,95}V_{0,05})_2O_7$	--	--
Ti14	amorph	$VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $VOPO_4$, $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, $Ti_5O_4(PO_4)_4$	$VOPO_4$, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$
Ti15	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{0,80}V_{0,20})_2O_7$	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$, $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, $VOPO_4$,	$(VO)Ti_6(PO_4)_9$
Ti16	amorph	$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, $Ti_5O_4(PO_4)_4$	$VOPO_4$, V_2O_5 , $VOPO_4 \cdot 2H_2O$

Ti17	$\text{Ti}(\text{P}_{0,62}\text{V}_{0,38})_2\text{O}_7$	--	--
Zr41	$o\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$, ZrO_2	--	--
Zr42	$m\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$	--	--
Zr43	$o\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$	--	--
Zr44	$m\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$	--	--
Zr45	Amorph	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$
Zr46	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$
Zr47	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7^{\text{b)}$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$
Zr48	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$
Zr49	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$
Zr50	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$
Zr51	ZrV_2O_7	ZrV_2O_7	$\text{ZrV}_2\text{O}_7^{\text{b)}$, + $I_V = 867$ ppm
Zr52	ZrV_2O_7	ZrV_2O_7	ZrV_2O_7
Nb75	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ / NbOPO_4	
Nb79	$\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	$\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	
Nb76	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{P}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ / NbOPO_4	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ / $\text{V}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}$
Nb80	$\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	$\text{P}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	$\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$
Nb77	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ / NbOPO_4	--
Nb81	$\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	$\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	--
Nb78	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	--	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ / $\text{V}_4\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}$
Nb82	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	--	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$

^{a)} Kommata trennen unterschiedliche Phasen, Schrägstriche kennzeichnen nicht eindeutige Zuordnungen. (vgl. die jeweiligen Kapitel)

^{b)} Zusätzlich wurde eine Resonanz (I_V) bei $\delta_{\text{iso}} = 867$ ppm beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnte.

12.2 Testbedingungen

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden vom Projektpartner hte AG (**high throughput experimentation** AG, Heidelberg) im Rahmen des BMBF-Projektes ReAlSeIOx (**R**essourceneffiziente **A**lkan **S**elektiv**o**xidation) in einem high throughput screening durchgeführt. Die Substanzen wurden alle in 48-fach-Testreaktoren mit einem Probenvolumen von 1 ml bei Korngrößen zwischen 500 und 1000 μm auf ihre katalytischen Eigenschaften in der selektiven Alkanoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid untersucht. Die Art der Testausrüstung, welche für die Untersuchungen verwendet wurde, wird allgemein als „Stage II“ bezeichnet [41]. Die Unterteilung in sog. „Stages“ beschreibt verschiedene Größenordnungen und Genauigkeitsgrade, welche im Rahmen der Charakterisierung von Katalysatoren realisiert werden können. Dabei sind grobe Screenings, welche potentielle Katalysatoren in geeignet und ungeeignet vorsortieren, aber keine präzise Analyse erlauben, als „Stage I“ definiert. Als „Stage II“ werden Testbedingungen und Anlagen bezeichnet, welche eine hohe Genauigkeit in Temperatursteuerung und Analyse der Produktgase erlauben, während „Stage III“ mit bis zu 100ml Katalysatorvolumen, als Vorbereitungsphase für Pilotanlagen betrachtet werden kann [226]. Die hier verwendete „Stage II-Anlage“ kann mit einer Temperaturgenauigkeit von ± 1 °C betrieben werden und erlaubt Aussagen über die Kohlenstoffbilanz von ± 2 % [227].

Die verschiedenen Proben durchliefen zunächst eine Konditionierungssequenz, in welcher die Temperatur und die Menge an *n*-Butan langsam auf die gewünschten Werte eingestellt wurden. Die Standardtestprozedur beinhaltet eine Variation der Temperatur zwischen 380 und 420 °C und eine Gaszufuhr von 2 % *n*-Butan in Luft bei einem GHSV (**g**aseous **h**our **s**pace **v**elocity) von 2000 h^{-1} . Währenddessen wurden die Testparameter wiederholt eingestellt, um Leistungsänderungen durch veränderte Testbedingungen zu protokollieren. Die Datensammlung erfolgte automatisch unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Software „myhte“ [228].

Auf jeder gemessenen „*Testplate*“, wurden 3 bis 5 Standardkatalysatoren (kommerziell erhältliche VPO-Katalysatoren) nach dem Zufallsprinzip zwischen den Testsubstanzen verteilt und unter gleichen Bedingungen als interne Standards gemessen.

12.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Ergebnisse der katalytischen Tests tabellarisch zusammengefasst. Für die Auswertung wurde die Temperatur, für welche der höchste Umsatz an *n*-Butan beobachtet wurde, angegeben. Für die Ermittlung der Selektivität wurde ein geschlossener Gasraum angenommen und die gemessenen Anteile an MSA, CO₂ und CO auf 100% hochgerechnet. Während der katalytischen Untersuchungen wurde neben diesen drei Hauptprodukten auch auf die Bildung der Nebenprodukte Acrolein, Essigsäure und Acrylsäure als Nebenprodukte geachtet. Allerdings wurde deren Bildung für keine der hier vorgestellten Verbindungen beobachtet.

Tabelle 12.2 Ergebnisse der katalytischen Tests bei verschiedenen Bedingungen.

Nr. (Pos.)	Zusammensetzung	ϑ (°C)	$X_{n\text{-Butan}}$ (%)	S_{MA} (%)	S_{CO_x} (%) ^{CO₂+CO}
Ti9.1	amorph	350	-	-	-
Ti9.2	Ti(P _{0,81} V _{0,19}) ₂ O ₇ , (VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉	350	-	-	-
Ti10.1	amorph	350	16	28	32+40
Ti10.2	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,82} V _{0,24}) ₂ O ₇	350	4	41	0+59
Ti11.1	amorph	350	50	13	29+58
Ti11.2	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,66} V _{0,34}) ₂ O ₇	350	-	-	-
Ti12	amorph	350	7	41	0+59
Ti13	Ti(P _{0,95} V _{0,05}) ₂ O ₇	350	15	14	35+51
Ti14	amorph	350	26	23	32+45
Ti15	(VO)Ti ₆ (PO ₄) ₉ , Ti(P _{0,80} V _{0,2}) ₂ O ₇	350	8	15	40+45
Ti16	amorph	350	59	13	35+52
Ti17	Ti(P _{0,62} V _{0,38}) ₂ O ₇	350	3	17	54+29
Zr41	<i>o</i> -Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂ , ZrO ₂	420	47	-	41+59
Zr42	<i>m</i> -Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂	420	52	-	43+57
Zr43	<i>o</i> -Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂	420	47	-	40+60
Zr44	<i>m</i> -Zr ₂ O(P _{1-x} V _x O ₄) ₂	420	53	-	43+57
Zr45	amorph	420	73	-	44+56

Zr46	$\text{Zr}(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})_2\text{O}_7$	420	48	-	38+62
Zr47	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$	420	67	-	38+62
Zr48	$\text{Zr}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_7$	420	32	-	38+62
Zr49	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	420	75	-	41+59
Zr50	$\text{Zr}(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})_2\text{O}_7$	420	18	-	48+52
Zr51	ZrV_2O_7	420	24	-	44+56
Zr52	ZrV_2O_7	420	18	-	46+54
Nb75	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	420	87	-	47+53
Nb79	$\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	420	12	-	100+0
Nb76	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	420	98	-	99+1
Nb80	$\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	420	18	-	94+6
Nb77	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	420	99	-	55+45
Nb81	$\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	420	10	-	55+45
Nb78	$T\text{-Nb}_2\text{O}_5$	420	99	-	100+0
Nb82	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	420	18	-	64+36

Wie dieser Aufstellung (Tabelle 12.2) entnommen werden kann, zeigte der überwiegende Teil der untersuchten Verbindungen keine Selektivität für die Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA). Lediglich 9 der 32 getesteten Verbindungen zeigten eine geringe Selektivität. Die besten Resultate, gute Werte für Selektivität und Aktivität, wurden für die röntgenamorphe Probe Ti14 erzielt. In dieser, auch nach Ausbau aus dem Testreaktor röntgenamorphen, Phase wurde mittels Festkörper-NMR ein Phasengemenge aus $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / $\alpha\text{-VOPO}_4$, $\beta\text{-VOPO}_4$, sowie einer weiteren Phase nachgewiesen. Bei letzterer kann es sich sowohl um einen Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ wie auch um $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ handeln (vgl. Abschnitt 8.5.1). Für die Bewertung der Testergebnisse kann dies nur bedeuten, dass die gute katalytische Leistung zumindest nicht allein auf amorphes $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ zurückgeführt werden kann. Dieses zeigte zwar ebenfalls eine gewisse Aktivität und Selektivität (Ti15), blieb aber hinter den Ergebnissen der amorphen Probe zurück. Ein Grund ist sicherlich die Sinterung und die damit verbundene Verringerung der reaktiven Oberfläche. Acht der übrigen neun selektiven Testmaterialien stammen ebenfalls aus dem System TiO_2 / V_2O_5 / P_2O_5 . Auch hier zeigten die amorphen Proben deutlich bessere

Ergebnisse, als die höher getemperten. Die Phasenanalyse mittels Festkörper-NMR lieferte vergleichbare Ergebnisse zum Produkt aus Exp. Ti14.

Die mit Vanadium substituierten Zirkoniumphosphate führten alle zur Totaloxidation von *n*-Butan zu CO und CO₂. Dabei ist zu bemerken, dass die teilsubstituierten Pyrophosphate eine deutlich höhere Aktivität aufwiesen als das reine Divanadat. Die niobhaltigen Testmaterialien, welche im Pulverdiffraktogramm als *T*-Nb₂O₅ charakterisiert wurden, zeichneten sich alle durch ausgesprochen hohe Aktivitäten ($X > 87\%$) aus, lieferten allerdings bloß CO₂ und CO als Reaktionsprodukte. Die gut kristallisierten Proben zeigten eine deutlich verminderte Aktivität, führen allerdings immer noch zur Totalverbrennung von *n*-Butan. Alle untersuchten Materialien waren unter Testbedingungen stabil.

Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse, können wie folgt zusammengefasst werden. Zunächst einmal muss festgestellt werden, dass keine der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen das Potential besitzt, den derzeit verwendeten Katalysator für die Selektivoxidation von *n*-Butan zu MSA (Vanadylpyrophosphat), in Zukunft abzulösen. Die Testergebnisse zeigen weiterhin, dass Selektivitäten nur für Verbindungen erreicht werden konnten, in welchen Vanadium(V) nicht ausschließlich tetraedrisch koordiniert vorlag (VOPO₄ oder (VO)Ti₆(PO₄)₉). Dies stützt die Annahme von Vanadyl(V)-Baueinheiten (vgl. Kapitel 1) als relevantem Strukturmotiv. Darüber hinaus zeigen die Vergleiche der Mischkristallreihen ZrP_{1-x}V_xO₇ und P_{1-x}V_xNb₉O₂₅ weiter, dass phosphatfreie Proben eine geringere Aktivität aufweisen, als solche mit mittleren Phosphatgehalten. Diese Befunde unterstreichen die dem Phosphor zugeschriebene Rolle im Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt der katalytischen Reaktion. Eine direkte Abhängigkeit der Reaktivität von der Menge des im Katalysator enthaltenen Vanadiums konnte nicht beobachtet werden. Den deutlichsten Einfluss auf die Leistung des Katalysatormaterials zeigte die Herstellungstemperatur, was direkt mit der aktiven Oberfläche korreliert werden kann, das Verhältnis von Phosphor zu Vanadium und die Koordination des Vanadiumatoms in der Kristallstruktur, wobei letztere nur einen Einfluss auf die Selektivität des Materials zu haben scheint.

13 Zur Redoxreaktion zwischen Chrom(III) und Titan(III) im Festkörper

In vorangegangenen Arbeiten wurden Untersuchungen zu den Gleichgewichtsbeziehungen und zum Phasenbestand im System Cr / Ti / P / O unternommen [48, 125, 42, 234]. Besondere Aufmerksamkeit erfuhr dabei der Bereich zwischen den quasiternären Schnitten mit den Phosphaten des drei- und vierwertigem Titans, sowie des zwei- und dreiwertigen Chroms. Von REINAUER wurden neben dem „volloxydierten“ $\text{Ti}_5^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ noch drei „reduzierte“ Titan(III,IV)-oxidphosphate („*R-Phasen*“) sowie zwei Chrom(III)-titan(IV)-oxidphosphate gefunden [229, 125]. Diese Verbindungen konnten anhand von Röntgendaten der Lazulith/Lipscombit-Strukturfamilie [162] mit dem Aristotyp [230] $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [231, 232] zugeordnet werden. REINAUER konnte die Kristallstruktur von $\text{Ti}_5^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ zufriedenstellend anhand von Röntgeneinkristalldaten und elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestimmen und verfeinern. In späteren Arbeiten gelang SCHÖNEBORN die Strukturverfeinerung der *R-Phasen* $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Fe, Cr,}$) (*R1*) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ (*R2*) [48, 233]. Neben den genannten Phosphaten sind im System weitere ternäre und quarternäre Chrom- und Titanorthophosphate und Pyrophosphate bekannt ($\text{Cr}_3^{\text{II}}\text{Ti}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_6$, $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [234], $\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$ [235], $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [236]). An diese Ergebnisse anknüpfende Arbeiten [42] konnten zeigen, dass Versuche zur Substitution von Chrom(III) durch Titan(III) in CrPO_4 zu einer Redoxreaktion führen und nicht zur Ausbildung einer Mischkristallreihe $\text{Ti}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cr}^{\text{III}}_x\text{PO}_4$. Dabei wurde die Bildung des bis dahin unveröffentlichten [237] Orthophosphats $\text{Cr}_{1+x}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ mit NASICON-Struktur (Abschnitt 7) beobachtet. Dieses enthält Titan(IV) neben Chrom(II). Nach Gleichgewichtsuntersuchungen wurde ein Gleichgewichtsraum $\text{CrPO}_4 / \text{Cr}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6 / \text{Cr}_3\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6 / \text{Cr}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ angenommen. In Abbildung 13.1 ist dieser Bereich (A) des Vierstoffsystems Cr / Ti / P / O dargestellt. Darüber hinaus fanden Überlegungen zum Redoxverhalten von Chrom(III) gegenüber Titan(III) statt, wobei als Bezugssystem das Verhalten von Chrom und Titan in wässriger Lösung herangezogen wurde.

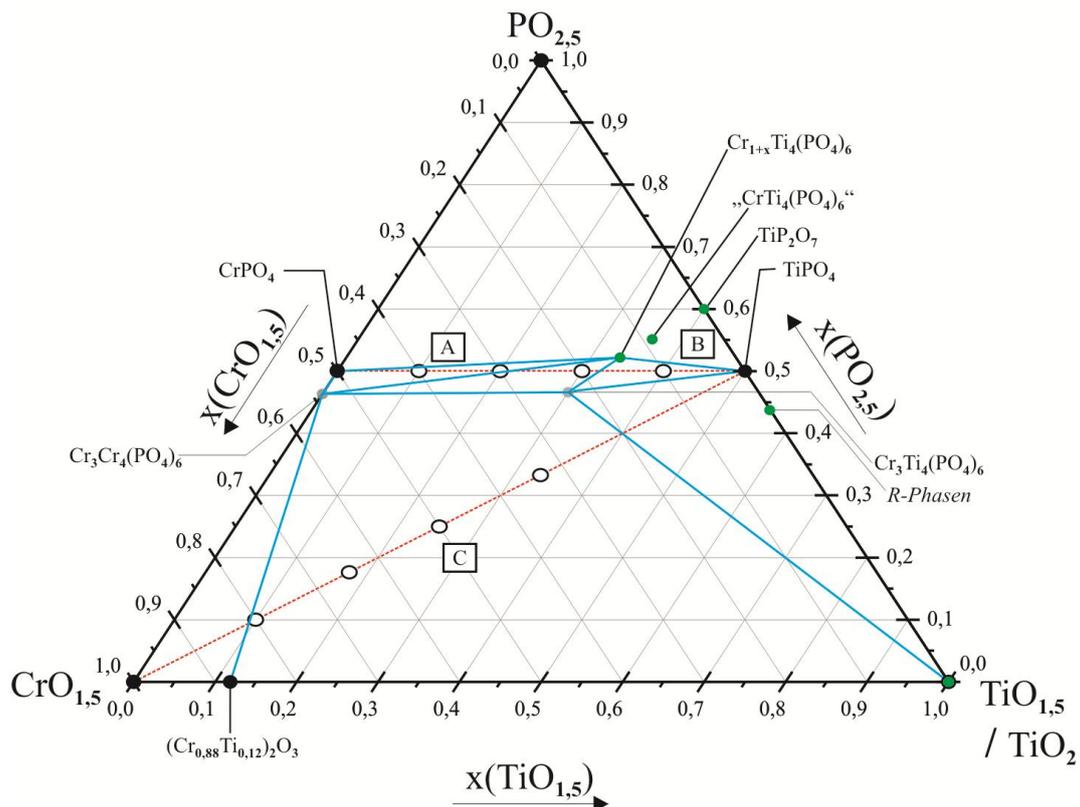


Abbildung 13.1 Darstellung der in [42] vorgestellten Gleichgewichtslinien (blau) und ihrer Lage relativ zu den quasibinären Schnitten (gestrichelt rot). Grüne Punkte kennzeichnen Phasen oberhalb, graue Punkte Phasen unterhalb der Dreiecksebene $\text{CrO}_{1,5} / \text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Abbildung unverändert übernommen aus [42].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der vorhandene Kenntnisstand aufgegriffen und diente als Ausgangspunkt für die Untersuchung weiterer Redoxreaktionen zwischen Chrom(III) und Titan(III) bzw. Chrom(II) und Titan(IV). Besonderes Interesse kam dabei dem Einfluss der Festkörperazidität/-basizität (nach Lux und Flood [238, 239]) auf das Redoxverhalten zu. Analogien und Unterschiede zur wässrigen Lösung, sollten untersucht werden. Dabei sollte nicht nur versucht werden, die als $\text{Cr}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ vorgestellte Verbindung zu kristallisieren und anhand von Einkristalldaten zu charakterisieren, sondern auch die komplizierten Gleichgewichtsbeziehungen vollständig zu klären.

13.1 Gestalt der Gleichgewichtsräume

Da die in Abbildung 13.1 dargestellten Gleichgewichtsräume in ihrer Komplexität nur schwer anhand einer zweidimensionalen Darstellung erfasst werden können, wurde versucht, über

eine perspektivische Darstellung die Beziehungen zu verdeutlichen. Hierzu wurde das Programm C-SPACE von DJINN WORKS [130] verwendet (vgl. Kapitel 6).

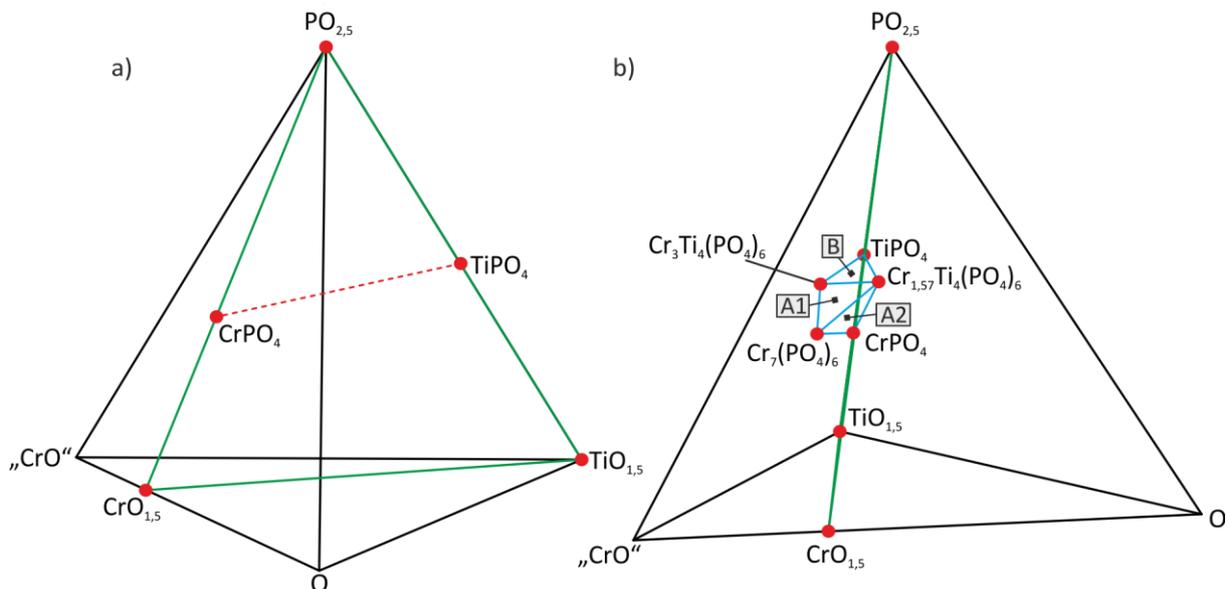


Abbildung 13.2 Darstellung des Phasentetraeders „CrO“ / TiO_{1,5} / PO_{2,5} / O. a) Aufsicht auf den quasiternären Schnitt CrO_{1,5} / TiO_{1,5} / PO_{2,5} (grünes Dreieck) mit dem quasibinären Schnitt CrPO₄ / TiPO₄ (rote Linie). b) Um ca. 20° gedrehte Ansicht mit Gleichgewichtsdreiecken A1, A2 und B (blaue Linien).

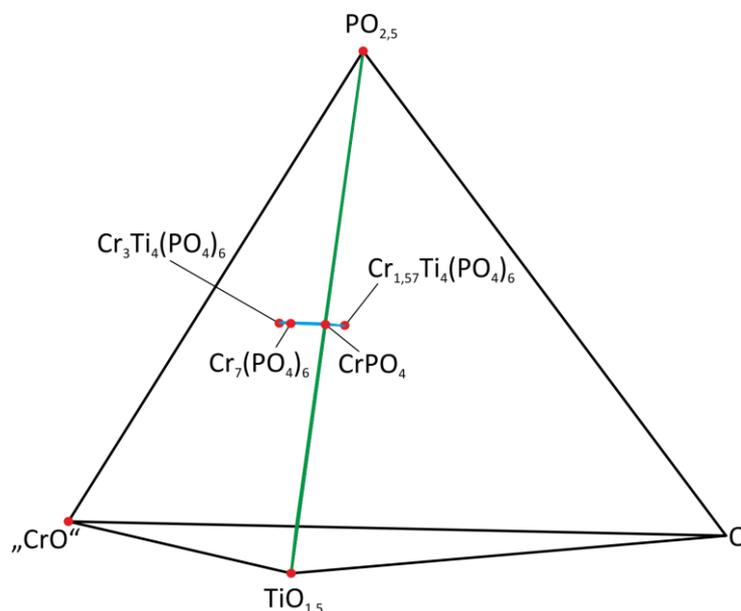


Abbildung 13.3 Darstellung des Phasentetraeders „CrO“ / TiO_{1,5} / PO_{2,5} / O. Blickrichtung entlang des quasibinären Schnitts CrPO₄ / TiPO₄. Kantenansicht der coplanaren Gleichgewichtsdreiecke A1, A2 und B (blaue Linie).

Die perspektivische Betrachtung der Gleichgewichtsräume offenbart die Fehlinterpretation von Gleichgewichtsraum A (Abbildung 13.1). Stattdessen handelt es sich um zwei coplanare

Dreiecke A1 und A2, welche durch die Eckpunkte $\text{CrPO}_4 / \text{Cr}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6 / \text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ (A2) und $\text{Cr}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6 / \text{Cr}_2\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_6 / \text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ (A1) aufgespannt werden. Auch Gleichgewichtsraum B (Abbildung 13.1) liegt coplanar zu den beiden anderen Dreiecken. Damit liegt der quasibinäre Schnitt $\text{TiPO}_4 / \text{CrPO}_4$ nicht in zwei Phasenräumen, sondern schneidet insgesamt drei Gleichgewichtsdreiecke, welche jeweils über eine Kante mit dem Nachbardreieck verbunden sind (Abbildung 13.2b). Die Diskussion um eine fehlende vierte Phase zur Komplettierung von Gleichgewichtsraum B ist damit hinfällig. Die Gleichgewichtsräume sind mit dem in [42] experimentell ermittelten Phasenbestand vollständig beschrieben.

13.2 Chrom(II)-titan(III,IV)-orthophosphat

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Kristallisation von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ über chemischen Gasphasentransport. Dafür wurden zunächst pulverförmige Proben gemäß Gleichung 13.1 über isothermes Tempern bei 950 °C unter Verwendung weniger Milligramm (8 bis 9) Iod als Mineralisator dargestellt. Mit 250 mg des so erhaltenen Pulvers als Ausgangsbodenkörper wurden anschließend chemische Transportexperimente (TM: 75mg I_2 , 1050 → 950 °C) durchgeführt. Das Phosphat hatte sich nach einer Transportdauer von zwei Wochen auf der Senkenseite in Form schwarzer, an den Kanten braun-grün durchschimmernder Kristalle abgeschieden (Abbildung 13.4). Aus dem Senkenbodenkörper wurde ein geeigneter Kristall ausgewählt und zur Datensammlung mit dem Einkristalldiffraktometer verwendet.

Die aus der Verfeinerung erhaltene Zusammensetzung $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ weicht nur wenig von der in [42] vorgeschlagenen ab und wird im Weiteren verwendet.



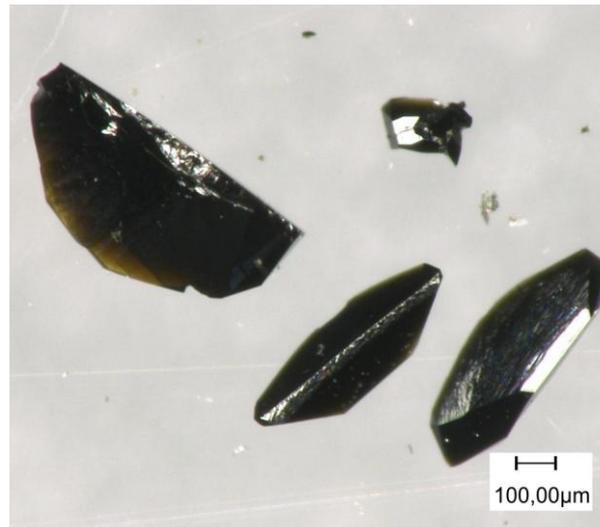


Abbildung 13.4 Fotografie ausgesuchter Kristalle von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ aus der Senke des Transportexperiments.

13.2.1 Röntgenographische Charakterisierung von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$

Die Datensammlung für $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer (Enraf-Nonius Inc.) bei Raumtemperatur an einem Kristall mit Kantenlängen von $0,1 \cdot 0,08 \cdot 0,02 \text{ mm}^3$. Für die Datenreduktion wurde die diffraktometereigene Software (HKL2000: DENZO und SCALEPACK [182]) verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch [183] unter Verwendung der in WinGX implementierten Software [184]. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit SHELX-97 [65] als Bestandteil des WinGX Softwarepaketes durchgeführt. Die Raumgruppenbestimmung aus der Intensitätsverteilung führte, im Bezug auf die internen R -Werte, zu zwei nahezu gleichwertigen Lösungen (rhomboedrisch und monoklin C -zentriert). Für den weiteren Gang der Verfeinerung wurde die höher symmetrische Raumgruppe ausgewählt und die Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ gelöst und verfeinert. Alle Lageparameter und interatomare Abstände weisen die Verbindung als Vertreter der NASICON-Strukturfamilie aus. Die Besetzung der Lagen erwies sich als äquivalent zu jener von SCHÖNEBORN für $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ [145] beschriebenen (vgl. Abschnitt 7). Dabei nehmen die Chromatome die Positionen der Manganatome ein. Während SCHÖNEBORN $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ als Zwilling in $R\bar{3}$ beschreibt, lieferte dieser Ansatz für $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ keine Verbesserung in der Verfeinerung gegenüber $R\bar{3}c$.

Auslenkungsparameter und interatomare Abstände um das Jahn-Teller aktive Cr^{2+} -Ion (6 gleichlange Bindungen; vgl. Tabelle 13.3 und Abbildung 13.6) gaben ausreichend Grund für

Zweifel an der Richtigkeit der Strukturverfeinerung. Aus diesem Grund wurde eine Drillingsverfeinerung in $C2/c$ {Nr. 15, $a = 14,758(3)$ Å, $b = 8,528(2)$ Å, $c = 8,519(2)$ Å, $\beta = 125,126(1)$ } durchgeführt. Bei dem Symmetrieabstieg handelt es sich um einen translationsgleichen Übergang vom Index 3, gemäß dem Verlust der dreizähligen Achse. Die Matrix zur Beschreibung des gesuchten Mehrlings ist demnach eine Drillingsmatrix, welche die monokline C -zentrierte Elementarzelle in die rhomboedrische überführt. Hierzu wurde die monokline Elementarzelle aus der rhomboedrischen über die in [240] beschriebene Vektoraddition generiert (Abbildung 13.5). Die Drillingsmatrix ergibt sich aus den Vektoren, welche die ursprüngliche monokline Zelle in die nächste überführen (Gleichung 13.2). Die Verfeinerung als monokliner Drilling konvergierte erfolgreich mit akzeptablen Gütefaktoren ($R_1 = 3,81\%$ und $wR_2 = 10,82$). Diese führte allerdings nicht zu der erwarteten Verzerrung des $[Cr^{III}O_6]$ -Oktaeders, ebensowenig wurde eine Verbesserung der Gütefaktoren und die Beseitigung aller Auffälligkeiten an den Auslenkungselipsoiden (vgl. Abschnitt 13.2.2) erreicht. Auch die Größe der gefundenen Drillingsindividuen (99,39%, 0,26% und 0,35%) spricht gegen die Richtigkeit der monoklinen Lösung. Darüber hinaus weisen starke Korrelationen zwischen den Sauerstoffatomen auf eine höhere Symmetrie hin. Deshalb wird dem Strukturmodell mit der geringsten Zahl an Parametern der Vorzug gegeben.

Ein weiterer Symmetrieabstieg von $C2/c$ nach Cc und eine darauf aufbauende Verfeinerung als monokliner Sechsling, wurden nicht versucht. Soll aber als potentielle Lösung des Problems hier Erwähnung finden.

Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 13.1 aufgeführt. Lageparameter und interatomare Abstände sind in Tabelle 13.2 und Tabelle 13.3 zusammengestellt, während Tabelle 13.4 Auskunft über die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter gibt.

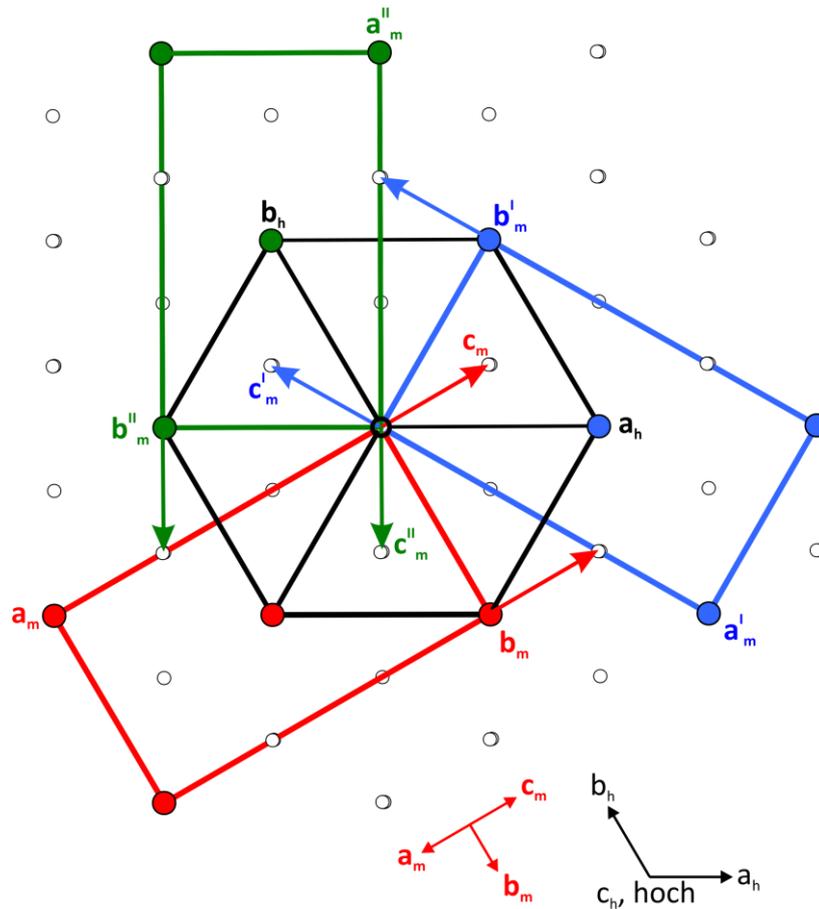


Abbildung 13.5 Darstellung der rhomboedrischen Ausgangszelle mit hexagonalen Achsen (schwarz) und den monoklinen Drillingsindividuen (rot, blau und grün). Blick entlang der hexagonalen c -Achse.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} -0,5 & -0,5 & 0,5 \\ 1,5 & -0,5 & -1 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}})$$

13.2

SHELX-Eingabe:

TWIN -0.5 1.5 0 -0.5 -0.5 0 0.5 -1 1.3

BASF 0.3 0.3 0.3

Tabelle 13.1 Cr_{1,57}Ti₄(PO₄)₆. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, sowie Angaben zu Datensammlung und Verfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel (empirisch)	Cr _{1,57} Ti ₄ P ₆ O ₂₄
Formel (strukturell)	Cr ^{III} _{1,57} Ti ^{III} _{1,14} Ti ^{IV} _{2,86} (PO ₄) ₆
Kristallsystem	Rhomboedrisch (hex. Aufstellung)
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
a (Å) (Pulver)	8,525(1)
c (Å) (Pulver)	20,902(2)
Volumen (Å ³)	1315,7(3)
Z	3
Molare Masse	842,39
Dichte [g/cm ³]	3,277
μ [mm ⁻¹]	3,61
Farbe (Kristall)	schwarz
Farbe (Pulver)	Dunkelbraun
Gestalt	Plättchen
Größe (mm ³)	0,1 · 0,08 · 0,02
F(000)	1254,0
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius); Graphitmonochromator
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073 (Mo-K α)
max. 2θ (°)	70,84°
Absorptionskorrektur	Analytisch, WinGx [184]
Gemessene Reflexe	19697
Unabhängige Reflexe	658
Beobachtet [$I > 4\sigma(I)$]	605
Messbereich (h, k, l)	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -33 ≤ l ≤ 32
III. Verfeinerung	
Software	SHELXL-97 [65], WinGX [184]
Parameter	30
R_1 ^{a)}	0,0352
wR_2 ^{b)}	0,0912
Wichtungsschema (A; B) ^{c)}	A = 0,0436; A = 5,8349
Goodness of fit ^{d)}	1,133

$$^a) R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}, \quad ^b) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)^2}}, \quad ^c) w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P], \quad P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$^d) \text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}}$$

Tabelle 13.2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ti	12c	0	0	0,85686(3)	1	0,0146(2)
Cr	6b	0	0	0	0,786(5)	0,0143(3)
P	18e	0,375548(8)	0,04215(8)	7/12	1	0,0159(2)
O1	36f	0,1892(2)	-0,0017(3)	0,18991(8)	1	0,0265(4)
O2	36f	0,1417(2)	0,5023(2)	0,58722(9)	1	0,0246(3)

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

Tabelle 13.3 Interatomare Abstände in $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$.

[TiO ₆]		[CrO ₆]	
Ti-O1 (3x)	1,892(2)	Cr-O2 (6x)	2,240(2)
Ti-O2 (3x)	2,008(2)		
[PO ₄]			
Ti-Cr	2,9922(7)	P-O1 (2x)	1,524(2)
		P-O2 (2x)	1,537(2)

Tabelle 13.4 Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	0,0105(2)	0,0105(2)	0,0226(3)	0	0	0,00525(9)
Cr	0,0136(3)	0,0136(3)	0,0158(4)	0	0	0,0068(2)
P	0,0101(2)	0,0101(2)	0,0241(3)	-0,0051(1)	0,0051(1)	0,0026(2)
O1	0,0193(7)	0,0323(9)	0,0296(8)	0,0131(7)	0,0009(6)	0,0141(7)
O2	0,0155(6)	0,0204(7)	0,0117(6)	0,117(6)	0,0050(6)	0,0246(3)

Tabelle 13.5 Vergleich der interatomaren Abstände von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ im rhomboedrischen Strukturmodell und der Lösung als monokliner Drilling.

$R\bar{3}c$		$C2/c$	
[TiO₆]		[TiO₆]	
Ti-O1 (3x)	1,892(2)	Ti-O1	2,007(3)
Ti-O2 (3x)	2,008(2)	Ti-O2	2,006(3)
		Ti-O3	1,894(3)
Ti-Cr	2,9922(7)	Ti-O4	2,006(3)
		Ti-O5	1,898(3)
Cr-O2 (6x)	2,240(2)	Ti-O6	1,897(3)
[PO₄]		[CrO₆]	
P-O1 (2x)	1,524(2)	Cr-O1 (2x)	2,236(3)
P-O2 (2x)	1,537(2)	Cr-O2 (2x)	2,241(3)
		Cr-O4 (2x)	2,238(3)
		Cr-Ti	2,9792(6)
		[P1O₄]	
		P1-O1	1,537(3)
		P1-O2	1,533(3)
		P1-O3	1,526(3)
		P1-O5	1,520(3)
		[P2O₄]	
		P2-O4 (2x)	1,521(3)
		P2-O6 (2x)	1,538(3)

13.2.2 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Bei $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ handelt es sich um das erste Phosphat, in welchem Chrom(II) neben Titan(IV) vorliegt. Die bislang bekannten Phosphate enthalten Chrom(III) neben Titan(IV) („volloxydiert“), Chrom(III) neben Titan(III,IV) („*R-Phasen Cr,Ti*“) oder Chrom(II) neben Titan(III) („reduziert“). Das Phosphat kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) im NASICON-Strukturtyp, welcher in Abschnitt 7 ausführlich vorgestellt wird. In $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ besetzen Titan(IV) und Titan(III) die gleiche kristallographische Lage, Wyckoff 12c, wie Zirkonium im Aristotyp $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Die Chromatome nehmen die Position der Natriumatome, Wyckoff 6b, ein. Diese ist nur zu etwa 78 % besetzt, was zu 1,57 Chromatomen pro Formeleinheit führt. Die Punktsymmetrie der speziellen Lage 6b führt zu sechs gleich langen Abständen $d(\text{Cr-O2}) = 2,240(2) \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die

d^4 -Elektronenkonfiguration von Chrom(II) ausgesprochen ungewöhnlich, da für d^4 -Ionen eine Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist. Bei näherer Betrachtung der Auslenkungsellipsoide der umgebenden Sauerstoffatome ist zu erkennen, dass diese zwar von ihrer Größe her unverdächtig, aber in Richtung des Cr^{2+} -Ions aufgeweitet sind (Abbildung 13.6). Hier deutet sich die eigentlich zu erwartende Anisotropie der Abstände um das Chromatom an. Trotzdem führte die Strukturverfeinerung in $C2/c$ zu keinem verbesserten Strukturmodell. Die Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde an zwei Kristallen von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ aus der Senke des Transportexperiments ergaben einen etwas zu hohen Gehalt von 18 atom% Chrom anstelle der erwarteten 14 atom%.

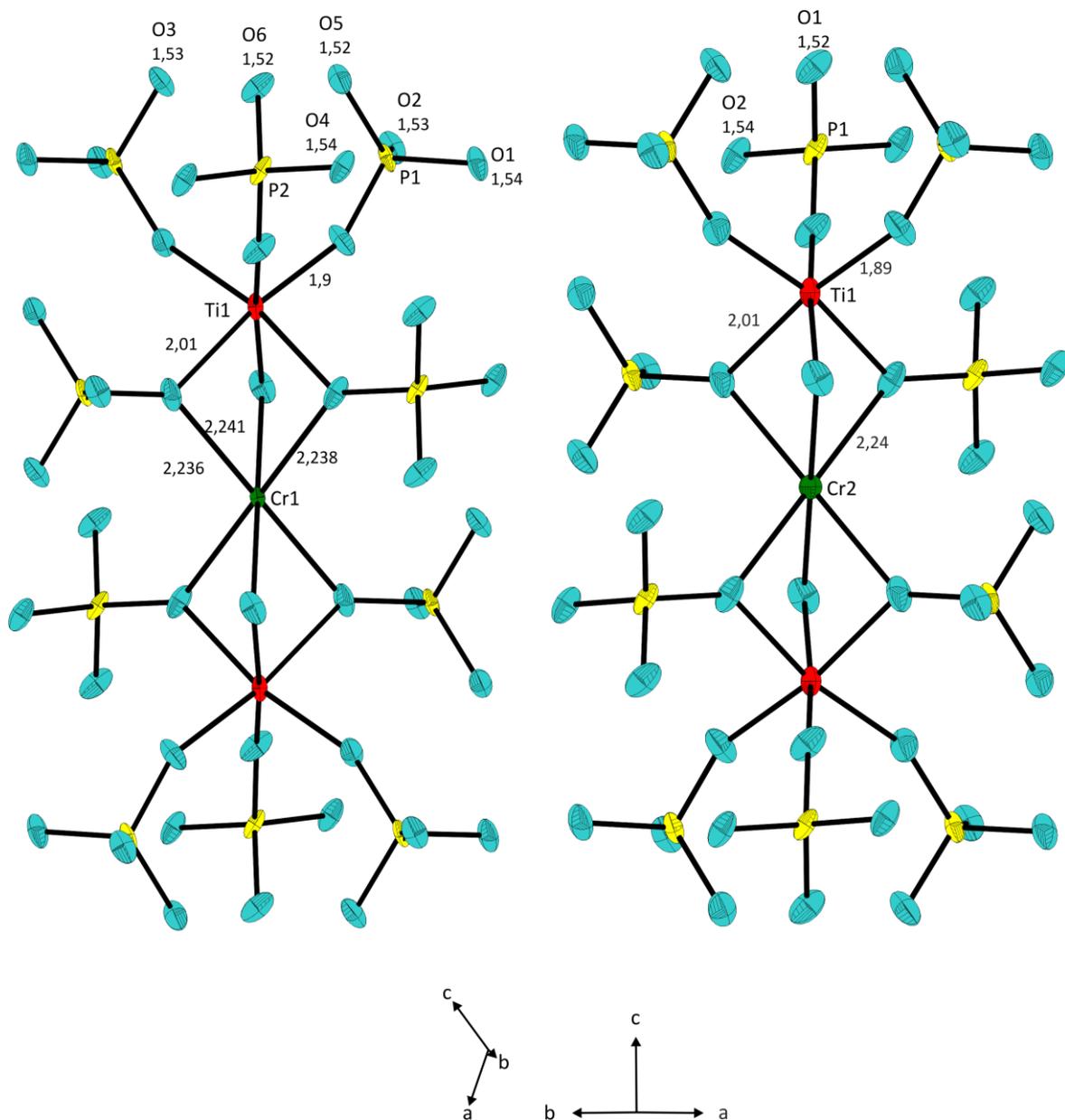


Abbildung 13.6 Vergleich der ORTEP-Darstellungen der $[\text{CrTi}_2\text{O}_{12}]$ -Trimere in $C2/c$ (links) und $R\bar{3}c$ (rechts) mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[\text{P1O}_4]$.

13.2.3 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen an ausgesuchten Kristallen von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$, wurden mit einem SQUID-Magnetometer am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 und 330 K. Die Verbindung $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ ist paramagnetisch und gehorcht bei Temperaturen oberhalb von 125 K dem CURIE-WEISS-GESETZ. Unterhalb dieser Temperatur fällt die Messkurve steiler ab, was im Hinblick auf die gefundene WEISS-KONSTANTE $\theta_p = -88,26$ K (Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse) auf eine ferrimagnetische Kopplung hindeutet.

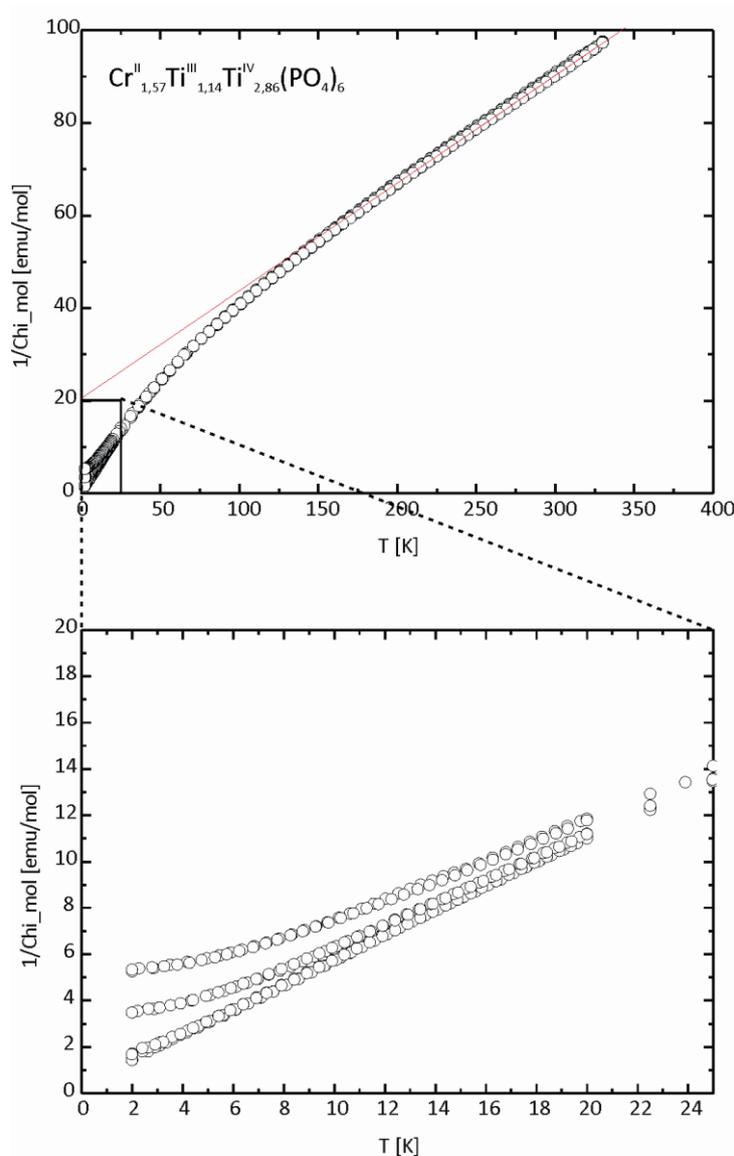


Abbildung 13.7 Magnetische Messung an $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_{1,14}\text{Ti}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$. Vollständige Messkurve am SQUID-Magnetometer (oben), Ausschnitt für $0 \leq T \leq 25$ (unten).

Das experimentell bestimmte Magnetische Moment liegt bei $\mu_{\text{exp.}} = 6,03 \mu_{\text{B}} / \text{Formeleinheit}$ (fu) und wurde über die Steigung der Regressionsgeraden zwischen 150 und 330 K bestimmt. Dieser Wert ist niedriger, als der über Gleichung 13.5 im Sinne einer *Spin-only*-Näherung berechnete.

$$\mu_{\text{mag}} = \sqrt{1,57 \cdot (4,9)^2 + 1,14 \cdot (1,73)^2} = 6,41 \mu_{\text{B}} / fu \quad 13.3$$

Genau genommen ist der experimentell bestimmte Wert sogar niedriger als jener, welcher unter der Annahme von ausschließlich Cr^{2+} als paramagnetischem Teilchen (Gleichung 13.4), zu erwarten wäre.

$$\mu_{\text{mag}} = \sqrt{1,57 \cdot (4,9)^2} = 6,14 \mu_{\text{B}} / fu \quad 13.4$$

Aus diesem Grund sollen auch zwei alternative Summenformeln mit abweichenden Oxidationstufen diskutiert werden. Hierzu wurde zum einen das Vorliegen von Cr^{3+} neben Ti^{3+} und Ti^{4+} angenommen (Modell A) und zum anderen Ti^{3+} vollständig gegen Cr^{3+} ausgetauscht (Modell B).

Tabelle 13.6 Vergleich des erwarteten magnetischen Momentes von $\text{Cr}^{\text{II}}_{1,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,14}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$ mit jenem von Verbindungen mit davon abweichender Ladungsverteilung. Magnetische Momente nach [2].

Zusammensetzung	$\mu_{\text{Cr}^{2+}}$ (μ_{B} / fu)	$\mu_{\text{Ti}^{3+}}$ (μ_{B} / fu)	$\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ (μ_{B} / fu)	μ_{mag} (μ_{B} / fu)
$\text{Cr}^{\text{II}}_{1,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,14}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$	4,9	1,73		6,41
$\text{Cr}^{\text{III}}_{1,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{2,71}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,29}(\text{PO}_4)_6$ (A)	--	1,73	3,87	5,67
$\text{Cr}^{\text{II}}_{1,57}\text{Cr}^{\text{III}}_{1,14}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$ (B)	4,9	1,73	3,87	7,40

Es zeigt sich, dass Modell A zu einem niedrigeren magnetischen Moment führt, als die aus den Experimenten angenommene Ladungsverteilung $\text{Cr}^{\text{II}}_{1,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,14}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$. Damit entstehen begründete Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme. Vielmehr scheint eine Mischbesetzung $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ wahrscheinlich. Ein magnetisches Moment $\mu = 6,03 \mu_{\text{B}} / fu$ würde unter dieser Annahme für die Summenformel $\text{Cr}^{\text{II}}_{0,785}\text{Cr}^{\text{III}}_{0,785}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,925}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,075}(\text{PO}_4)_6$ erhalten werden.

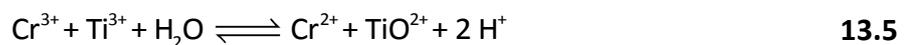
Da bereits geringe Abweichungen im Chromgehalt einen erheblichen Einfluss auf das magnetische Moment haben, bestehen Unsicherheiten bezüglich der Ladungsverteilung.

Eine nicht vollständige Reduktion von Cr^{3+} zu Cr^{2+} (vgl. Gleichung 13.1, Abschnitt 13.2.1) kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.

Modell B scheidet aufgrund eines zu hohen magnetischen Momentes als Alternative aus, womit zuvor erhaltene Hinweise auf zusätzliches Chrom in der Struktur (Elektronenstrahlmikrosonde, Abschnitt 13.2.2) nicht bestätigt werden konnten.

13.3 Experimente zum Redoxgleichgewicht $\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$

In [42] waren Überlegungen zum Redoxverhalten von Chrom(III) gegenüber Titan(III) angestellt worden. Dabei diene das Verhalten des Redoxpaars in wässriger Lösung als Referenz. In diesem Zusammenhang wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung vom pH-Wert diskutiert. Wie aus Gleichung 13.5 hervorgeht, sind für niedrige pH-Werte ($\text{pH} \leq 4,3$ [42]) die dreiwertigen Ionen zu erwarten, während hohe pH-Werte die Gleichgewichtslage hin zu Cr^{2+} und Ti^{4+} verschieben.



