

Neue Untersuchungen zur Synthese und
Charakterisierung von Phosphaten mit
ReO₃-artiger Kristallstruktur

mit einem Beitrag zu
Silver-vanadyl(IV)-phosphat



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

vorgelegt von

Knut Wittich (M.Sc.)

aus

Linz am Rhein

2019

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

Datum der Einreichung: 13.06.2019

Datum der mündlichen Prüfung: 06.12.2019

Erscheinungsjahr: 2020

Referent: Prof. Dr. R. Glaum

Korreferent: Prof. Dr. W. Mader

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Heterogene Katalyse | 1 |
| 1.2 | Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid | 5 |
| 1.2.1 | Das aktive Katalysatormaterial ($V^{IV}O$) ₂ P ₂ O ₇ | 6 |
| 1.2.2 | Der Mechanismus der Oxidationsreaktion | 7 |
| 1.2.3 | Technische Umsetzung | 11 |
| 1.2.4 | Die Optimierung von VPO und Konzepte für alternative Katalysatoren . | 12 |
| 1.3 | Betrachtungen zu WO ₃ und Phosphaten mit ReO ₃ -artigen Strukturen . | 14 |
| 1.3.1 | Das Dreistoffsystem W-P-O | 17 |
| 1.3.2 | Die multinären Systeme V-W-P-O und M-V-W-P-O | 19 |
| 1.4 | Zielsetzung dieser Arbeit | 21 |
| 2 | Materialien und Methoden | 23 |
| 2.1 | Reaktionsgefäße, Öfen und Apparaturen | 23 |
| 2.1.1 | Kieselglasampullen | 23 |
| 2.1.2 | Öfen | 24 |
| 2.1.3 | Vakuumapparatur | 25 |
| 2.2 | Präparative Methoden | 26 |
| 2.2.1 | Festkörperreaktionen | 26 |
| 2.2.2 | Solution combustion synthesis | 28 |
| 2.2.2.1 | Entwicklung und Definition der SCS | 28 |
| 2.2.2.2 | Vorgehensweise bei der SCS | 29 |
| 2.2.2.3 | Energetische Betrachtung zur SCS | 29 |
| 2.2.2.4 | Oxidationsmittel | 30 |
| 2.2.2.5 | Brennstoffe (Fuel) | 30 |
| 2.2.2.6 | Chemische Zusammensetzung der Reaktionsgemenge | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3 | Untersuchungsmethoden | 32 |
| 2.3.1 | Röntgenographische Untersuchungsmethoden | 32 |
| 2.3.1.1 | Grundlagen | 32 |
| 2.3.1.2 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 33 |
| 2.3.1.3 | Die Rietveldmethode zur Strukturverfeinerung an Hand von Pulverdaten | 36 |
| 2.3.1.4 | Strukturlösung im Realraum mit ENDEAVOUR | 39 |
| 2.3.1.5 | Einkristallstrukturanalysen | 40 |
| 2.3.1.6 | Die radiale Paarverteilungsfunktion | 43 |
| 2.3.2 | Transmissionselektronenmikroskopie | 46 |
| 2.3.3 | Magnetische Messungen | 46 |
| 2.3.4 | Dichtemessungen | 48 |
| 2.3.5 | Redox titrationen | 48 |
| 2.3.6 | Spektroskopische Untersuchungsmethoden | 49 |
| 2.3.6.1 | UV/Vis-Absorptionsspektroskopie | 49 |
| 2.3.6.2 | Kernspinresonanzspektroskopie | 51 |
| 2.3.6.3 | Infrarotspektroskopie | 55 |
| 2.3.6.4 | Elektronenspinresonanz (ESR) | 56 |
| 3 | Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur | 59 |
| 3.1 | Einleitung | 59 |
| 3.2 | ReO ₃ -artige Phosphate der Zusammensetzung (W _{1-b} P _b)O _{3-$\frac{b}{2}$} | 59 |
| 3.3 | Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO ₃ -artiger Struktur | 70 |
| 3.3.1 | Synthese der Vanadium-wolfram-phosphate | 70 |
| 3.3.2 | Vanadium-wolfram-phosphate im Zusammensetzungsbereich (V _a W _{0,5} P _{0,5-a})O _{2,5+δ} | 71 |
| 3.3.3 | Vanadium-wolfram-phosphate im Zusammensetzungsbereich (V _a W _{0,5-a} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 80 |
| 3.3.4 | Weitere Experimente zur Synthese von Vanadium-wolfram-phosphaten | 86 |
| 3.3.5 | Zusammenfassung der Ergebnisse im System V-W-P-O | 90 |
| 3.3.6 | Multinäre Wolframphosphate M _a W _{1-a-b} P _b O _{2,5+δ} mit weiteren Metallen | 92 |
| 3.3.6.1 | Substitution von Phosphor durch Arsen in ReO ₃ -artigen Wolframphosphaten | 93 |
| 3.3.6.2 | Verlauf der Phasenbildung bei ReO ₃ -artigen Molybdän-wolfram- phosphaten | 94 |
| 3.3.6.3 | Antimon enthaltende ReO ₃ -artige Wolframphosphate und deren Zersetzungsprodukte | 99 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Charakterisierung und Modellierung der ReO₃-artigen Phosphate | 105 |
| 4.1 | Charakterisierung | 105 |
| 4.1.1 | Elektronenbeugung und EDX | 105 |
| 4.1.2 | NMR-Spektroskopische Untersuchung der ReO ₃ -artigen Wolframphosphate | 108 |
| 4.1.3 | Pulverremissionsspektroskopische Untersuchungen | 111 |
| 4.1.4 | Infrarot Spektren von ReO ₃ -artigen Wolframphosphaten | 112 |
| 4.1.5 | Dichtemessungen an ReO ₃ -artigen Wolframphosphaten | 113 |
| 4.1.6 | Bestimmung der Oxidationsstufe von Vanadium in ReO ₃ -artigen Vanadium-wolfram-phosphaten | 114 |
| 4.2 | Modellierung | 116 |
| 4.2.1 | Grundlagen | 116 |
| 4.2.2 | Strukturlösung im Realraum für ReO ₃ -artige Wolframphosphate | 117 |
| 4.2.3 | Analyse der reduzierten radialen Paarverteilungsfunktion | 125 |
| 4.2.4 | Modellierung der PDF | 127 |
| 5 | Perowskit-artige Silber-wolfram-phosphate | 143 |
| 5.1 | Einleitung | 143 |
| 5.2 | Experimente zur Synthese von Natrium- und Silber-wolfram-phosphaten | 145 |
| 5.3 | Phasenbeziehungen im System AgO _{0,5} /WO ₃ /PO _{2,5} | 147 |
| 5.4 | AgWO ₂ PO ₄ und NaWO ₂ PO ₄ | 148 |
| 5.4.1 | Einkristallstrukturanalyse | 149 |
| 5.4.1.1 | AgWO ₂ PO ₄ | 151 |
| 5.4.1.2 | NaWO ₂ PO ₄ | 152 |
| 5.4.2 | Struktur | 154 |
| 5.4.2.1 | AgWO ₂ PO ₄ | 154 |
| 5.4.2.2 | NaWO ₂ PO ₄ | 157 |
| 5.5 | ³¹ P-MAS-NMR Untersuchungen an Silber-wolfram-phosphaten | 159 |
| 5.6 | Untersuchungen der PDF von Silber-wolframphosphaten | 161 |
| 6 | Die (V≡O)²⁺-Gruppe in Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇ | 165 |
| 6.1 | Einleitung | 165 |
| 6.2 | Darstellung, Kristallisation und Kristallstruktur | 166 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.3 | Die elektronische Struktur des Vanadyl(IV)-Chromophor | 169 |
| 6.3.1 | UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung | 172 |
| 6.3.2 | Magnetisches Verhalten | 175 |
| 6.3.3 | ESR-Messungen an Pulvern | 176 |
| 6.3.4 | ESR-Messungen am Einkristall | 178 |
| 6.4 | Angular-Overlap-Modelling | 181 |
| 7 | Katalytische Testmessungen | 185 |
| 7.1 | Durchführung | 185 |
| 7.2 | Ergebnisse und Diskussion | 187 |
| 8 | Zusammenfassung | 189 |
| 9 | Anhang | 195 |
| 9.1 | Verwendete Chemikalien | 195 |
| 9.2 | Pulverdiffraktogramme | 196 |
| 9.3 | Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme | 204 |
| 9.4 | Tabellen Kristallstrukturen | 212 |
| 9.4.1 | AgWO ₂ PO ₄ | 212 |
| 9.4.2 | NaWO ₂ PO ₄ | 213 |
| 9.4.3 | (Sb _{0,156} W _{0,844}) ₂ O _{3-δ} (PO ₄) ₄ | 214 |
| 9.5 | Strukturmodelle | 215 |
| 9.6 | Differenzthermoanalyse mit gekoppelter Thermogravimetrie | 216 |
| 9.7 | Angular Overlap Modelling | 217 |