Die Übertragbarkeit dieser Überlegung auf das Redoxverhalten im Festkörper ist problematisch. Hier stellt sich die grundsätzliche Frage nach der Azidität von Festkörpern. Einen Ansatz liefert die Säure-Base Theorie von Lux und Flood [238, 239], welche die Azidität eines Festkörpers über dessen Oxidionenakzeptor- bzw. Donatorverhalten beschreibt. Oxidionenakzeptoren werden nach diesem Konzept als Säuren, Donatoren als Basen bezeichnet. Entsprechend erfolgt die Klassifizierung in saure (SiO_2), amphotere (Al_2O_3) und basische (CaO) Oxide. Auf das betrachtete Problem angewendet, bedeutet dies, dass Phosphate entsprechend ihrem Verknüpfungsgrad Q^0 (Orthophosphat) bis Q^3 (Ultraphosphat) geordnet werden können. Demnach wäre ein Orthophosphat basischer als ein Pyrophosphat, welches wiederum basischer als ein Metaphosphat sein sollte. Anders ausgedrückt nimmt die Säurestärke, also die Neigung Oxidionen aufzunehmen, mit steigendem Verknüpfungsgrad zu. Für die Reaktion zwischen den Orthophosphaten TiPO_4 und CrPO_4 wurden eine Reihe von Gleichgewichtsphasen entlang des quasibinären Schnitts nachgewiesen (Abbildung 13.1), deren Bildung auf Redoxreaktionen zurückgeführt werden konnte [42]. Im Falle einer Vergleichbarkeit der Klassifizierung nach Lux und Flood mit den

für wässrige Lösung einfach zugänglichen pH-Werten, sollte für Reaktionen von höher verknüpften Phosphaten Unterschiede feststellbar sein. Aus diesem Grund wurden die Pyrophosphate $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und TiP_2O_7 , sowie die Metaphosphate $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ mit $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ausgewählt und wie in [42] beschrieben zur Reaktion gebracht. Die Experimente Cr3 und Cr4 (Umsetzung von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ mit TiP_2O_7) dienten dabei nicht der Überprüfung etwaiger Redoxreaktionen, sondern der Komplettierung der Phasenuntersuchungen. Die Edukte wurden, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, dargestellt. Die Gemenge wurden zu Presslingen verarbeitet und zusammen mit 8 bis 9 mg Iod als Mineralisator getempert.

Tabelle 13.7 Zusammenfassung der Experimente zum Redoxverhalten von Chrom(III) gegen Titan(III) bei 950 °C. Nr.: Kennung des Experiments. T: Temperatur, t: Temperaturdauer.

Nr.	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	T (°C); t (d)	Ergebnis nach IP- Guinieraufnahmen ^{a)}
Cr1	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	83,2	0,299	950; 7	TiP_2O_7 , $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^{b)} , ? ^{c)}
	TiP_2O_7	168,4	0,759		
Cr2	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	171,3	0,616	950; 7	TiP_2O_7 , $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ? ^{c)}
	TiP_2O_7	93,1	0,420		
Cr3	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	78,3	0,136	950; 7	TiP_2O_7 $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$
	TiP_2O_7	119,9	0,541		
Cr4	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	140,4	0,243	950; 7	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ TiP_2O_7
	TiP_2O_7	53,7	0,242		
Cr5	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	125,1	0,433	950; 7	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$
	$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	125,04	0,439		

^{a)} Auflistung erfolgt in der Reihenfolge der stärksten Reflexe.

^{b)} Wenige türkisblaue Kristalle im Pressling.

^{c)} Einzelner schwacher Reflex, der nicht identifiziert werden konnte.

Nach Ablauf der Reaktionsdauer, konnte in den Experimenten Cr1 und Cr2 TiP_2O_7 im Beugungsbild nachgewiesen werden. Das gemischtvalente Diphosphat $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ wurde nur in Experiment Cr1 gefunden (Abbildung 13.8). Die Presslinge der Experimente waren von hellgrüner Farbe und zeigten unter dem Mikroskop einige wenige türkisblaue Kristalle, welche auf der Oberseite (die der Amullenwand abgewandte Seite) gewachsen waren. Diese konnten über ihre charakteristische Farbe als $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ identifiziert werden. Darüber hinaus wurden Hinweise auf eine weitere Phase anhand ihres stärksten Reflexes ($4\theta \sim 49^\circ$) gefunden. Ein Abgleich mit simulierten Beugungsbildern lieferte nur $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ als potentielle Übereinstimmung.

Die Experimente Cr3 und Cr4 zeigten die Koexistenz von Chrom(III)-metaphosphat und Titan(IV)-diphosphat unter Reaktionsbedingungen. Das Experiment Cr5 liefert die Koexistenz von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ mit $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (Abbildung.13.9).

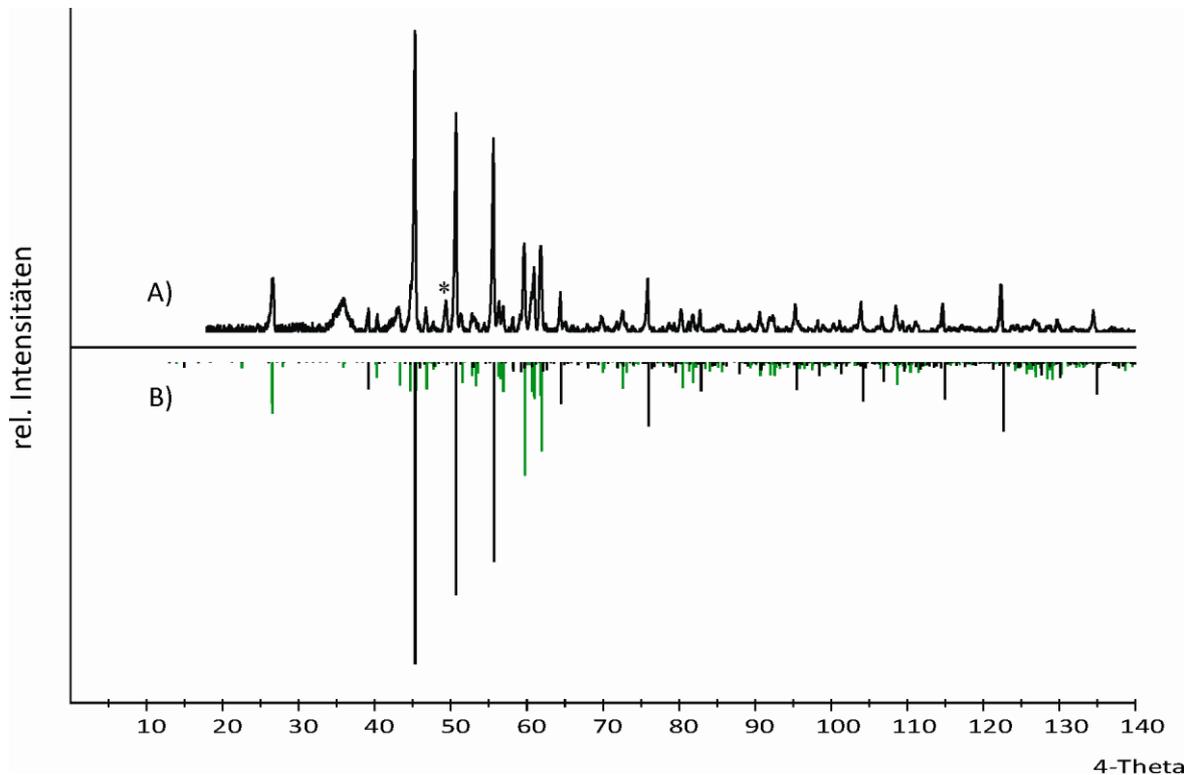


Abbildung 13.8 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Cr1 (A). Simulation von TiP_2O_7 nach [121] und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ nach [236] (B). Sternchen kennzeichnet nicht identifizierten Reflex.

Unter den Gesichtspunkten einer Redoxreaktion sind nur die Experimente Cr1, Cr2 und Cr5 von Bedeutung. Aus der gemeinsamen Betrachtung der Experimente Cr1 und Cr2 geht die Koexistenz von TiP_2O_7 mit $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ hervor. Die Rekristallisation von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zeigt, dass es sich hierbei um eine Gleichgewichtsphase handelt, auch wenn sie nicht direkt im Beugungsbild nachgewiesen werden konnte.

Mit dem Program LAZY-PULVERIX [59] wurden die nicht normierten Intensitäten der einzelnen Phasen berechnet um eine semiquantitative Analyse der Phasenverhältnisse zu erhalten. Die Simulation der nicht normierten Intensitäten für den stärksten Reflex von TiP_2O_7 lieferte eine in etwa 65-mal stärkere Intensität gegenüber $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Noch einmal deutlich schwächer ist die Intensität der triklinen Phase $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, welche etwa 22-mal geringer als die von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und somit etwa 1400-mal geringer als die von TiP_2O_7 ausfällt. Damit ist nicht nur verständlich warum in Experiment Cr2 kein $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ nachgewiesen

werden kann, sondern auch klar, dass es in Cr1 als Hauptphase entstanden sein muss. Da für die Bildung von triklinem $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ eine teilweise Oxidation von Cr^{2+} zu Cr^{3+} stattgefunden haben muss, bleibt die Frage nach der Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} . In keinem der beiden Experimente konnte eine solche Phase sicher nachgewiesen werden. Die ebenfalls triklin und titan(III)-haltige Verbindung $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ist zwar bekannt [234] kristallisiert allerdings in einem anderen Strukturtyp. Ein Einbau geringer Mengen Titan(III) in $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ unter Erhalt der Struktur kann nicht ausgeschlossen werden.

Eine Erklärung könnte auch die in den Experimenten Cr1 und Cr2 erhaltenen Hinweise auf eine vierte Phase liefern. Bei welcher es sich möglicherweise um das Silicophosphat $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ handelt. Hinweise auf eine Mischkristallbildung $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ sind bereits in früheren Arbeiten erhalten worden [42].

Experiment Cr5 hingegen zeigt keine Reaktion zwischen den beiden Metaphosphaten weder im Sinne einer Mischkristallbildung, noch im Sinne einer Redoxreaktion. Im Beugungsbild sind an zwei Reflexen Schultern zu beobachten (Abbildung.13.9), welche mit TiP_2O_7 in Einklang zu bringen sind, die Menge an TiP_2O_7 ist jedoch so gering ($< 1\%$), dass davon ausgegangen werden kann, dass es aus der Eduktsynthese stammt (vgl. Abschnitt 5.2.8).

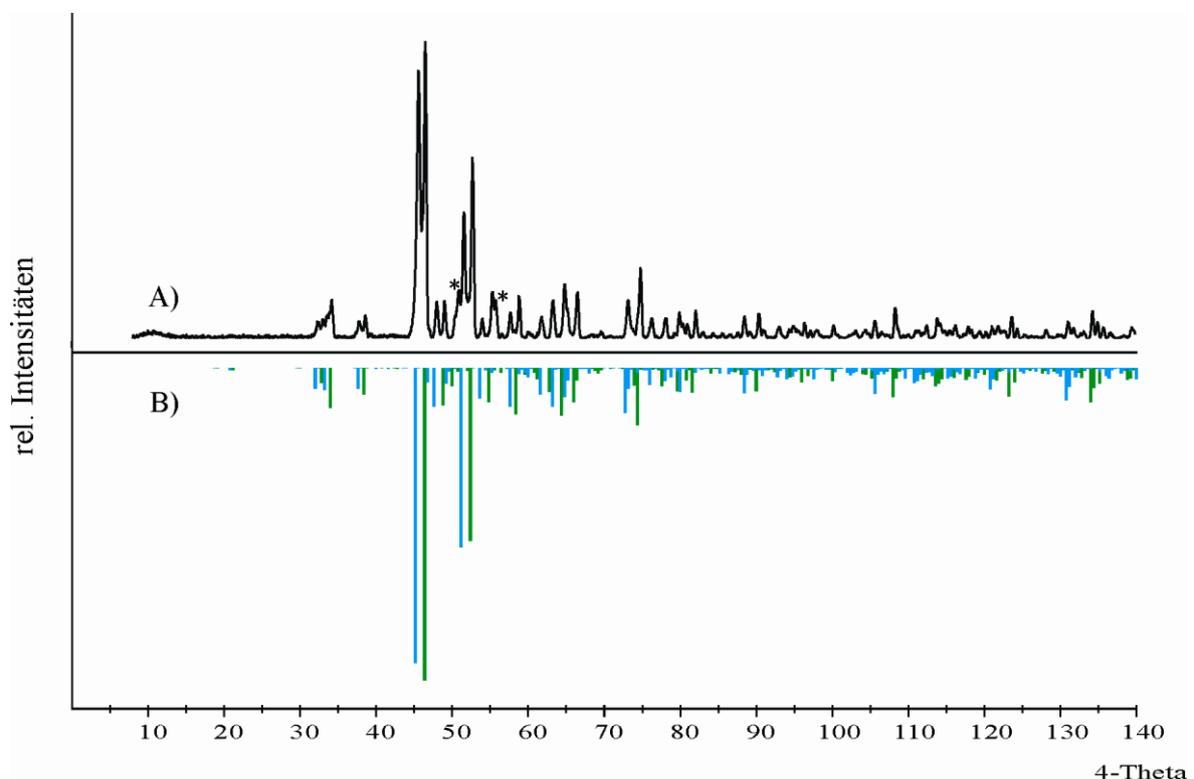


Abbildung.13.9 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Cr5 (A). Simulationen des jeweiligen C-Typs von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (grün) nach [123] und $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (blau) nach [126] (B). Reflexe von TiP_2O_7 (*).

Offenbar findet zwischen $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ keine Reaktion statt. Dieser Befund allein stellt keinen Beweis für die Vergleichbarkeit des Redoxverhaltens von Chrom(III) gegenüber Titan(III) in wässriger Lösung und im Festkörper dar. Trotzdem sind die Analogien bezüglich der Redoxgleichgewichte in Lösung und im Festkörper bemerkenswert.

In den sauren Metaphosphaten liegen Cr^{3+} und Ti^{3+} nebeneinander vor, während die weniger sauren Pyrophosphate und Orthophosphate die Bildung von Cr^{2+} und Ti^{4+} begünstigen.

13.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der Untersuchungen am quaternären System Cr / Ti / P / O konnte erstmalig die Verbindung $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ erfolgreich kristallisiert und umfassend charakterisiert werden (Abschnitt 13.2). Die Einkristalluntersuchungen (Abschnitt 13.2.1) weisen die Verbindung als Vertreter der NASICON-Strukturfamilie aus. Das Strukturmodell zeigt für Chrom(II) ungewöhnliche Abstände zu Sauerstoff. Diese könnten über eine dynamische Fehlordnung gestreckter Oktaeder erklärt werden. Eine eindeutige Zuordnung der vorliegenden Oxidationsstufen ist anhand der Ergebnisse aus der magnetischen Messung nicht möglich, so dass das Vorliegen eines Redoxpaares $\text{Cr}^{2+/3+}$ neben $\text{Ti}^{3+/4+}$ als Alternative zur Ladungsverteilung $\text{Cr}^{2+}_{1,57}\text{Ti}^{3+}_{1,14}\text{Ti}^{4+}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$ nicht ausgeschlossen werden kann (Abschnitt 13.2.3). Diese Verbindung stellt neben der Erweiterung des umfangreichen Phasenbestandes an verschiedensten Phosphaten mit NASICON-Struktur das einzige bislang berichtete Chrom(II) und Titan(IV) enthaltende Phosphat dar. Die Schwierigkeit der Darstellung solcher Phosphate liegt in den Redox Eigenschaften der beiden Kationen begründet (Abschnitt 13.3). Es konnte gezeigt werden, dass diese durch die Wahl der Phosphatmatrix (Ortho-, Pyro- oder Metaphosphat) beeinflusst werden können. Dabei zeigten die Metaphosphate eine bessere Stabilisierung der dreiwertigen Übergangsmetallionen, während Pyro- und Orthophosphate Cr^{2+} und Ti^{4+} begünstigen. Eine Klassifizierung der Phosphate in saure und weniger saure Verbindungen, im Sinne der Säure-Base-Theorie nach Lux und Flood, zeigt in den Experimenten Analogien mit dem für wässrige Lösungen erwarteten Verhalten.

14 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Phasenbestand und den Gleichgewichtsbeziehungen in den quasiternären Systemen $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ durchgeführt. Diese Arbeiten erfolgten vor dem Hintergrund der heterogen katalysierter Gasphasenoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA).

Die präparativen Arbeiten erfolgten überwiegend über die nasschemische Darstellung von Vorläuferverbindungen, sowie deren Kalzinierung bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei wurde grundsätzlich eine schnellere Gleichgewichtseinstellung bei niedrigeren Temperaturen für hohe Gehalte an V_2O_5 beobachtet. Damit einhergehend wurde eine abnehmende Temperaturstabilität festgestellt, wobei in allen Fällen eine V_2O_5 -reiche Schmelze gebildet wurde. Versuche zur Synthese von Einkristallen wurden über chemischen Gasphasentransport unternommen.

Im System $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ wurde das bislang unbekannte Orthophosphat $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ sowie die Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0,24$; $0,30 \leq x \leq 0,43$) mit Mischungslücke nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass im Mischkristall die Bildung von $[\text{PVO}_7]$ -Einheiten gegenüber der von $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -Einheiten stark bevorzugt abläuft, was zur Grenze der Mischbarkeit bei $x < 0,5$ führt. Röntgenpulveruntersuchungen in Kombination mit ^{31}P - und ^{51}V -MAS-NMR-spektroskopischen Methoden belegen für niedrige Reaktionstemperaturen $\vartheta \leq 450$ °C die kinetisch kontrollierte Bildung von VOPO_4 und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, sowie deren Weiterreaktion zu $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$. Höhere Temperaturen führen zu einem komplizierten Wechselspiel zwischen kinetisch kontrollierter Bildung des Mischkristalls und der Entstehung der thermisch nur begrenzt stabilen Phase $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.

Im quasiternären System $\text{ZrO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ konnte die literaturbekannte lückenlose Mischkristallreihe $\text{Zr}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ bestätigt und röntgenographisch sowie NMR-spektroskopisch untersucht werden. Darüber hinaus wurde eine Mischkristallreihe ausgehend von orthorhombischem Zirkoniumoxidphosphat $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,10$) nachgewiesen.

Im System $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$ wurden die Mischkristallreihen, $\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}(\text{PO}_4)$ ($0 \leq x \leq 0,36$), $\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($0 \leq x \leq 1$) und $\text{NbOP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,20$) gefunden. Letztere ist metastabil und zersetzt sich bereits bei niedrigen Temperaturen in Nachbarphasen. Über chemischen

Gasphasentransport gelang erstmalig die Kristallisation von $P_{0,5}V_{0,5}Nb_9O_{25}$, sowie von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$ (siehe unten).

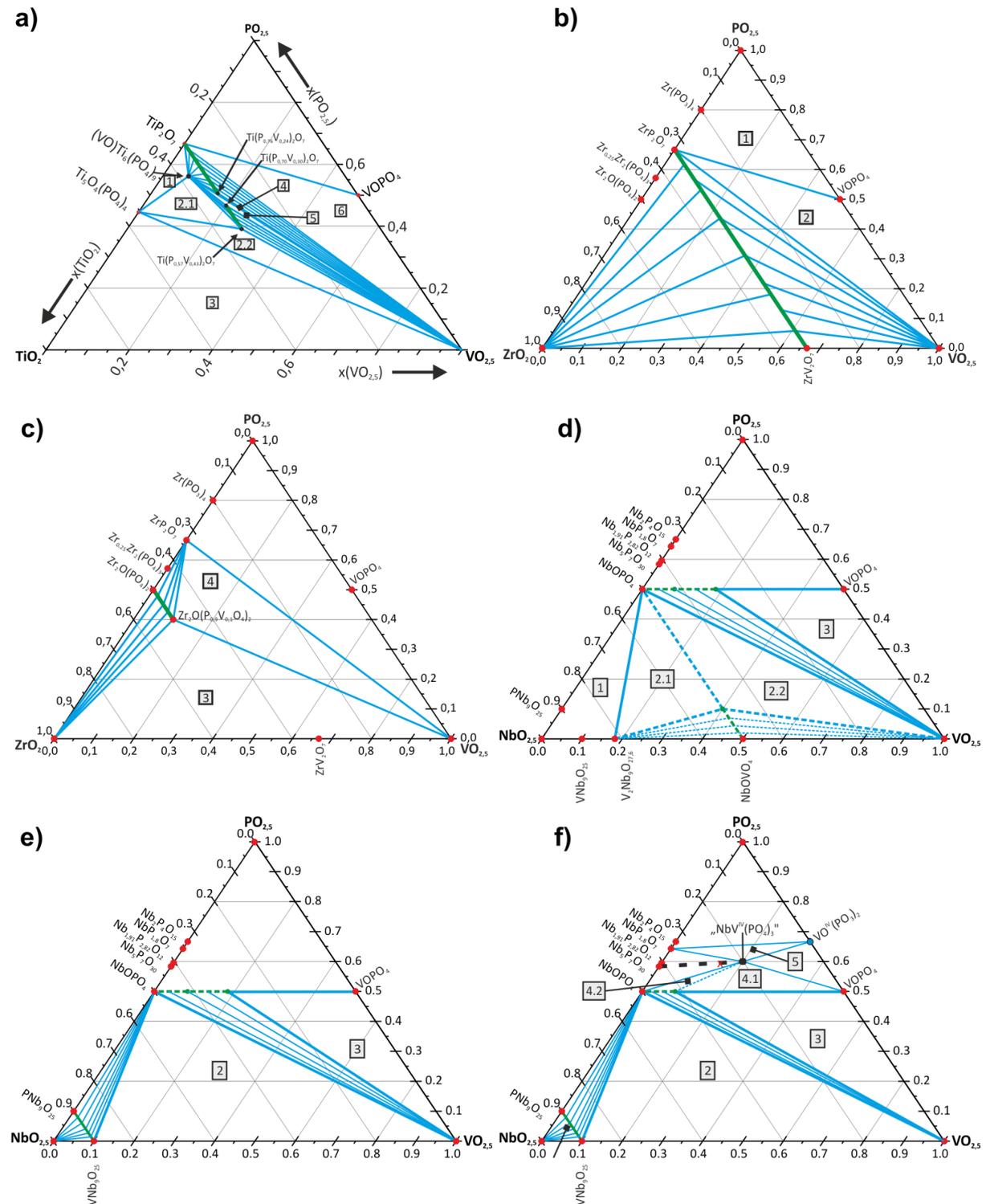


Abbildung 14.1 Darstellung der Phasenverhältnisse in den quasiternären Systemen bei verschiedenen Temperaturen. $TiO_2 / V_2O_5 / P_2O_5$: Bei $\vartheta = 700^\circ C$ (a). $ZrO_2 / V_2O_5 / P_2O_5$: Bei $\vartheta = 700$ (b) und $1080^\circ C$ (c). $Nb_2O_5 / V_2O_5 / P_2O_5$: Bei $\vartheta = 450$ (d), 700 (e) und $\vartheta > 700^\circ C$ (f). Beobachtete Koexistenzen (blau) und Mischkristallreihen (grün).

Insgesamt wurden 32 Kandidaten aus den untersuchten Systemen für die Untersuchung auf katalytische Aktivität ausgewählt. Dabei zeigten 9 der 32 getesteten Verbindungen messbare Selektivität für das Zielprodukt. Die besten Resultate wurden für röntgenamorphe mit Einwaage auf die Mischkristallreihe $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ erzielt. Oberflächliche Abhängigkeiten von Aktivität und Selektivität bezüglich des Phosphorgehaltes, der Bindungssituation von Vanadium und der spezifischen Oberfläche wurden dabei beobachtet.

Erstmalig wurden im Rahmen dieser Arbeit die beiden Verbindungen $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ ($a = 8,4438(3) \text{ \AA}$, $c = 22,215(1) \text{ \AA}$, RG: $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$, $R_1 = 0,032$) und $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ ($a = 8,624(1) \text{ \AA}$, $c = 22,066(4)$, RG: $R\bar{3}c$ (Nr. 167), $Z = 6$, $R_1 = 0,0182$) dargestellt und kristallographisch charakterisiert. Letztere kristallisiert im $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ -Typ dem sog. „leeren“ NASICON, während $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ einen eigenen Strukturtyp innerhalb der NASICON-Strukturfamilie bildet (Abbildung 14.2). Für $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ ergab die Verfeinerung eine statistische Besetzung der Metallpositionen mit Vanadium(IV) und Niob(V), und ein Defizit an Phosphor. Damit im Einklang steht die Bildung von Niobyleinheiten und die Strukturformel $(\text{NbO})_{0,56}\text{Nb}_{0,74}\text{V}_{0,7}(\text{PO}_4)_{2,86}$. $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ zeigt eine ungewöhnliche Koordination für das Vanadiumatom, welche sich in Form einer Vanadylgruppe $(\text{V}=\text{O})^{3+}$ mit drei zusätzlichen Kontakten zu Phosphatgruppen äußert.

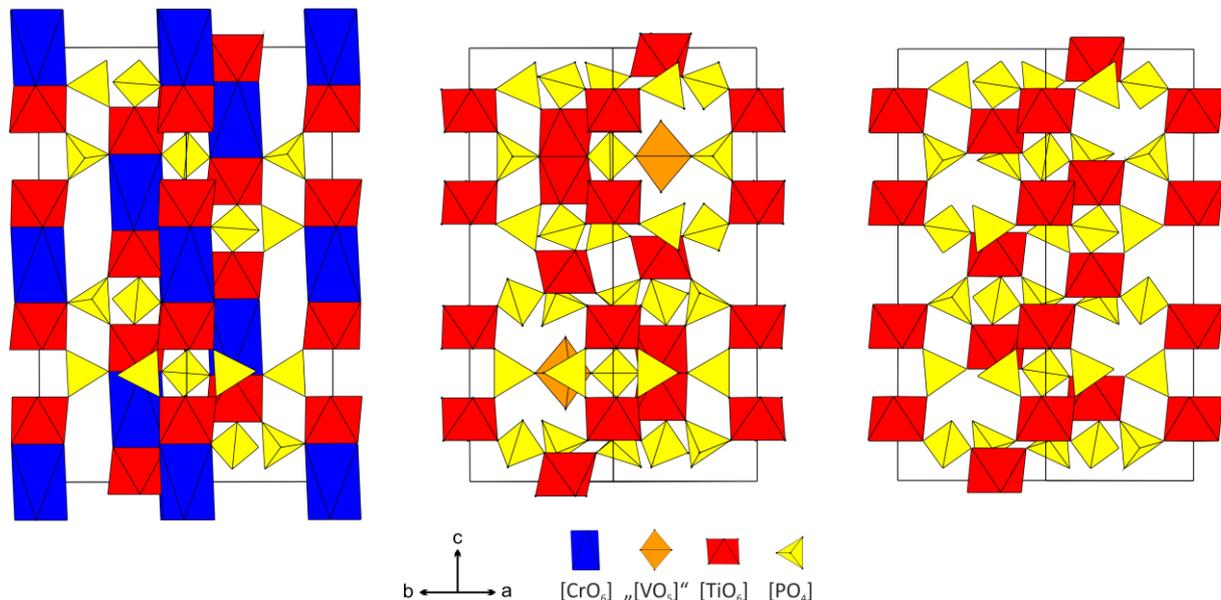


Abbildung 14.2 Kristallstrukturen der neuen Mitglieder der NASICON-Strukturfamilie. $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ -Typ, links), $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ $\{(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ -Typ, mitte) und $\text{Nb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{P}_{2,86}\text{O}_{12}$ ($\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ -Typ, rechts).

Im quaternären System Cr / Ti / P / O gelang über chemischen Transport erstmalig die Kristallisation von $\text{Cr}_{1,57}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ ($a = 8,525(1) \text{ \AA}$, $c = 20,902(2) \text{ \AA}$, RG: $R\bar{3}c$ (Nr. 167), $Z = 3$, $R_1 = 0,0352$) (Abbildung 14.2). Die Verbindung kristallisiert im $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ -Typ der NASICON-Strukturfamilie. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass durch die Wahl der Phosphatmatrix (Ortho-, Pyro- oder Metaphosphat) das Redoxgleichgewicht $\text{Cr}^{3+}/\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ beeinflusst werden kann. Hier liegen Parallelen zur pH-abhängigkeit in wässriger Lösung vor.

15 Anhang A: Pulverdiffraktogramme

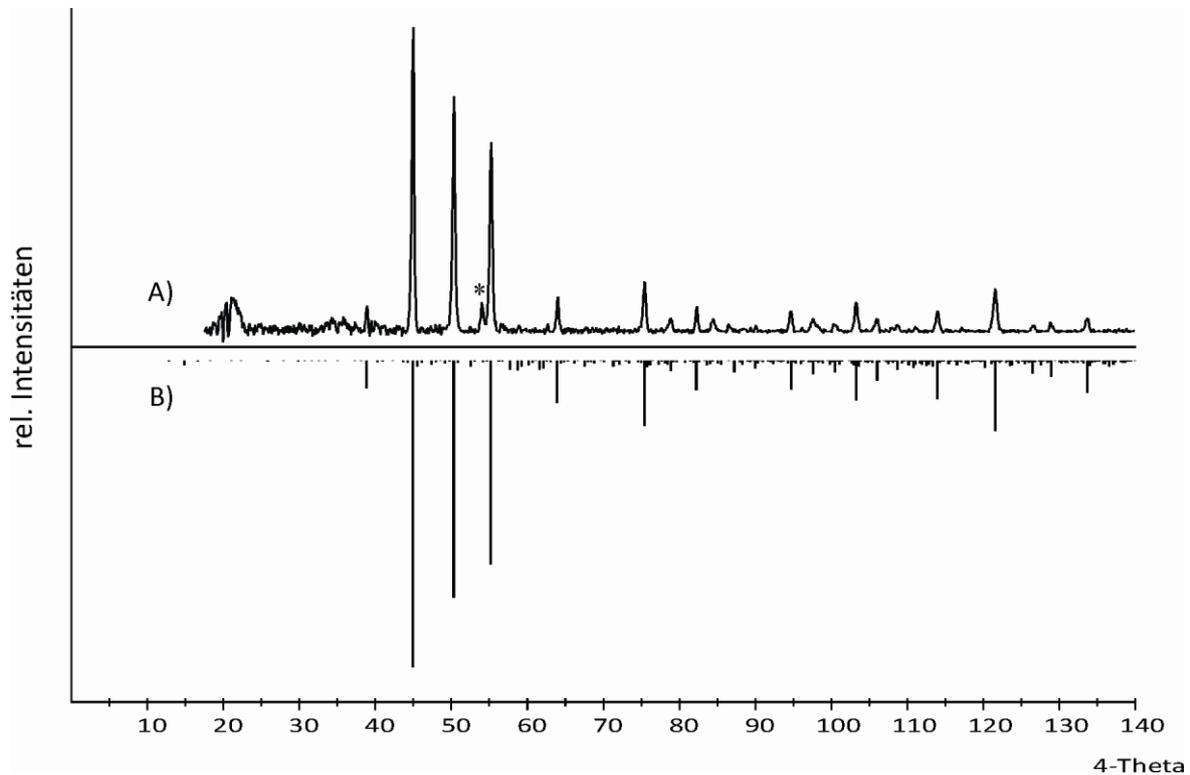


Abbildung 15.1 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Ti1 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (*).

Tabelle 15.1 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti1 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 23,7264(7)$ Å.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
6	0	0	44,928	44,918	0,02	1000	1000
6	3	0	50,314	50,292	0,04	773	783
6	3	3	55,207	55,207	0,00	664	614
6	6	0	63,959	63,944	0,03	138	125
9	3	3	75,381	75,384	0,01	211	171
12	3	0	94,702	94,702	0,00	71	90
12	3	3	97,624	97,625	0,00	44	46
12	6	0	103,281	103,300	0,07	89	97
12	6	3	106,028	106,013	0,05	58	59
12	6	6	113,990	113,981	0,03	123	62
15	3	3	121,608	121,609	0,00	202	148
12	12	0	133,724	133,731	0,03	104	59

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 91.

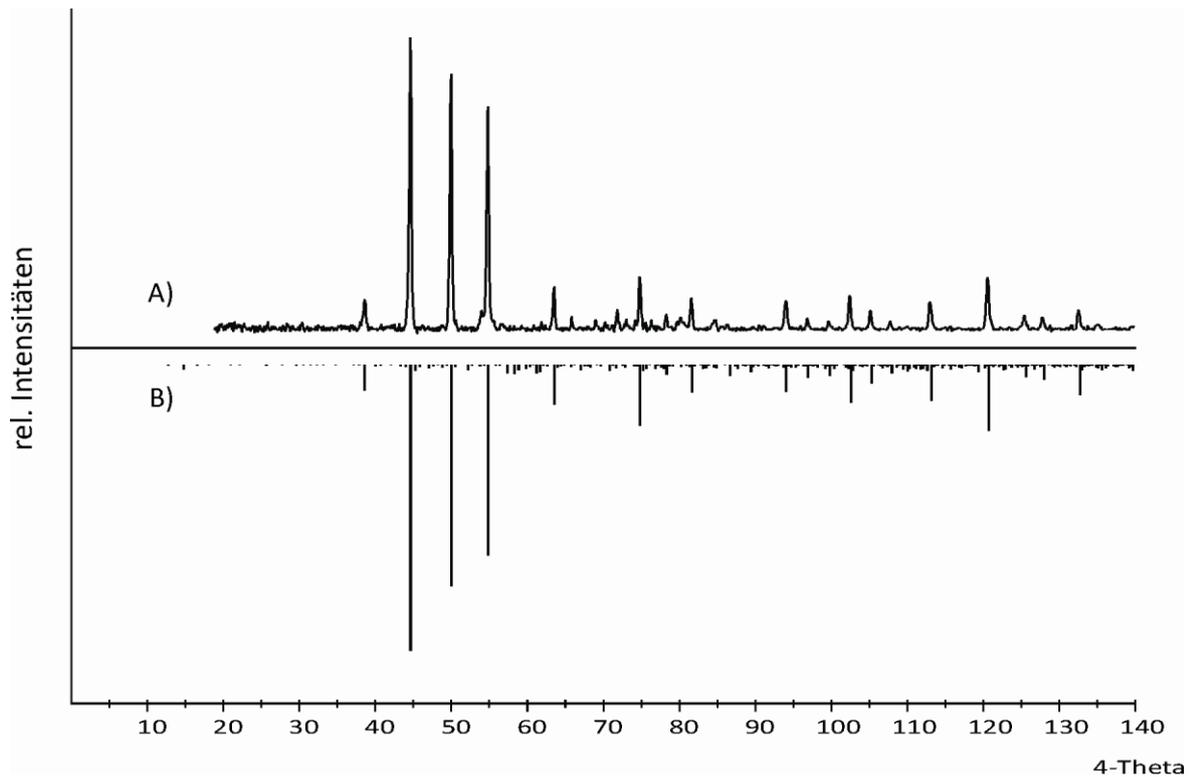


Abbildung 15.2 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti2 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.2 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti2 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 23,876(1) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
3	3	3	38,601	38,661	0,09	89	79
6	0	0	44,644	44,699	0,09	1000	1000
6	3	0	49,994	50,012	0,03	774	918
6	3	3	54,854	54,906	0,10	665	738
6	6	0	63,549	63,562	0,03	138	137
9	3	3	74,892	74,923	0,08	211	199
9	6	0	81,694	81,678	0,05	94	104
12	3	0	94,074	94,056	0,06	71	87
12	3	3	96,974	96,971	0,01	44	39
12	6	0	102,588	102,593	0,02	89	122
12	6	3	105,313	105,300	0,05	58	75
12	6	6	113,213	113,212	0,00	123	100
15	3	3	120,768	120,746	0,08	202	173
12	9	6	125,649	125,643	0,02	40	40
12	12	0	132,779	132,801	0,09	104	80

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 45.

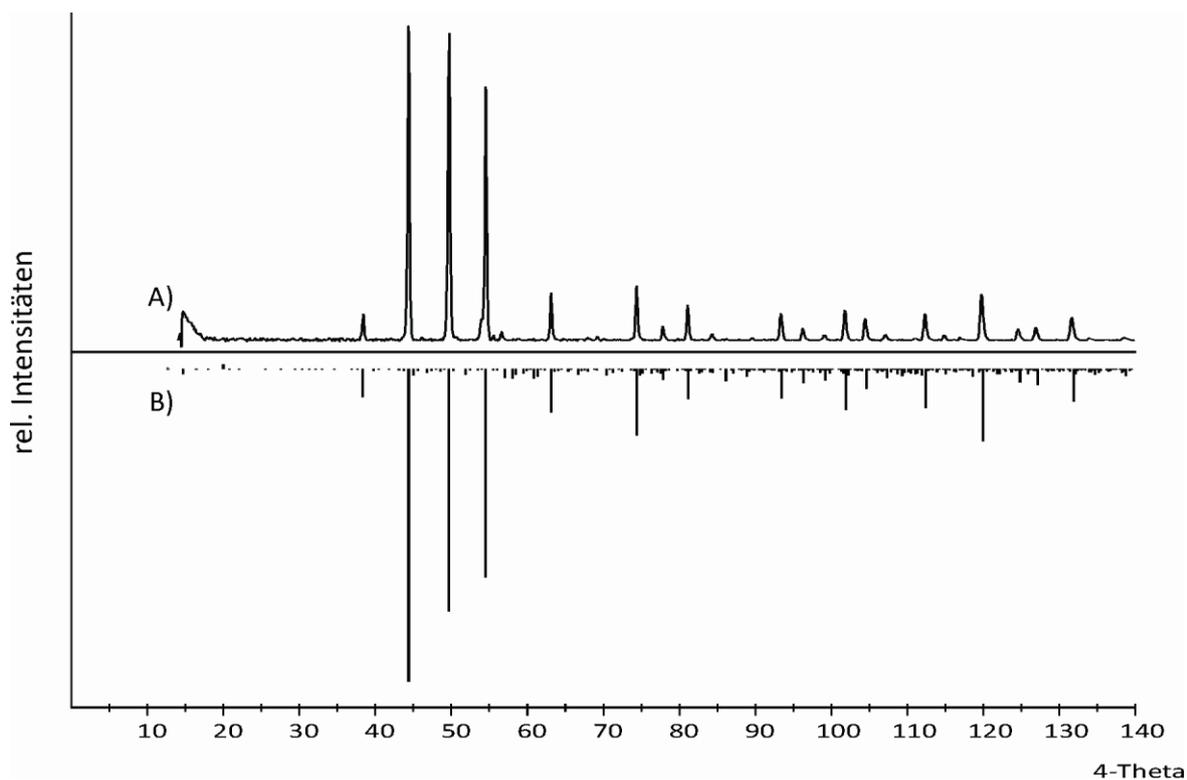


Abbildung 15.3 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Ti3 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.3 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti3 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 24,017(1)$ Å.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
3	3	3	38,372	38,462	0,13	89	89
6	0	0	44,379	44,464	0,14	1000	1000
6	3	0	49,696	49,747	0,09	775	997
6	3	3	54,527	54,571	0,09	666	809
6	6	0	63,166	63,240	0,17	138	146
9	3	3	74,437	74,487	0,13	211	166
9	6	0	81,194	81,210	0,05	94	111
12	3	0	93,490	93,467	0,07	71	96
12	3	3	96,369	96,384	0,05	44	42
12	6	0	101,944	101,929	0,05	90	107
12	6	3	104,649	104,636	0,04	58	81
12	6	6	112,490	112,499	0,03	123	105
15	3	3	119,987	119,943	0,17	203	275
12	9	6	124,830	124,849	0,07	40	42
15	6	3	127,211	127,227	0,06	43	40
12	12	0	131,901	131,874	0,11	104	89

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 40.

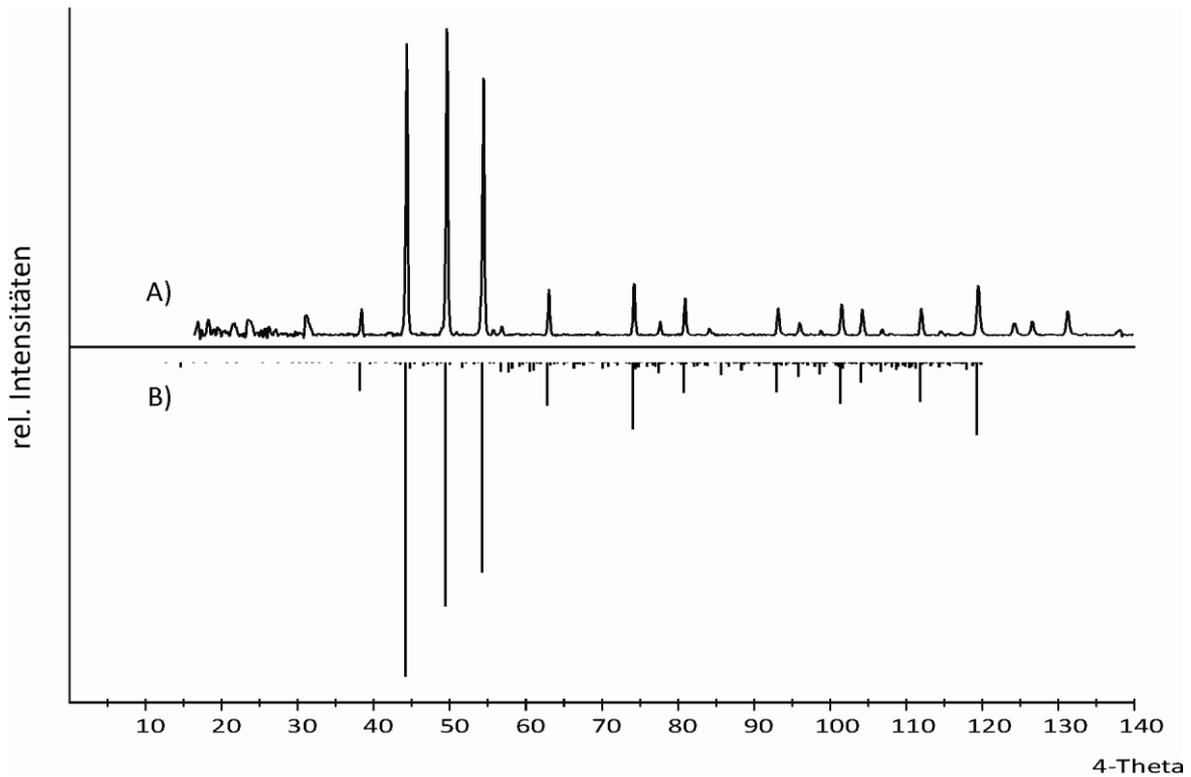


Abbildung 15.4 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Ti4 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.4 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti4 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 24,145(1)\text{\AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
3	3	3	38,167	38,259	0,13	89	82
6	0	0	44,140	44,186	0,08	1000	955
6	3	0	49,428	49,474	0,08	775	1000
6	3	3	54,231	54,293	0,12	667	824
6	6	0	62,822	62,843	0,05	138	144
9	3	3	74,027	74,027	0,00	211	166
9	6	0	80,743	80,720	0,06	94	128
12	3	0	92,964	92,960	0,01	72	87
12	3	3	95,825	95,803	0,07	44	38
12	6	0	101,363	101,309	0,18	90	101
12	6	3	104,051	104,062	0,04	58	86
12	6	6	111,840	111,823	0,06	124	93
15	3	3	119,285	119,285	0,00	203	171
12	9	6	124,092	124,124	0,12	-	43
15	6	3	126,456	126,458	0,01	-	50
12	12	0	131,112	131,117	0,02	-	85

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 35.

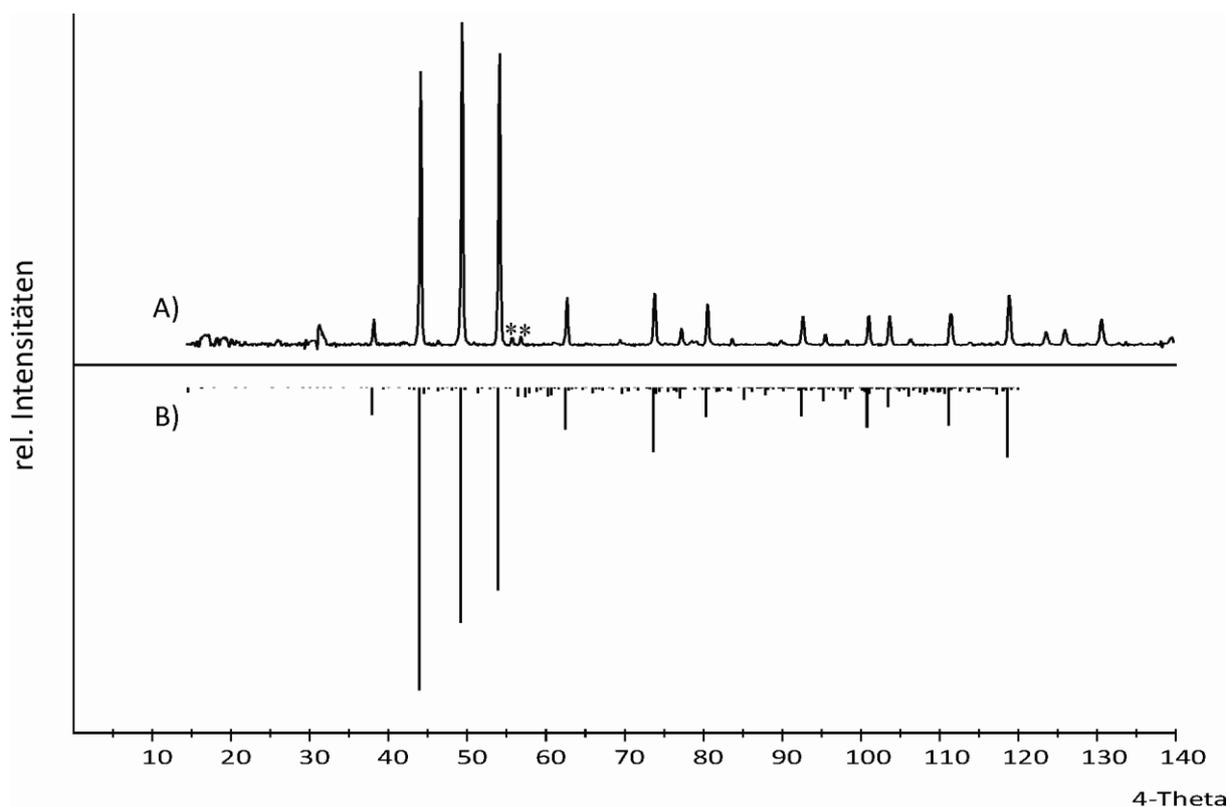


Abbildung 15.5 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti5 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (*).

Tabelle 15.5 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti5 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 24,2709(5)$ Å.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
3	3	3	37,967	38,001	0,05	89	66
6	0	0	43,908	43,900	0,01	1000	876
6	3	0	49,167	49,167	0,00	776	1000
6	3	3	53,944	53,922	0,04	668	894
6	6	0	62,487	62,498	0,02	138	151
9	3	3	73,628	73,622	0,02	211	166
6	6	6	77,028	77,023	0,01	34	50
9	6	0	80,306	80,333	0,08	94	131
12	3	0	92,453	92,439	0,04	72	88
12	3	3	95,296	95,277	0,06	44	35
9	9	3	98,077	98,086	0,03	37	21
12	6	0	100,800	100,803	0,01	90	104
12	6	3	103,471	103,471	0,00	58	94
12	6	6	111,208	111,204	0,01	124	94
15	3	3	118,603	118,595	0,03	203	166
12	9	6	123,377	123,389	0,05	-	46
15	6	3	125,724	125,725	0,00	-	49
12	12	0	130,346	130,348	0,01	-	88

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 32.

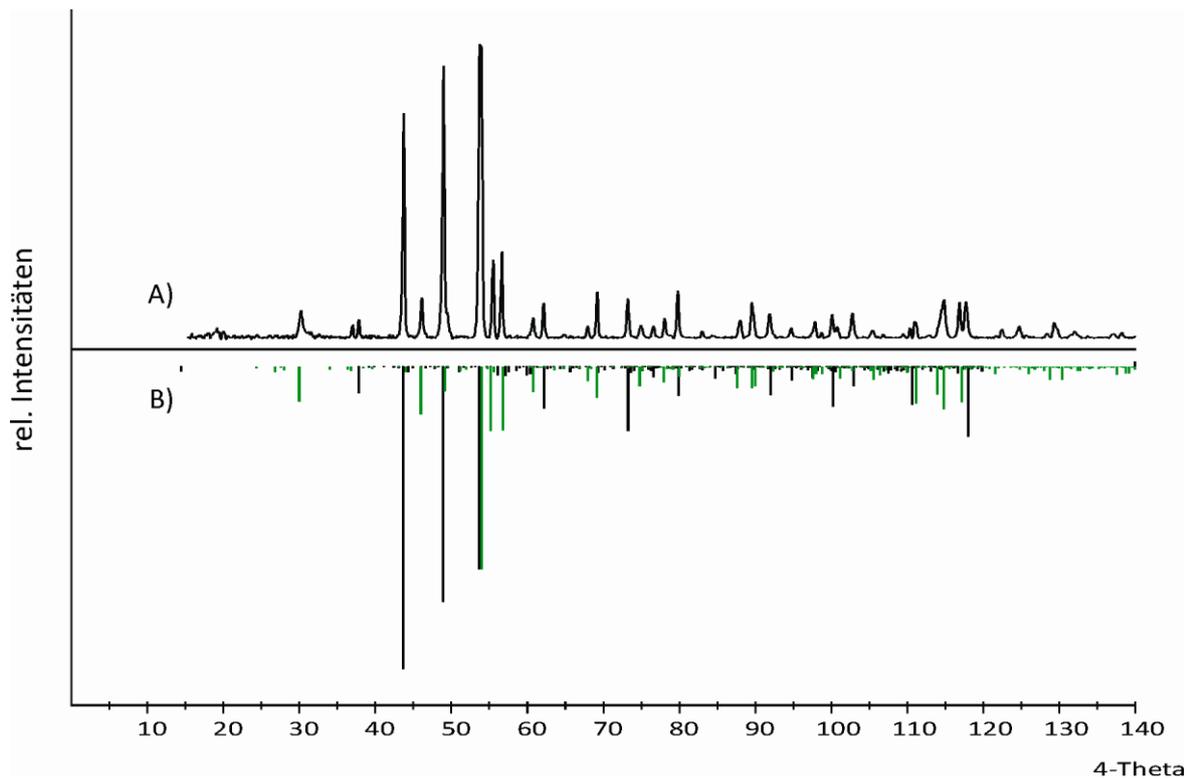


Abbildung 15.6 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti6 (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). Nebenphase $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ (grün).

Tabelle 15.6 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti6 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. $a = 24,3882(8) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$
3	3	3	37,782	37,806	0,03	89	55
6	0	0	43,694	43,714	0,03	1000	681
6	3	0	48,927	48,931	0,01	777	877
6	3	3	53,680	53,686	0,01	669	1000
6	6	0	62,179	62,185	0,01	138	109
9	3	3	73,262	73,235	0,07	211	200
9	6	0	79,903	79,900	0,01	94	141
12	3	0	91,983	91,978	0,02	72	77
12	3	3	94,810	94,820	0,03	44	32
12	6	0	100,282	100,262	0,07	91	267
12	6	3	102,937	102,944	0,02	58	77
15	3	3	117,976	117,992	0,06	203	119
12	9	6	122,720	122,714	0,02	-	35

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 42.

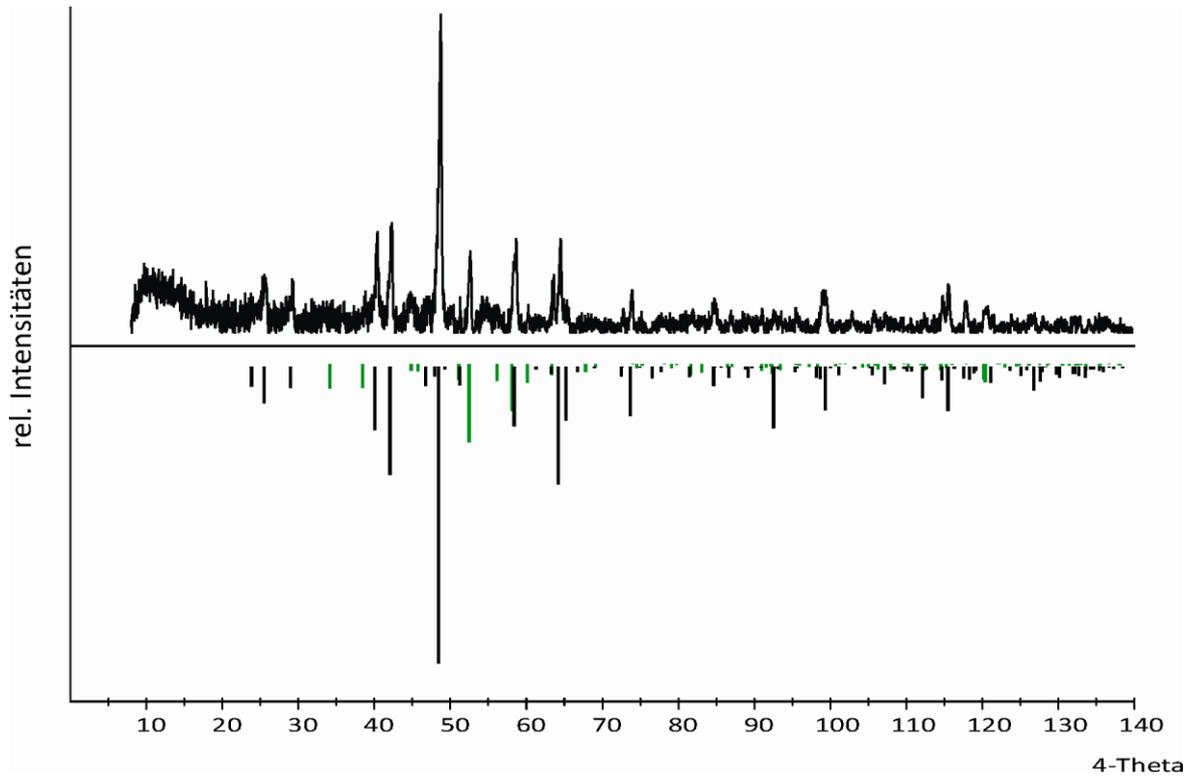


Abbildung 15.7 Oben: *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525. Unten: Simulationen der identifizierten Phasen $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (schwarz) und β - $VOPO_4$ (grün).

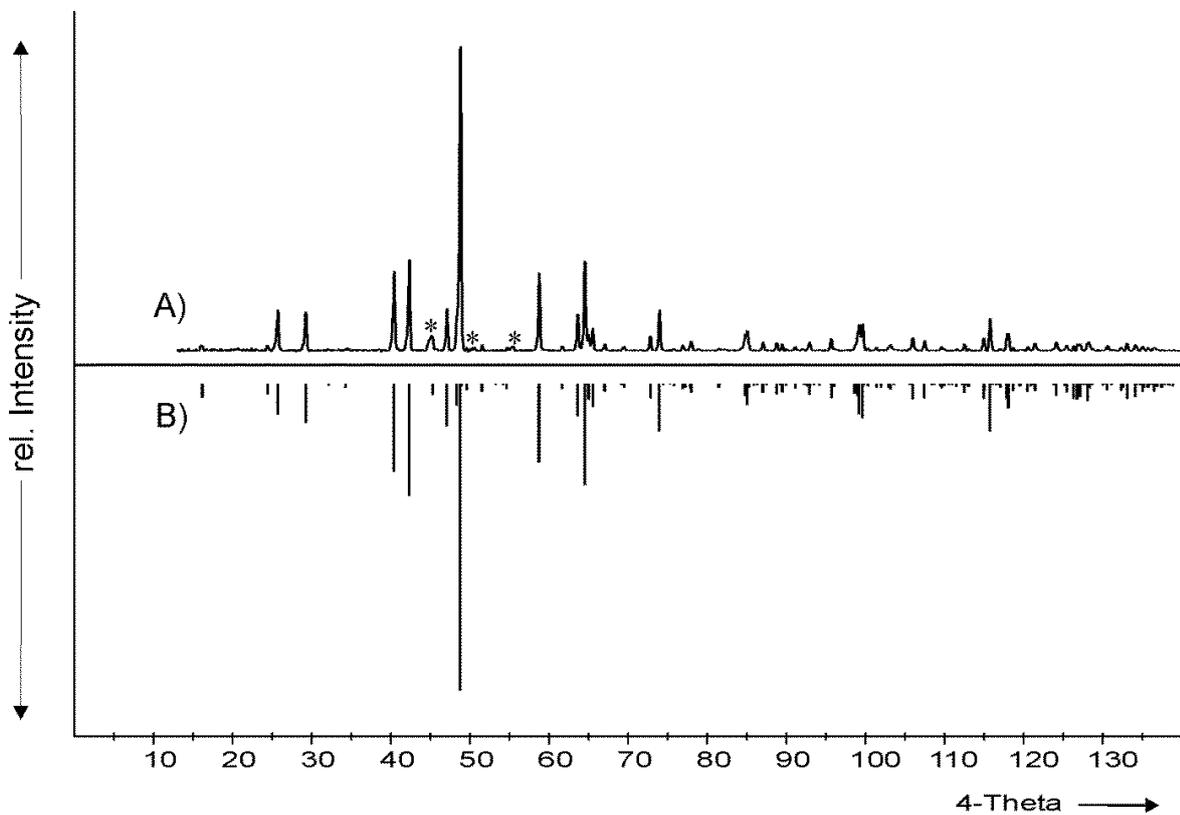


Abbildung 15.8 *IP*-Guinieraufnahme von $(VO)Ti_6(PO_4)_3$ (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Zeigen Reflexe des Mischkristalls $TiP(P_{1-x}V_x)_2O_7$.

Tabelle 15.7 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(VO)Ti_6(PO_4)_3$ mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	15,905	15,889	0,01	43	29
1	0	0	24,186	24,227	0,04	33	13
1	0	1	25,467	25,417	0,05	98	121
1	0	2	28,980	28,967	0,01	126	127
1	0	4	40,118	40,109	0,01	285	247
1	1	0	42,048	42,060	0,02	364	307
1	1	2	45,020	45,021	0,00	35	15
1	0	5	46,815	46,842	0,05	136	138
1	1	3	48,492	48,493	0,00	1000	1000
2	0	2	51,256	51,255	0,00	22	22
2	0	3	54,354	54,297	0,11	14	13
2	0	4	58,436	58,451	0,03	254	238
1	0	7	61,368	61,334	0,07	14	13
2	0	5	63,330	63,326	0,01	104	103
1	1	6	64,254	64,257	0,01	328	253
2	1	0	64,727	64,688	0,09	45	49
1	2	0	64,727			6	
2	1	1	65,240	65,228	0,03	51	68
1	2	1	65,240			24	
2	1	2	66,758	66,800	0,10	0	19
1	2	2	66,758			23	
2	1	3	69,222	69,213	0,02	0	9
1	2	3	69,222			10	
2	1	4	72,548	72,558	0,03	1	47
1	2	4	72,548			43	
3	0	0	73,685	73,709	0,06	154	121
3	0	2	75,504	75,532	0,07	6	6
2	1	5	76,640	76,633	0,02	13	19
1	2	5	76,640			2	
1	0	9	76,917	76,884	0,09	9	12
3	0	3	77,726	77,695	0,09	28	31
3	0	5	84,507	84,476	0,09	38	48
1	1	9	84,762	84,777	0,04	66	73
2	1	7	86,753	86,720	0,10	1	27
1	2	7	86,753			27	
2	0	9	88,470	88,463	0,02	33	23
2	2	3	89,192	89,185	0,02	26	28
3	1	2	90,839	90,798	0,13	11	12
1	3	2	90,839			1	
2	1	8	92,615	92,622	0,02	12	27
1	2	8	92,615			23	
3	1	4	95,393	95,377	0,05	23	39
1	3	4	95,393			21	
0	0	12	98,346	98,354	0,02	29	22
2	1	9	98,930	98,905	0,08	51	77

1	2	9	98,930			48	
2	2	6	99,344	99.326	0,06	110	83
3	1	6	102.640	102.633	0,02	1	12
1	3	6	102.640			9	
4	0	3	102.883	102.894	0,04	18	20
2	1	10	105.653	105.670	0,06	23	37
1	2	10	105.653			26	
3	1	7	107.158	107.174	0,06	12	29
1	3	7	107,158			33	
3	1	8	112,213	112,227	0,05	28	18
1	3	8	112,213			1	
3	2	4	114,644	114,643	0,00	33	38
2	3	4	114,644			14	
4	1	0	115,447	115,456	0,03	108	99
1	4	0	115,447			47	
3	1	10	123,790	123,769	0,08	26	27
1	3	10	123,790			11	
2	3	7	125,152	125,174	0,08	24	19
3	0	12	125,991	125,996	0,02	48	13
4	0	9	126,487	126,488	0,00	50	23
4	1	6	126,840	126,829	0,04	9	20
1	4	6	126,840			31	
3	1	11	130,255	130,269	0,06	0	10
1	3	11	130,255			20	
5	0	4	131,996	132,015	0,08	22	10
3	3	0	132,736	132,737	0,01	48	29
1	1	15	133,786	133,791	0,02	42	19

^{a)} Intensitäten normalisiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{b)} Der stärkste nicht beobachtete Reflex hat eine Intensität von 11.

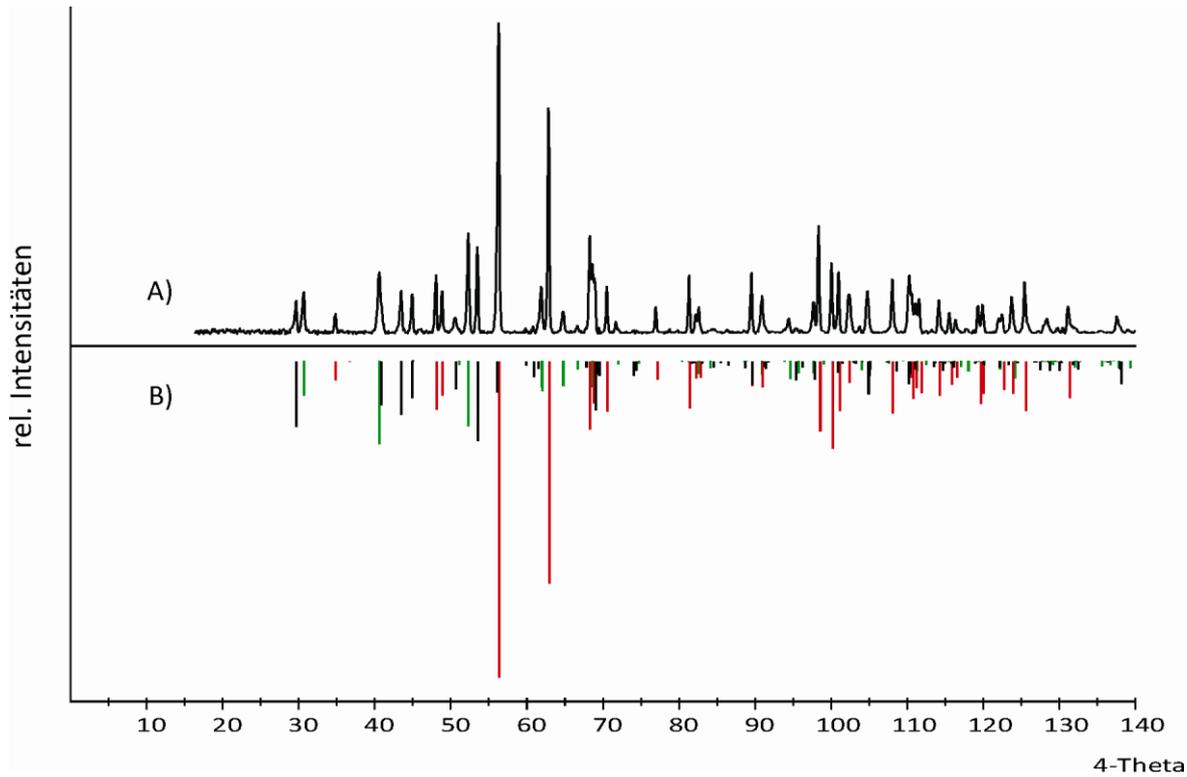


Abbildung 15.9 *IP*-Guinieraufnahme (A) von Experiment Zr26. Simulationen von $Zr_2O(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$ (schwarz), ZrO_2 (rot) und V_2O_5 (grün) (B).

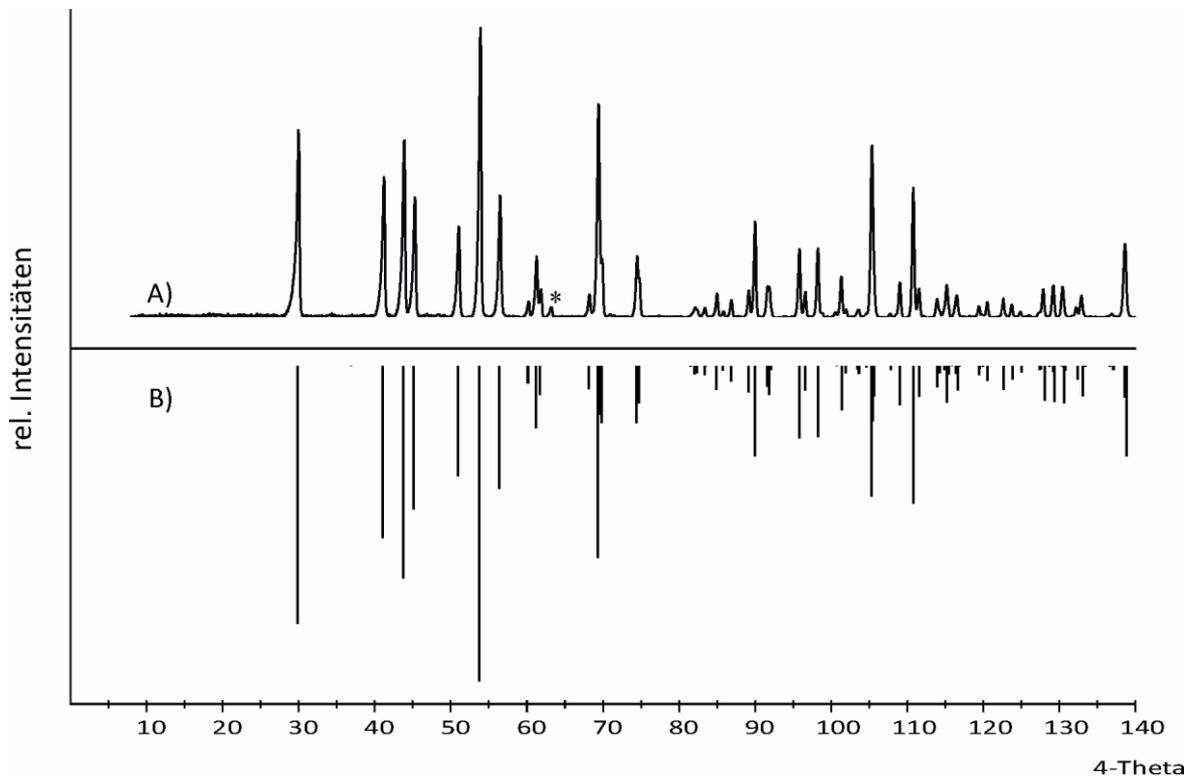


Abbildung 15.10 *IP*-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,98}V_{0,02}O_4)_2$ (Zr28) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.8 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr28 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,751	29,707	0,05	818	641
0	2	0	40,985	40,936	0,07	546	489
0	2	1	43,645	43,598	0,08	673	614
1	1	2	45,040	45,039	0,00	453	423
0	2	2	50,835	50,802	0,06	349	316
2	0	0	53,665	53,603	0,12	1000	1000
1	1	3	56,266	56,264	0,00	392	419
0	0	4	60,020	59,986	0,07	55	54
0	2	3	61,072	61,056	0,04	197	208
2	0	2	61,632	61,646	0,03	93	99
2	2	0	67,998	67,998	0,00	73	79
1	1	4	69,187	69,218	0,08	610	722
1	3	2	74,276	74,298	0,06	180	199
2	2	2	74,588	74,638	0,13	118	134
0	4	1	84,793	84,798	0,01	75	81
0	2	5	86,687	86,707	0,06	50	53
0	4	2	88,983	88,997	0,04	85	92
3	1	2	89,789	89,797	0,02	287	339
0	4	3	95,640	95,635	0,02	230	233
3	1	3	96,402	96,394	0,03	79	85
1	1	6	98,066	98,044	0,07	227	242
0	2	6	101,148	101,142	0,02	141	139
3	1	4	105,129	105,110	0,07	414	605
3	3	2	108,839	108,838	0,00	123	118
2	4	3	111,363	111,337	0,09	98	100
1	1	7	113,718	113,745	0,10	69	64
0	4	5	114,986	115,014	0,10	115	108
2	2	6	116,338	116,323	0,06	77	76
4	2	0	119,199	119,241	0,16	30	38
4	2	1	120,309	120,300	0,03	47	53
3	3	4	122,459	122,458	0,00	76	63
4	2	2	123,603	123,597	0,02	43	43
0	0	8	124,740	124,746	0,02	21	18
3	1	6	127,755	127,743	0,05	111	95
2	4	5	129,098	129,062	0,15	114	99
1	3	7	130,313	130,325	0,05	117	101
3	5	1	138,553	138,561	0,03	286	232

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 70.

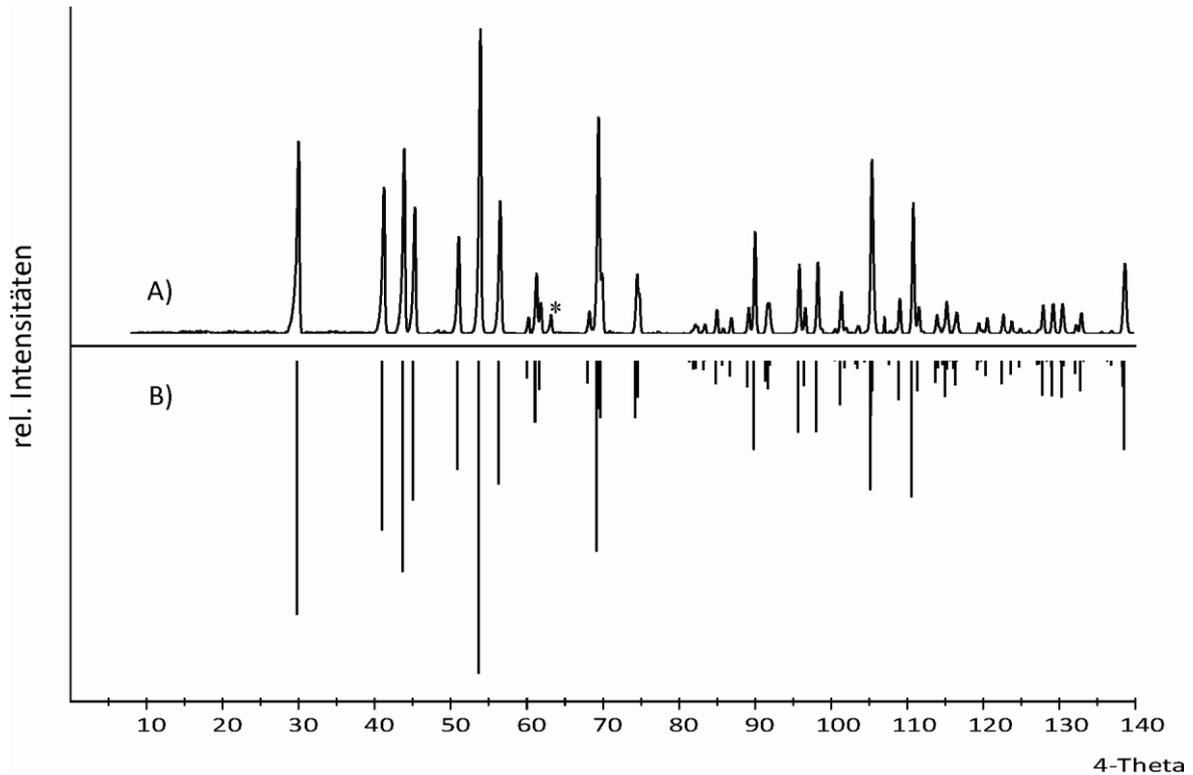


Abbildung 15.11 *IP*-Guinieraufnahme von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_4)_2$ (Zr29) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.9 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr29 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,751	29,707	0,05	811	642
0	2	0	40,981	40,936	0,07	542	489
0	2	1	43,642	43,598	0,07	675	614
1	1	2	45,037	45,039	0,00	445	424
0	2	2	50,832	50,802	0,06	348	324
2	0	0	53,661	53,633	0,06	1000	1000
1	1	3	56,264	56,264	0,00	394	445
0	0	4	60,018	59,986	0,07	56	54
0	2	3	61,069	61,056	0,03	197	196
2	0	2	61,629	61,646	0,04	92	103
2	2	0	67,993	67,988	0,01	72	76
1	1	4	69,184	69,178	0,02	609	724
1	3	2	74,270	74,298	0,07	182	200
2	2	2	74,584	74,598	0,04	118	135
0	4	1	84,786	84,798	0,03	75	80
0	2	5	86,684	86,707	0,07	49	53
0	4	2	88,975	88,997	0,07	85	85
3	1	2	89,783	89,797	0,04	284	341
0	4	3	95,632	95,635	0,01	229	234

3	1	3	96,397	96,394	0,01	80	86
1	1	6	98,062	98,084	0,07	227	238
0	2	6	111,44	101,132	0,04	140	140
3	1	4	108,831	108,828	0,01	413	582
3	3	2	111,354	111,337	0,06	124	118
2	4	3	113,714	113,745	0,11	98	91
1	1	7	114,979	115,014	0,13	69	64
0	4	5	116,333	116,323	0,04	116	108
2	2	6	119,190	119,201	0,04	77	72
4	2	0	120,300	120,300	0,00	30	38
4	2	1	122,451	122,458	0,03	48	53
3	3	4	123,594	123,597	0,01	75	63
4	2	2	124,737	124,746	0,04	43	43
0	0	8	127,749	127,743	0,03	20	18
3	1	6	129,090	129,057	0,13	111	95
2	4	5	130,307	130,325	0,07	113	99
1	3	7	132,779	132,738	0,17	117	101
3	5	1	138,541	138,531	0,04	285	233

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von: 71

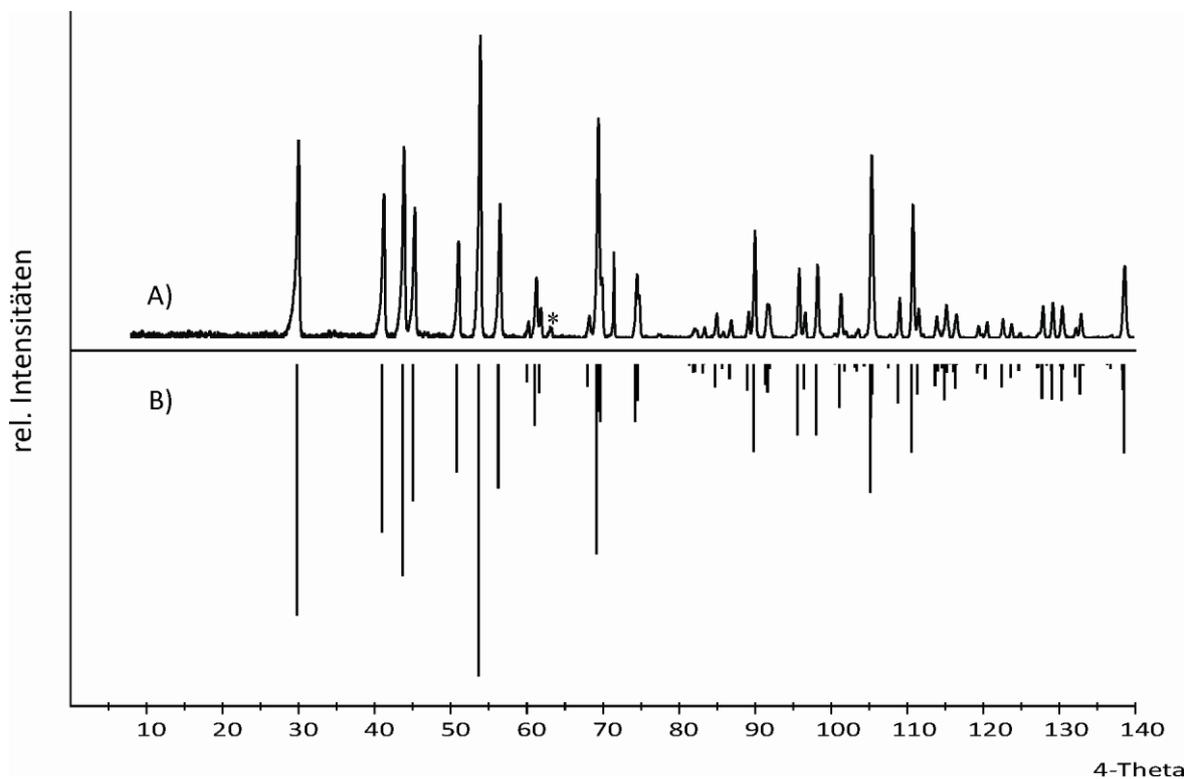


Abbildung 15.12 *IP*-Guinieraufnahme von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,94}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ (Zr30) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.10 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr30 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,740	29,707	0,04	805	666
0	2	0	40,967	40,933	0,05	538	491
0	2	1	43,626	43,558	0,11	678	616
1	1	2	45,027	44,999	0,05	438	424
0	2	2	50,814	50,752	0,12	347	317
2	0	0	53,661	53,598	0,12	1000	1000
1	1	3	56,248	56,224	0,05	397	420
0	0	4	59,996	59,986	0,02	56	56
0	2	3	61,047	61,051	0,01	197	209
2	0	2	61,623	61,644	0,05	91	103
2	2	0	67,983	67,988	0,01	71	80
1	1	4	69,163	69,178	0,04	608	724
1	3	2	74,247	74,298	0,14	183	200
2	2	2	74,570	74,558	0,03	117	136
0	4	1	84,755	84,758	0,01	74	82
0	2	5	86,652	86,667	0,05	48	53
0	4	2	88,942	88,950	0,02	84	93
3	1	2	89,777	89,747	0,09	281	362
0	4	3	95,597	95,585	0,04	228	231
3	1	3	96,386	96,394	0,03	80	86
1	1	6	98,028	98,004	0,08	227	246
0	2	6	101,105	101,092	0,04	140	150
3	1	4	105,108	105,110	0,01	411	607
3	3	2	108,813	108,798	0,05	124	134
2	4	3	111,322	111,287	0,13	97	100
1	1	7	113,673	113,695	0,08	69	64
0	4	5	114,934	114,924	0,04	115	108
2	2	6	116,298	116,283	0,05	77	79
4	2	0	119,184	119,201	0,06	29	38
4	2	1	120,293	120,300	0,03	48	53
3	3	4	122,425	122,408	0,07	74	63
4	2	2	123,585	123,597	0,05	42	43
0	0	8	124,687	124,696	0,03	20	18
3	1	6	127,720	127,703	0,07	127	104
2	4	5	129,048	129,052	0,01	113	117
1	3	7	130,258	130,280	0,09	111	108
0	2	8	132,726	132,728	0,01	95	70
3	5	1	138,506	138,531	0,10	284	240

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von: 70.

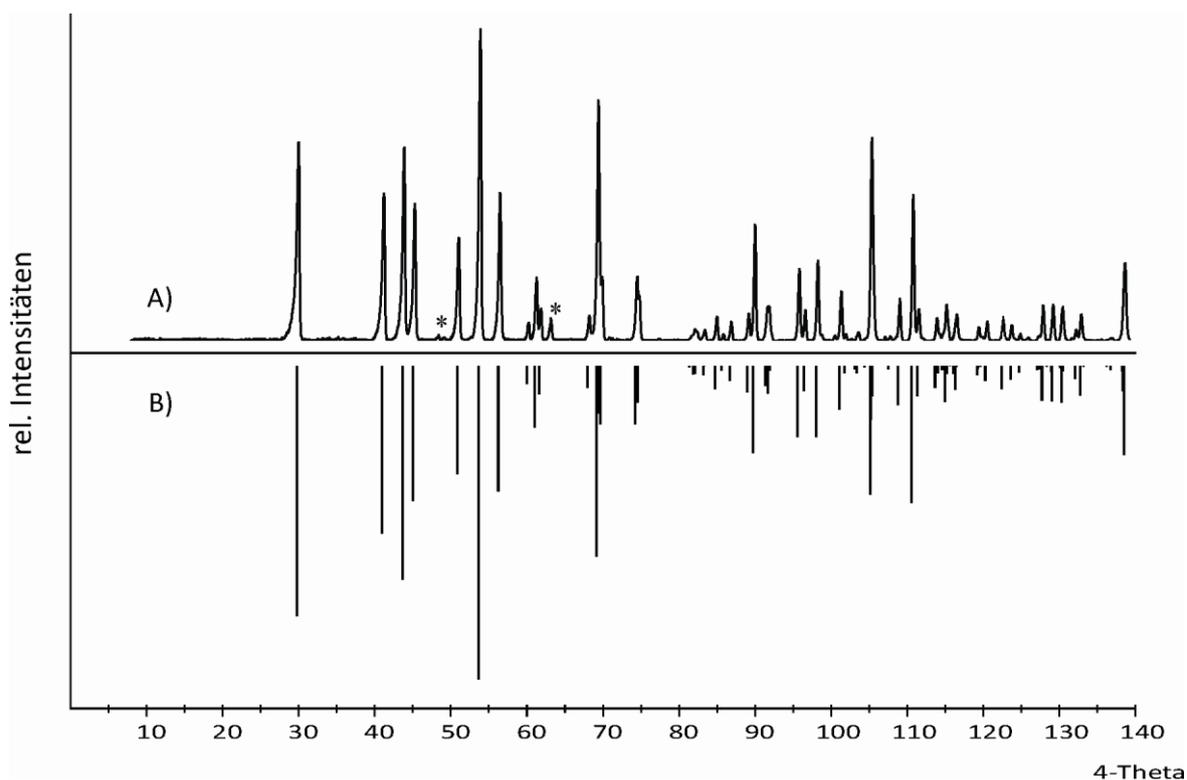


Abbildung 15.13 *IP*-Guinieraufnahme von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,92}\text{V}_{0,8}\text{O}_4)_2$ (Zr31) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.11 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr31 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,744	29,664	0,09	798	655
0	2	0	40,971	40,933	0,06	534	481
0	2	1	43,631	43,558	0,12	680	632
1	1	2	45,029	44,959	0,12	431	440
0	2	2	50,820	50,752	0,13	345	339
2	0	0	53,656	53,598	0,11	1000	1000
1	1	3	56,253	56,184	0,14	399	480
0	0	4	60,004	59,986	0,04	57	57
0	2	3	61,054	61,006	0,11	197	211
2	0	2	61,621	61,606	0,03	90	104
2	2	0	67,982	67,996	0,03	70	80
1	1	4	69,169	69,138	0,08	607	730
1	3	2	74,253	74,218	0,09	185	201
2	2	2	74,571	74,558	0,03	116	137
0	4	1	84,764	84,758	0,02	73	82
0	2	5	86,663	86,657	0,02	47	53
0	4	2	88,952	88,950	0,01	84	94
3	1	2	89,772	89,717	0,17	278	365
0	4	3	95,608	95,555	0,17	226	232

3	1	3	96,383	96,394	0,04	80	86
1	1	6	98,040	98,004	0,12	226	248
0	2	6	101,119	101,092	0,09	139	151
3	1	4	105,107	105,070	0,13	410	612
3	3	2	108,813	108,788	0,09	125	135
2	4	3	111,330	111,327	0,01	96	101
1	1	7	113,687	113,745	0,21	69	65
0	4	5	114,949	115,014	0,24	115	109
2	2	6	116,308	116,283	0,09	76	79
4	2	0	119,175	119,201	0,10	29	38
4	2	1	120,285	120,300	0,06	48	53
3	3	4	122,428	122,458	0,11	73	64
4	2	2	123,578	123,597	0,07	42	43
0	0	8	124,705	124,696	0,04	20	18
3	1	6	127,725	127,703	0,09	110	105
2	4	5	129,060	129,052	0,03	113	118
1	3	7	130,274	130,280	0,02	116	109
0	2	8	132,745	132,778	0,13	94	71
3	5	1	138,512	138,531	0,08	283	242

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von: 69.

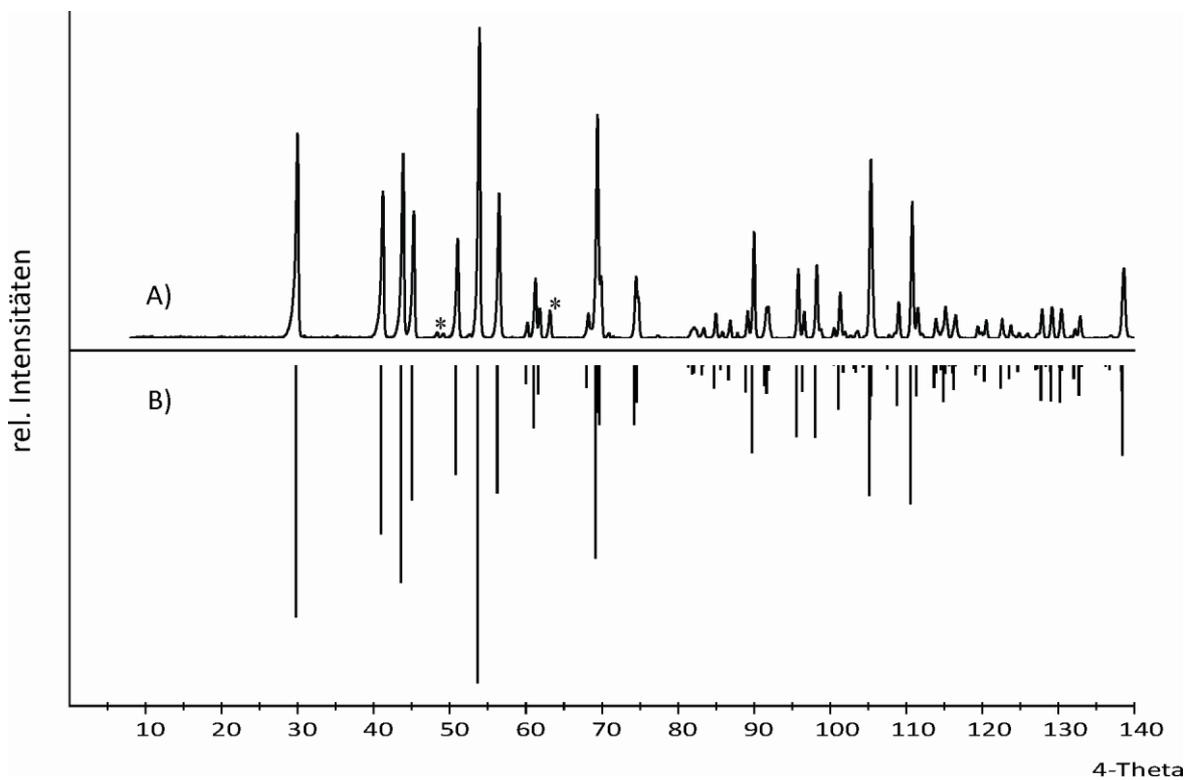


Abbildung 15.14 *IP*-Guinieraufnahme von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_4)_2$ (Zr32) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.12 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr32 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,740	29,664	0,09	791	666
0	2	0	40,960	40,896	0,10	531	486
0	2	1	43,620	43,558	0,10	683	608
1	1	2	45,023	44,959	0,11	424	414
0	2	2	50,809	50,752	0,11	344	328
2	0	0	53,652	53,598	0,11	1000	1000
1	1	3	56,246	56,214	0,06	402	475
0	0	4	59,997	59,986	0,02	57	52
0	2	3	61,043	61,006	0,08	197	210
2	0	2	61,616	61,606	0,02	89	104
2	2	0	67,972	67,988	0,04	70	83
1	1	4	69,161	69,138	0,06	606	729
1	3	2	74,237	74,218	0,05	187	210
2	2	2	74,561	74,508	0,14	116	153
0	4	1	84,742	84,758	0,05	72	82
0	2	5	86,649	86,657	0,02	45	53
0	4	2	88,930	88,947	0,05	84	93
3	1	2	89,764	89,707	0,18	275	342
0	4	3	95,585	95,585	0,00	225	232
3	1	3	96,374	96,394	0,07	81	86
1	1	6	98,027	98,004	0,08	226	264
0	2	6	101,104	101,132	0,10	139	151
3	1	4	105,097	105,070	0,09	409	611
3	3	2	108,797	108,748	0,17	125	134
2	4	3	111,307	111,287	0,07	95	99
1	1	7	113,672	113,695	0,08	70	64
0	4	5	114,924	114,964	0,15	115	119
2	2	6	116,292	116,243	0,18	76	77
4	2	0	119,163	119,201	0,14	29	44
4	2	1	120,273	120,300	0,10	48	53
3	3	4	122,410	122,408	0,01	72	64
4	2	2	123,565	123,597	0,12	42	43
0	0	8	124,689	124,696	0,03	19	18
3	1	6	127,711	127,703	0,03	110	105
2	4	5	129,035	129,012	0,09	113	118
1	3	7	130,252	130,280	0,11	116	109
0	2	8	132,725	132,728	0,01	94	73
3	5	1	138,482	138,491	0,04	283	255

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 65.

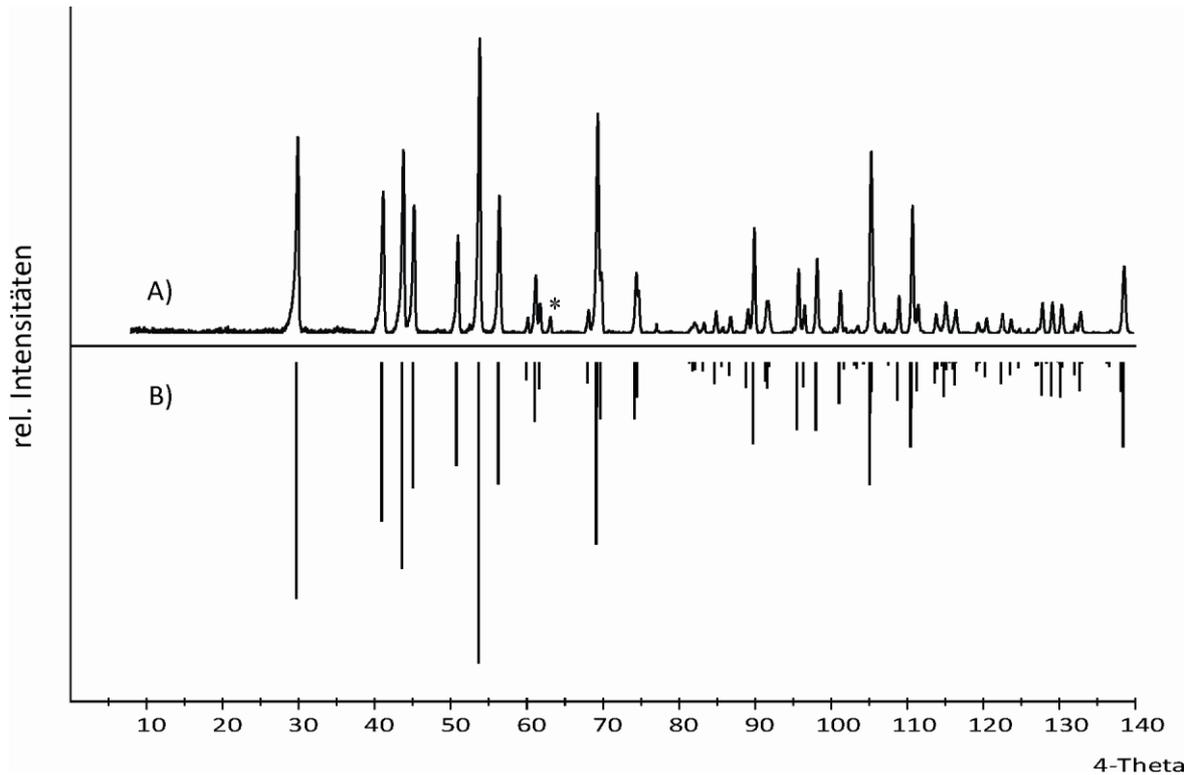


Abbildung 15.15 *IP*-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0.90}V_{0.10}O_4)_2$ (Zr33) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B). *) Reflex von ZrO_2 .

Tabelle 15.13 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr33 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	0	2	29,727	29,579	0,16	785	675
0	2	0	40,923	40,846	0,12	528	479
0	2	1	43,583	43,518	0,11	686	600
1	1	2	45,002	44,909	0,16	418	408
0	2	2	50,770	50,672	0,18	343	335
2	0	0	53,641	53,553	0,17	1000	1000
1	1	3	56,219	56,174	0,09	404	469
0	0	4	59,969	59,906	0,14	58	52
0	2	3	61,001	60,926	0,17	197	208
2	0	2	61,599	61,516	0,18	88	102
2	2	0	67,940	67,908	0,08	69	82
1	1	4	69,128	69,058	0,17	605	719
1	3	2	74,180	74,178	0,01	189	208
2	2	2	74,525	74,468	0,15	116	146
0	4	1	84,663	84,668	0,01	71	81
0	2	5	86,598	86,577	0,06	45	53
0	4	2	88,850	88,867	0,05	84	92
3	1	2	89,738	89,667	0,22	272	337
0	4	3	95,504	95,505	0,00	224	229

3	1	3	96,344	96,315	0,09	81	95
1	1	6	97,979	97,964	0,05	226	260
0	2	6	101,046	101,012	0,11	138	149
3	1	4	105,060	105,070	0,04	408	626
3	3	2	108,742	108,748	0,02	126	133
2	4	3	111,228	111,207	0,08	95	96
1	1	7	113,615	113,615	0,00	70	64
0	4	5	114,836	114,884	0,18	115	104
2	2	6	116,233	116,193	0,15	76	79
4	2	0	119,124	119,201	0,29	28	44
4	2	1	120,232	120,220	0,05	49	53
3	3	4	122,347	122,328	0,07	72	63
4	2	2	123,522	123,557	0,13	42	53
0	0	8	124,625	124,696	0,27	19	18
3	1	6	127,658	127,663	0,02	110	103
2	4	5	128,947	128,922	0,10	113	106
1	3	7	130,171	130,200	0,12	116	96
0	2	8	132,649	132,648	0,01	94	72
3	5	1	138,381	138,401	0,08	282	251

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 70.

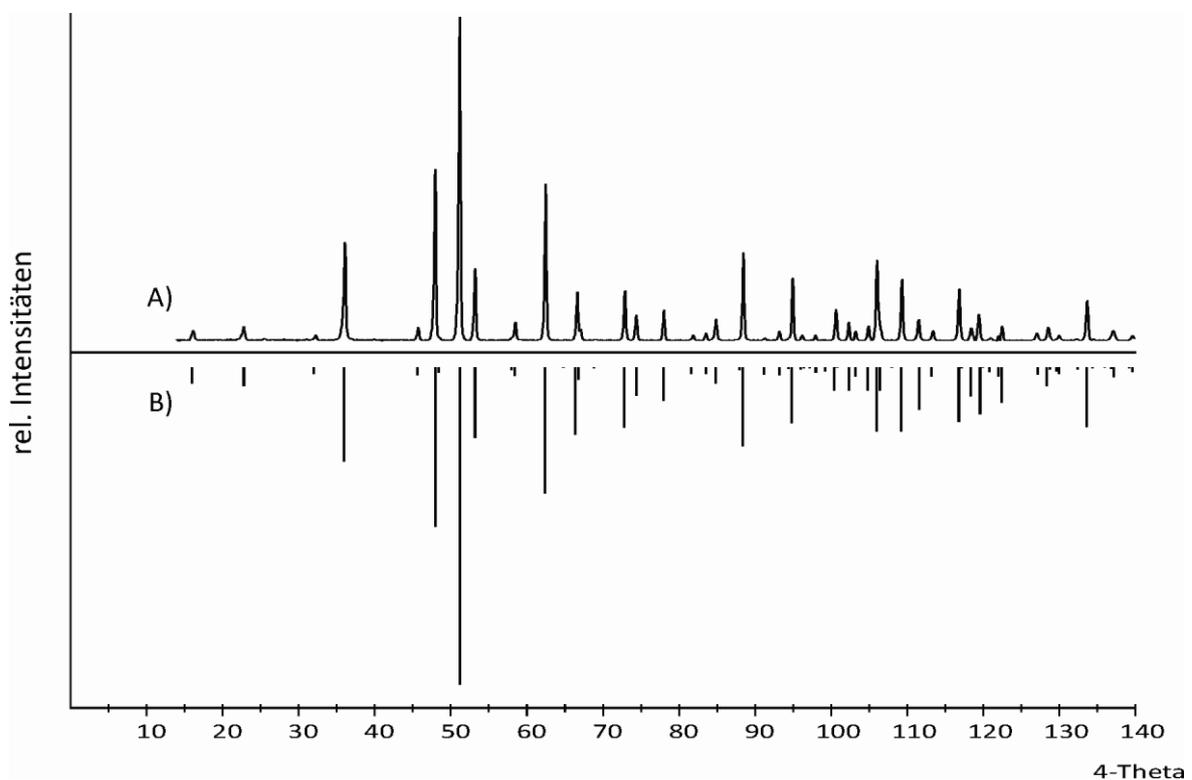


Abbildung 15.16 IP-Guinieraufnahme von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (Nb26) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.14 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb26 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	16,022	16,015	0,00	52	19
2	0	0	22,677	22,585	0,08	59	46
2	2	0	32,124	32,095	0,03	19	17
3	1	0	35,945	35,972	0,04	298	311
4	0	0	45,581	45,578	0,00	24	43
1	0	1	47,796	47,828	0,06	521	533
4	2	0	51,047	50,998	0,09	1000	1000
5	1	0	58,350	58,280	0,15	34	58
3	2	1	62,323	62,352	0,07	400	491
5	3	0	66,956	67,056	0,24	13	13
5	0	1	74,281	74,253	0,07	90	80
4	3	1	74,281	74,253	0,07	90	80
6	1	1	84,775	84,809	0,10	52	137
7	3	0	88,387	88,336	0,16	247	260
8	0	0	93,102	93,086	0,05	24	28
0	0	2	94,845	94,820	0,08	176	202
8	2	0	96,144	96,093	0,17	8	17
2	0	2	97,846	97,837	0,03	16	16
3	1	2	102,225	102,168	0,19	72	54
6	5	1	103,149	103,180	0,11	28	29
8	4	0	104,873	104,835	0,13	72	45
7	4	1	105,976	105,978	0,01	186	245
4	2	2	109,240	109,208	0,11	202	191
8	3	1	111,481	111,424	0,20	133	63
9	0	1	116,811	116,852	0,15	173	169
8	6	0	118,399	118,427	0,11	70	41
7	6	1	119,418	119,451	0,12	149	88
10	2	0	120,986	121,067	0,31	13	8
8	5	1	121,992	122,000	0,03	29	15
10	4	0	128,560	128,645	0,34	59	23
7	3	2	133,645	133,746	0,40	190	128

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von: 20

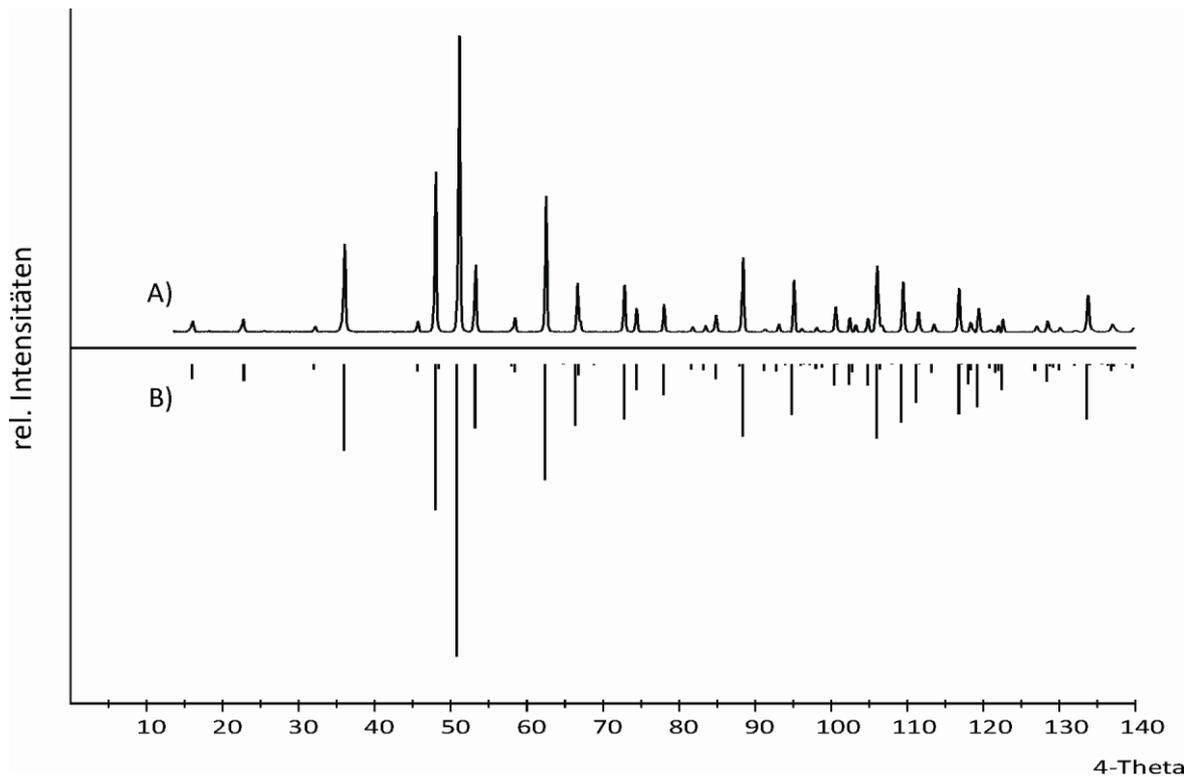


Abbildung 15.17 *IP*-Guinieraufnahme von $P_{0,25}V_{0,75}Nb_9O_{25}$ (Nb27) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.15 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb27 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	15,990	15,953	0,02	51	27
2	0	0	22,632	22,557	0,06	59	40
2	2	0	32,058	32,094	0,04	19	18
3	1	0	35,872	35,817	0,07	298	291
4	0	0	45,488	45,485	0,01	24	36
1	0	1	47,808	47,767	0,07	503	548
4	2	0	50,942	50,900	0,08	1000	1000
5	1	0	58,230	58,237	0,01	26	50
3	2	1	62,280	62,301	0,05	398	492
4	1	1	66,462	66,495	0,08	213	176
5	3	0	66,817	66,836	0,04	39	38
6	2	0	72,662	72,642	0,05	191	169
5	0	1	74,199	74,214	0,04	89	83
5	2	1	77,817	77,818	0,00	106	98
7	1	0	81,598	81,583	0,04	19	16
6	4	0	83,288	83,325	0,11	20	22
7	3	0	88,200	88,201	0,00	249	251
8	0	0	92,903	92,947	0,14	24	26
0	0	2	94,883	94,900	0,05	175	187
8	2	0	95,938	95,951	0,04	6	13
2	0	2	97,872	97,864	0,03	16	15

3	1	2	102,232	102,230	0,01	72	55
6	5	1	102,982	102,991	0,03	28	25
8	4	0	104,646	104,644	0,01	74	44
7	4	1	105,802	105,795	0,02	202	231
4	2	2	109,219	109,180	0,14	201	184
8	3	1	111,290	111,303	0,05	133	66
5	1	2	113,268	113,256	0,04	29	28
9	0	1	116,605	116,602	0,01	173	155
8	6	0	118,137	118,124	0,05	70	35
7	6	1	119,205	119,186	0,07	148	82
8	5	1	121,771	121,780	0,03	29	21
6	2	2	122,375	122,371	0,02	88	48
9	4	1	126,810	126,778	0,13	22	19
10	4	0	128,269	128,260	0,04	59	50
6	4	2	129,872	129,913	0,16	20	14
8	2	2	139,530	139,500	0,12	15	13
7	5	2	143,072	143,106	0,14	80	60

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 15.

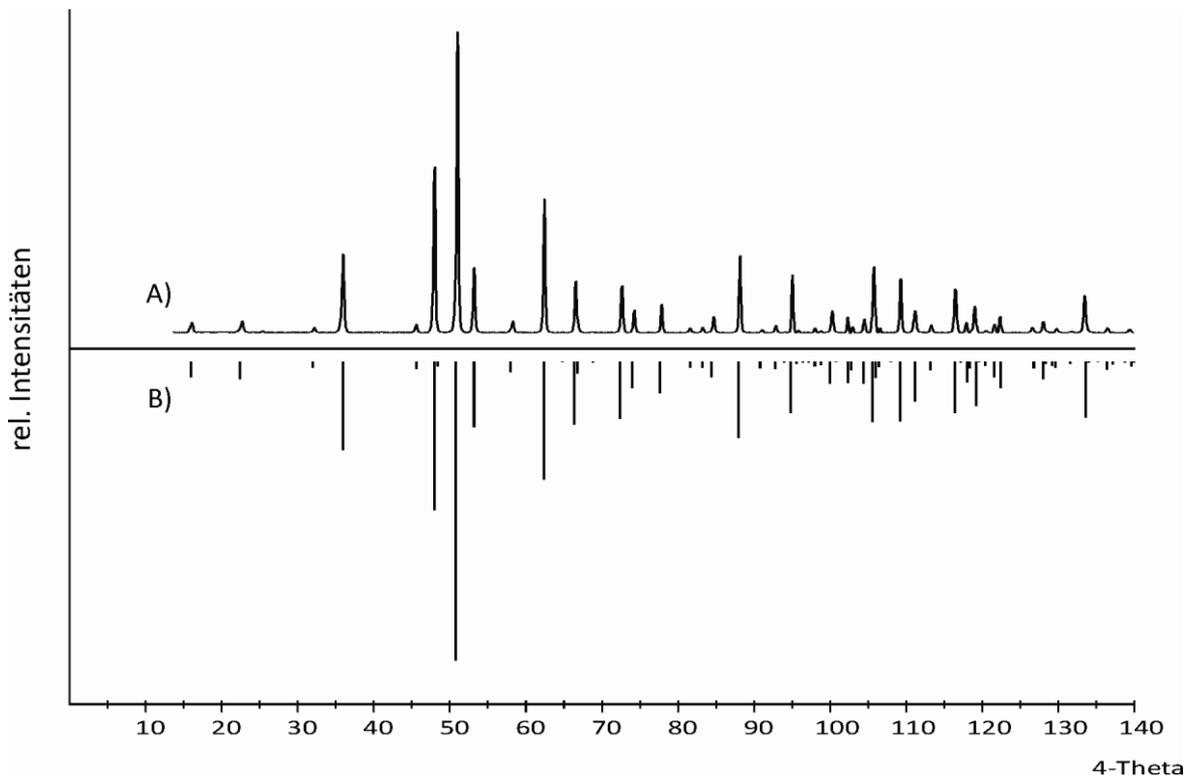


Abbildung 15.18 *IP*-Guinieraufnahme von $P_{0.5}V_{0.5}Nb_9O_{25}$ (Nb28) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.16 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb28 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	15,961	15,970	0,01	51	17
2	0	0	22,591	22,610	0,02	59	35
2	2	0	32,001	32,035	0,04	19	18
3	1	0	35,807	35,800	0,01	298	281
1	0	1	47,821	47,802	0,03	501	622
4	2	0	50,849	50,849	0,00	1000	1000
5	1	0	58,124	58,156	0,07	26	37
3	2	1	62,244	62,260	0,04	397	490
4	1	1	66,413	66,444	0,07	212	183
6	2	0	72,528	72,535	0,02	191	164
5	0	1	74,128	74,132	0,01	89	77
5	2	1	77,736	77,767	0,08	105	99
7	1	0	81,445	81,491	0,13	19	18
6	4	0	83,132	83,139	0,02	20	17
6	1	1	84,562	84,537	0,07	52	24
7	3	0	88,033	88,042	0,03	249	274
6	3	1	90,967	90,957	0,03	22	10
8	0	0	92,727	92,775	0,15	24	22
0	0	2	94,923	94,932	0,03	174	217
8	2	0	95,756	95,780	0,08	6	7
2	0	2	97,900	97,927	0,09	16	17
3	1	2	102,244	102,241	0,01	71	57
6	5	1	102,836	102,840	0,01	28	18
8	4	0	104,444	104,438	0,02	74	48
7	4	1	105,648	105,666	0,06	202	226
4	0	2	106,459	106,515	0,19	18	16
4	2	2	109,206	109,181	0,09	200	199
5	1	2	113,241	113,235	0,02	29	28
9	0	1	116,423	116,400	0,09	173	157
8	6	0	117,904	117,888	0,06	70	35
7	6	1	119,016	118,986	0,11	148	91
10	2	0	120,478	120,464	0,05	13	7
8	5	1	121,576	121,563	0,05	52	29
6	2	2	122,317	122,322	0,02	88	59
9	4	1	126,602	126,635	0,13	22	20
6	4	2	129,790	129,761	0,11	20	14
7	3	2	133,440	133,435	0,02	188	142
8	2	2	139,416	139,397	0,08	15	13

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 5.

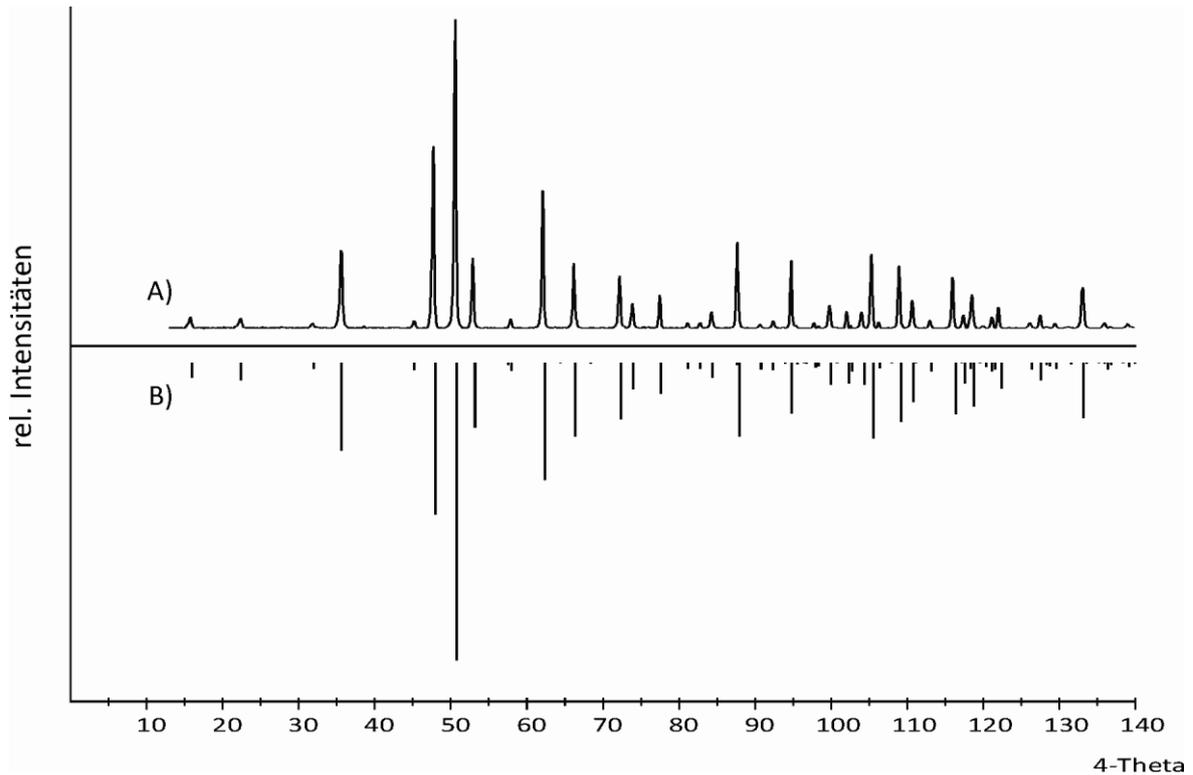


Abbildung 15.19 *IP*-Guinieraufnahme von $P_{0,75}V_{0,25}Nb_9O_{25}$ (Nb29) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.17 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb29 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	15,934	15,749	0,11	51	34
2	0	0	22,553	22,444	0,09	59	32
2	2	0	31,946	31,928	0,02	19	19
3	1	0	35,746	35,699	0,06	297	253
4	0	0	45,327	45,309	0,03	24	23
1	0	1	47,835	47,799	0,06	514	602
4	2	0	50,762	50,728	0,06	1000	1000
5	1	0	58,023	58,005	0,04	26	31
3	2	1	62,211	62,232	0,05	396	448
4	1	1	66,369	66,379	0,02	212	205
6	2	0	72,401	72,344	0,15	191	164
5	0	1	74,063	74,072	0,02	89	76
4	3	1	74,063	74,072	0,02	89	76
7	1	0	81,301	81,353	0,15	105	16
6	4	0	82,985	83,001	0,05	19	18
6	1	1	84,471	84,479	0,02	52	35
7	3	0	87,877	87,904	0,08	250	260
6	3	1	90,860	90,859	0,00	22	11
8	0	0	92,561	92,596	0,11	24	20

0	0	2	94,964	95,002	0,12	173	232
8	2	0	95,584	95,631	0,15	6	4
2	0	2	97,930	97,916	0,05	16	19
6	6	0	98,536	98,595	0,20	12	7
7	5	0	99,988	100,032	0,15	73	77
3	1	2	102,259	102,268	0,03	71	55
6	5	1	102,700	102,777	0,26	28	12
8	4	0	104,254	104,214	0,14	74	50
7	4	1	105,505	105,521	0,06	255	228
4	0	2	106,460	106,449	0,04	18	21
4	2	2	109,197	109,193	0,01	199	204
5	1	2	113,219	113,204	0,05	29	26
9	0	1	116,253	116,246	0,03	172	158
8	6	0	117,685	117,633	0,20	70	38
7	6	1	118,840	118,780	0,23	148	102
8	5	1	121,393	121,353	0,15	29	33
6	2	2	122,266	122,241	0,10	109	63
9	4	1	126,407	126,379	0,11	22	17
10	4	0	127,770	127,775	0,02	59	44
6	4	2	129,716	129,720	0,02	20	14
7	3	2	133,355	133,349	0,02	188	152
8	2	2	139,313	139,300	0,05	15	15
7	5	2	142,832	142,878	0,19	79	62

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 6.

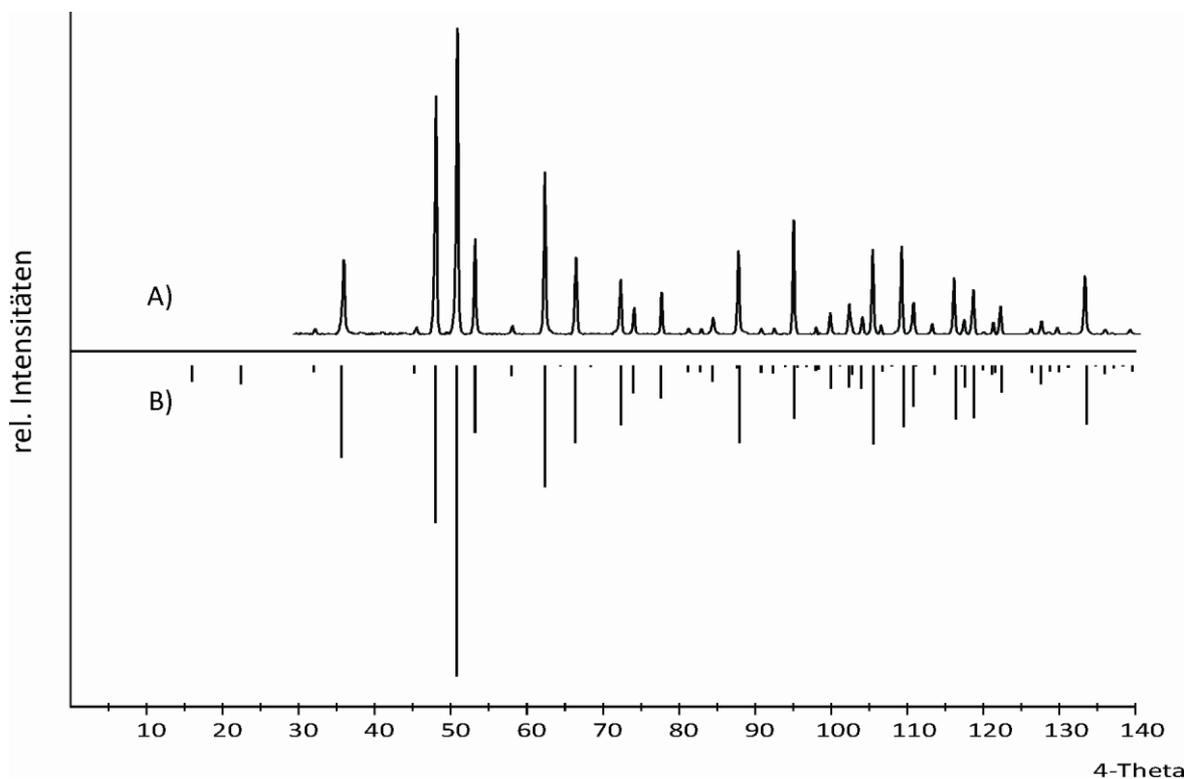


Abbildung 15.20 *IP*-Guinieraufnahme von VNb₉O₂₅ (Nb₃₀) (A). Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.18 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb3O mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	15,897	15,974	0,05	51	34
2	0	0	22,500	22,486	0,01	59	34
2	2	0	31,871	31,916	0,05	19	18
3	1	0	35,662	35,711	0,07	320	244
4	0	0	45,220	45,312	0,15	24	20
1	0	1	47,832	47,809	0,04	510	674
4	2	0	50,641	50,647	0,01	1000	1000
5	1	0	57,885	57,880	0,01	26	29
3	2	1	62,149	62,156	0,02	394	462
4	1	1	66,291	66,251	0,09	250	238
5	0	1	73,958	73,957	0,00	89	76
4	3	1	73,958	73,957	0,00	89	76
5	2	1	77,545	77,594	0,13	105	125
7	1	0	81,103	81,181	0,22	19	15
6	4	0	82,782	82,790	0,02	20	19
6	1	1	84,331	84,319	0,03	51	48
7	3	0	87,661	87,697	0,11	257	269
6	3	1	90,699	90,665	0,10	22	14
8	0	0	92,332	92,394	0,19	24	18
0	0	2	94,971	94,932	0,12	172	305
2	0	2	97,923	97,941	0,06	15	20
6	6	0	98,291	98,360	0,23	12	4
8	4	0	103,993	103,987	0,02	79	50
4	0	2	106,415	106,446	0,11	18	24
4	2	2	109,140	109,065	0,27	199	249
5	1	2	113,145	113,133	0,04	28	28
9	0	1	116,009	116,002	0,03	173	164
8	6	0	117,384	117,321	0,23	72	44
10	0	0	117,384	117,321	0,23	72	44
7	6	1	118,587	118,540	0,18	148	128
9	5	0	121,211	121,170	0,16	52	36
6	2	2	122,154	122,099	0,21	87	73
9	4	1	126,128	126,118	0,04	22	15
10	4	0	127,437	127,477	0,16	59	35
6	4	2	129,573	129,587	0,05	20	18
7	3	2	133,197	133,225	0,11	187	160
8	2	2	139,131	139,154	0,09	15	15
7	5	2	142,637	142,713	0,32	88	55

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 6.

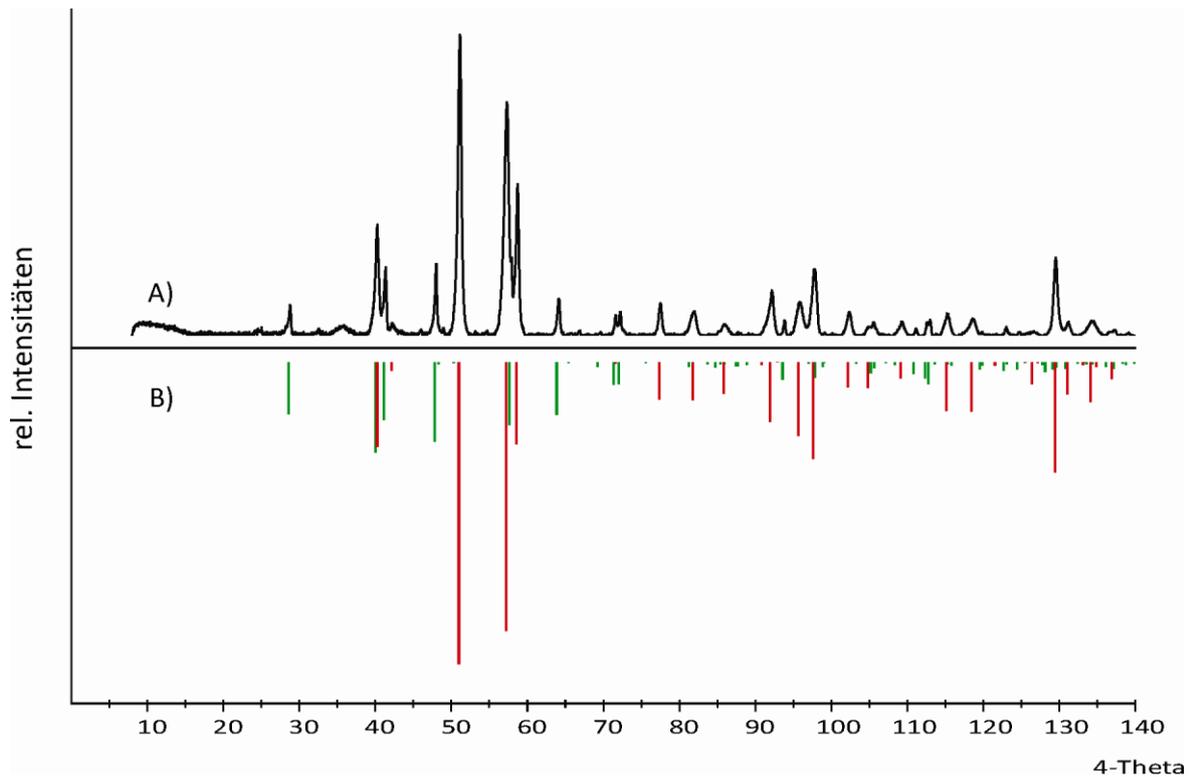


Abbildung 15.21 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb34 nach Tempern bei 700 °C (A). Simulationen von $\text{Nb}_{0,64}\text{V}_{0,36}\text{OPO}_4$ (rot) und „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ (grün) (B).

Tabelle 15.19 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_{0,64}\text{V}_{0,36}\text{OPO}_4$ mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	40,242	40,120	0,18	281	373
0	0	1	42,167	42,189	0,03	28	39
1	0	1	51,012	50,993	0,03	1000	1000
2	0	0	57,212	57,209	0,01	888	774
1	1	1	58,610	58,608	0,01	271	506
2	1	1	77,392	77,383	0,02	50	109
1	2	1	77,392	--	--	72	
3	1	0	91,972	92,020	0,15	88	152
1	3	0	91,972	--	--	109	
1	1	2	95,680	95,696	0,05	244	113
3	0	1	97,643	97,644	0,01	321	222
3	1	1	102,210	102,210	0,00	43	79
1	3	1	102,210	--	--	39	
2	0	2	104,797	104,837	0,14	85	31
2	1	2	109,148	109,102	0,16	29	46
1	2	2	109,148	--	--	25	
3	2	1	115,130	115,106	0,09	83	72
2	3	1	115,130	--	--	78	
4	0	0	118,441	118,452	0,04	164	57
3	1	2	129,437	129,439	0,01	173	257

1	3	2	129,437	--	--	193	
4	1	1	131,052	131,047	0,02	48	47
1	4	1	131,052	--	--	57	

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 110.

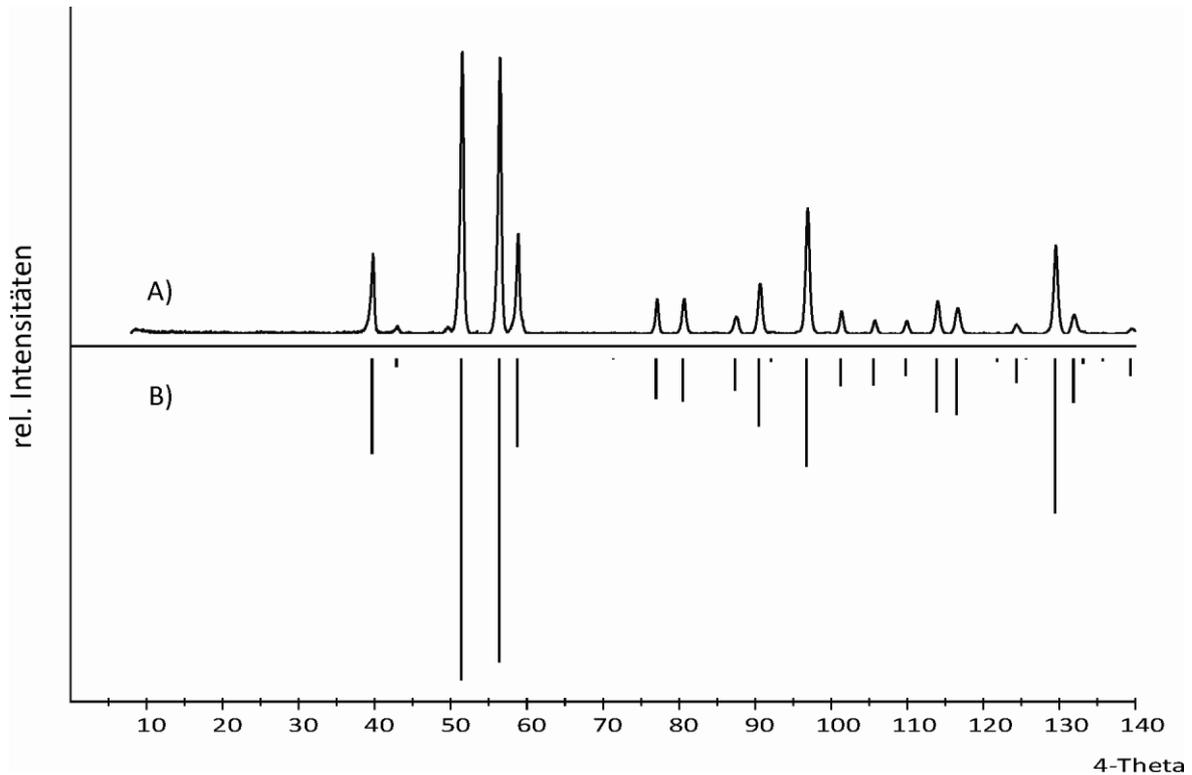


Abbildung 15.22 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb35 nach Tempern bei 700 °C (A) und Simulation von Nb_{0,86}V_{0,14}OPO₄ nach Gitterkonstantenbestimmung (B).

Tabelle 15.20 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb35 mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
1	1	0	39,642	39,610	0,05	296	288
0	0	1	42,890	42,828	0,10	27	30
1	0	1	51,382	51,413	0,06	1000	1000
2	0	0	56,349	56,319	0,06	943	986
1	1	1	58,727	58,728	0,00	274	358
2	1	1	76,990	77,003	0,04	52	122
1	2	1	76,990	--	--	75	
2	2	0	80,536	80,560	0,07	134	126
0	0	2	87,382	87,404	0,07	100	63
3	1	0	90,537	90,541	0,01	94	177
1	3	0	90,537	--	--	116	
3	1	1	101,226	101,241	0,05	45	81

1	3	1	101,226	--	--	41	
2	0	2	105,602	105,596	0,02	85	51
2	1	2	109,805	109,822	0,06	29	48
1	2	2	109,805	--	--	25	
3	2	1	113,857	113,837	0,07	87	118
2	3	1	113,857	--	--	82	
4	0	0	116,521	116,544	0,08	175	93
3	3	0	124,345	124,335	0,04	77	32
3	1	2	129,463	129,439	0,10	176	315
1	3	2	129,463	--	--	196	
4	2	0	131,896	131,896	0,00	75	68
2	4	0	131,896	--	--	63	

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 13.

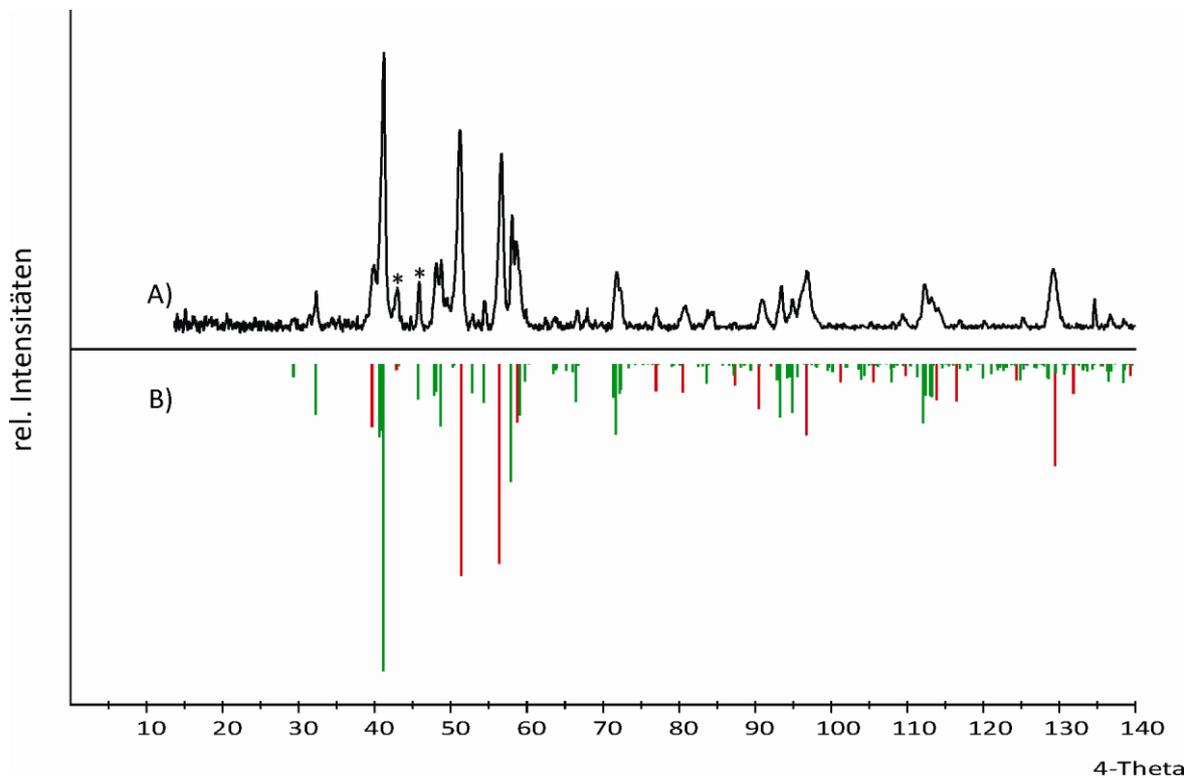


Abbildung 15.23 Beugungsbild von Experiment Nb47 (A). Simulationen von $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ nach [211] (grün) und Simulation des Mischkristalls $\text{Nb}_{0,86}\text{V}_{0,14}\text{OPO}_4$ nach Experiment Nb35 (rot) (B). Sternchen kennzeichnen nicht zugeordnete Reflexe.

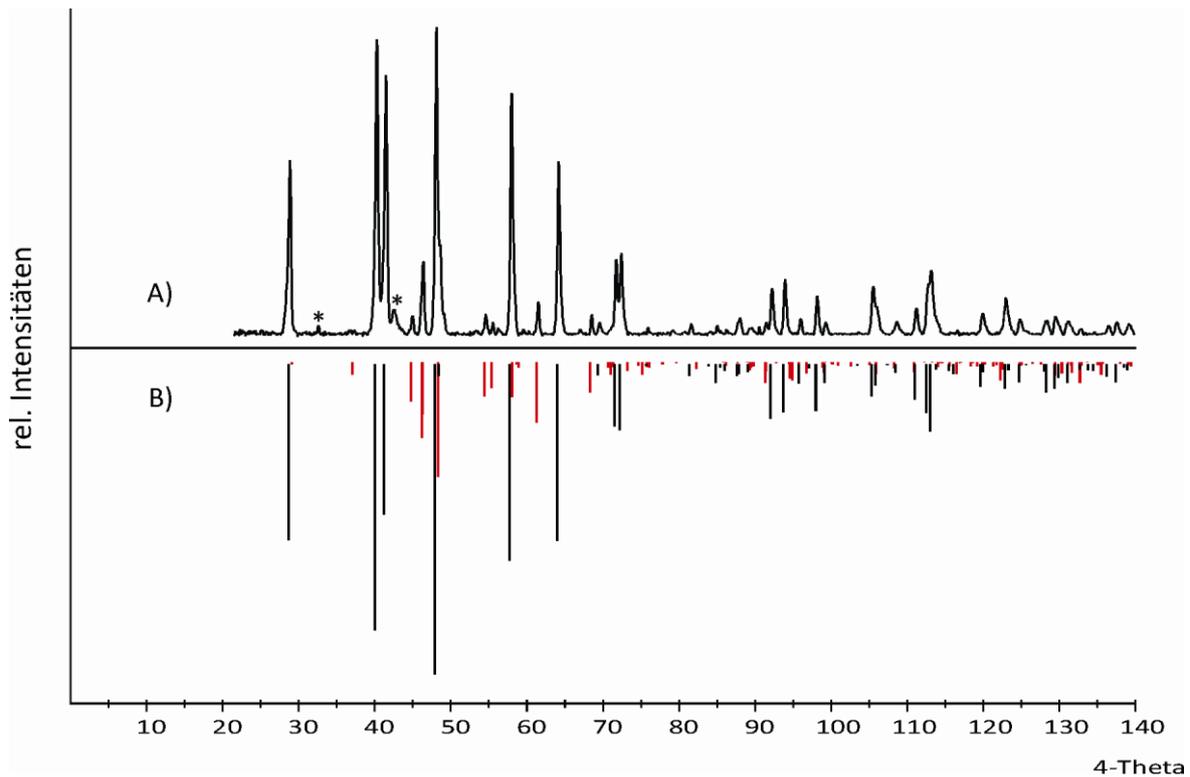


Abbildung 15.24 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb52 nach Tempern bei 800 °C (A). Simulation von „ $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterkonstantenbestimmung und monoklinem $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ nach [221] (B). Sternchen kennzeichnen nicht zuzuordnende Reflexe.

Tabelle 15.21 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb52 nach Tempern bei 800 °C mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	1	2	28,657	28,713	0,06	661	510
1	0	4	40,026	40,014	0,02	1000	919
1	1	0	41,233	41,231	0,00	565	844
1	1	3	47,872	47,914	0,07	583	1000
1	1	-3	47,872	--	--	583	--
0	2	4	57,775	57,795	0,04	739	802
1	1	6	63,984	63,018	0,08	247	556
1	1	-6	63,984	--	--	247	--
0	1	8	69,329	69,264	0,16	42	43
2	1	4	71,509	71,503	0,02	117	225
1	2	-4	71,509	--	--	117	--
3	0	0	72,223	72,183	0,10	247	248
1	2	8	92,039	92,082	0,14	102	150
2	1	-8	92,039	--	--	102	--
1	3	4	93,773	93,785	0,04	91	202
3	1	-4	93,773	--	--	91	--
2	2	6	98,010	98,981	0,09	89	143
2	2	-6	98,010	--	--	89	--

2	1	10	106,315	106,317	0,01	122	169
1	2	-10	106,315	--	--	122	--
3	1	8	111,011	111,001	0,03	236	92
1	3	-8	111,011	--	--	236	--
3	2	4	112,529	112,576	0,17	92	173
2	3	-4	112,576	--	0,17	92	--
4	1	0	113,032	112,997	0,13	126	228
1	4	0	113,032	--	--	126	--
2	0	14	128,253	128,252	0,00	332	81

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 81.

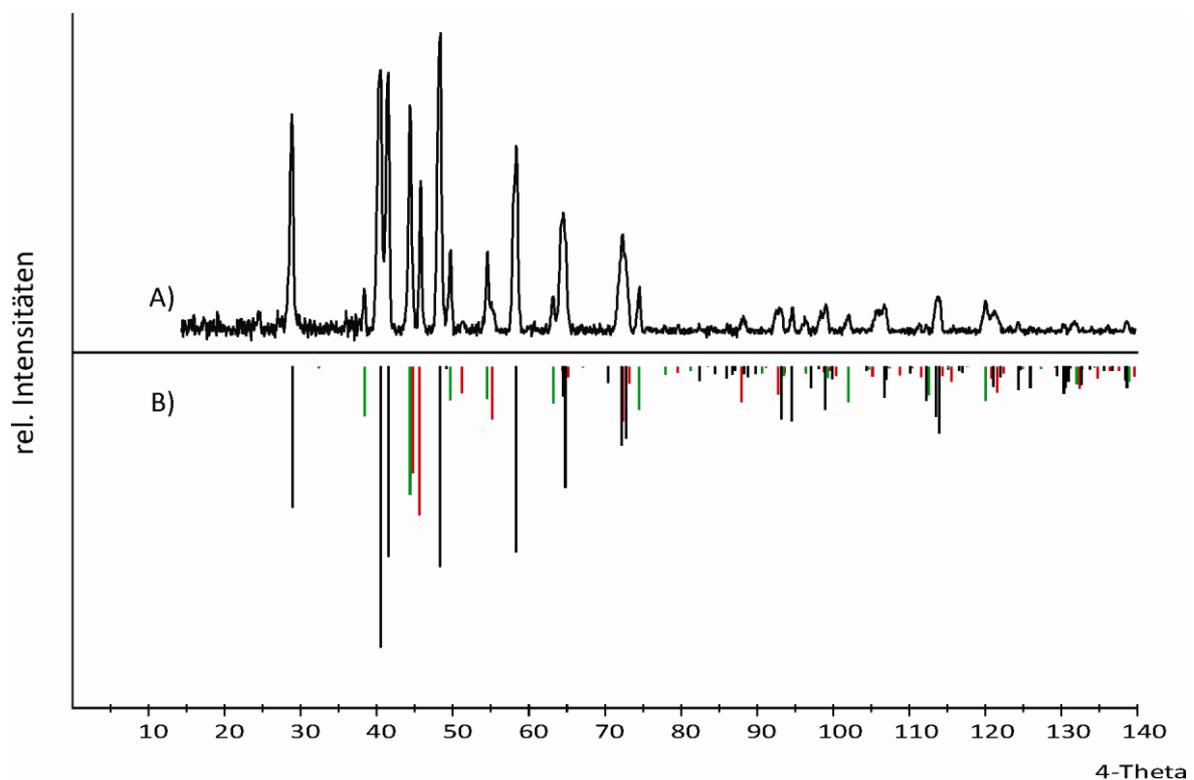


Abbildung 15.25 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb57 nach Tempern bei 700 °C (A). Simulation von „NbV(PO₄)₃“ nach Gitterkonstantenbestimmung, tetragonalem VO(PO₃)₂ (rot) nach [220] und „NbP_{1,8}O₇“ nach Gitterkonstantenbestimmung (grün) (B).

Tabelle 15.22 Indizierung von NbV(PO₄)₃ aus dem Pulverdiffraktogramm von Nb57 nach Tempern bei 700 °C mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{calc}	4 θ_{obs}	Δ	<i>I</i> _{calc} ^{a)}	<i>I</i> _{obs} ^{b)}
0	1	2	28,933	29,072	0,15	501	703
1	0	4	40,575	40,644	0,10	1000	950
1	1	0	41,475	41,465	0,26	674	931
1	1	3	48,304	48,319	0,03	355	1000
1	1	-3	48,304	--	--	355	--

0	2	4	58,341	58,330	0,02	659	594
2	1	1	64,377	64,306	0,16	52	396
1	2	-1	64,377	--	--	52	--
1	1	6	64,823	64,685	0,32	216	366
1	1	-6	64,823	--	--	216	--
2	1	4	72,123	72,222	0,25	140	337
1	2	-4	72,123	--	--	140	--
3	0	0	72,657	72,611	0,12	255	277
2	1	10	106,822	106,838	0,06	111	69
1	2	-10	106,822	--	--	111	703

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 140.

Tabelle 15.23 Indizierung von NbP_{1,8}O₇ aus dem Pulverdiffraktogramm von Nb57 nach Tempern bei 700 °C mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$
1	1	1	38,403	38,494	0,13	385	38
2	0	0	44,414	44,500	0,14	1000	84
2	1	0	49,735	49,798	0,11	262	29
2	1	1	54,570	54,623	0,11	253	24
2	2	0	63,217	63,212	0,01	287	17
3	1	1	74,497	74,424	0,19	338	15

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 70.

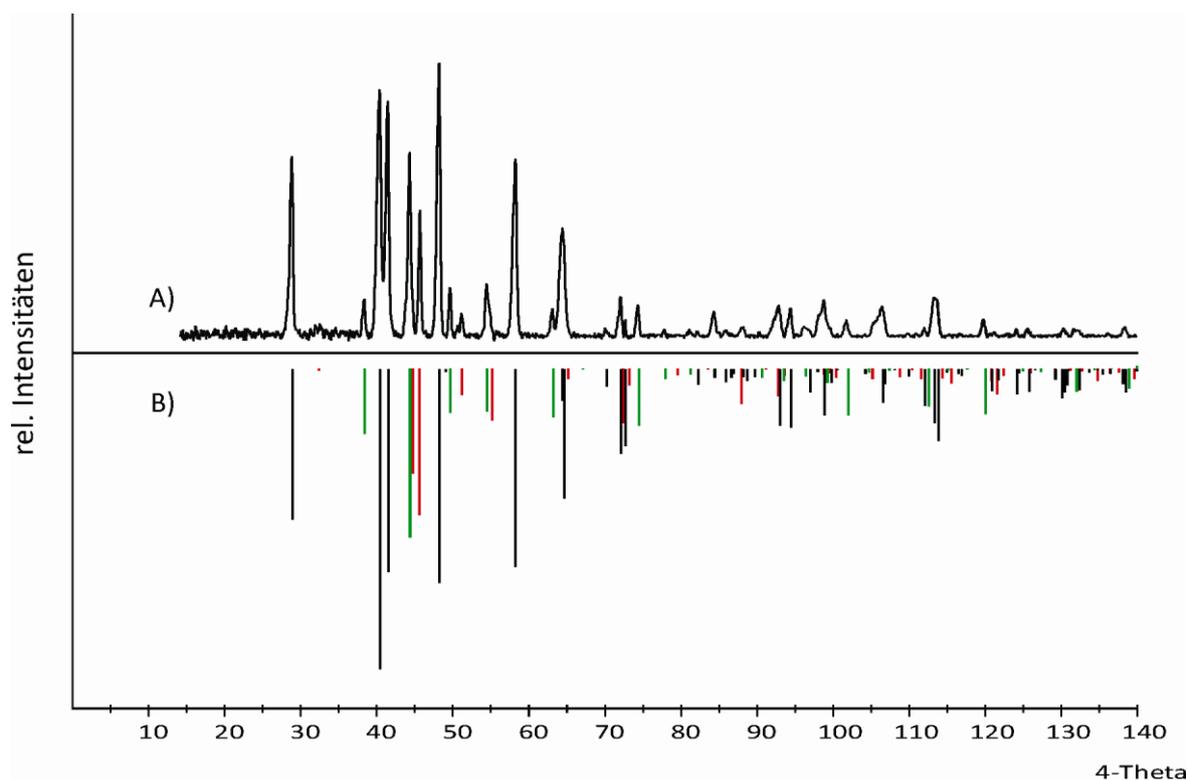


Abbildung 15.26 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb57 nach Tempern bei 750 °C (A). Simulation von „NbV(PO₄)₃“ nach Gitterkonstantenbestimmung, tetragonalem VO(PO₃)₂ (rot) nach [220] und „NbP_{1,8}O₇“ nach Gitterkonstantenbestimmung (grün) (B).

Tabelle 15.24 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb57 nach Tempern bei 750 °C mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4θ _{calc}	4θ _{obs}	Δ	<i>I</i> _{calc} ^{a)}	<i>I</i> _{obs} ^{b)}
0	1	2	28,911	28,934	0,03	502	680
1	0	4	40,491	40,465	0,04	1000	984
1	1	0	41,495	41,609	0,18	677	918
1	1	3	48,278	41,342	0,11	356	1000
1	1	-3	48,278	--	--	356	--
0	2	4	58,295	58,320	0,05	660	623
2	1	1	64,405	64,471	0,15	53	287
1	2	-1	64,405	--	--	53	--
2	1	4	72,098	72,226	0,33	141	287
1	2	-4	72,098	--	--	141	--
3	0	0	72,693	72,684	0,02	256	238
1	2	8	93,053	93,016	0,12	94	107
2	1	-8	93,053	--	--	94	--
1	3	4	94,498	94,491	0,02	98	107
3	1	-4	94,498	--	--	98	--
2	1	10	106,597	106,604	0,02	111	74
1	2	-10	106,597	--	--	111	--
3	2	4	113,388	113,366	0,08	89	123
4	1	0	113,808	113,785	0,08	119	131

1 4 0 113,808 -- -- 119 680

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 111.

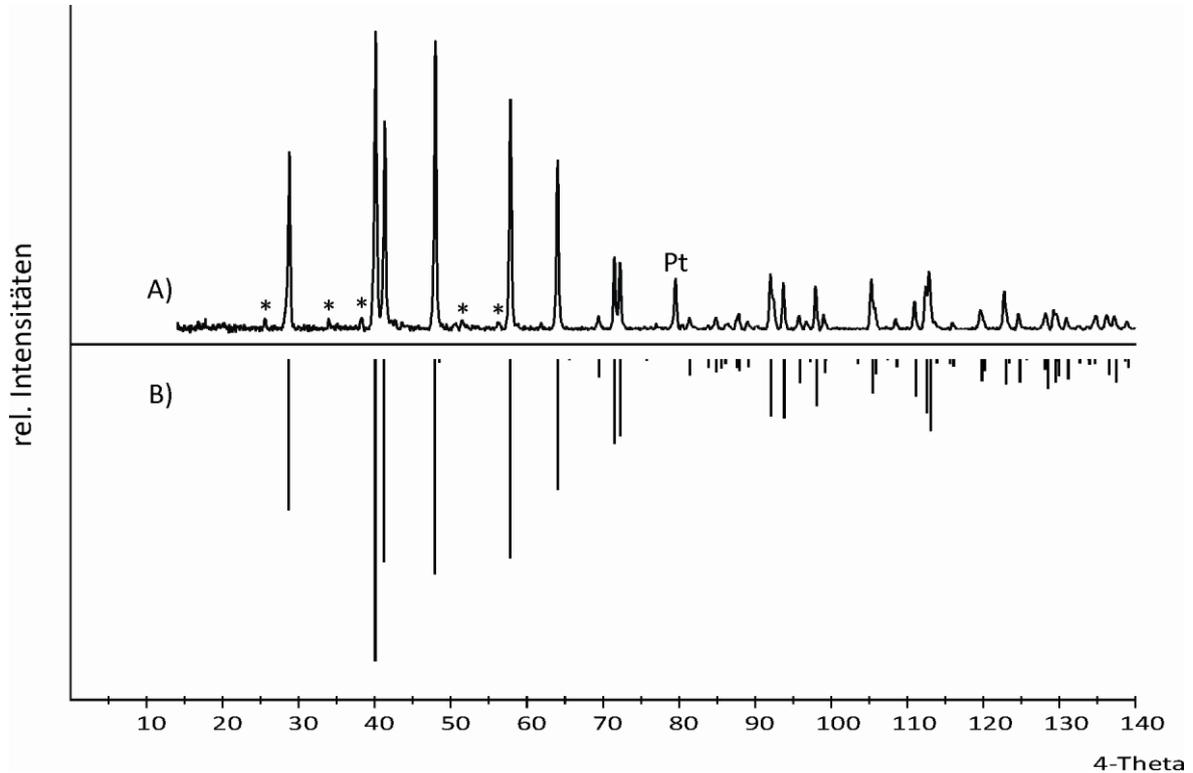


Abbildung 15.27 IP-Guinieraufnahme des QBK aus Experiment Nb60 (A). Simulation von „NbV(PO₄)₃“ nach Gitterkonstantenbestimmung (B). Sternchen kennzeichnen nicht identifizierte Reflexe. Pt, zeigt den stärksten Reflex von Platin an.

Tabelle 15.25 Indizierung des QBK aus Experiment Nb60 nach chemischem Transport mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4θ _{calc}	4θ _{obs}	Δ	<i>I</i> _{calc} ^{a)}	<i>I</i> _{obs} ^{b)}
0	1	2	28,686	28,756	0,08	499	659
1	0	4	40,086	40,135	0,07	1000	1000
1	1	0	41,256	41,333	0,12	670	652
1	1	3	47,917	47,971	0,10	355	943
1	1	-3	47,917	--	--	355	
0	2	4	57,834	57,856	0,05	659	750
1	1	6	64,075	64,047	0,07	216	580
1	1	-6	64,075	--	--	216	
0	1	8	69,459	69,439	0,05	59	45
2	1	4	71,571	71,586	0,04	140	248
1	2	-4	71,571	--	--	140	
3	0	0	72,263	72,285	0,06	254	255
1	2	8	92,164	92,113	0,16	94	168
2	1	-8	92,164	--	--	94	

1	3	4	93,845	93,811	0,11	97	177
3	1	-4	93,845	--	--	97	
0	2	10	95,935	95,909	0,09	77	61
2	2	6	98,105	98,107	0,00	77	145
2	2	-6	98,105	--	--	77	
2	1	10	105,479	105,500	0,07	111	177
1	2	-10	105,479	--	--	111	
3	1	8	111,139	111,196	0,20	61	86
1	3	-8	111,139	--	--	61	
3	2	4	112,611	112,645	0,12	89	152
2	3	-4	112,611	--	--	89	
4	1	0	113,099	113,045	0,20	118	198
1	4	0	113,099	--	--	118	

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 109.

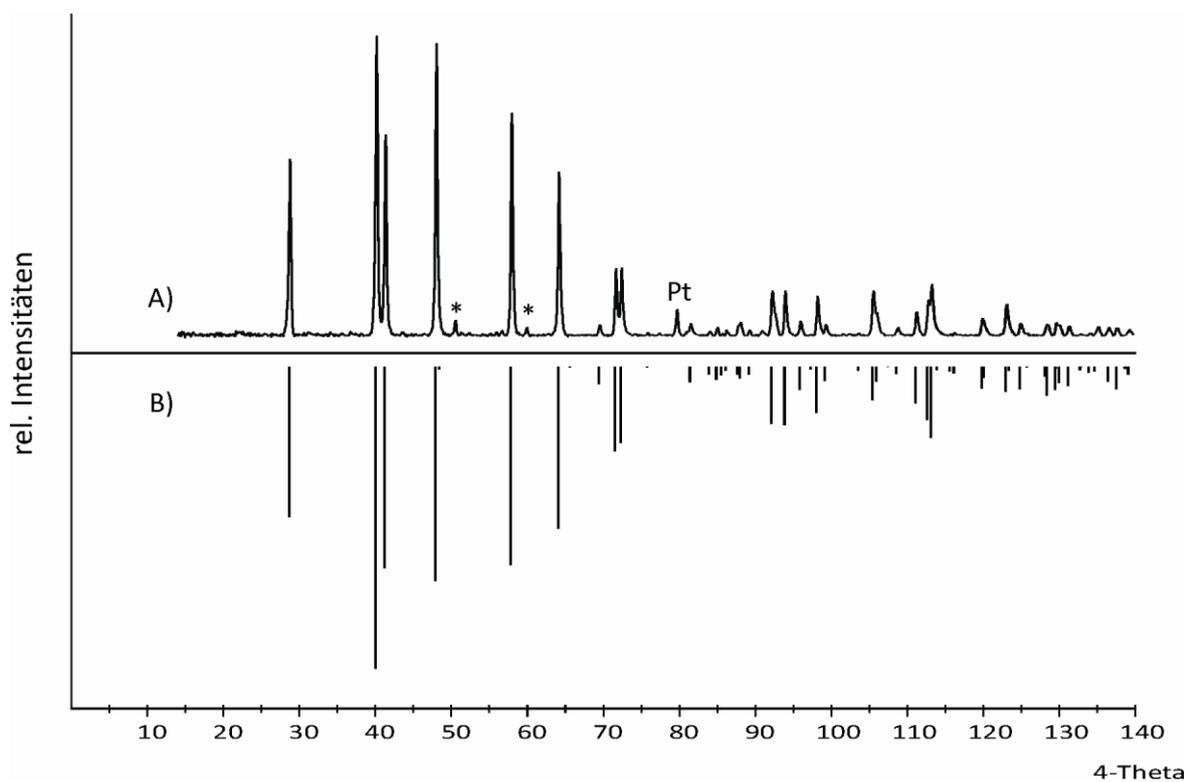


Abbildung 15.28 IP-Guinieraufnahme des QBK aus Experiment Nb63 (A). Simulation von „NbV(PO₄)₃“ nach Gitterkonstantenbestimmung (B). Sternchen kennzeichnen nicht identifizierte Reflexe. Pt, zeigt den stärksten Reflex von Platin an.

Tabelle 15.26 Indizierung des QBK aus Experiment Nb63 nach chemischem Transport mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$
0	1	2	28,676	28,680	0,00	499	556
1	0	4	40,055	40,048	0,01	1000	1000
1	1	0	41,257	41,200	0,09	669	749
1	1	3	47,903	47,863	0,07	355	963
1	1	-3	47,903	--	--	355	
0	2	4	57,813	57,785	0,06	658	756
1	1	6	64,031	64,001	0,07	216	549
1	1	-6	64,031	--	--	216	
0	1	8	69,384	69,365	0,05	59	37
2	1	4	71,555	71,521	0,09	140	220
1	2	-4	71,555	--	--	140	
3	0	0	72,266	72,223	0,11	253	207
1	2	8	92,106	92,137	0,10	94	163
2	1	-8	92,106	--	--	94	
1	3	4	93,834	93,793	0,13	97	153
3	1	-4	93,834	--	--	97	
0	2	10	95,846	95,850	0,02	77	54
2	2	6	98,076	98,059	0,06	77	136
2	2	-6	98,076	--	--	77	
2	1	10	105,396	105,387	0,03	112	153
1	2	-10	105,396	--	--	112	
3	1	8	111,090	111,110	0,07	61	85
1	3	-8	111,090	--	--	61	
3	2	4	112,603	112,617	0,05	89	125
2	3	-4	112,603	--	--	89	
4	1	0	113,104	113,068	0,13	118	169
1	4	0	113,104	--	--	118	

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{b)} Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 112.

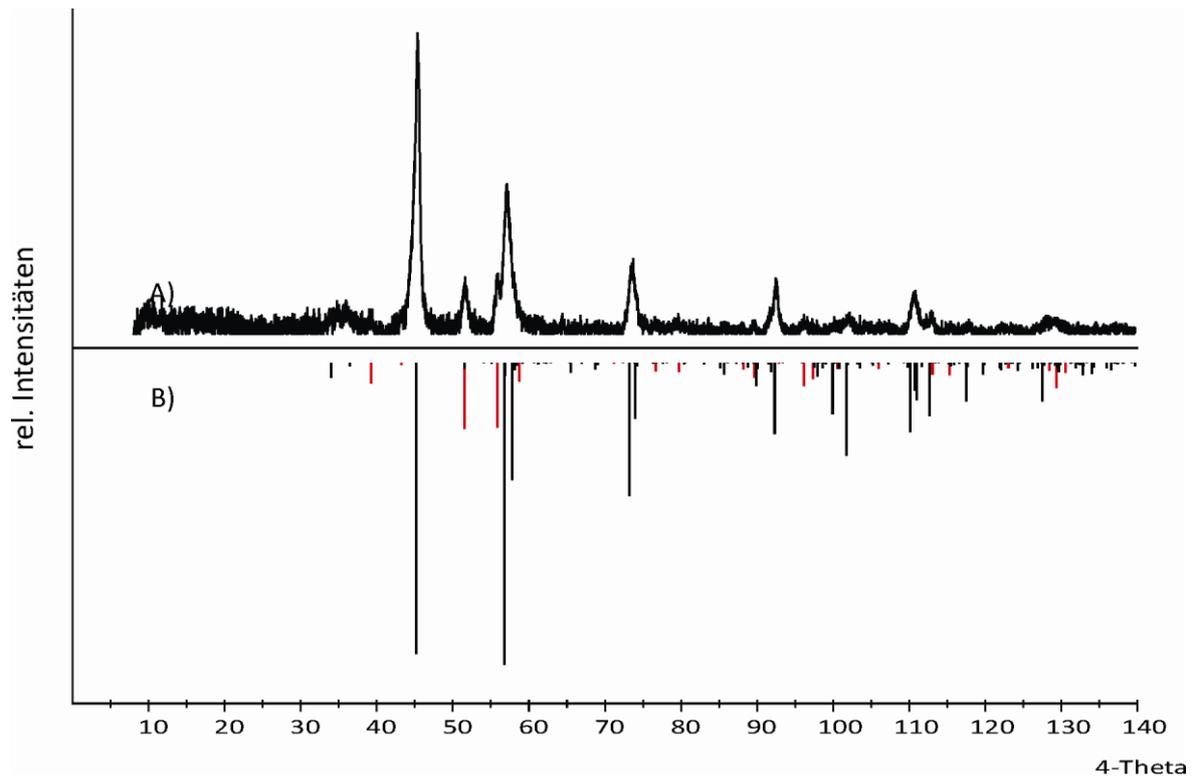


Abbildung 15.29 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb84 (A). Simulation von T-Nb₂O₅ nach [225] (schwarz) und α-NbOPO₄ (rot) nach [207].

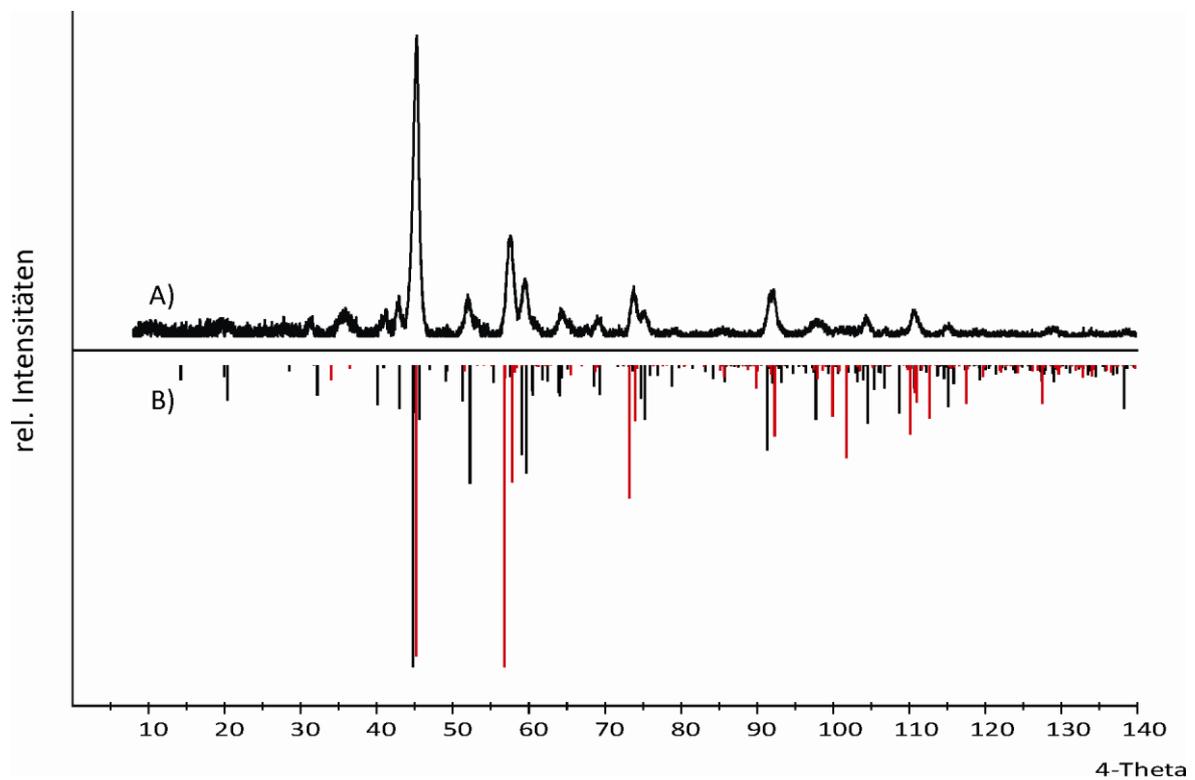


Abbildung 15.30 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb85 (A). Simulation von T-Nb₂O₅ nach [225] (rot) und V₄Nb₁₈O₅₅ (schwarz) nach [205].

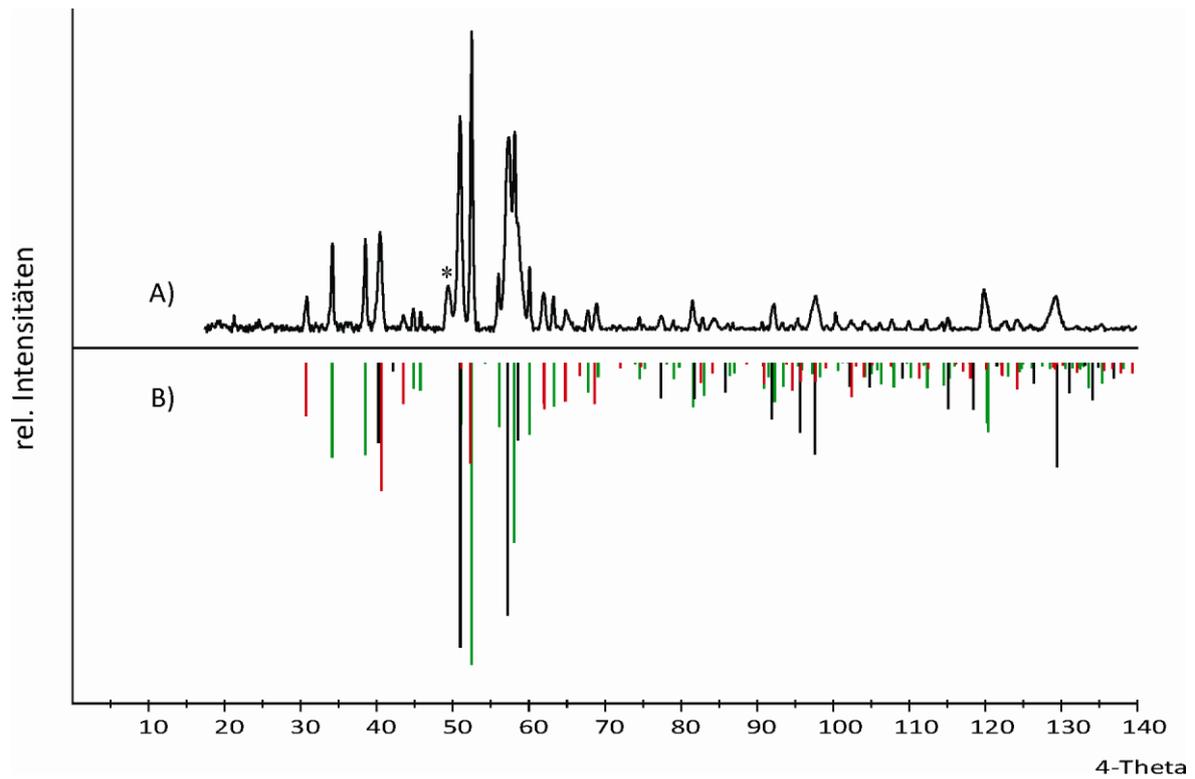


Abbildung 15.31 *IP*-Guinieraufnahme von Experiment Nb87. Simulationen von V_2O_5 nach [194] (rot), $\beta\text{-VOPO}_4$ (grün) nach [113] und $\text{Nb}_{0,64}\text{V}_{0,36}\text{OPO}_4$ nach Gitterkonstantenbestimmung aus Nb34 (schwarz). Sternchen: stärkster Reflex von $\alpha_1\text{-VOPO}_4$.

16 Anhang B: Festkörper-NMR-Spektren

16.1 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren

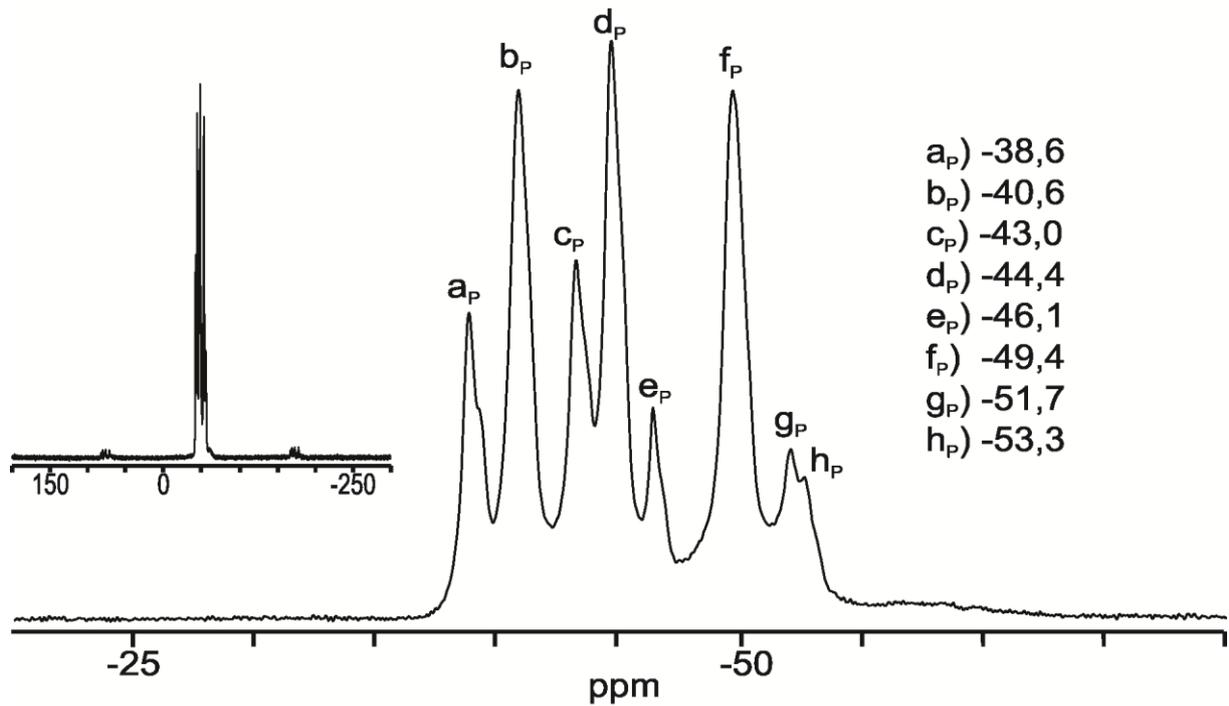


Abbildung 16.1 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TiP_2O_7 .

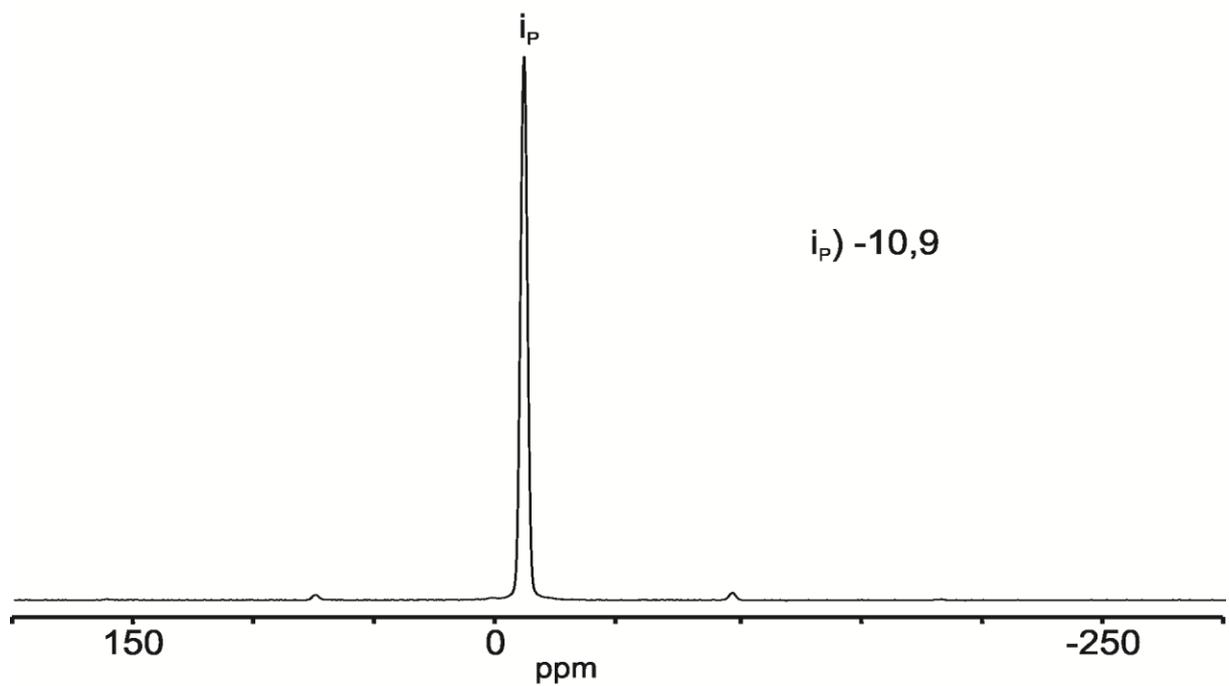


Abbildung 16.2 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\beta\text{-VOPO}_4$.

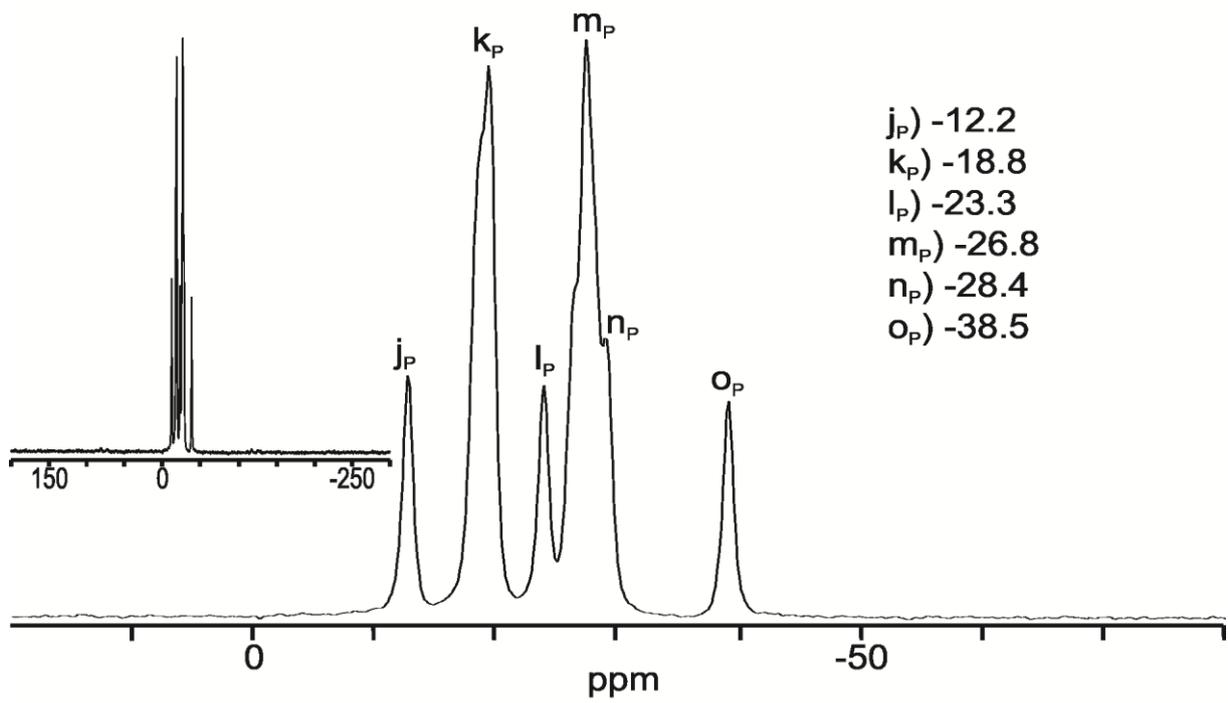


Abbildung 16.3 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$.

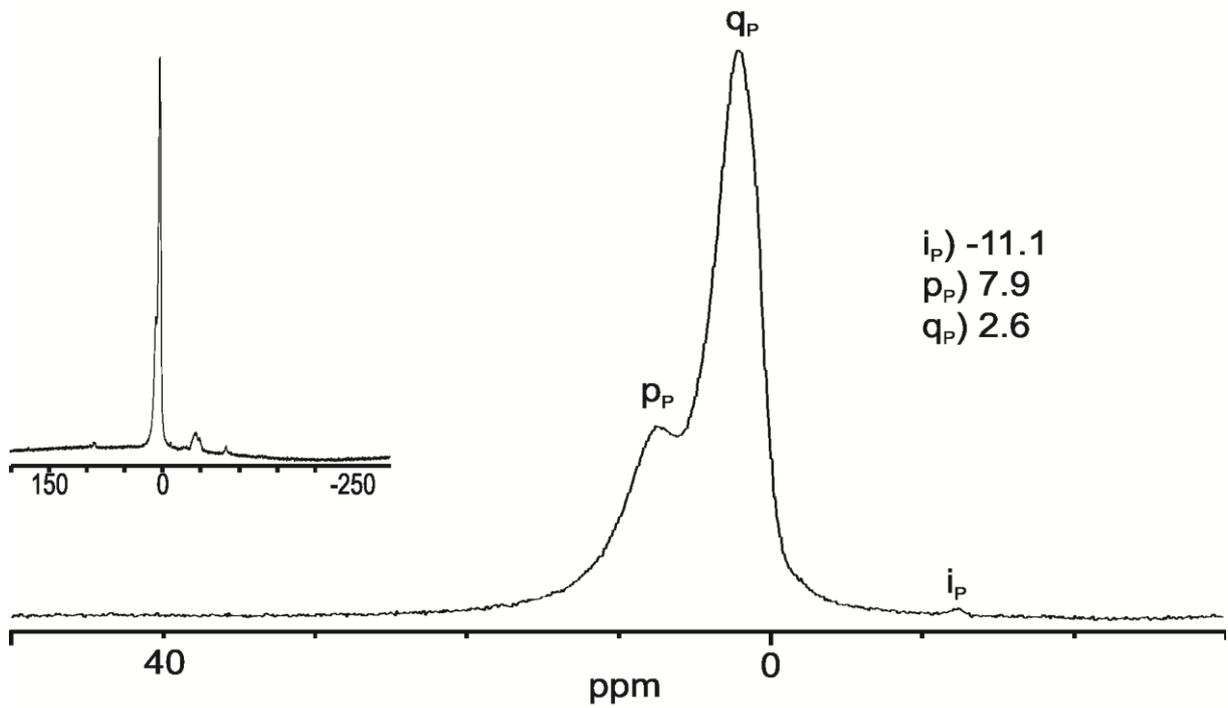


Abbildung 16.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

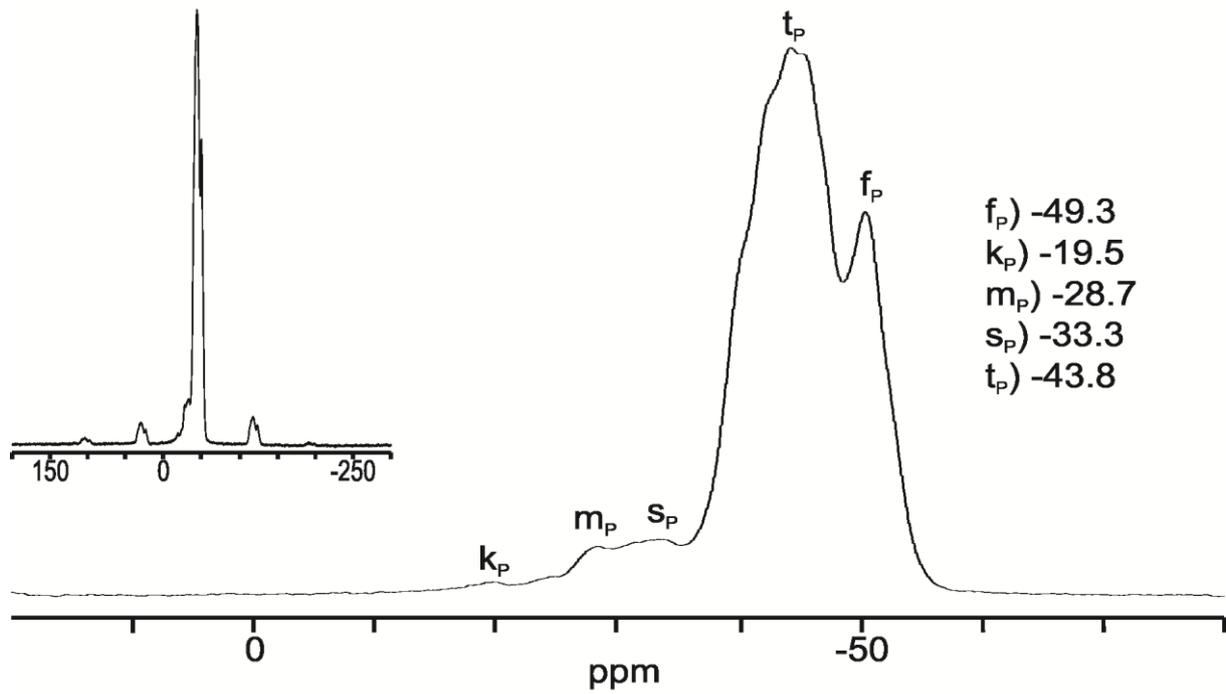


Abbildung 16.5 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti1

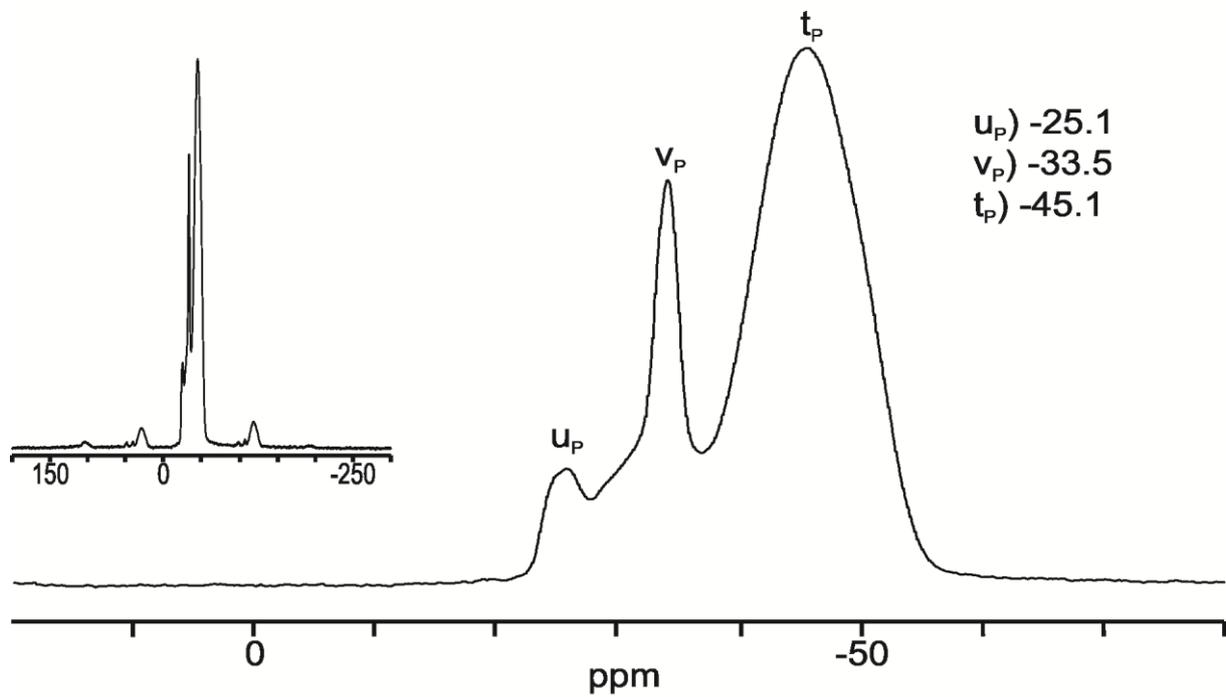


Abbildung 16.6 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti2.

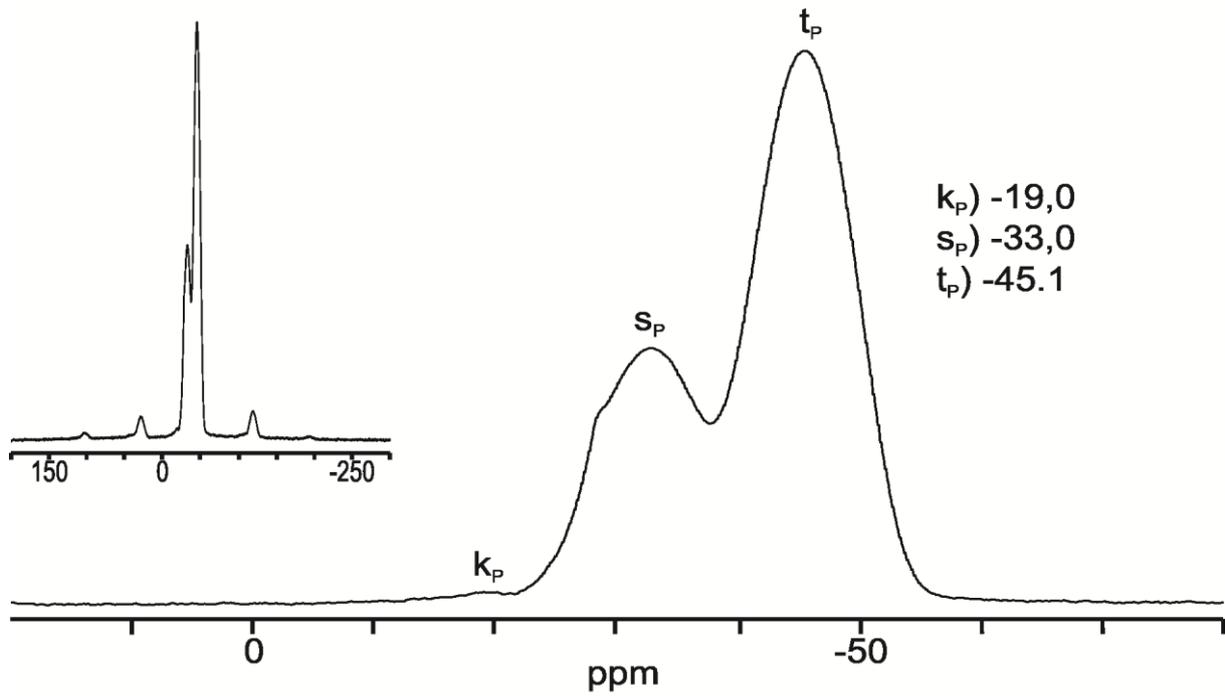


Abbildung 16.7 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti3

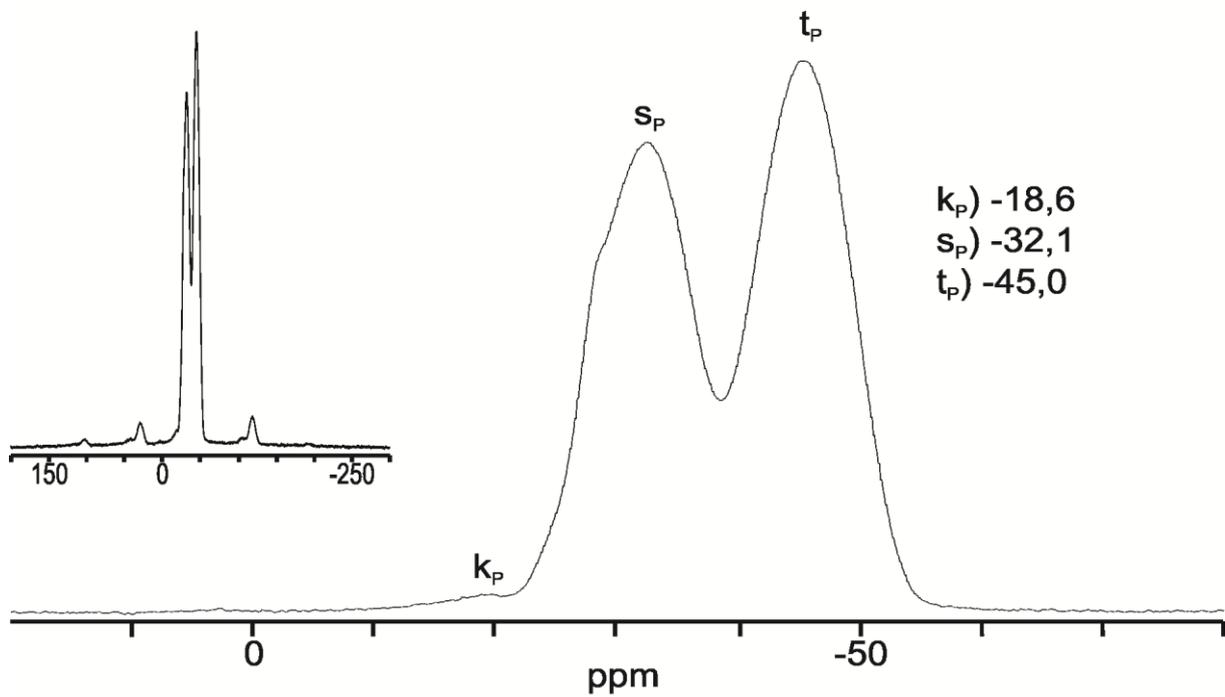


Abbildung 16.8 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti4

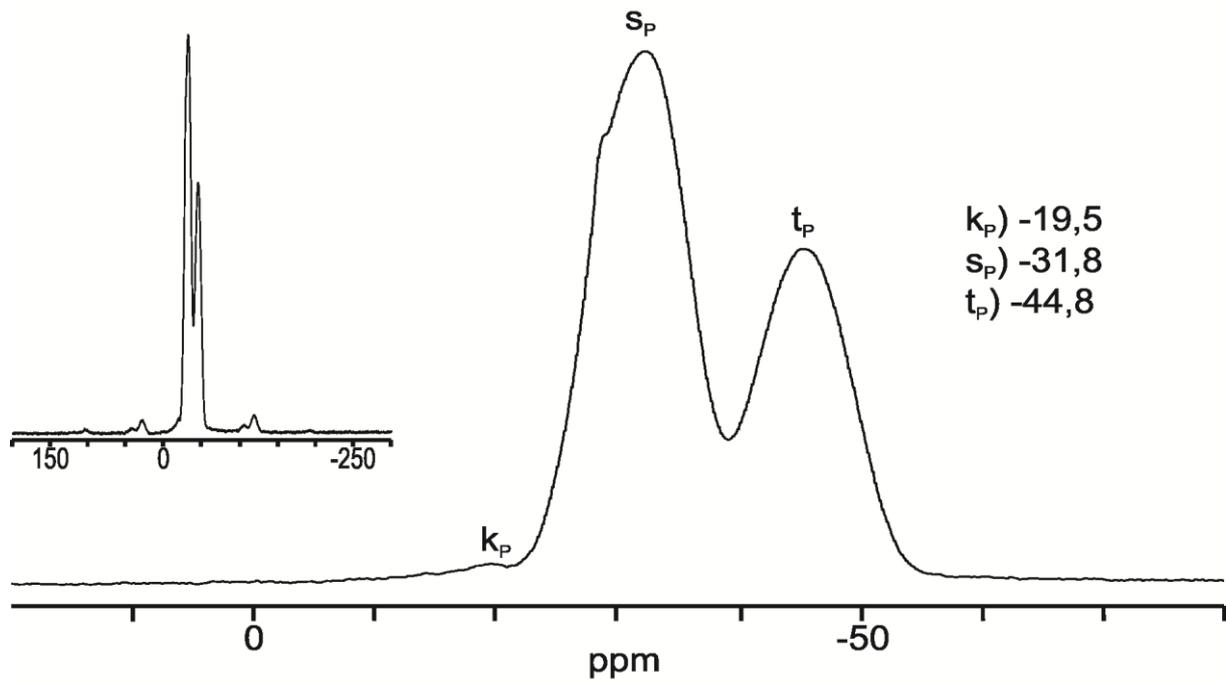


Abbildung 16.9 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti5

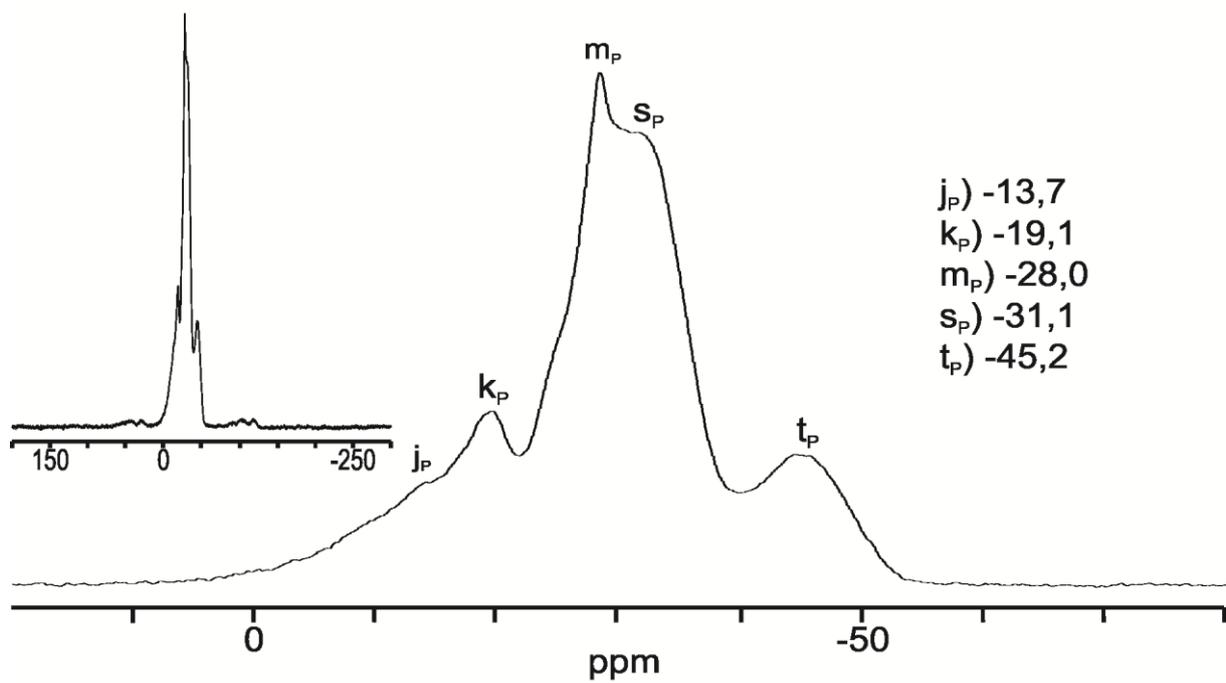


Abbildung 16.10 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti6.

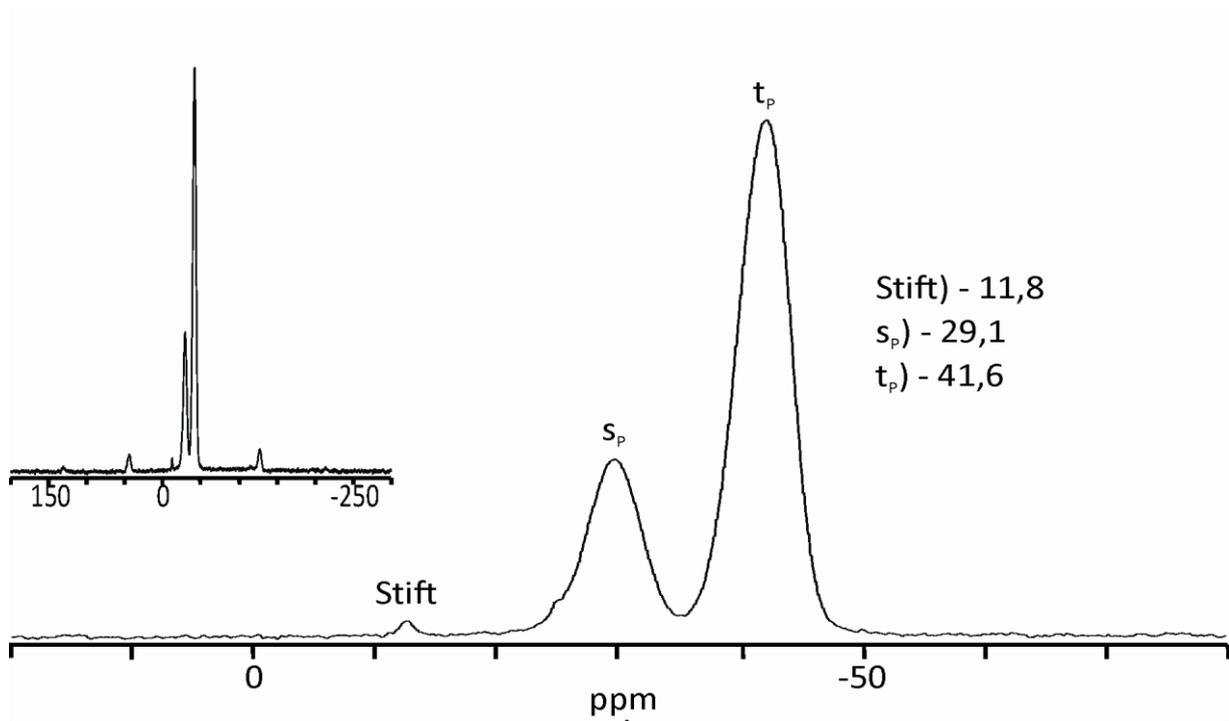


Abbildung 16.11 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr46.

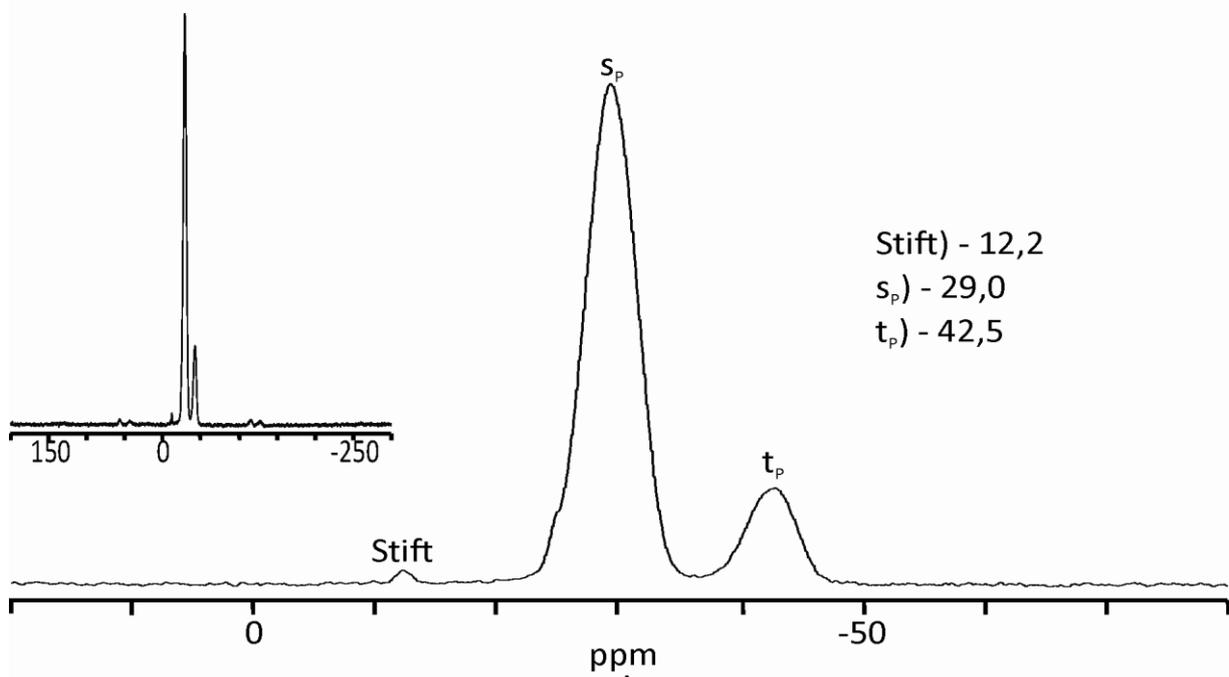


Abbildung 16.12 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr48.

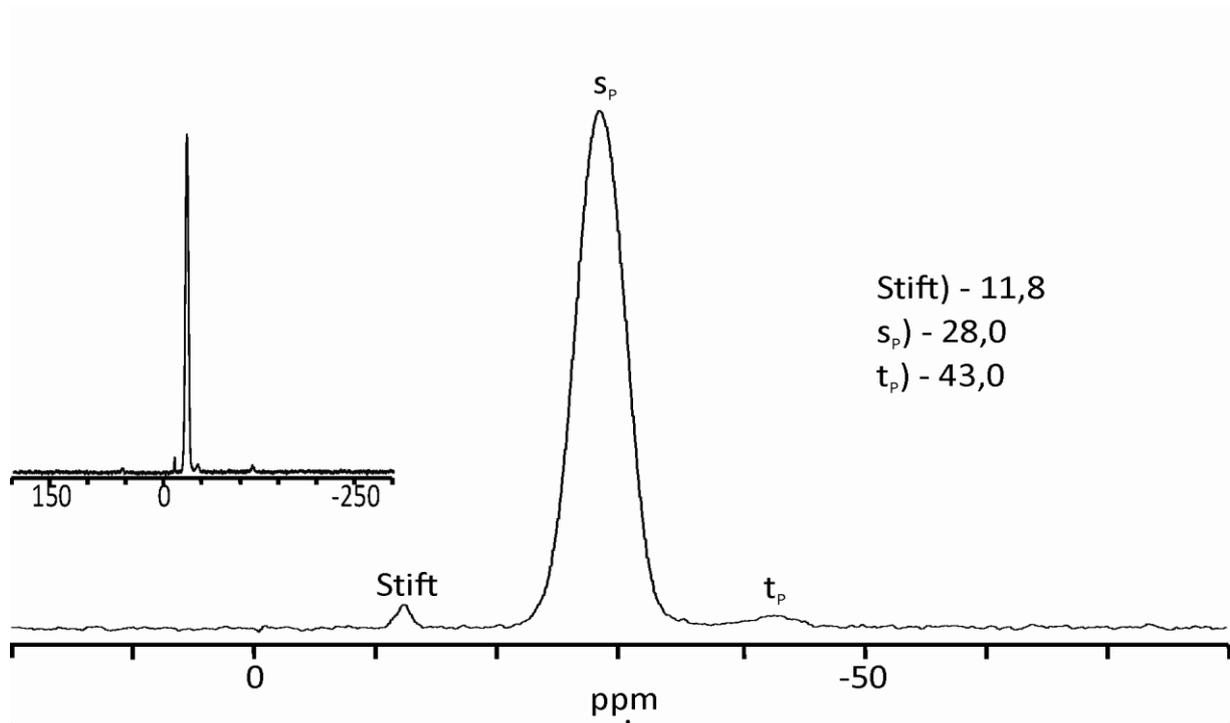


Abbildung 16.13 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr50.

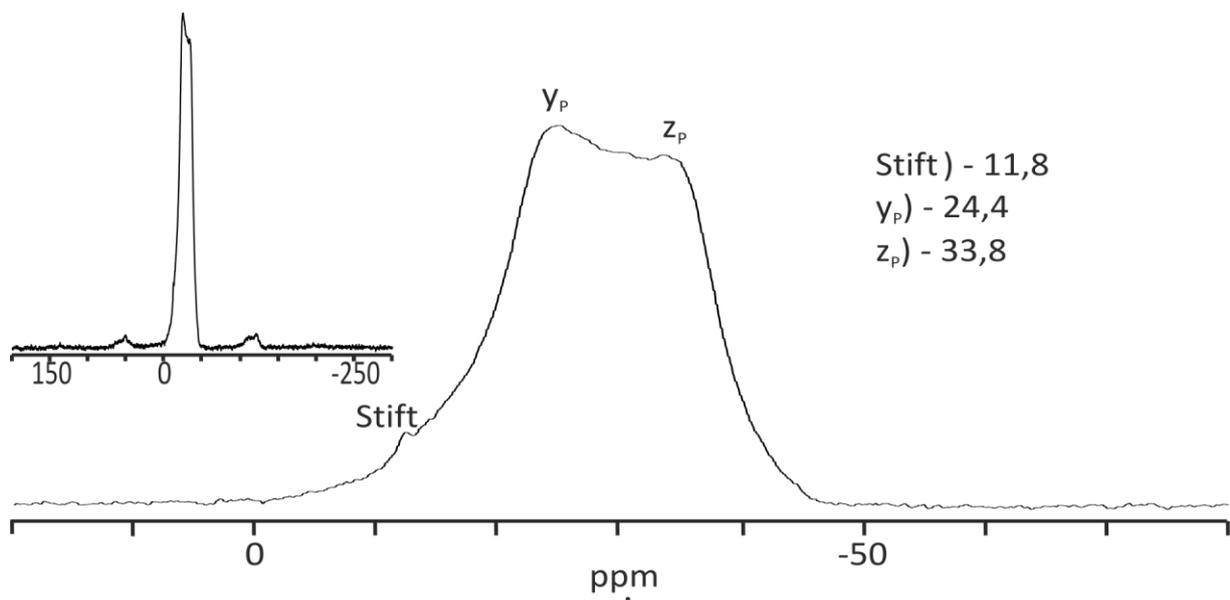


Abbildung 16.14 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr45.

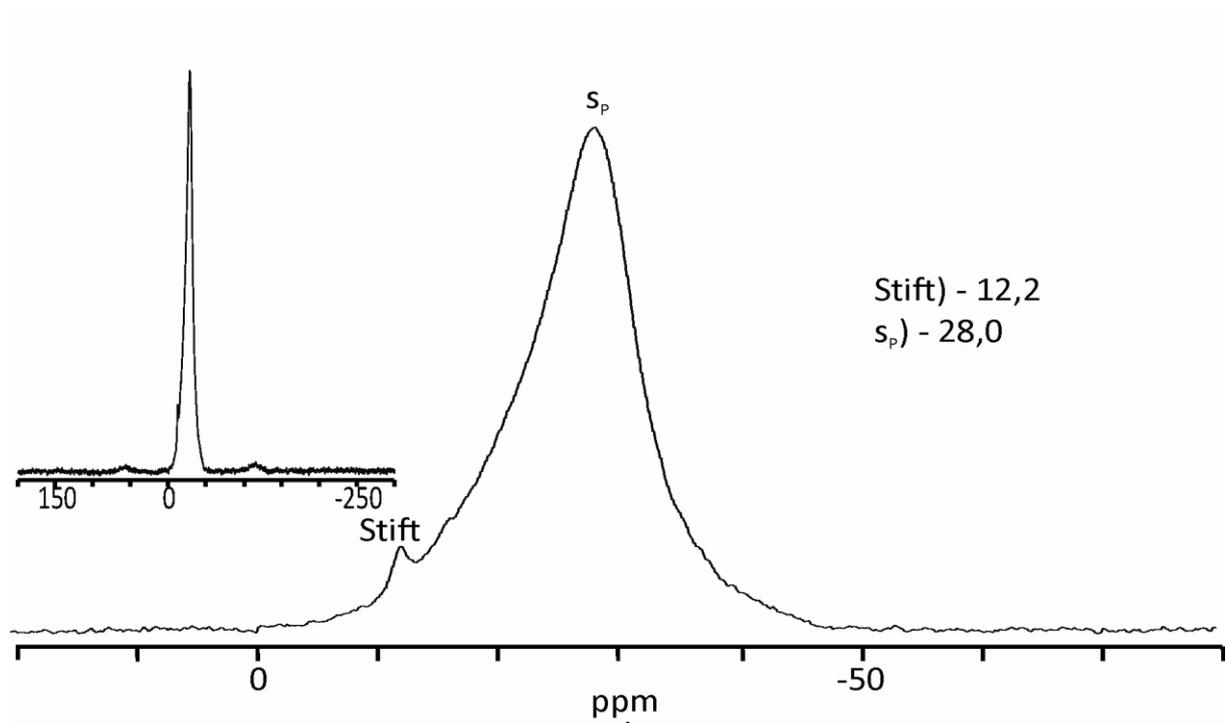


Abbildung 16.15 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr47.

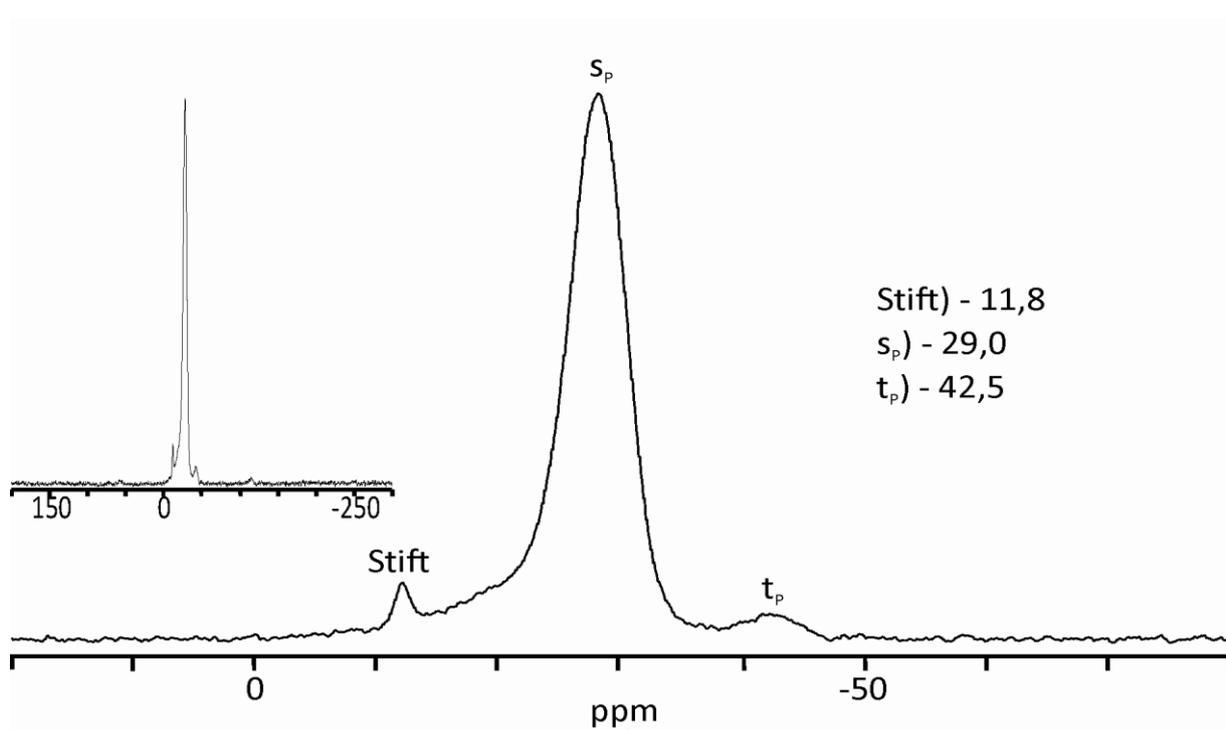


Abbildung 16.16 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr49.

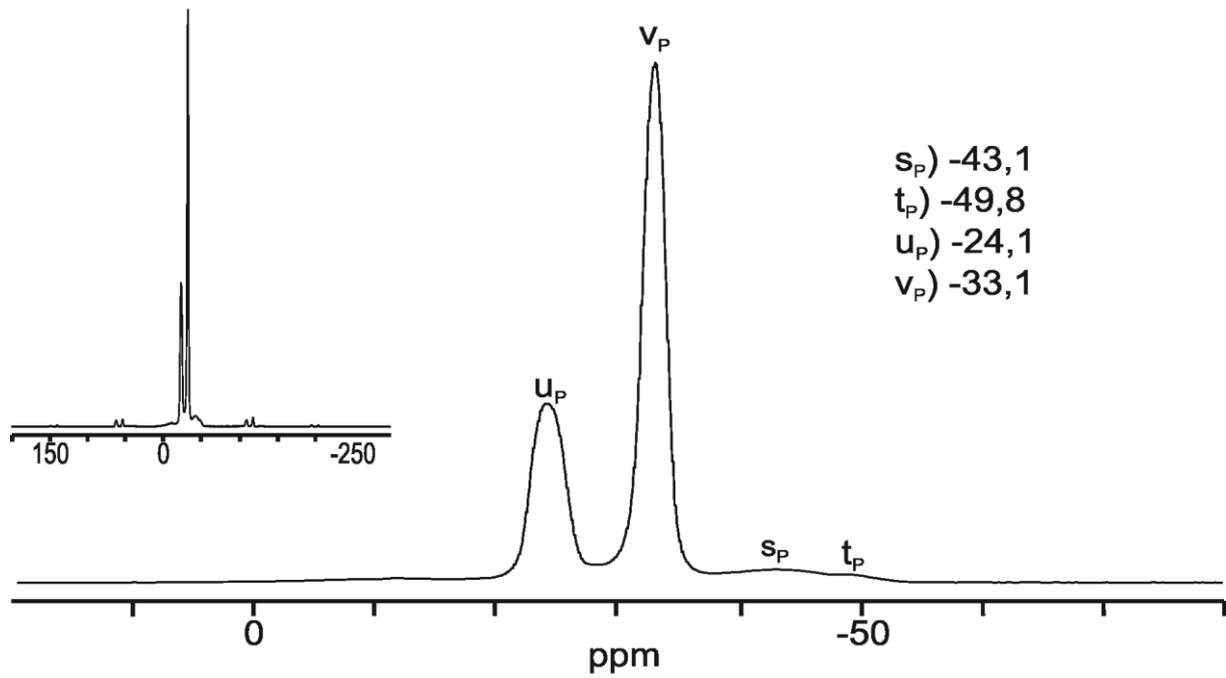


Abbildung 16.17 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ (Experiment Ti23).

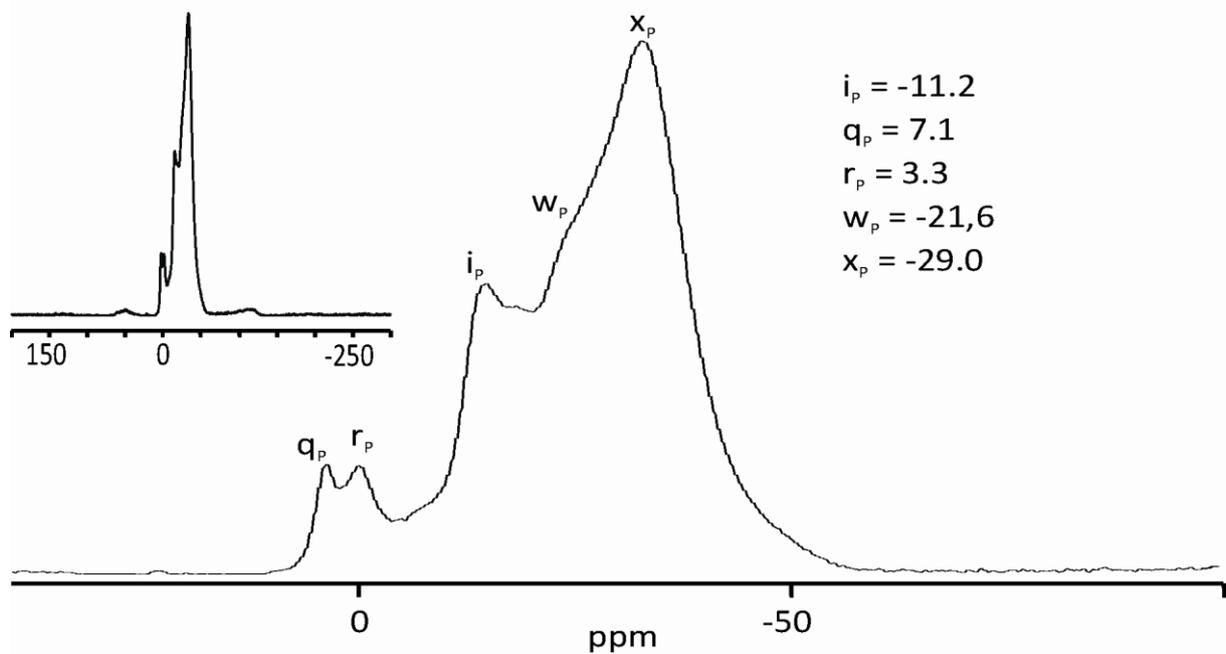


Abbildung 16.18 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14

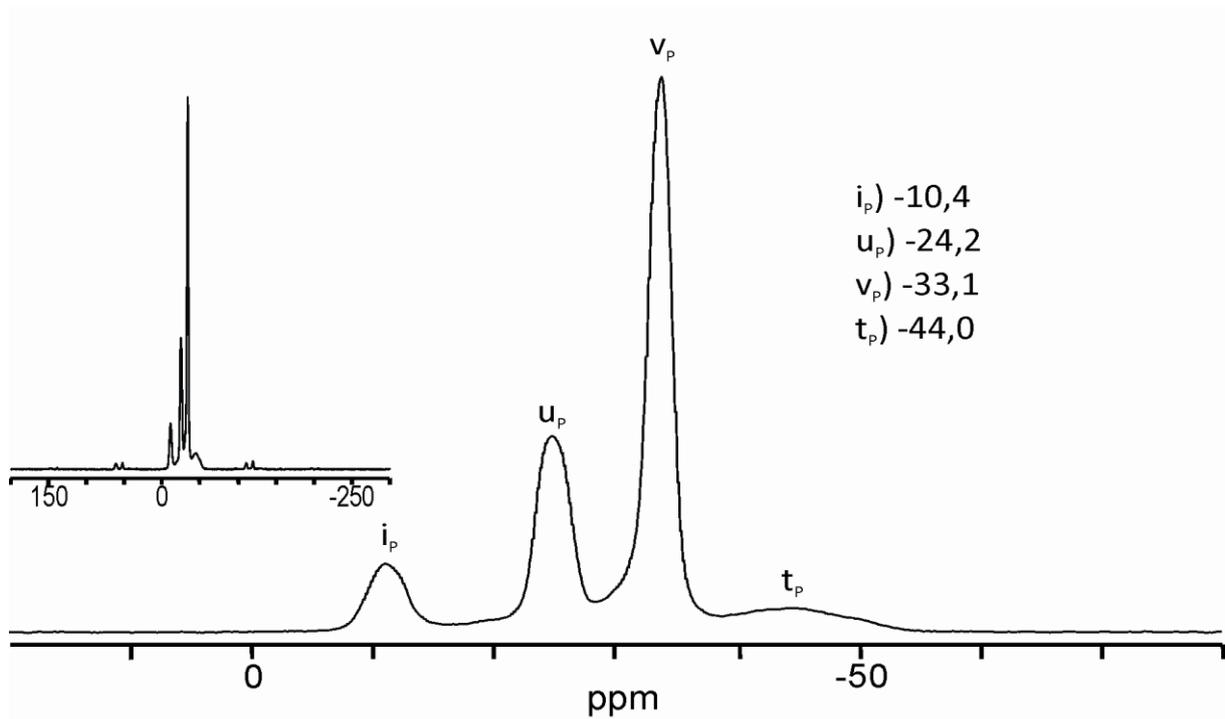


Abbildung 16.19 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach tempern bei 525 °C.

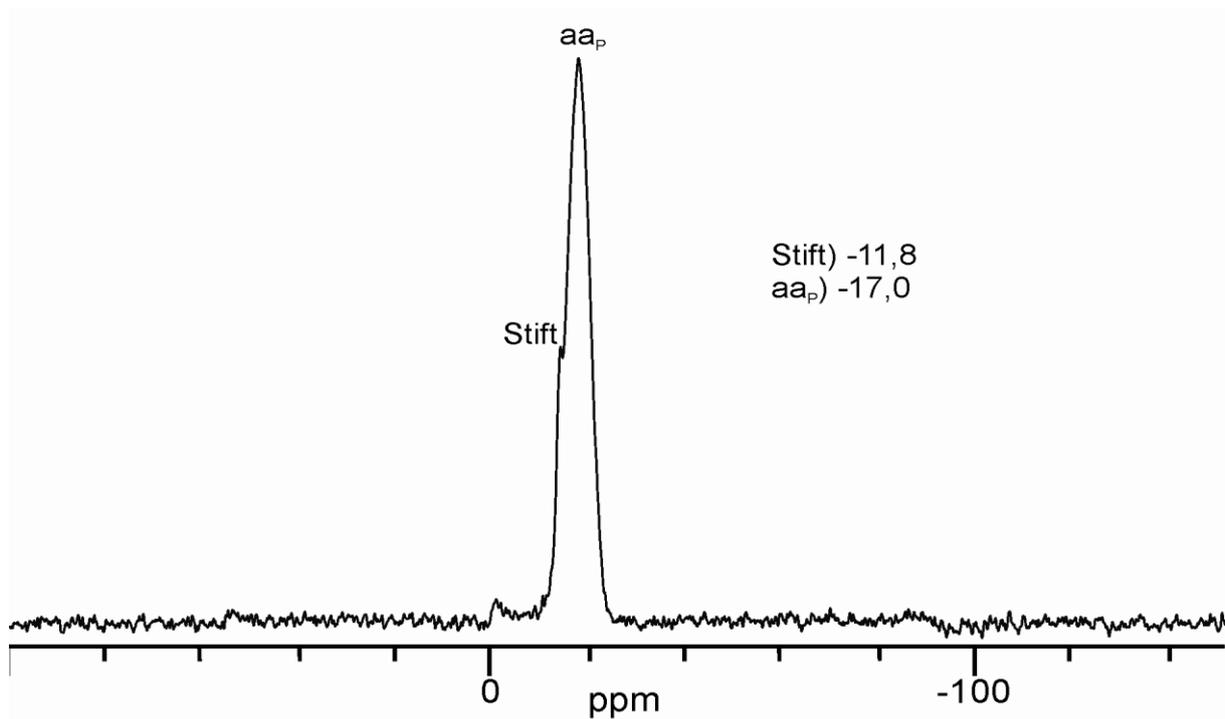


Abbildung 16.20 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb26).

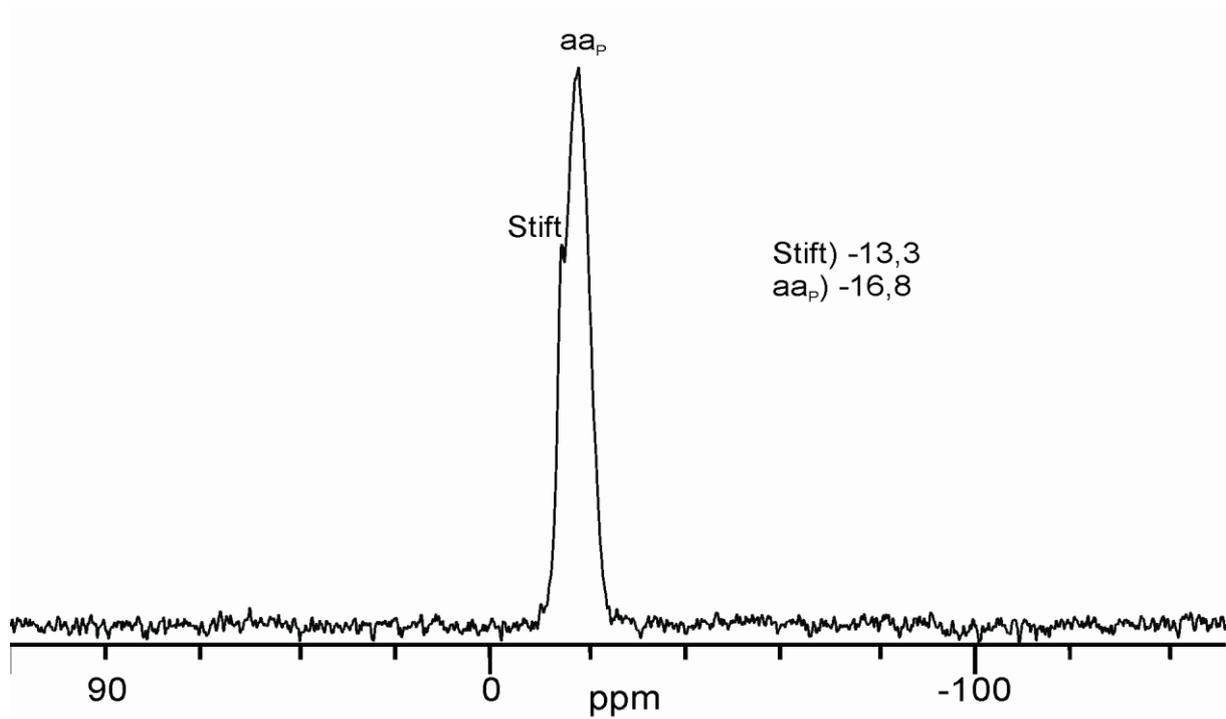


Abbildung 16.21 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb79).

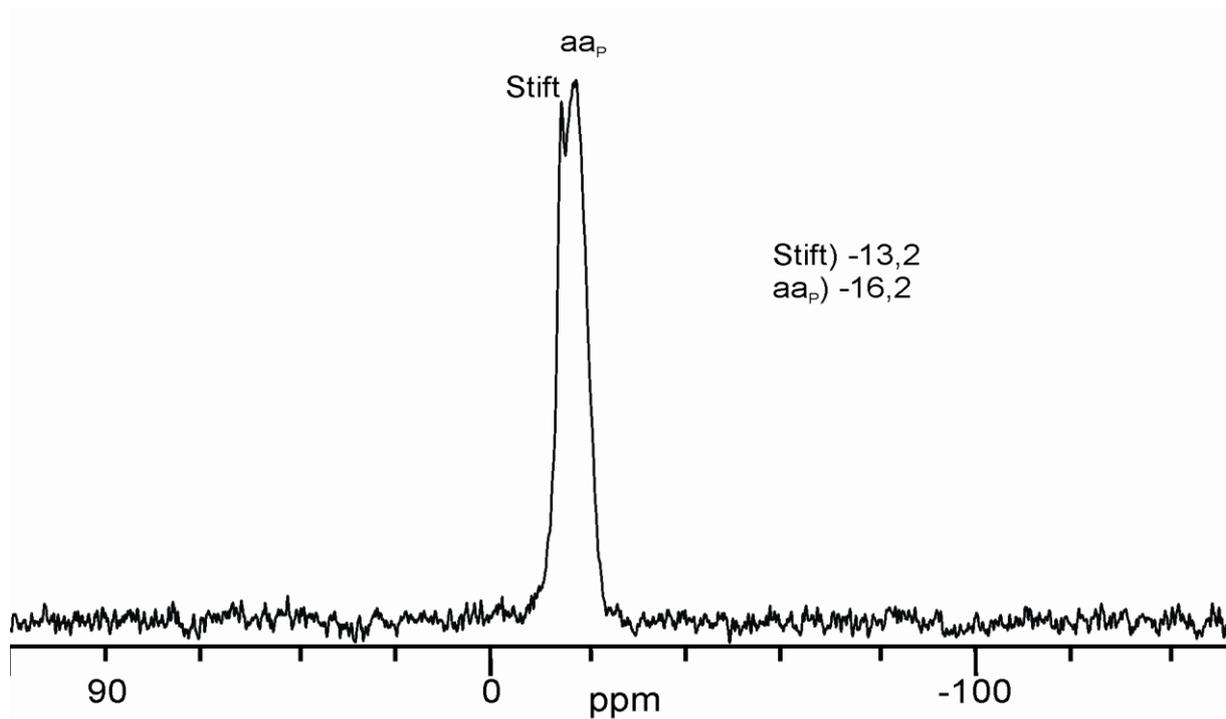


Abbildung 16.22 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb80).

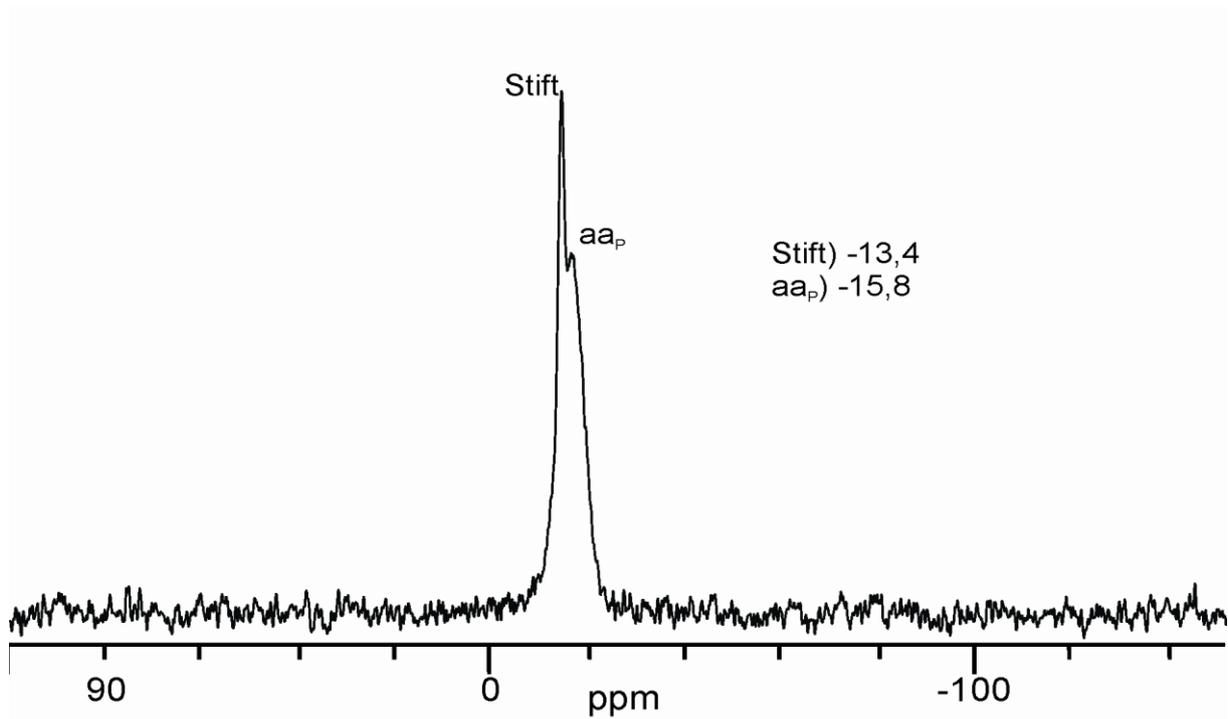


Abbildung 16.23 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb81).

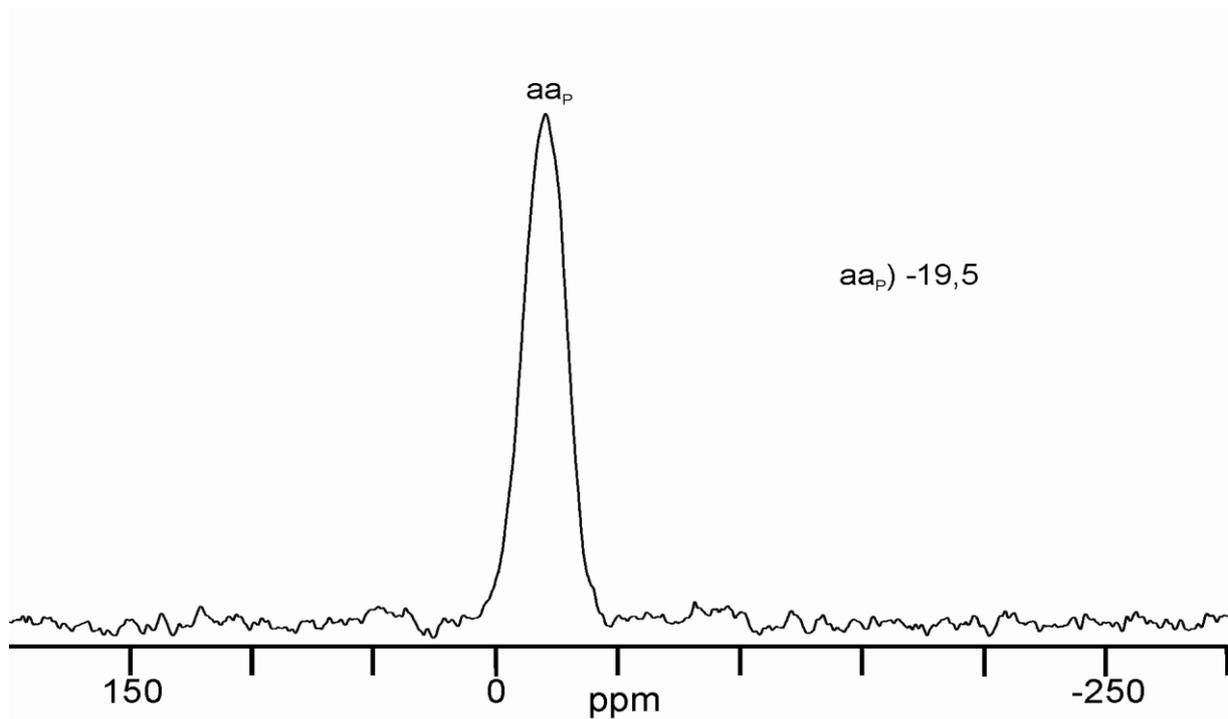


Abbildung 16.24 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb75).

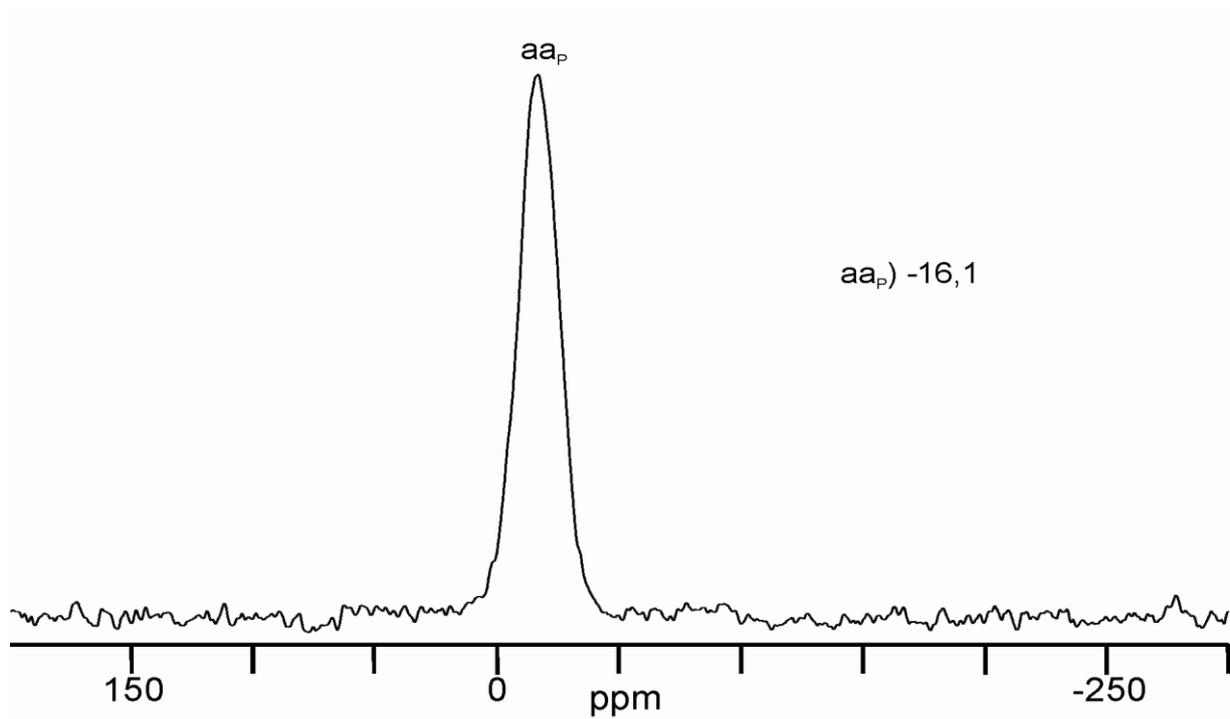


Abbildung 16.25 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb76)

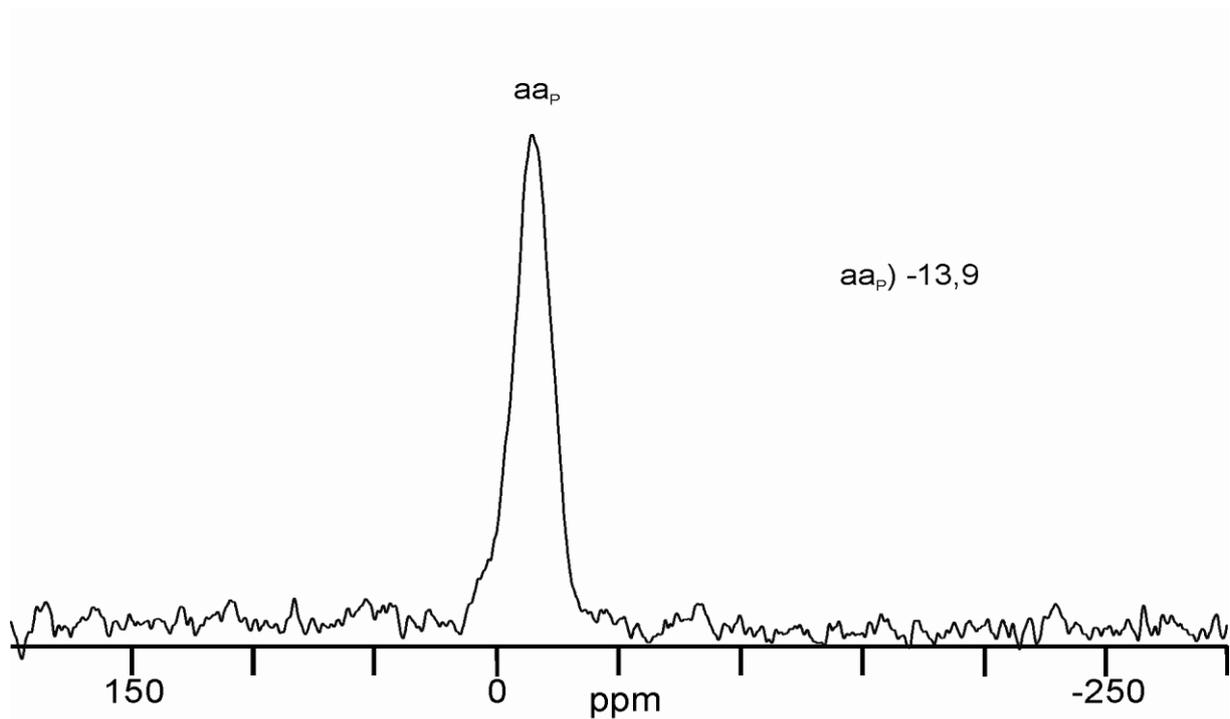
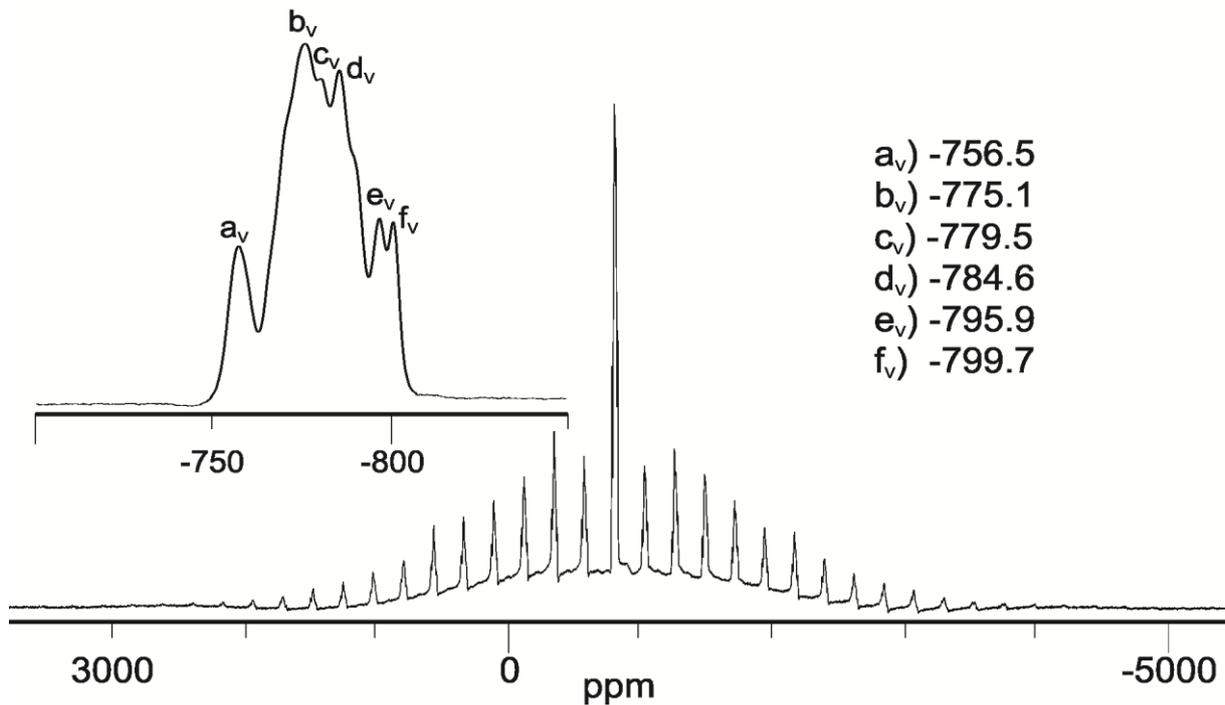
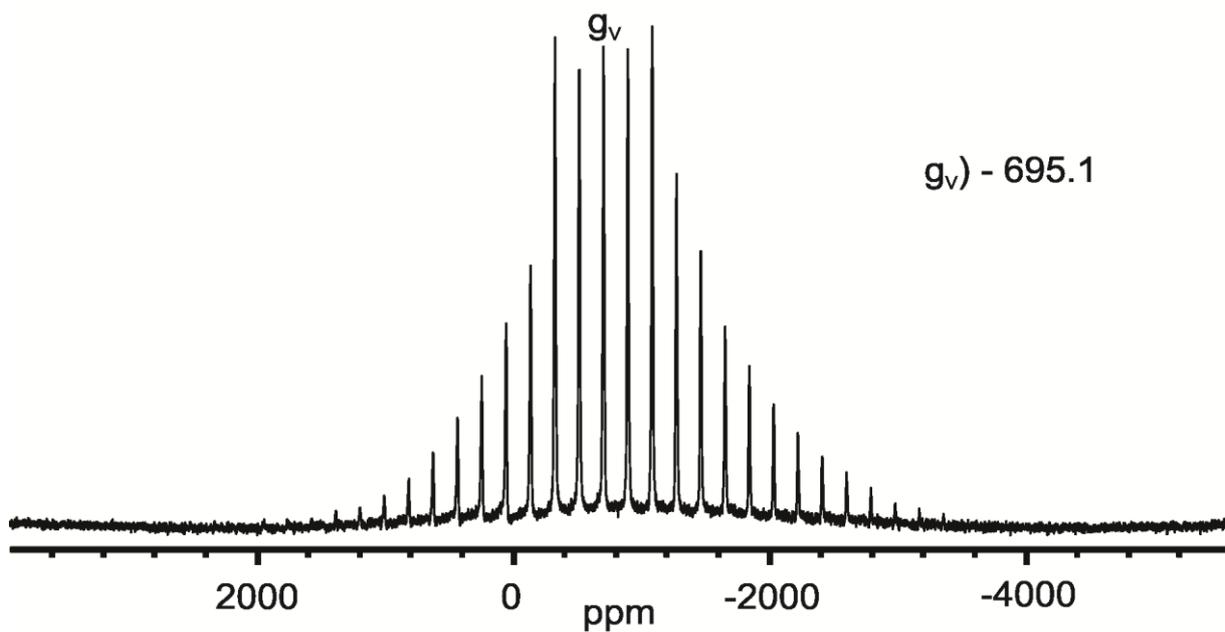


Abbildung 16.26 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb77).

16.2 ^{51}V -MAS-NMR SpektrenAbbildung 16.27 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von ZrV_2O_7 , Experiment Zr52.Abbildung 16.28 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

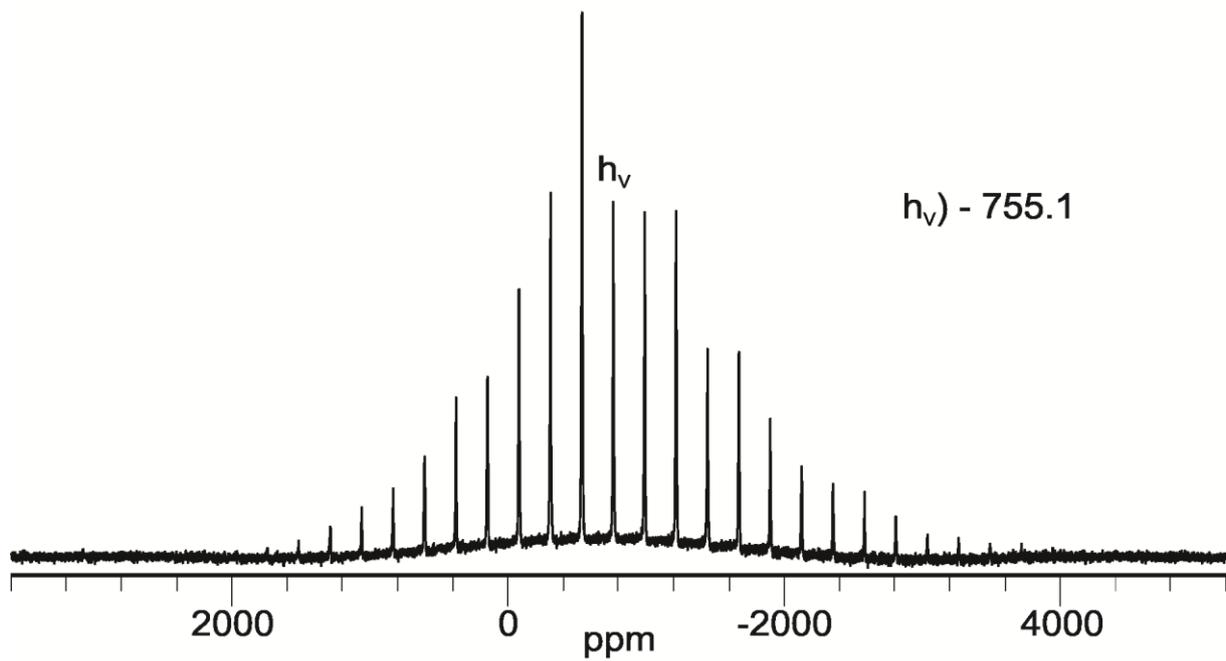


Abbildung 16.29 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\beta\text{-VOPO}_4$.

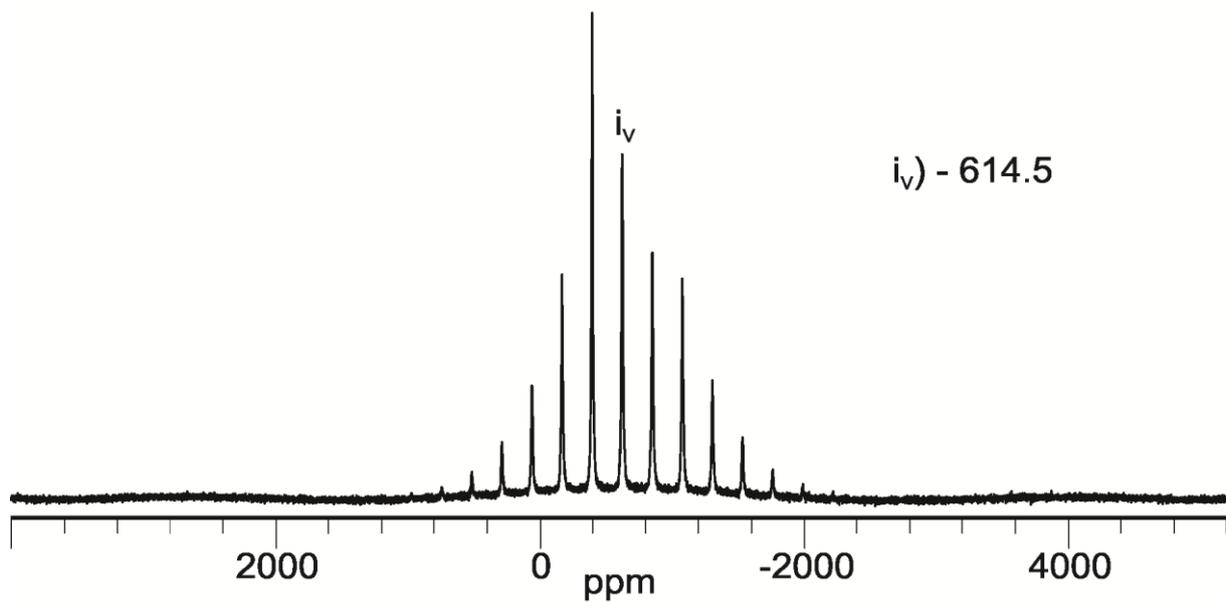


Abbildung 16.30 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von V_2O_5 .

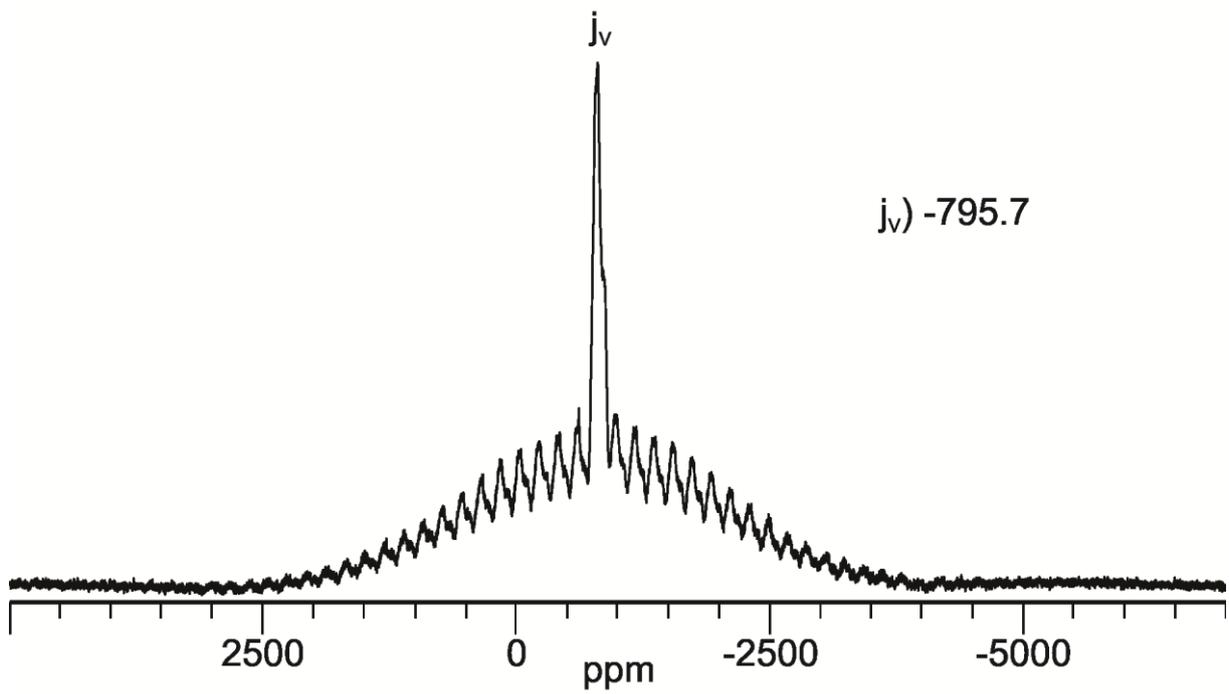


Abbildung 16.31 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti1.

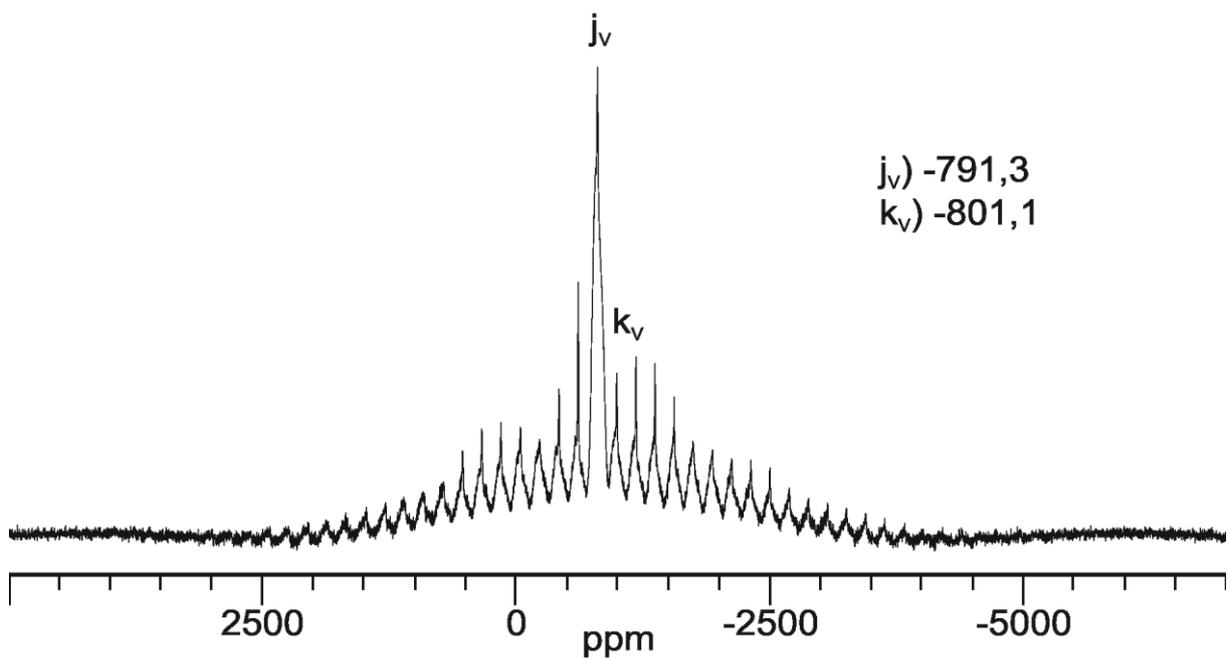


Abbildung 16.32 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti2.

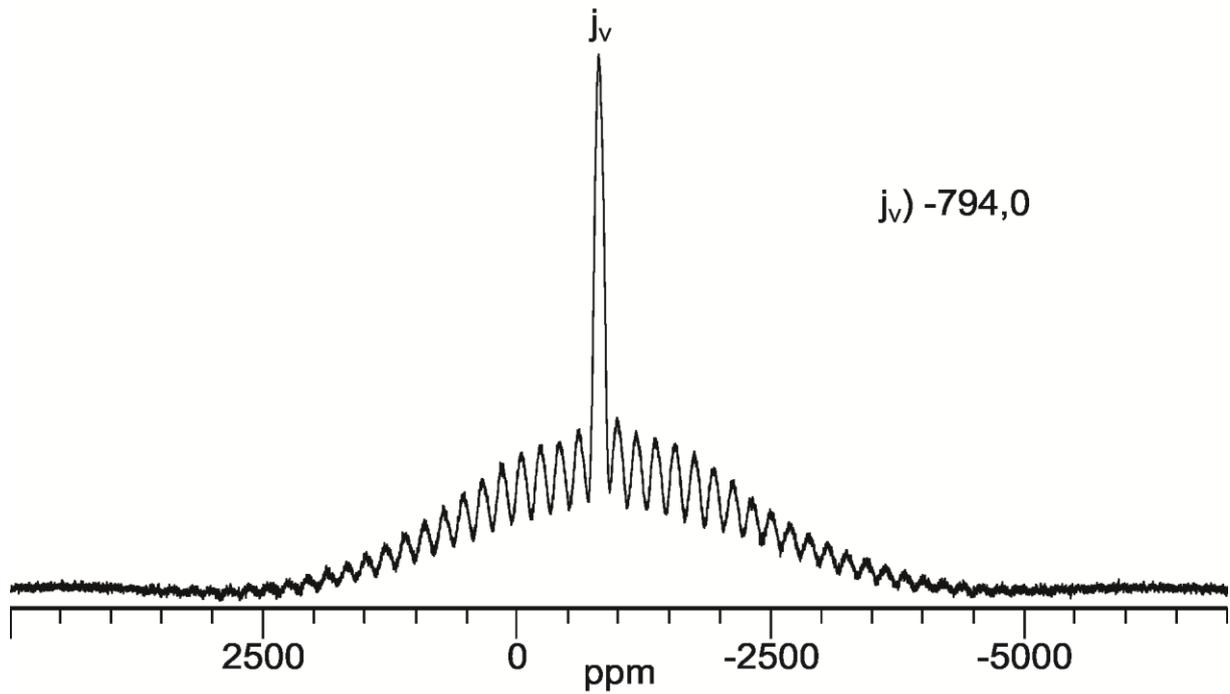


Abbildung 16.33 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti3.

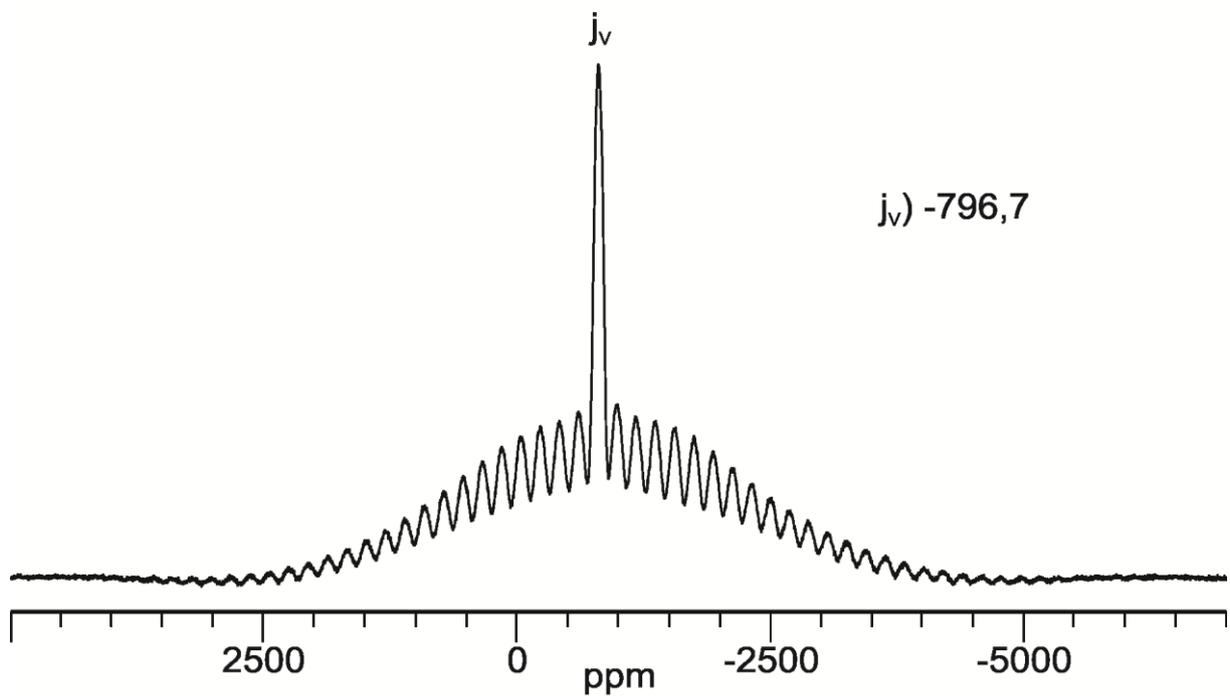


Abbildung 16.34 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti4.

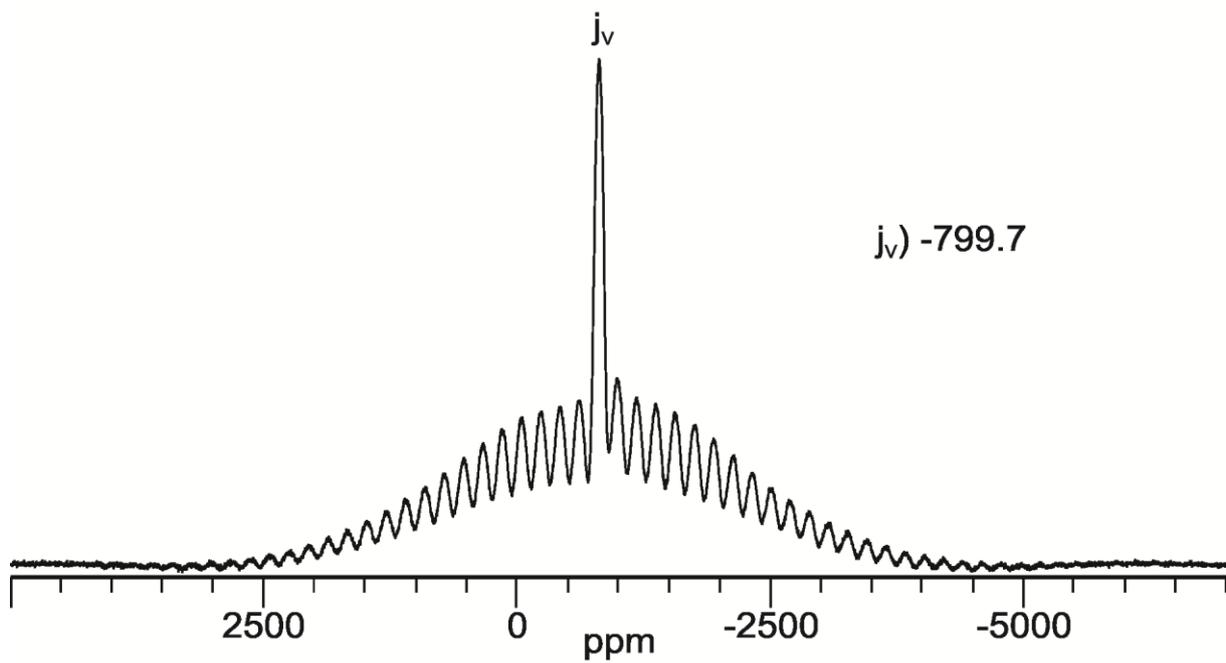


Abbildung 16.35 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti5.

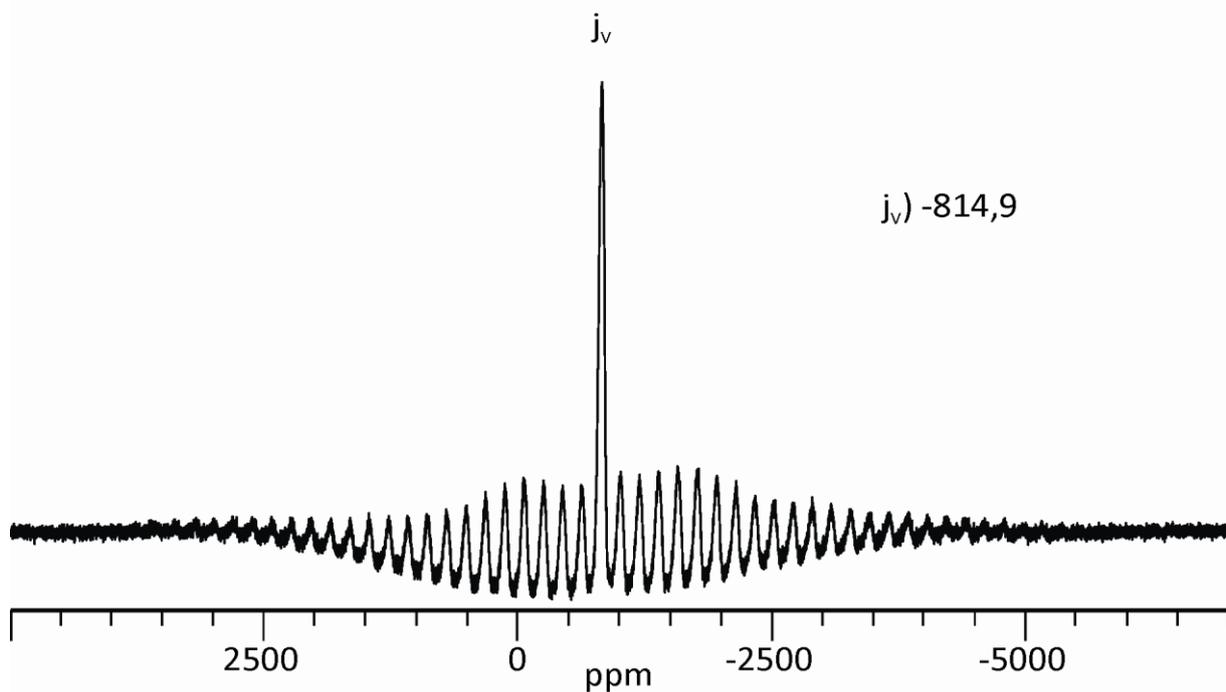


Abbildung 16.36 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr46.

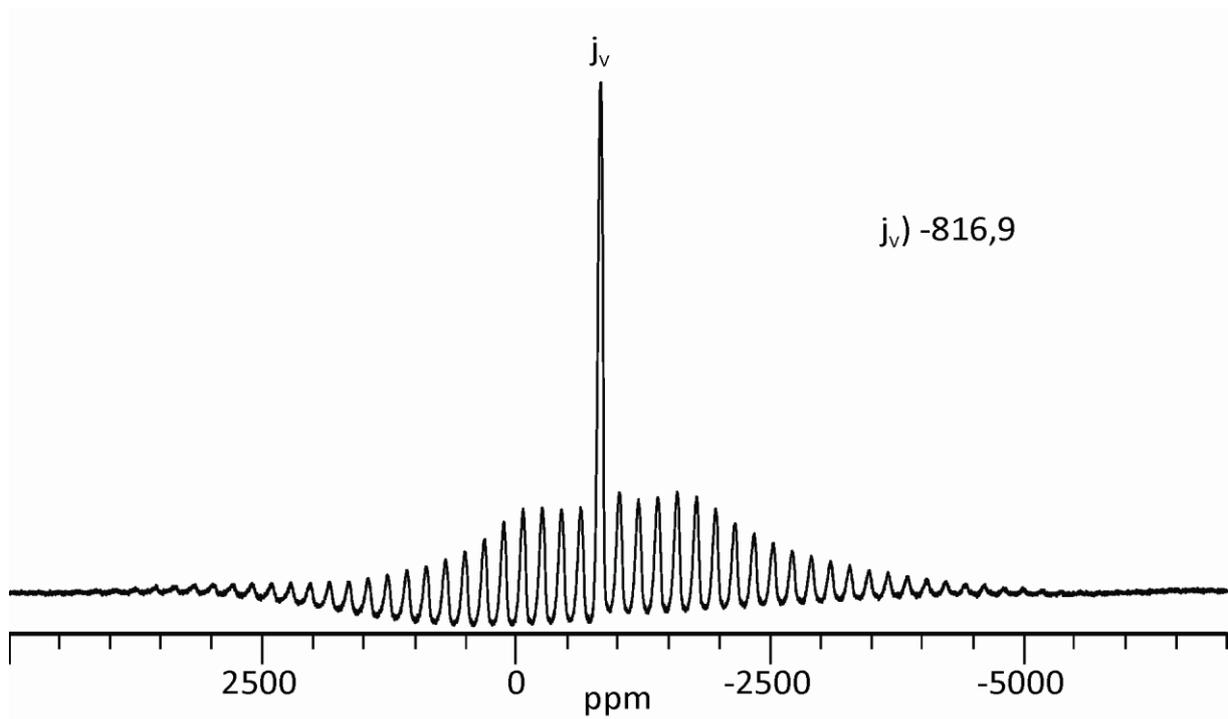


Abbildung 16.37 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr48.

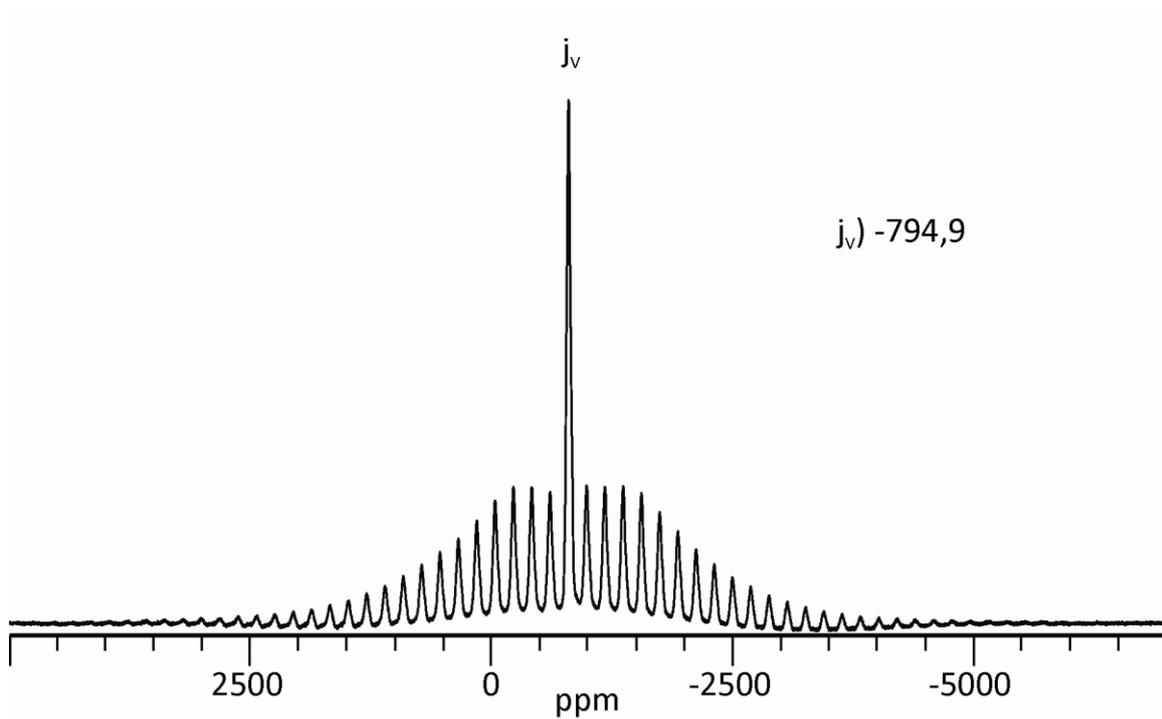


Abbildung 16.38 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr50.

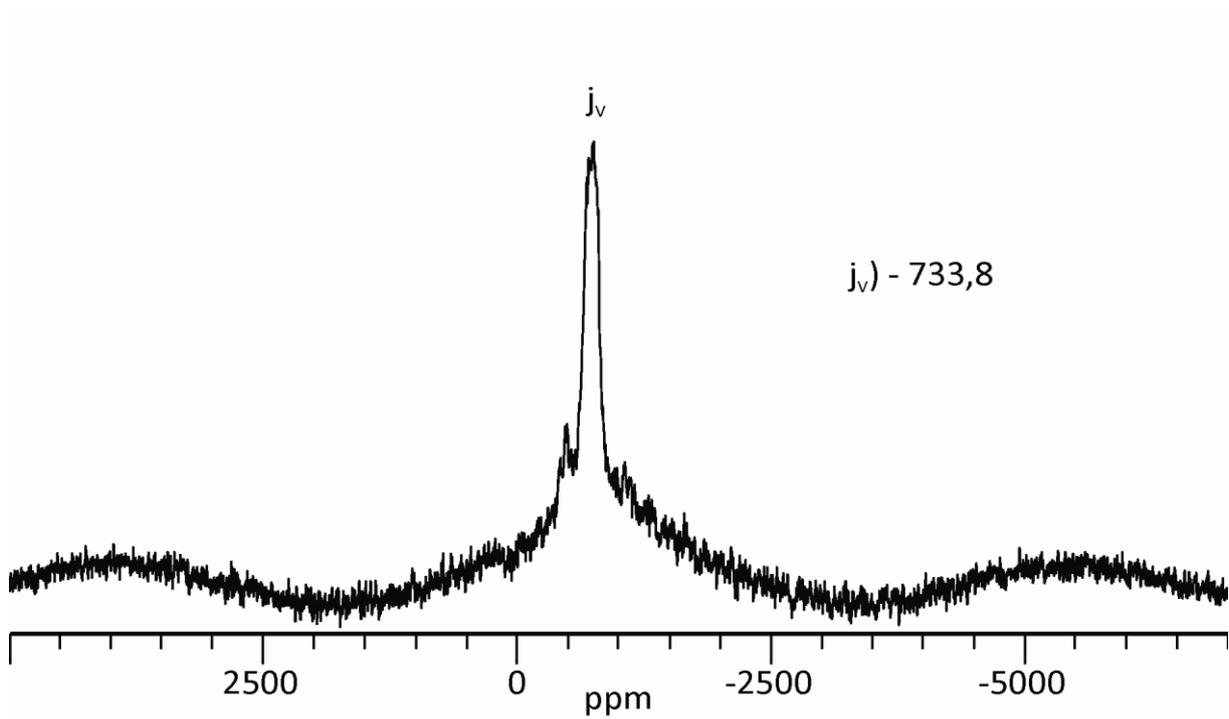


Abbildung 16.39 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr45.

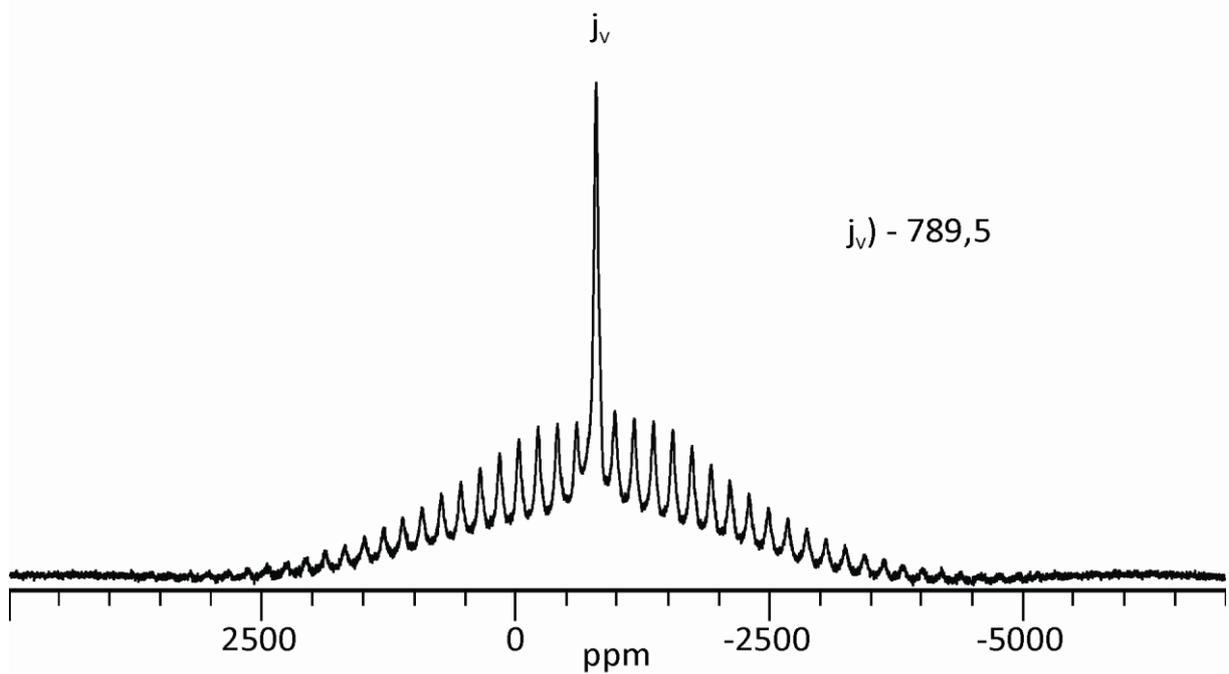


Abbildung 16.40 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr47.

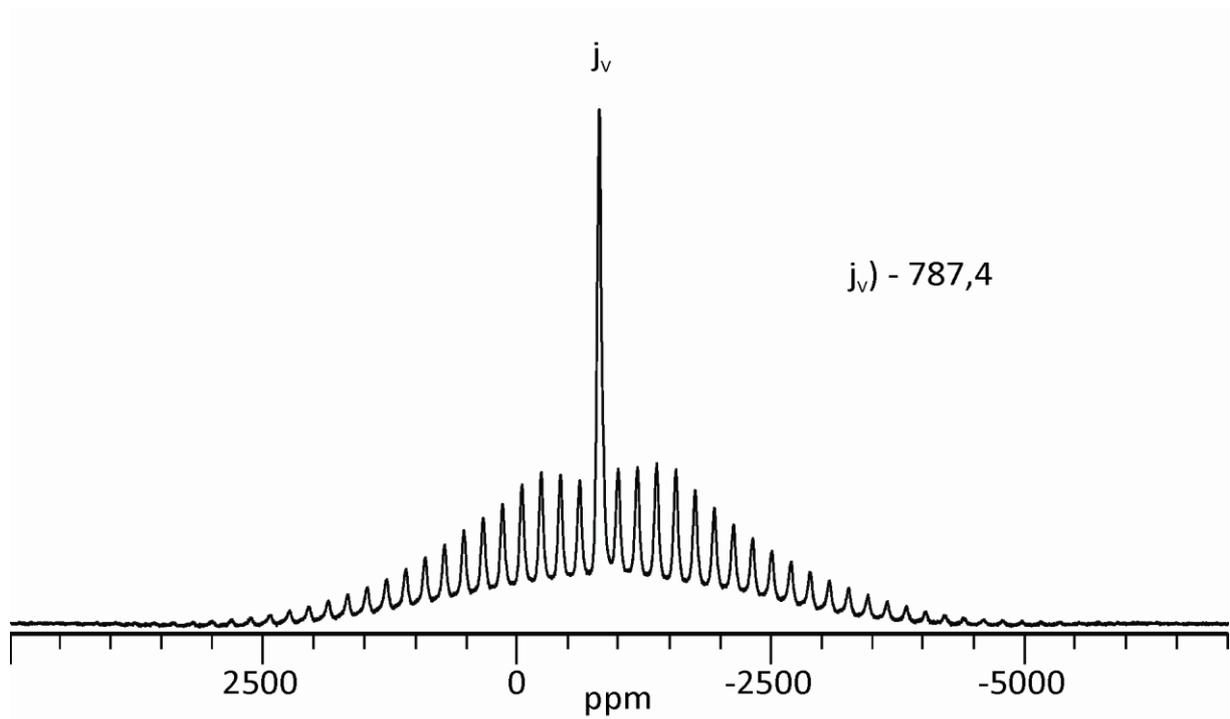


Abbildung 16.41 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr49.

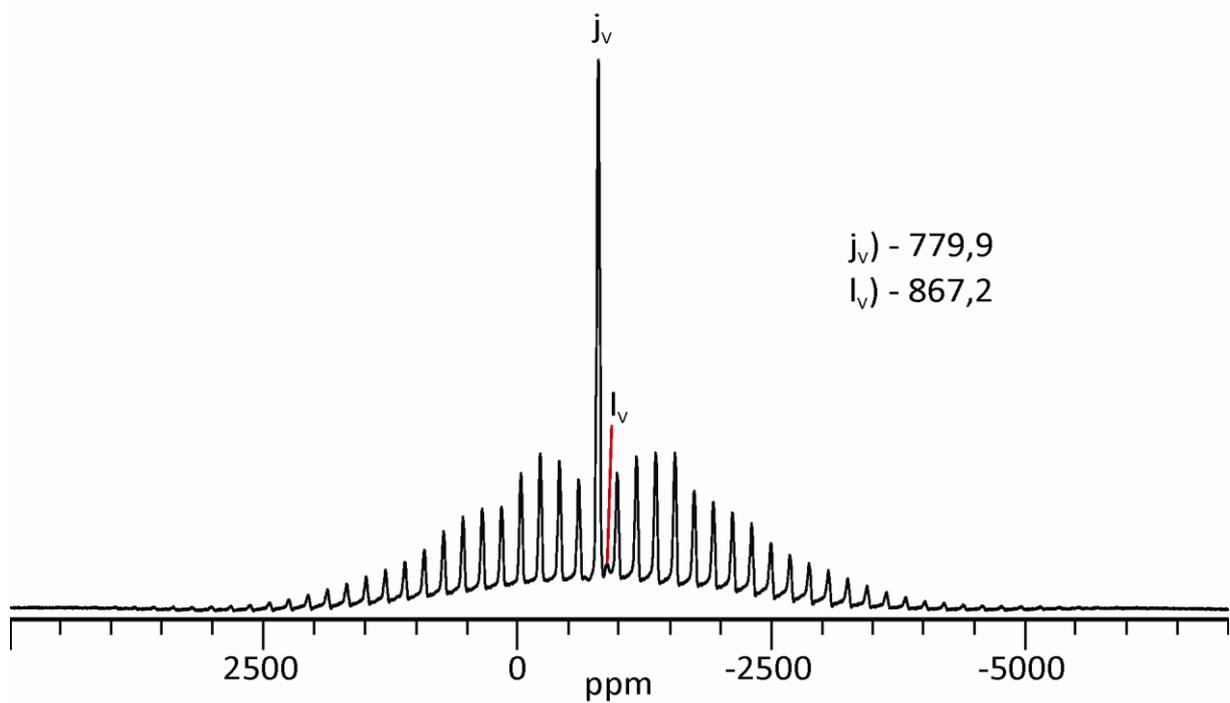


Abbildung 16.42 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr51.

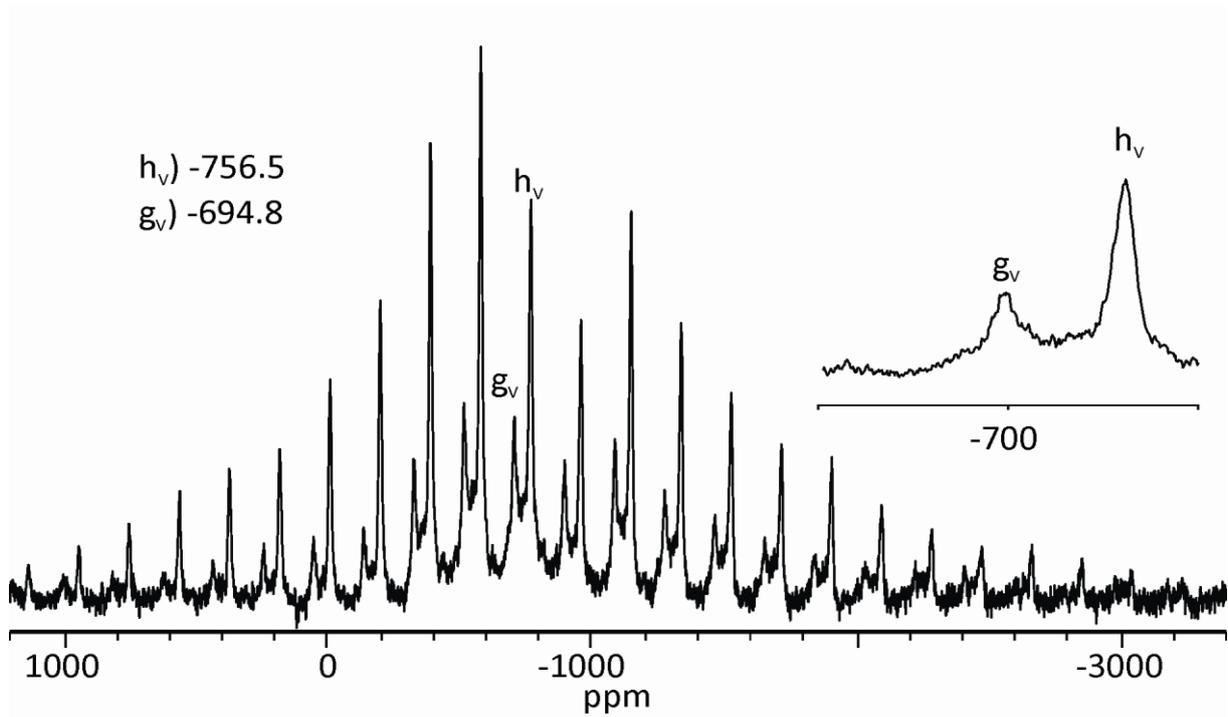


Abbildung 16.43 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14.

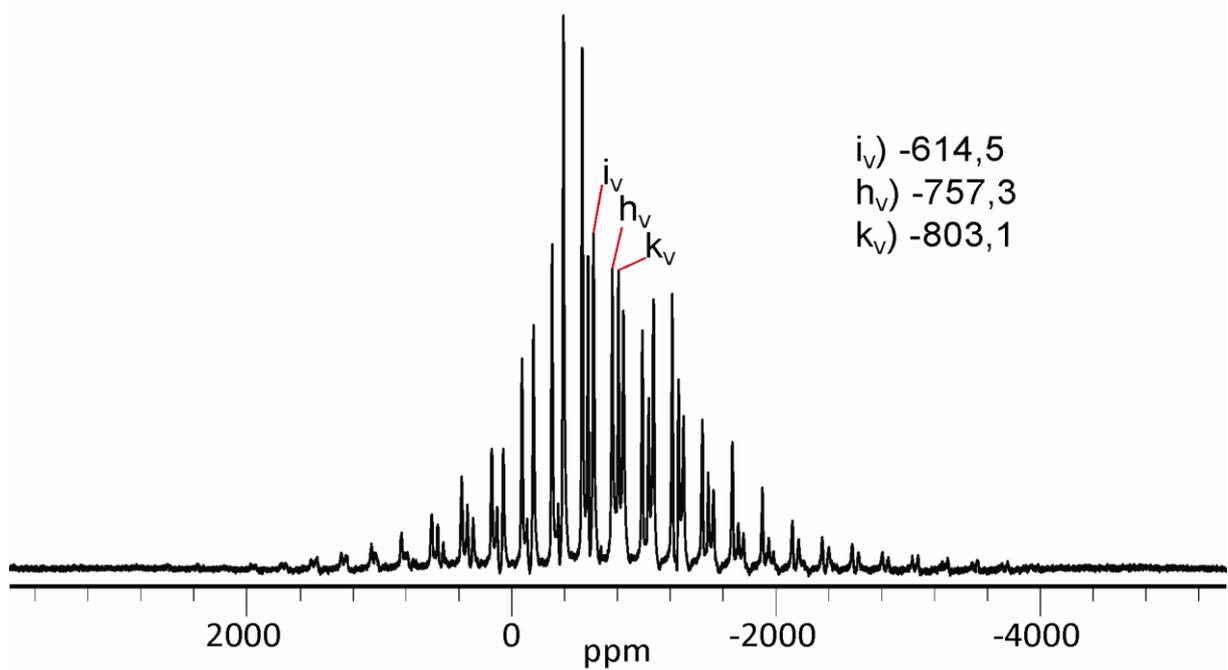


Abbildung 16.44 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C

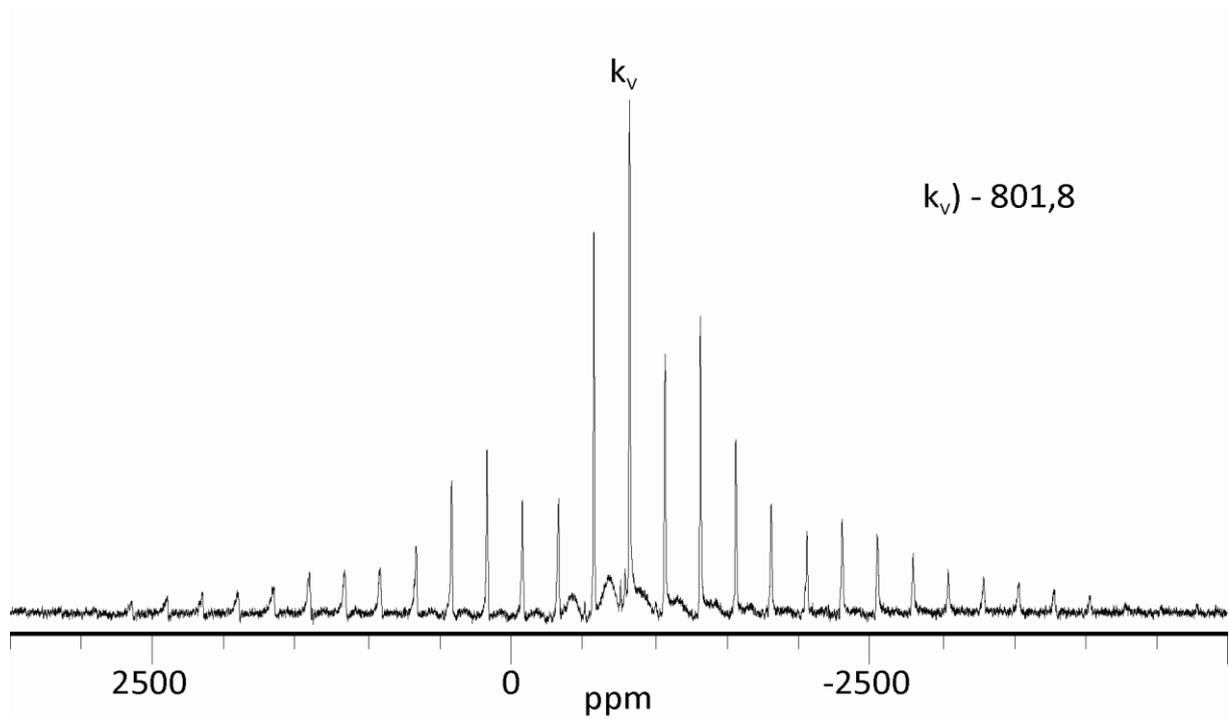


Abbildung 16.45 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$ Experiment Ti23

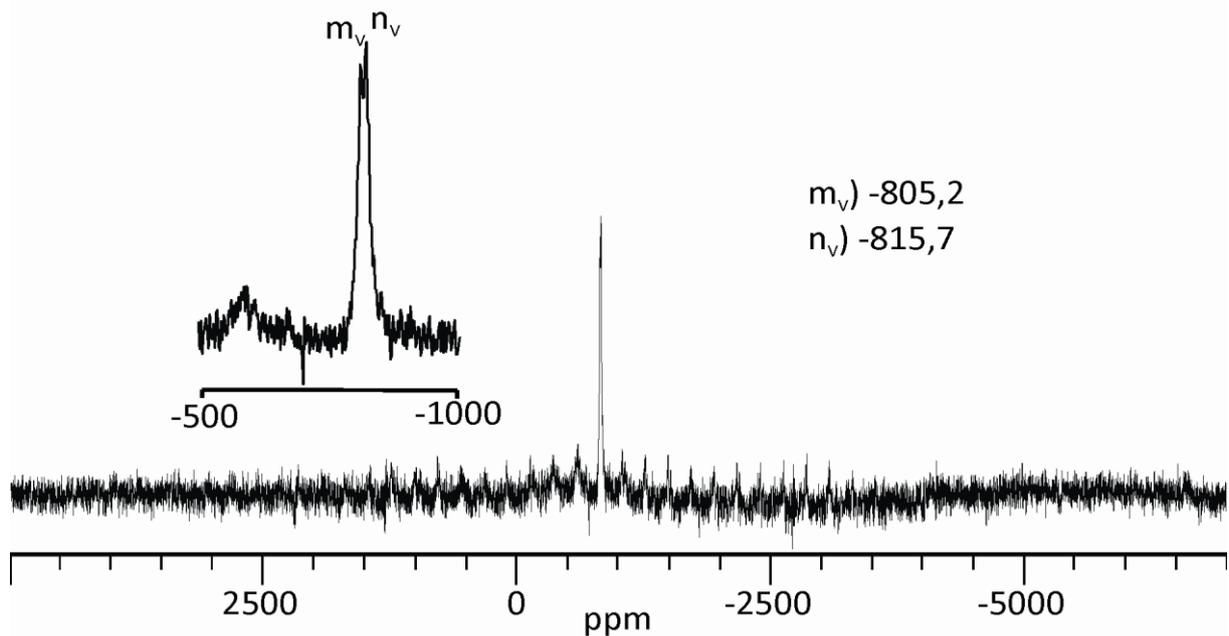


Abbildung 16.46 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ Experiment Zr29.

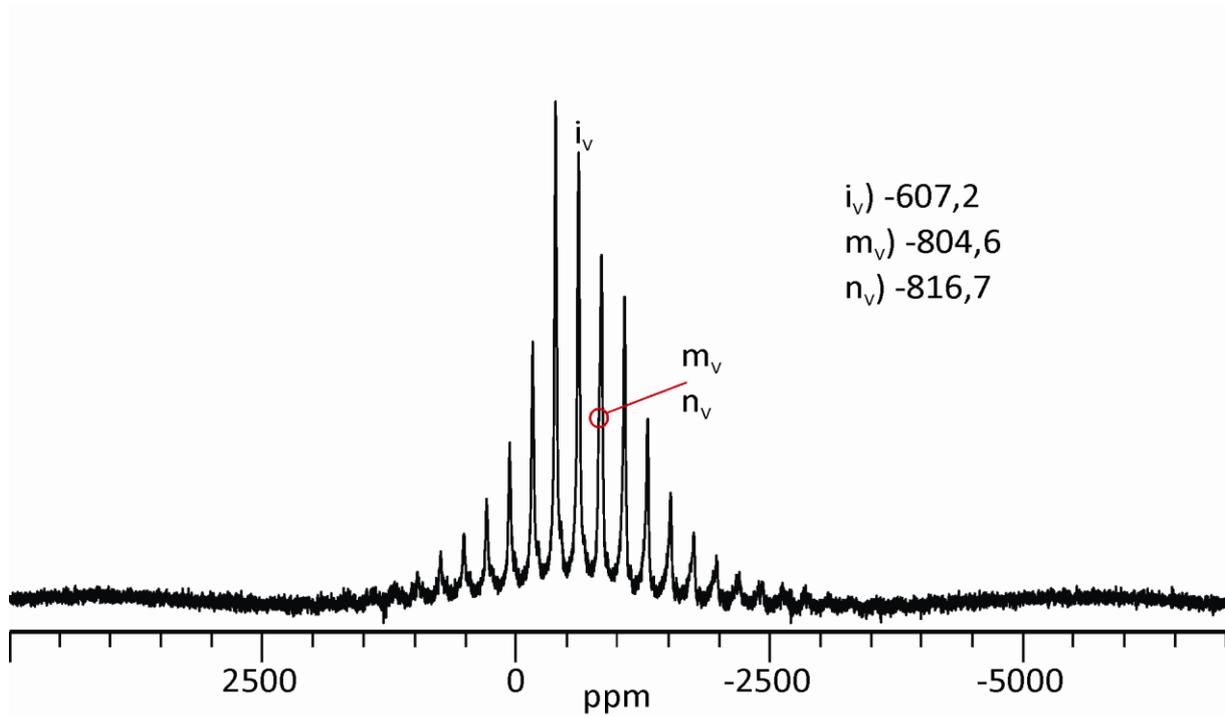


Abbildung 16.47 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Zr33).

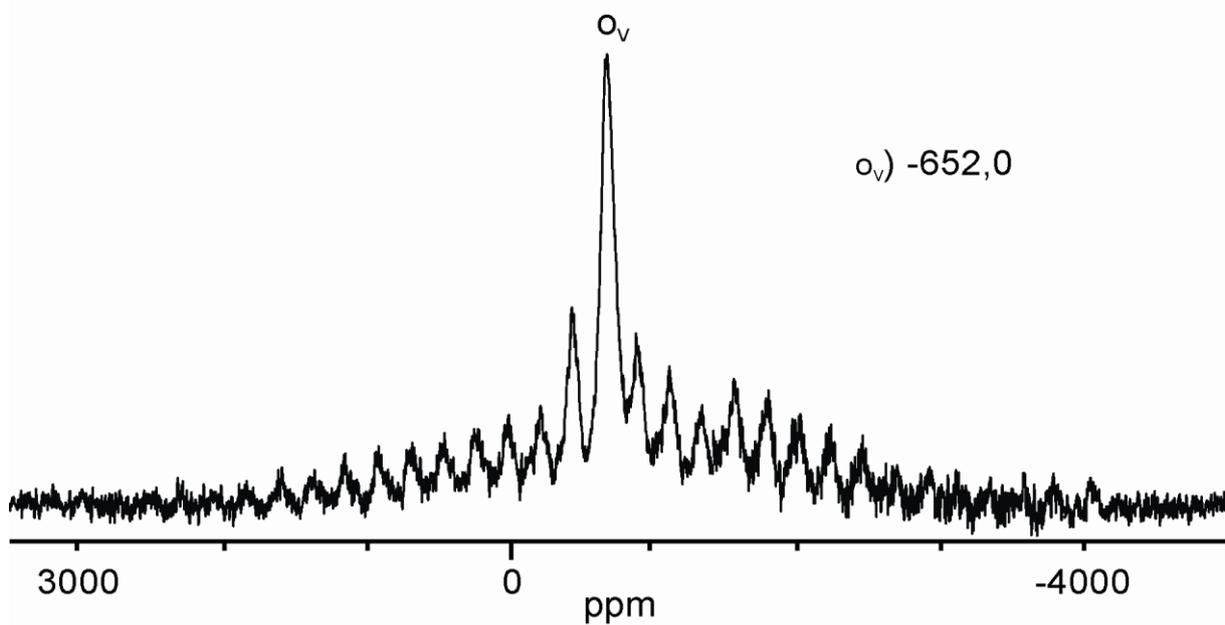


Abbildung 16.48 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb76).

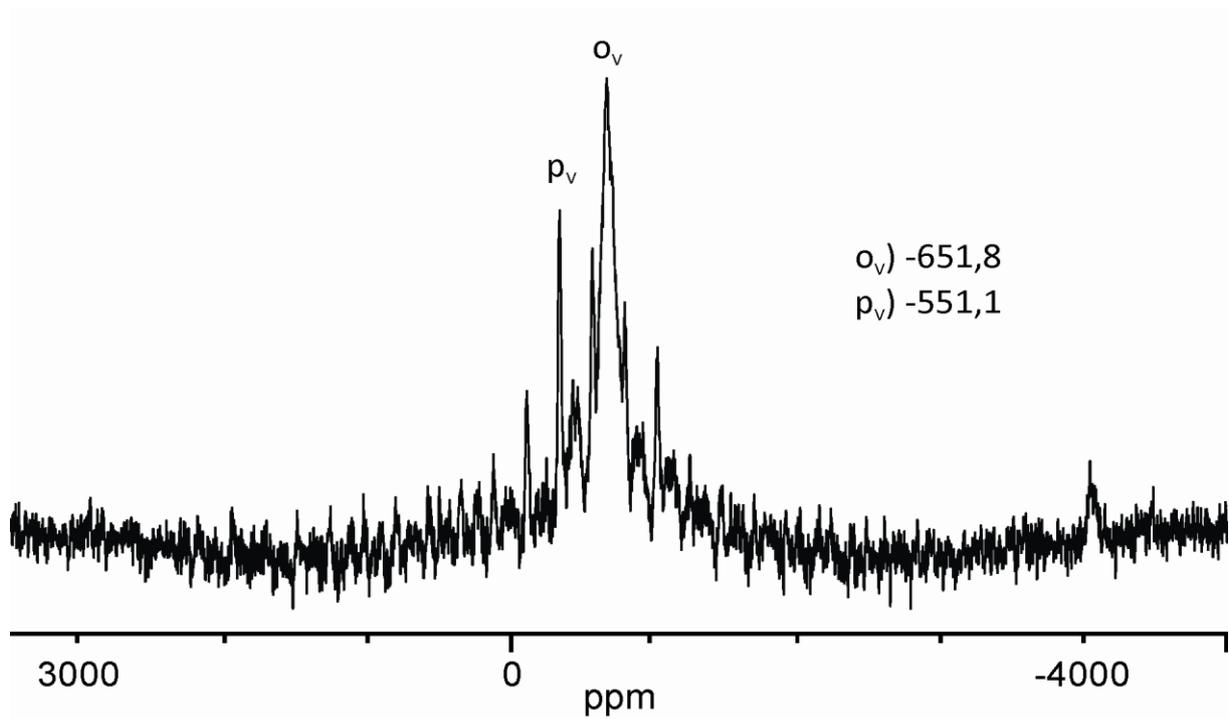


Abbildung 16.49 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb78).

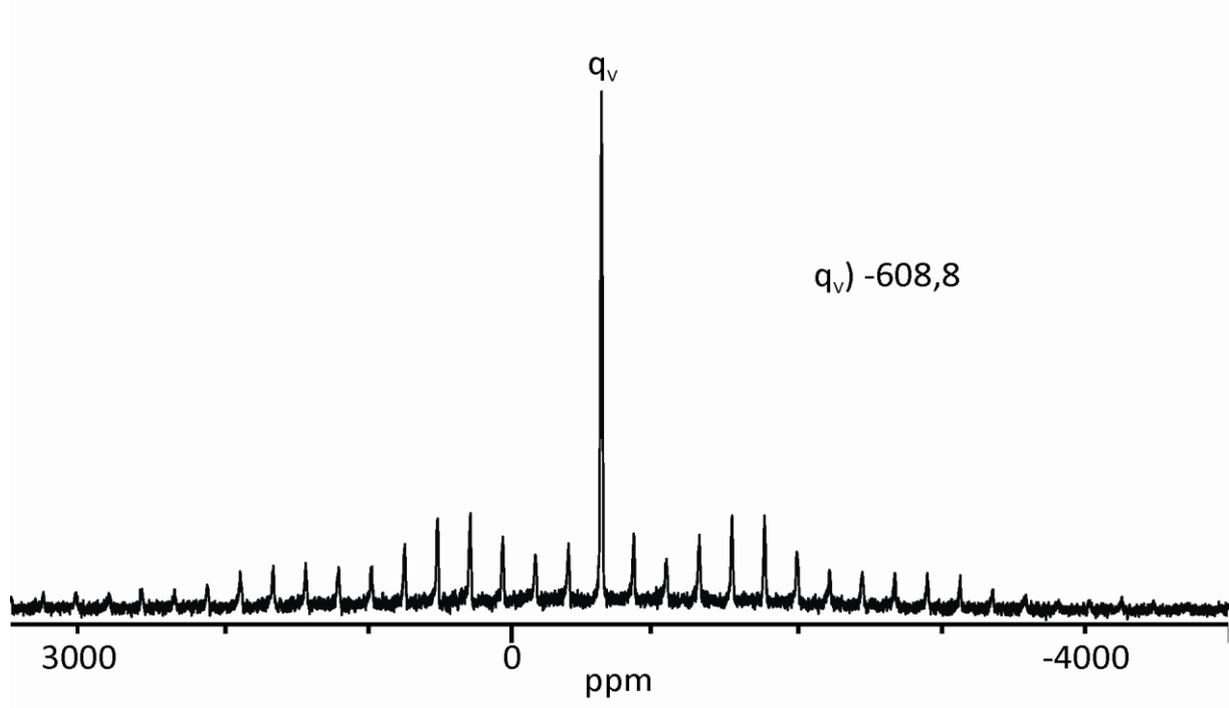


Abbildung 16.50 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb80).

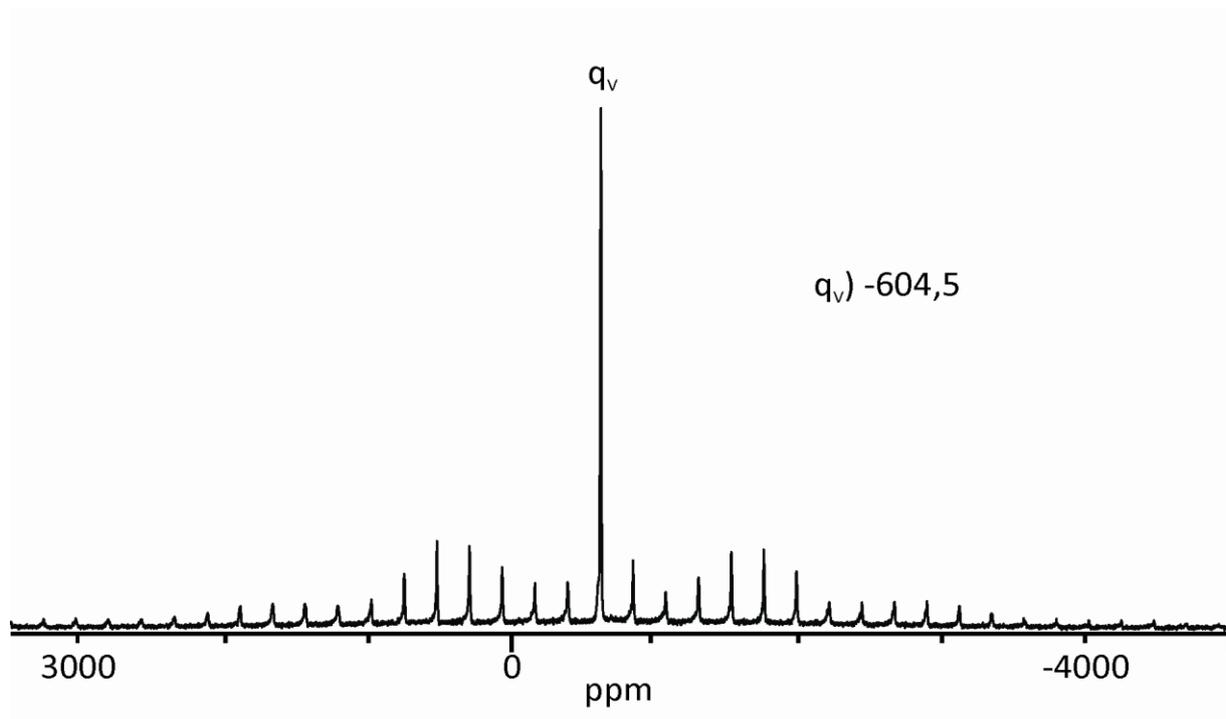


Abbildung 16.51 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, Exp. Nb82).

17 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 Die Kristallstruktur von $(VO)_2P_2O_7$ nach []. Rot: $[VO_6]$ -Oktaeder, gelb: $[P_2O_7]$ -Einheiten.	4
Abbildung 1.2 Schematische Darstellung der selektiven Oxidation von n-Butan zu MSA.....	5
Abbildung 1.3 Intermediate bei der Selektivoxidation von n-Butan zu MSA an $(VO)_2(P_2O_7)$ nach [28,]......	6
Abbildung 2.1 Skizze der multifunktionellen Vakuumapparatur.....	10
Abbildung 2.2 Hydraulische Presse mit Presswerkzeug	11
Abbildung 2.3 Skizze des Temperaturverlaufes im Zweizonenofen.....	12
Abbildung 2.4 Schema zum chemischen Transport.....	13
Abbildung 3.1 Strahlengang einer Guinierkamera	18
Abbildung 3.2 Probenträger von Nonius (links) und Huber (rechts).....	19
Abbildung 3.3 Ewaldkonstruktion zur Abbildung der Reflexionsbedingungen.....	21
Abbildung 4.1 Probenrotation um den magischen Winkel.....	30
Abbildung 4.2 Magnetisierung eine Probe aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen	31
Abbildung 4.3 Zusammenhang von Koordination und chemischer Verschiebungsanisotropie	35
Abbildung 4.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum eines leeren Rotators mit Filzschreibermarkierung.	38
Abbildung 5.1 IP-Guinieraufnahme von TiP (A) und Simulation nach [] (B).	42
Abbildung 5.2 IP-Guinieraufnahme von $TiPO_4$ (A) und Simulation (B) nach []......	43
Abbildung 5.3 IP-Guinieraufnahme von β - $CrPO_4$ (A) und Simulation (B) nach [].	44
Abbildung 5.4 IP-Guinieraufnahme von β - $VOPO_4$ (A) und Simulation nach [113] (B).	45
Abbildung 5.5 IP-Guinieraufnahme von TiP_2O_7 (A) und Simulation (B) nach []......	46
Abbildung 5.6 IP-Guinieraufnahme von α - $Cr_2P_2O_7$	47
Abbildung 5.7 IP-Guinieraufnahme (A) von $Cr(PO_3)_3$ (C-Typ) und Simulation (B) nach [123].....	48
Abbildung 5.8 IP-Guinieraufnahme (A) von $Ti(PO_3)_3$ (C-Typ) und Simulation (B) nach [].	49
Abbildung 6.1 Darstellung eines ternären Systems aus den Komponenten A, B, und C.....	52
Abbildung 6.2 Darstellung der Temperaturabhängigkeit bei Dreikomponentensystemen im Subsolidus.	53
Abbildung 6.3 Darstellung des Vierkomponentensystems Ti / V / P / O als Phasentetraeder.	54
Abbildung 6.4 Darstellung des Vierkomponentensystems Ti / V / P / O.	55
Abbildung 6.5 Das quasiternäre System $TiO_2 / VO_{2,5} / PO_{2,5}$	55
Abbildung 7.1 Kristallstruktur von $NaZr_2(PO_4)_3$ [131].....	58
Abbildung 8.1 Kristallstruktur von TiP_2O_7	63
Abbildung 8.2 Überstruktur von TiP_2O_7	64

Abbildung 8.3 Einwaagen zur Untersuchung der Mischkristallreihe $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ und zum Einbau von Vanadium(V) in $Ti_5O_4(PO_4)_4$	66
Abbildung 8.4 IP-Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Ti1 (b), Ti2 (c), Ti3 (d), Ti4 (e) und Ti5(f).....	68
Abbildung 8.5 Photographien der Gleichgewichtsbodenkörper für den Farbvergleich.....	69
Abbildung 8.6 Vegardauftragung für $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$	72
Abbildung 8.7 IP-Guinieraufnahme von TiP_2O_7 (A) und Simulation nach [121] (B).....	73
Abbildung 8.8 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti5 (A) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (B).....	73
Abbildung 8.9 ^{31}P -MAS-NMR von TiP_2O_7 nach einer Woche Tempern bei 800 °C.....	75
Abbildung 8.10 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von 3 Mischkristallen $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ ($0,02 \leq x \leq 0,03$) (lila, grün und rot) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz) [42].	77
Abbildung 8.11 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti1 ($x = 0,075$) (blau) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz).	77
Abbildung 8.12 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ ($x = 0,12$) (rot) mit reinem TiP_2O_7 (schwarz) [42].....	77
Abbildung 8.13 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti2 ($x = 0,15$) (schwarz) mit $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (rot).	78
Abbildung 8.14 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Proben aus den Experimenten Ti3 ($x = 0,22$) (schwarz), Ti4 ($x = 0,30$) (rot) und Ti5 ($x = 0,37$) (grün).	78
Abbildung 8.15 Vergleich des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Probe aus Experiment Ti6 ($x = 0,45$) (schwarz) mit jener von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ (rot).	78
Abbildung 8.16 Erwartetes Verhältnis der Signalintensitäten von Phosphor in P_2O_7 -Gruppen und PVO_7 -Gruppen.	80
Abbildung 8.17 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von ZrV_2O_7 (Experiment Zr52; Tabelle 10.8).	81
Abbildung 8.18 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $Ti(P_{0,78}V_{0,22})_2O_7$ (Experiment Ti3).	81
Abbildung 8.19 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $Ti(P_{0,85}V_{0,15})_2O_7$ (Experiment Ti2).	82
Abbildung 8.20 Einwaagen der Gleichgewichtsexperimente im System $TiO_2 / VO_{2,5} / PO_{2,5}$	84
Abbildung 8.21 Darstellung der Phasenverhältnisse bei 700 °C.....	90
Abbildung 8.22 Darstellung der Phasenverhältnisse bei 800 bis 900 °C.....	93
Abbildung 8.23 ^{31}P -NMR-Spektrum von Probe Ti14 $\vartheta = 450$ °C.....	102
Abbildung 8.24 ^{51}V -NMR-Spektrum von Probe Ti14 (450 °C).	103
Abbildung 8.25 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Produkts von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C.	104
Abbildung 8.26 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C. Isotrope Signale von β -VOPO ₄ (h_V), V_2O_5 (i_V) und $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (k_V).	105

Abbildung 9.1 Photographie der aus dem vorangehend beschriebenen Kristallisations-experiment erhaltenen Kristalle von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ (farblos) und $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (gelblich).	112
Abbildung 9.2 Gegenüberstellung von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (a) und $\square Nb_2(PO_4)_3$ (b).	117
Abbildung 9.3 Darstellung der „anisotrop“ verfeinerten Auslenkungselipsoide für die Baugruppen „ VO_5 “ und $P2O_4$	119
Abbildung 9.4 ORTEP-Darstellung von $[Ti1O_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[P1O_4]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	120
Abbildung 9.5 ORTEP-Darstellung von $[Ti3O_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[P1O_4]$ und $[P2O_4]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	120
Abbildung 9.6 ORTEP-Darstellung der $[Ti_2O_9]$ -Dimere mit den angrenzenden Phosphat-gruppen $[P1O_4]$ und $[P2O_4]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	121
Abbildung 9.7 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$. Signale s_p und t_p ($\delta_{iso} = -43,1$ und $-49,8$ ppm) von $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$ (vgl. Abschnitt 8.3.2).....	122
Abbildung 9.8 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$. Signale von $Ti(P_{1-x}V_x)_2O_7$, liegen im Rauschen.	123
Abbildung 10.1 Das System $ZrO_2 / VO_{2,5} / PO_{2,5}$	127
Abbildung 10.2 Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse entlang des quasibinären Schnitts $Zr(PO_3)_4$ - „ $Zr(VO_3)_4$ “ bei $\vartheta = 450^\circ C$	130
Abbildung 10.3 Blick auf die b- c- (oben) und a- c-Ebene (unten) der Elementarzellen von monoklinem [191] (a) und orthorhombischem $Zr_2O(PO_4)_2$ [192] (b).	132
Abbildung 10.4 Fotos der Gleichgewichtsbodenkörper der Experimente Zr27 bis Zr33 (von links nach rechts). 136	
Abbildung 10.5 Auftragung des Zellvolumens der Proben $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$ aus den Experimenten Zr28 bis Zr33.138	
Abbildung 10.6 ^{51}V -NMR-Spektrum von BK (Zr29). Isotope Signale $Zr_2O(P_{0,96}V_{0,04}O_4)_2$ (n_V und m_V).	139
Abbildung 10.7 ^{51}V -NMR-Spektrum von BK (Zr33). Isotope Signale von V_2O_5 (i_V), und $Zr_2O(P_{0,88}V_{0,12}O_4)_2$ (n_V und m_V).	139
Abbildung 10.8 IP-Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment Zr42 (Punkt U) (A). Simulation (B) von α - $Zr_2O(PO_4)_2$ nach [191].	143
Abbildung 10.9 Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der bei $700^\circ C$ getemperten Proben von $Zr(P_{0,75}V_{0,25})_2O_7$ (schwarz) $Zr(P_{0,5}V_{0,5})_2O_7$ (rot) und $Zr(P_{0,25}V_{0,75})_2O_7$ (blau). Zur Bedeutung des „Stift-Signals“ siehe (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.4)	145
Abbildung 10.10 Darstellung der Phasenverhältnisse bei $\vartheta = 450^\circ C$	147
Abbildung 10.11 Darstellung der Phasenverhältnisse bei $700^\circ C$	148
Abbildung 10.12 Darstellung der Phasenverhältnisse bei $\vartheta = 1080^\circ C$	149
Abbildung 11.1 Das System $NbO_{2,5} / VO_{2,5} / PO_{2,5}$	153
Abbildung 11.2 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $NbOPO_4 - NbOVO_4$	154

Abbildung 11.3 Beugungsbild aus Experiment Nb7 (Punkt G) (A). Simulationen von V_2O_5 (rot), $V_4Nb_{18}O_{55}$ (grün) und von $NbOV_{0,8}P_{0,2}O_4$ (B). Sternchen: siehe Text.	156
Abbildung 11.4 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $PNb_9O_{25} - VNb_9O_{25}$	160
Abbildung 11.5 Kristallstruktur von PNb_9O_{25}	162
Abbildung 11.6 Pulver der Mischkristallreihe $P_{1-x}V_xNb_9O_{25}$	163
Abbildung 11.7 IP-Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper aus den Experimenten Nb26 (a), Nb27 (b), Nb28 (c), Nb29 (d) und Nb30 (e).	164
Abbildung 11.8 Gitterparameter a und c (oben) und Zellvolumen (unten) für die Mischkristallreihe $(P_{1-x}V_x)Nb_9O_{25}$	165
Abbildung 11.9 Kristalle von $P_{0,5}V_{0,5}Nb_9O_{25}$ (a, b) und VNb_9O_{25} (c, d) aus den Transportexperimenten.	166
Abbildung 11.10 ^{31}P -MAS-NMR Spektren von PNb_9O_{25}	167
Abbildung 11.11 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von VNb_9O_{25} (Experiment Nb82).	168
Abbildung 11.12 Abbildung der kubischen Elementarzelle von $NbP_{1,8}O_7$. Der graue Tetraeder verdeutlicht eine mögliche Leerstelle.	169
Abbildung 11.13 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $NbP_{1,8}O_7 - „NbV_{1,8}O_7“$	170
Abbildung 11.14 Vergleich der Guinieraufnahmen der festen Lösungen von $VOPO_4$ in α - $NbOPO_4$ mit den Simulationen für die Randphasen. Simulation von α - $NbOPO_4$ nach [206] (A), IP-Guinieraufnahmen des Bodenkörpers aus Experiment Nb35 (B) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (C). IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb34 (D) und Simulation nach Gitterkonstantenbestimmung (E). Simulation von α_{IT} - $VOPO_4$ nach [112]. In D „ $NbV(PO_4)_3$ “ [215] als Nebenphase (*).	174
Abbildung 11.15 Vergrößerung des quasibinären Schnitts $NbOPO_4 - VOPO_4$	175
Abbildung 11.16 Beugungsbild von Experiment Nb51 (A).	176
Abbildung 11.17 Vergleich des simulierten Beugungsbilds für „ $NbV(PO_4)_3$ “ auf der Basis von $Nb_2(PO_4)_3$ (a) und der Simulation von $Nb_{1,91}P_{2,82}O_{12}$	180
Abbildung 11.18 IP-Guinieraufnahme des Gleichgewichtsbodekörpers aus Experiment Nb57 nach Tempern bei 700 °C (A).	183
Abbildung 11.19 Kristalle von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$ aus dem Senkenbodenkörper von Experiment Nb73.	186
Abbildung 11.20 Kristallstruktur von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$	188
Abbildung 11.21 ORTEP-Darstellung der Oktaeder $[MO_6]$ mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[PO_4]$ in $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	192
Abbildung 11.22 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb76 (A) und Simulation von $T-Nb_2O_5$ nach [225].	194
Abbildung 11.23 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum der Probe „ VNb_9O_{25} “ ($\vartheta = 450$ °C, Exp. Nb78).	196
Abbildung 11.24 Darstellung der Phasenverhältnisse im System $NbO_{2,5} / VO_{2,5} / PO_{2,5}$ bei 450°C (a) 700°C (b) und bei Temperaturen oberhalb von 700°C	198

Abbildung 11.25 Darstellung der Phasenverhältnisse um die Zusammensetzung $NbV(PO_4)_3$ bei Temperaturen oberhalb von 700 °C.....	200
Abbildung 13.1 Darstellung der in [42] vorgestellten Gleichgewichtslinien.....	210
Abbildung 13.2 Darstellung des Phasentetraeders „CrO“ / $TiO_{1,5}$ / $PO_{2,5}$ / O. a).....	211
Abbildung 13.3 Darstellung des Phasentetraeders „CrO“ / $TiO_{1,5}$ / $PO_{2,5}$ / O.....	211
Abbildung 13.4 Fotografie ausgesuchter Kristalle von $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$	213
Abbildung 13.5 Darstellung der rhomboedrischen Ausgangszelle mit hexagonalen Achsen (schwarz) und den monoklinen Drillingsindividuen (rot, blau und grün).....	215
Abbildung 13.6 Vergleich der ORTEP-Darstellungen der $[CrTi_2O_{12}]$ -Trimere in $C2/c$ (links) und $R\bar{3}C$ (rechts) mit den angrenzenden Phosphatgruppen $[P1O_4]$	219
Abbildung 13.7 Magnetische Messung an $Cr^{II}_{1,57}Ti^{III}_{1,14}Ti^{IV}_{2,86}(PO_4)_6$	220
Abbildung 13.8 IP-Guinieraufnahme von Experiment Cr1 (A). Simulation von TiP_2O_7 nach [121] und $Cr^{II}_2Cr^{III}_4(P_2O_7)_4$ nach [236] (B). Sternchen kennzeichnet nicht identifizierten Reflex.....	224
Abbildung.13.9 IP-Guinieraufnahme von Experiment Cr5 (A). Simulationen des jeweiligen C-Typs von $Cr(PO_3)_3$ (grün) nach [123] und $Ti(PO_3)_3$ (blau) nach [126] (B). Reflexe von TiP_2O_7 (*)......	225
Abbildung 14.1 Darstellung der Phasenverhältnisse in den quasiternären Systemen bei verschiedenen Temperaturen.	228
Abbildung 14.2 Kristallstrukturen der neuen Mitglieder der NASICON-Strukturfamilie.....	229
Abbildung 15.1 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti1	231
Abbildung 15.2 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti2	232
Abbildung 15.3 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti3	233
Abbildung 15.4 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti4	234
Abbildung 15.5 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti5	235
Abbildung 15.6 IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti6	236
Abbildung 15.7 Oben: IP-Guinieraufnahme von Experiment Ti14.....	237
Abbildung 15.8 IP-Guinieraufnahme von $(VO)Ti_6(PO_4)_3$	237
Abbildung 15.9 IP-Guinieraufnahme (A) von Experiment Zr26	240
Abbildung 15.10 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,98}V_{0,02}O_4)_2$ (Zr28)	240
Abbildung 15.11 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,96}V_{0,04}O_4)_2$ (Zr29)	242
Abbildung 15.12 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,94}V_{0,06}O_4)_2$ (Zr30).....	243
Abbildung 15.13 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,92}V_{0,08}O_4)_2$ (Zr31).....	245
Abbildung 15.14 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,90}V_{0,10}O_4)_2$ (Zr32)	246
Abbildung 15.15 IP-Guinieraufnahme von $Zr_2O(P_{0,90}V_{0,10}O_4)_2$ (Zr33)	248
Abbildung 15.16 IP-Guinieraufnahme von PNb_9O_{25} (Nb26)	249

Abbildung 15.17 IP-Guinieraufnahme von $P_{0,25}V_{0,75}Nb_9O_{25}$ (Nb27).....	251
Abbildung 15.18 IP-Guinieraufnahme von $P_{0,5}V_{0,5}Nb_9O_{25}$ (Nb28)	252
Abbildung 15.19 IP-Guinieraufnahme von $P_{0,75}V_{0,25}Nb_9O_{25}$ (Nb29).....	254
Abbildung 15.20 IP-Guinieraufnahme von VNb_9O_{25} (Nb30).....	255
Abbildung 15.21 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb34	257
Abbildung 15.22 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb35	258
Abbildung 15.23 Beugungsbild von Experiment Nb47 (A).	259
Abbildung 15.24 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb52	260
Abbildung 15.25 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb57	261
Abbildung 15.26 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb57	263
Abbildung 15.27 IP-Guinieraufnahme des QBK aus Experiment Nb60	264
Abbildung 15.28 IP-Guinieraufnahme des QBK aus Experiment Nb63	265
Abbildung 15.29 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb84	267
Abbildung 15.30 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb85	267
Abbildung 15.31 IP-Guinieraufnahme von Experiment Nb87	268
Abbildung 16.1 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TiP_2O_7	269
Abbildung 16.2 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von β - $VOPO_4$	269
Abbildung 16.3 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $Ti_5O_4(PO_4)_4$	270
Abbildung 16.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$	270
Abbildung 16.5 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti1	271
Abbildung 16.6 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti2.	271
Abbildung 16.7 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti3	272
Abbildung 16.8 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti4	272
Abbildung 16.9 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti5	273
Abbildung 16.10 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti6.	273
Abbildung 16.11 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr46.....	274
Abbildung 16.12 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr48.....	274
Abbildung 16.13 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr50.....	275
Abbildung 16.14 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr45.....	275
Abbildung 16.15 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr47.....	276
Abbildung 16.16 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr49.....	276
Abbildung 16.17 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$ (Experiment Ti23).	277
Abbildung 16.18 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14	277

Abbildung 16.19 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach tempern bei 525 °C.	278
Abbildung 16.20 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb26).	278
Abbildung 16.21 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb79).	279
Abbildung 16.22 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb80).	279
Abbildung 16.23 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb81).	280
Abbildung 16.24 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450$ °C, Exp. Nb75).	280
Abbildung 16.25 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450$ °C, Exp. Nb76)	281
Abbildung 16.26 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 450$ °C, Exp. Nb77).	281
Abbildung 16.27 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von ZrV_2O_7 , Experiment Zr52.	282
Abbildung 16.28 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	282
Abbildung 16.29 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\beta\text{-VOPO}_4$	283
Abbildung 16.30 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von V_2O_5	283
Abbildung 16.31 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti1.	284
Abbildung 16.32 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti2.	284
Abbildung 16.33 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti3.	285
Abbildung 16.34 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti4.	285
Abbildung 16.35 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti5.	286
Abbildung 16.36 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr46.	286
Abbildung 16.37 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr48.	287
Abbildung 16.38 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr50.	287
Abbildung 16.39 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr45.	288
Abbildung 16.40 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr47.	288
Abbildung 16.41 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr49.	289
Abbildung 16.42 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Zr51.	289
Abbildung 16.43 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14.	290
Abbildung 16.44 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von Experiment Ti14 nach 3 Wochen bei 525°C	290
Abbildung 16.45 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$, Experiment Ti23	291
Abbildung 16.46 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$, Experiment Zr29.	291
Abbildung 16.47 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Zr33).	292
Abbildung 16.48 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb76).	292
Abbildung 16.49 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb78).	293
Abbildung 16.50 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb80).	293
Abbildung 16.51 ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ ($\vartheta = 1000$ °C, Exp. Nb82).	294

18 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1 Ausgewählte industrielle Verfahren mit katalysierten Reaktionen [3,].	2
Tabelle 1.2 Zusammenfassung einiger als katalyserelevant diskutierte Oberflächenspezies auf einem VPO-Katalysator mit ausgebildeter (200) Fläche [].	4
Tabelle 4.1 ^{31}P -NMR Verschiebungsparameter von Orthophosphaten (Q^0).	34
Tabelle 4.2 ^{31}P -NMR Verschiebungsparameter von Pyrophosphaten (Q^1).	34
Tabelle 4.3 ^{31}P -NMR Verschiebungsparameter von Metaphosphaten (Q^2).	35
Tabelle 4.4 Orthovanadate in regulärer tetraedrischer Umgebung (VO_4 , Q^0).	36
Tabelle 4.5 Pyrovanadate mit schwach verzerrten VO_4 -Einheiten (VO_4 , Q^1).	36
Tabelle 4.6 Metavanadate mit verzerrt-tetraedrischen VO_4 -Einheiten (VO_4 , Q^2).	37
Tabelle 4.7 Vanadate und Vanadyl(V)-phosphate mit verzerrt-oktaedrischen VO_6 -Einheiten.	37
Tabelle 4.8 Zusammenfassung der verwendeten Kürzel für die ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Signale.	39
Tabelle 5.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen.	41
Tabelle 8.1 Experimente zu Mischkristallbildungen im quasiternären System $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$.	67
Tabelle 8.2 Zusammenfassung der Transportexperimente zur Mischkristallreihe.	69
Tabelle 8.3 Auswertung der Guinieraufnahmen zu den Experimenten Ti1 bis Ti6.	71
Tabelle 8.4 Zuordnung der ^{31}P -Signale zu den jeweiligen Phosphorlagen [170].	74
Tabelle 8.5 Zusammenfassung der in [42] beobachteten Mischkristallphasen $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$.	76
Tabelle 8.6 Zuordnung der Einwaagepunkte entlang des quasibinären Schnitts $\text{TiP}_2\text{O}_7/\text{TiV}_2\text{O}_7$.	84
Tabelle 8.7 Zusammenfassung der Experimente mit den Gitterkonstanten des beobachteten Mischkristalls.	86
Tabelle 8.8 Gleichgewichtsexperimente bei 700 °C und unterschiedlichen Vortemperbedingen.	88
Tabelle 8.9 Gleichgewichtsexperimente bei 800 °C.	94
Tabelle 8.10 Gleichgewichtsexperimente bei 850 °C.	95
Tabelle 8.11 Gleichgewichtsexperimente bei 900 °C.	96
Tabelle 8.12 Gleichgewichtsexperimente bei 450 bis 600 °C.	98
Tabelle 8.13 Synthese von Proben der Nominalzusammensetzung $\text{Ti}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ für die katalytischen Untersuchungen.	101
Tabelle 9.1 Ergebnis der EDX-Analyse des für die Einkristallstrukturanalyse verwendeten Kristalls von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.	112
Tabelle 9.2 $(\text{V}^{\text{V}}\text{O})\text{Ti}_6^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_9$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten.	115
Tabelle 9.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.	116
Tabelle 9.4 Interatomare Abstände (Å) in $(\text{VO})\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_9$.	116

Tabelle 9.5 Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter von $(VO)Ti_6(PO_4)_9$	116
Tabelle 9.6 Integrierte Intensität und Zuordnung der ^{31}P -NMR-Peaks zu den Phosphorlagen	122
Tabelle 10.1 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $Zr(PO_3)_4$ -„ $Zr(VO_3)_4$ “.....	128
Tabelle 10.2 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $Zr_2O(PO_4)_2$ - „ $Zr_2O(VO_4)_2$ “.....	134
Tabelle 10.3 Experimente zur Mischkristallbildung $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$	135
Tabelle 10.4 Gleichgewichtsexperimente bei $\vartheta = 700$ °C entlang des quasibinären Schnitts $Zr_2O(PO_4)_2$ - „ $Zr_2O(VO_4)_2$ “.....	136
Tabelle 10.5 Auswertung der Guinieraufnahmen von $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$; $n(\text{Refl.})$: Anzahl der zur Indizierung verwendeten Reflexe.....	137
Tabelle 10.6 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $Zr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ / „ $Zr_{0,25}Zr_2(VO_4)_3$ “.....	141
Tabelle 10.7 Proben von $Zr_2O(P_{1-x}V_xO_4)_2$ für die katalytischen Untersuchungen.....	143
Tabelle 10.8 Proben von $Zr(P_{1-x}V_x)_2O_7$ für die katalytischen Untersuchungen.....	144
Tabelle 10.9 Zusammenfassung der in den ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Spektren beobachteten Resonanzen und deren isotrope chemische Verschiebungen.	146
Tabelle 11.1 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $NbOPO_4$ - $NbOVO_4$ bei $\vartheta = 450$ °C.....	155
Tabelle 11.2 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $NbOPO_4$ - $NbOVO_4$ bei $\vartheta = 550$ und 450 °C.....	157
Tabelle 11.3 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $NbOPO_4$ - $NbOVO_4$ bei $\vartheta = 700$ und 800 °C.....	159
Tabelle 11.4 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts PNb_9O_{25} - VNb_9O_{25} . Nr.(Pos.): Kennung des Experiments und Position im Phasendreieck (Abbildung 11.4). T: Temperatur, t: Temperdauer. .	161
Tabelle 11.5 Auswertung der Guinieraufnahmen von $P_{1-x}V_xNb_9O_{25}$. $n(\text{Refl.})$: Anzahl der für die Indizierung verwendeten Reflexe; $4\theta_{\min} / 4\theta_{\max}$: Untersucher Winkelbereich.....	163
Tabelle 11.6 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $NbP_{1,8}O_7$ - „ $NbV_{1,8}O_7$ “ bei $\vartheta = 450$ und 700 °C.....	170
Tabelle 11.7 Vergleich der Gitterparameter der Mischkristallphasen $Nb_{1-x}V_xOPO_4$	173
Tabelle 11.8 Gleichgewichtsexperimente entlang des quasibinären Schnitts $NbOPO_4$ - $VOPO_4$	177
Tabelle 11.9 Experimente entlang des quasibinären Schnitts $V_4Nb_{18}O_{55}$ - „ $P_4Nb_{18}O_{55}$ “ bei $\vartheta = 550$ °C.....	178
Tabelle 11.10 Experimente an Luft zur Darstellung von pulverförmigem $NbV(PO_4)_3$. Nr.: Kennung des Experiments. T: Temperatur, t: Temperdauer.....	182
Tabelle 11.11 Gitterparameter von Experimenten zur Darstellung von $NbV(PO_4)_3$	184
Tabelle 11.12 Zusammenfassung der Experimente zum chemischen Gasphasentransport von „ $NbV(PO_4)_3$ “. TM: Transportmittel, QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper, ABK: Ausgangsbodenkörper	185
Tabelle 11.13 $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, Datensammlung und Verfeinerung.	189

<i>Tabelle 11.14 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$.</i>	190
<i>Tabelle 11.15 Interatomare Abstände in $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$.</i>	190
<i>Tabelle 11.16 Anisotrope Auslenkungsparameter von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$.</i>	190
<i>Tabelle 11.17 Ergebnis der EDX-Analyse verschiedener, auf der Senkenseite von Versuch Nb73 abgeschiedener Kristalle von $Nb_{1,3}V_{0,7}P_{2,86}O_{12}$.</i>	190
<i>Tabelle 11.18 Proben für die katalytischen Untersuchungen.</i>	193
<i>Tabelle 12.1 Charakterisierung der untersuchten Katalysatoren.</i>	203
<i>Tabelle 12.2 Ergebnisse der katalytischen Tests bei verschiedenen Bedingungen.</i>	206
<i>Tabelle 13.1 $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, sowie Angaben zu Datensammlung und Verfeinerung.</i>	216
<i>Tabelle 13.2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$.</i>	217
<i>Tabelle 13.3 Interatomare Abstände in $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$.</i>	217
<i>Tabelle 13.4 Isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter von $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$.</i>	217
<i>Tabelle 13.5 Vergleich der interatomaren Abstände von $Cr_{1,57}Ti_4(PO_4)_6$ im rhomboedrischen Strukturmodell und der Lösung als monokliner Drilling.</i>	218
<i>Tabelle 13.6 Vergleich des erwarteten magnetischen Momentes von $Cr^{II}_{1,57}Ti^{III}_{1,14}Ti^{IV}_{2,86}(PO_4)_6$.</i>	221
<i>Tabelle 13.7 Zusammenfassung der Experimente zum Redoxverhalten von Chrom(III) gegen Titan(III) bei 950 °C.</i>	223
<i>Tabelle 15.1 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti1</i>	231
<i>Tabelle 15.2 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti2</i>	232
<i>Tabelle 15.3 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti3</i>	233
<i>Tabelle 15.4 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti4</i>	234
<i>Tabelle 15.5 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti5</i>	235
<i>Tabelle 15.6 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment Ti6</i>	236
<i>Tabelle 15.7 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(VO)Ti_6(PO_4)_3$.</i>	238
<i>Tabelle 15.8 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr28.</i>	241
<i>Tabelle 15.9 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr29.</i>	242
<i>Tabelle 15.10 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr30.</i>	244
<i>Tabelle 15.11 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr31.</i>	245
<i>Tabelle 15.12 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr32.</i>	247
<i>Tabelle 15.13 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Zr33.</i>	248
<i>Tabelle 15.14 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb26</i>	250
<i>Tabelle 15.15 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb27</i>	251
<i>Tabelle 15.16 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb28</i>	253

<i>Tabelle 15.17 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb29</i>	<i>254</i>
<i>Tabelle 15.18 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb30</i>	<i>256</i>
<i>Tabelle 15.19 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb_{0,64}V_{0,36}OPO₄</i>	<i>257</i>
<i>Tabelle 15.20 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb35</i>	<i>258</i>
<i>Tabelle 15.21 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb52</i>	<i>260</i>
<i>Tabelle 15.22 Indizierung von NbV(PO₄)₃ aus dem Pulverdiffraktogramm von Nb57.....</i>	<i>261</i>
<i>Tabelle 15.23 Indizierung von NbP_{1,8}O₇ aus dem Pulverdiffraktogramm von Nb57</i>	<i>262</i>
<i>Tabelle 15.24 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Nb57</i>	<i>263</i>
<i>Tabelle 15.25 Indizierung des QBK aus Experiment Nb60.....</i>	<i>264</i>
<i>Tabelle 15.26 Indizierung des QBK aus Experiment Nb63.....</i>	<i>266</i>

19 Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1207.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101 Auflage, De Gruyter, Berlin, **1995**.
- [3] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [4] A. A. Parmentier, *Die Kunst Brod aus Erdäpfeln zu backen ohne Vermischung mit irgend einem Getraidemehl*, Verlag Bartholomäi, Augsburg **1779**.
- [5] J. W. Döbereiner, *Zur Chemie des Platins*, Balz'sche Buchhandlung, Stuttgart **1836**.
- [6] J. H. van 't Hoff, *Studien zur chemischen Dynamik*, W. Engelmann, Leipzig **1896**.
- [7] W. Ostwald, *Chemische Theorie der Willensfreiheit*, Ber. Vh. der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig. Math.-phys. Kl. **1894**, 46, 334.
- [8] F. Schüth, *Chem. unserer Zeit*, **2006**, 40, 92.
- [9] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [10] *Folienserie des Fonds der chemischen Industrie*, **1985**, Nr.19 :Katalyse
- [11] J. A. Godfrey, R. A. Searles, *Chem. Tech.* **1981**, 10 1271.
- [12] B. Cornils, W.A. Herrmann, R. Schlögl, C. Wong, *Catalysis from A to Z*, 2. Auflage, Wiley-VCH, **2003**.
- [13] F. Rosowski, *Vorlesung Heterogene Katalyse*, Universität Bonn, **2010**
- [14] F. Cavani, *Catal. Today* **2010**, 157, 8.
- [15] B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, Verlag Wiley-VCH, **2000**.
- [16] C. Batiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal.* **1996**, A137, 179.
- [17] R. I. Bergman, N. W. Frisch, US Patent 3 293 268 (**1966**).
- [18] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 55.
- [19] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifiro, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* **2006**, 38, 147.
- [20] R. Schlögl, N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [21] The Royal Society of Chemistry, *Catalysis*, Volume 18, RS-C, Cambridge **2005**.

- [22] F. Cavani, F. Trifirò, *Catalysis* **1994**, *11*, 246.
- [23] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman, A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 1055.
- [24] M. Abon, J. C. Volta, *Appl. Catal.* **1997**, *A157*, 173.
- [25] G. Bergeret, M. David, J. P. Broyer, J. C. Volta, G. Hecquet, *Catl. Today* **1987**, *1*, 37.
- [26] N. Harrouch-Batis, H. Batis, A. Ghorbel, J. C. Vedrine, J. C. Volta, *J. Catal.* **1991**, *128*, 248.
- [27] J. Frey, Y. S. Ooi, B. Thomas, V. R. R. Marthala, A. Bressel, Th. Schölkopf, Th. Schleid, M. Hunger, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2009**, *35*, 130.
- [28] J. T. Gleaves, J. R. Ebner and T. C. Kuechler, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*, 49.
- [29] M.A. Pepera, J. L. Callahan, M. J. Desmond, E. C. Milberger, P. R. Blum and N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4883.
- [30] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **1954**, *3*, 41.
- [31] E. Benser, *Dissertation*, Universität Bonn, **2007**, URN:nbn:de:hbz:5N-13219.
- [32] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Fundamental and Applied Catalysis*, Kulwer Academic/Plenum Publishers: New York **2001**
- [33] G. J. Hutchings and R. Higgins, *J. Catal.*, **1996**, *162*, 153.
- [34] G. J. Hutchings, *Appl. Catal.*, **1991**, *72*, 1.
- [35] M. Brutovsky, S. Gerej, *Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 403.
- [36] M. Brutovsky, S. Gerej, F. Vasilco, J. Gerejova, *Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 1290.
- [37] P. G. Pries de Oliveira, J. G. Eon, M. Chavant, A. S. Riche, V. Martin, S. Caldarelli, J. C. Volta, *Catal. Today* **2000**, *57*, 177.
- [38] A. M. Duarte-Farias, W. A. Gonzales, P. G. Oliveira, J. G. Eon, J. M. Herrmann, M. Aoutine, S. Loridant, J. C. Volta, *J. Catal.* **2002**, *208*, 238.
- [39] V. V. Gulians, J. B. Benziger, S. Sundaresan I. E. Wachs, A. M. Hirt, *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 87.
- [40] R. Schlögel, *persönliche Mitteilung*, FHI Berlin, **2010**.
- [41] R. Glaum, C. W. Nieuwoudt, C. K. Dobner, M. Eichelbaum, F. Gruchow, C. Heine, A. Karpov, R. Kniep, F. Rosowski, R. Schlögel, S. A. Schunk, S. Titlbach, A. Trunschke, *Chem. Ing. Tec.* **2012** *84*, 1766.
- [42] S. Titlbach, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**
- [43] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth*, **1982**, *57*, 585.

- [44] A. Schnabel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2011**.
- [45] T. Droß, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**. URN:nbn:de:hbz:5N-03770.
- [46] K. Panagiotidis, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**. URN:nbn:de:hbz:5N-18379.
- [47] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [48] M. Schöneborn, *Dissertation*, Universität Bonn, **2008**. URN: nbn:de:hbz:5N-15425.
- [49] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **1993**.
- [50] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [51] E. Prince, *International Tables for Crystallography*, 3rd Edition, **2004**, C, 206.
- [52] T. Droß, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**.
- [53] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, 89, 336.
- [54] Programm AIDA: Advanced Image Data Analyser (AIDA). Version 2,2, Raytest-Isotopenmeßgeräte GmbH, **1999**.
- [55] HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, **2010**.
- [56] Origin 6,1G, OriginLab Corporation, **1991 – 2000**.
- [57] ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2.01. Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **1997**.
- [58] ICSD-Datenbank: Find-It Version 1.8.1 Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **2003-2012**.
- [59] K.Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73.
- [60] R. Hübenthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.
- [61] PDF-2, JCPDS-ICDD - International Centre for Diffraction Data, **2008**.
- [62] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen, **1980**.
- [63] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, Teubner Verlag, **2002**.
- [64] G. M. Sheldrick: "SHELXS-86, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [65] G. M. Sheldrick: *SHELXL-97, A Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [66] J. de Meulenaar and H. Tompa, *Acta Crystallogr. Sect A*, **1965**, 19, 1014.
- [67] P. Coppens in *Crystallographic Computing* ed F.R. Ahmed, S.R. Hall and C.P. Huber, Copenhagen, Munksgaard, **1970**, 255.
- [68] A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, *Acta. Crystallogr. Sect A*, **1968**, 24, 351.

- [69] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect A*, **1995**, *51*, 33.
- [70] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 372.
- [71] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, *A90*, 517.
- [72] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **2006**, *98*, 600.
- [73] J. Karlé, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* **1952**, *10*, 267.
- [74] Atta-ur-Rahman, *Nuclear Magnetic Resonance (Basic Principles)*, Springer-Verlag **1986**.
- [75] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon, 13-NMR-Spectroscopy*, VCH Weinheim **1987**.
- [76] B. Wrackmeyer, *Chem. Unserer Zeit*, **1988**, *22*, 100.
- [77] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5.Auflage, VCH, Weinheim, **2004**
- [78] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224.
- [79] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Kraslinikov, K. I. Zamarae, *Prog. NMR Spectr.* **1992**, *24*, 457.
- [80] G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 408.
- [81] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3061.
- [82] M. A. Dollase, M. Feike, H. Förster, T. Schaller, I. Schnell, A. Sebald, S. Steuernagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3807.
- [83] S. A. Ennaciri, C. Rkha, P. Bardoux, J. Livage, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 227.
- [84] F. B. Abdelouhab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvre, J. C. Volta, *J. Catal.* **1992**, *134*, 151.
- [85] L. Griffiths, A. Root, R. K. Harris, K. J. Packer, A. M. Chippendale, F. R. Tromans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2247.
- [86] B. Moreno, C. O. Rodrigues, B. N. Bailey, J. A. Urbina, S. N. J. Moreno, R. Docampo, E. Oldfield, *FEBS Letters* **2002**, *523*, 207.
- [87] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D. L. Price, *J. Non-Crystalline Solids*, **2001**, *283*, 88.
- [88] D. Ehrt, C. Jaeger, *Z. Physik. Chem.* **1989**, *162*, 109.
- [89] F. Fayon, C. Bessada, J. -P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5212.
- [90] K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2371.
- [91] D. Ehrt, C. Jäger, *Z. Physik. Chem.* **1988**, *159*, 89.

- [92] N. E. Rashid, B. L. Philips, S. H. Risbud, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 2464.
- [93] R. N. Pletnev, N. I. Lazukova, V. A. Gubanov, *Zh. Fiz. Khim.* **1977**, *51*, 2359.
- [94] H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6796.
- [95] V. A. Gubanov, R. N. Pletnev, V. N. Lisson, A. K. Chirkov, *Spectrosc. Lett.* **1977**, *10*, 527.
- [96] G. V. Basuev, R. N. Pletnev, W. K. Slepuchin, V. N. Lisson, G. P. Shveykin, *Izvest. Neorg. Mater.* **1978**, *14*, 711.
- [97] R. N. Pletnev, V. N. Lisson, V. A. Gubanov, A. K. Chirkov, *Fiz. Tverd. Tela*, **1974**, *16*, 289.
- [98] R. N. Pletnev, V. A. Gubanov, A. K. Chirkov, *Zh. Struct. Khim.* **1976**, *17*, 938.
- [99] V. A. Gubanov, N. I. Lazukova, R. N. Pletnev, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, *23*, 655.
- [100] S. D. Gornostansky, G. V. Stager, *J. Chem Phys.* **1967**, *46*, 4959.
- [101] O. B. Lapina, D. F. Khabibulin, A. A. Shubin, V. M. Bondareva. *J. Mol. Catal.* **2000**, *A162*, 381.
- [102] O. B. Lapina, D. F. Khabibulin, A. A. Shubin, V.V. Terskikh, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2008**, *53*, 128.
- [103] R. Siegel, N. Dupre, M. Querton, J. Hirschinger, *Mag. Res. Chem.* **2004**, *42*, 1022.
- [104] W. Hoffbauer, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn, **2009-2012**.
- [105] Programmbeschreibung: *EDAX-Analysensystem* Philips, Eindhoven, **1986**.
- [106] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 706.
- [107] N. Schoenberg, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 226.
- [108] R. Glaum, M. Reehuis, N. Stuesser, U. Kaiser, F. Reinauer, *J. Solid State Chem.*, **1996**, *126*, 15.
- [109] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [110] J. P. Attfield, P.D. Battle, A.K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 357.
- [111] M. Tachez, F. Theobald, E. Bordes, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 280.
- [112] B. Jordan, C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **1973**, *51*, 2621.
- [113] R. Gopal, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 432.
- [114] E. Bordes, P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 294.
- [115] R. L. Harlow, Z. G. Li, N. Herron, H. S. Horowitz, E. M. McCarron, J. W. Richardson Jr. B. H. Toby, *persönliche Mitteilung ICSD* **2009/01**.

- [116] S. C. Lim, J. T. Vaughey, W. T. A. Harrison, L. L. Dussac, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 219.
- [117] F. Girgsdies, T. Ressler, R. Schlögl, W.-S. Dong, K. K. Bartley, G. J. Hutchings, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 807.
- [118] H. Wibbeke, *ICDD Grant – in – Aid* **1985**.
- [119] P. Amorosós, M.D. Marcos, M. Roca, J. Alamo, A. Beltrán- Porter, D. Beltrán- Porter, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1393.
- [120] A. Winkler, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *346*, 92.
- [121] S.T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 225.
- [122] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 145.
- [123] M. Gruß, R. Glaum, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2647.
- [124] F. D'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1237.
- [125] F. Reinauer, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [126] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 1643.
- [127] J. W. Gibbs, The Transaction of the Connecticut Academy of Arts and Sciences Volume XI, Published by the Academy **1901**.
- [128] L. Euler „Elementa doctrinae solidorum“, *Nova acta erud.* **1760**, 16.
- [129] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, **1984**.
- [130] R.L. Torres-Roldán, A. García-Casco, P.A. García-Sánchez, *Computers and Geosciences*, **2000**, *26*, 779.
- [131] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1822.
- [132] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 6, 99.
- [133] A. Mouline, M. Alami, R. Brochu, R. Olazcuaga, C. Parent, G. Le Flem, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 899.
- [134] M. P. Crosnier-Lopez, M. Barre, F. le Berre, J. L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2714.
- [135] J. Alamo, R. Roy, *Am. Ceram. Soc.* **1984**, *C80*.
- [136] S. Barth, R. Olazcuaga, P. Gravereau, G. le Flem, P. Hagenmüller, *Mater. Lett.* **1993**, *16*, 96.
- [137] S. Senbhagaraman, T. N. Guru Row, A. M. Umarji, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 309.

- [138] H. Fakrane, A. Aatiq, M. Lamire, C. Delmas, *Ann. Chim.(Paris)* **1998**, *23*, 81.
- [139] A. Aatiq, M. Menetrier, A. El Jazouli, C. Delmas, *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 391.
- [140] S. Benmokhtar, A. El Jazouli, A. Aatiq, J. P. Chaminade, P. Graverau, A. Wattiaux, L. Fournès, J. C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2004.
- [141] A. El Bouari, A. El Jazouli, J. M. Dance, G. Le Flem, R. Olazcuaga, *Adv. Mat. Res.* **1994**, *1*, 173.
- [142] A. El Bouari, A. El Jazouli, J. M. Dance, G. Le Flem, R. Olazcuaga, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 224.
- [143] J. Derouet, L. Beaury, P. Porcher, R. Olazcuaga, J. M. Dance, G. Le Flem, A. El Bouari, A. El Jazouli, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 230.
- [144] R. Olazcuaga, G. Le Flem, A. Boireau, J. L. Soubeyroux, *Adv. Mat. Res.* **1995**, *1*, 177.
- [145] M. Schöneborn, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1843.
- [146] A. Leclaire, H. Chahboun, D. Groult, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 168.
- [147] R. Glaum, *Dissertation*, Universität Gießen, **1990**.
- [148] A. Leclaire, M. Lamire, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 1181.
- [149] S.-L. Wang, C.-C. Wang, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 409.
- [150] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gerardin, B. Ouladdiaf, *J. Solid State Chem.* **2002**, *164*, 71.
- [151] H. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 46.
- [152] M. S. Islam, *Dissertation*, Uni. Bonn, **2012**. URN: nbn:de:hbz:5N-27605.
- [153] M. Schöneborn, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne, R. Glaum, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 741.
- [154] S. del Val, M. López Granados, J. L. G. Fierro, J. Santamaría-González, A. Jiménez López, T. Blasco, *J. Catalysis* **2001**, *204*, 466.
- [155] G. Centi, *Appl Catal.* **1996**, *A147*, 267.
- [156] P. Ciambelli, P. Galli, L. Lisi, M.A. Massucci, P. Patrono R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal.* **2000**, *A203*, 133.
- [157] M. Martinez-Lara, L. Moreno-Real, R. Pozas-Tormo, A. Jimenez-Lopez, S. Bruque, P. Ruiz, G. Poncelet, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 5.
- [158] B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal.* **1997**, *A157*, 263.

- [159] K. V. Narayana, A. Venugopal, K. S. Rama Rao, S. Khaja Masthan, V. Venkat Rao, R. Kanta Rao, *Appl. Catal.* **1998**, A167, 11.
- [160] W. J. Stark, K. Wegner, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *J. Catal.* **2001**, 197, 182.
- [161] R. A. Overbeek, P. A. Warringa, M. J. D. Crombag, L. M. Visser, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Appl. Catal.* **1996** A135, 209.
- [162] M. L. Lindberg, C. L. Christ, *Acta Crystallogr.* **1959**, 1959, 20.
- [163] S. Titlbach, W. Hoffbauer, R. Glaum, *J. Solid State Chem.* **2012**, 196, 565.
- [164] G. R. Levi, G. Peyronel, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 190.
- [165] H. Völlenke, A. Wittman, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 956.
- [166] U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [167] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [168] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 69.
- [169] M. Baldus, B. H. Meier, *J. Magn. Reson.* **1996**, A65, 121.
- [170] X. Helluy, C. Marichal, A. Sebald, *J. Phys. Chem.* **2000**, B104, 2836.
- [171] A. Burdese, M. L. Borlera, *Ann. Chim. Rom.* **1963**, 50, 1570.
- [172] L. O. Hagmann, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 327.
- [173] E. Banks, R. Sacks, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1053.
- [174] N. Kinomura, M. Hirose, N. Kumada, F. Muto, *Mater Res. Bull.* **1985**, 20, 379.
- [175] H. Fukuoka, H. Imota, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, 119, 98.
- [176] J. Kretschmer, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**
- [177] G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* **1942**, 72, 83.
- [178] E. J. Baran, *J. Less-common Met.* **1976**, 46, 343.
- [179] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17.
- [180] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [181] V. Korthuis, N. Khosrovani, A. W. Sleight, A. W. Roberts, R. Dupree, W. W. Warren, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 412.
- [182] Z. Otwinowski, W. Minor, "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography*, part A, p.307-326, **1997**, C.W. Carter, R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).

- [183] N. W. Alcock, *Acta Crystallogr.* **1974**, A40, 332.
- [184] L. J. Farrugia, WinGX 1.64.05 - An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [185] J. Supeř, U. Abram, A. Hagenbach, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5591.
- [186] J. Galy, R. Enjalbert, G. Jugie, *J. Solid State Chem.* **1983**, 47, 143.
- [187] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 851.
- [188] S. Kuba, *Dissertation*, Uni München, **2001**, URN: nbn:de:bvb:19-2523.
- [189] Yu.E. Gorbunova, V.V.Ilyukhin, V.G. Kuznetsova, A.V. Lavrov, S.A. Linde, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1977**, 234, 628.
- [190] Yu.E. Gorbunova, V.V.Ilyukhin, V.G. Kuznetsova, A.V. Lavrov, S.A. Linde, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1976**, 226, 1329.
- [191] G. Wallez, J. P. Souron, M. Quarton, *J. Solid State Sci.* **2006**, 8, 1061.
- [192] W. Gebert, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 1768.
- [193] O. E. Harrison, H. A. McKinstry, F. A. Hummel, *J. Am Ceram. Soc.* **1982**, 37, 277.
- [194] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1467.
- [195] J. A. A. Ketelaar, *Chemisch Weekblad*, **1935**, 33, 51.
- [196] J. A. A. Ketelaar, *Nature (London)*, **1936**, 137, 316.
- [197] S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* **1936**, 94, 414.
- [198] A. Clearfield, D. Smith, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 431.
- [199] Sonderausgabe *Catal. Today*, **1990**, 8.
- [200] F. M. Reguera, L. R. Raddi de Araujo, M. C. Picardo, F. O. Bello, C. F. Scofield, N. M. Ribeiro Pastura, W. Araujo Gonzalez, *Mater. Res.* **2004**, 2, 343.
- [201] R. A. Grey, WO 2003 / 2031001977 (**11.12.2003**).
- [202] I. E. Wachs, J. M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, *Catal. Today* **1996**, 28, 199.
- [203] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, **2003**.
- [204] M. Ziolek, *Catal. Today* **2003**, 78, 47.
- [205] C. Boernert, W. Carillo-Cabrera, P. Simon, H. Langbein, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 1038.

- [206] M. T. Casais, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.* **1993**, *120*, 261.
- [207] J.M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 72.
- [208] J. M. Amarilla, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Materials Letters*, **1989**, *8*, 132.
- [209] V.P. Nicolaev, G.G. Sadikov, A.V. Lavrov, M.A. Porai-Koshits, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1986**, *22*, 1364.
- [210] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 98.
- [211] J.J. Zah-Letho, A. Verbaere, A. Jouanneaux, F. Taulelle, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 335.
- [212] J.J. Zah-Letho, A. Jouanneaux, A.N. Fitch, A. Verbaere, M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 1309.
- [213] D. L. Serra, S. J. Hwu, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 733.
- [214] J. L. Waring, R.S. Roth, *Acta Crystallogr.*, **1964**, *17*, 455.
- [215] P.A. Agaskar, R.K. Grasselli, D.J. Buttrey, B. White, PN.: 5,354,722 ; (**11 Okt 1994**).
- [216] U. Kaiser, G. Schmidt, R. Glaum, R. Gruehn, *ZAAC*, **1992**, *607*, 113.
- [217] A. Leclaire, H. Chaboun, D. Groult, B. Raveau, *Z. Krist.* **1986**, *177*, 277.
- [218] T. G. Amos, A. W. Sleight, *J. Solid. State. Chem.* **2001**, *160*, 230.
- [219] A. Polte, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **1994**.
- [220] V. V. Krasnikov, Z. A. Konstant, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1979**, *15*, 2164.
- [221] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Crystallogr. Rep.* **1994**, *39*, 129.
- [222] C. E. Rice, W. R. Robinson, B. C. Tofield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 345.
- [223] N. Middlemiss, C. Calvo, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2896.
- [224] R. Masse, J. C. Guitel, R. Perret, *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, **1973**, *96*, 346.
- [225] K. Kato, S. Tamura, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 673.
- [226] F. Schüth, D. Demuth, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *76*, 851.
- [227] S. A. Schunk, D. Demuth, A. Cross, O. Gerlach, A. Haas, J. Klein, J. M. Newsam, A. Sundermann, W. Stichert, W. Strehlau, U. Vietze, T. Zech, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [228] M. Saupe, R. Födisch, A. Sundermann, S. A. Schunk, K.-E. Finger, *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 66.

- [229] F. Reinauer, R. Glaum, *Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 722.
- [230] H. D. Megaw, *Crystal structures. A working approach*, Saunders Co., Philadelphia, **1973**.
- [231] E. Elkaim, J. F. Berar, C. Gleitzer, B. Malaman, M. Ijjaali, C. Lecomte, *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 428.
- [232] B. Ech Chahed, F. Jeannot, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 47.
- [233] M. Schöneborn, F. Reinauer, R. Glaum, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1367.
- [234] C. Litterscheid, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**. URN:nbn:de:hbz:5N-19280.
- [235] R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1992**, 205, 69.
- [236] R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616 46.
- [237] B. El Bali, R. Essehli, *pers. Mitteilung an R. Glaum (2009)*.
- [238] H. Lux, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, 45, 303.
- [239] H. Flood, T. Förland, *Acta. Chem. Scand.* **1947**, 1, 592.
- [240] U. Müller, *International Tables for Crystallography*, 1st Edition, **2008**, A1, 315.