Vorbemerkung:

Im Rahmen dieser Arbeit werden Formeln in Anführungszeichen gesetzt, sofern sie lediglich die Bruttozusammensetzung der Einwaage oder eines Phasengemenges wiedergeben und nicht eine explizite Verbindung beschreiben.

Die Bezeichnungen WO₃ oder ReO₃ beziehen sich in dieser Arbeit auf die definierten Verbindungen Wolframoxid und Rheniumoxid. Die ebenfalls verwendeten Bezeichnungen WO₃^{*} oder tetragonales WO₃^{*} beschreiben hingegen Wolframphosphate und multinäre Wolframphosphate, die Beugungsmuster aufweisen, welche sich basierend auf „kubischem“ WO₃ bzw. ReO₃ oder tetragonalem WO₃ indizieren lassen.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde vor dem Hintergrund der Suche nach neuen Materialien für die heterogene Katalyse und insbesondere für die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid angefertigt. $(VO)_2P_2O_7$ stellt bisher das einzige technisch verwendete Katalysatormaterial mit akzeptablen Ausbeuten (ca. 65 %^[1]) an Maleinsäureanhydrid dar^[2]. Dieser Katalysator wurde durch zahlreiche Optimierungen (Einführen von Promotoren, Kontrolle der Synthesebedingungen, Modifizierung der Oberfläche) über die Jahre immer wieder verbessert und bietet kaum weiteres Potential für eine Steigerung der Ausbeute. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer neuen, alternativen Klasse von katalytisch aktiven Materialien, die sich als metastabile multinäre Wolframphosphate mit ReO_3 -verwandter Struktur beschreiben lassen. Über *solution combustion synthesis*^[3] lassen sich diese wie auch eine Reihe weiterer thermodynamisch metastabiler Phasen darstellen^{[4],[5]}.

1.1 Heterogene Katalyse

Für die moderne chemische Industrie stellen katalytische Reaktionen einen der wichtigsten Aspekte in der Wertschöpfungskette dar. Mehr als 75 % aller Chemikalien werden durch die Verwendung von Katalysatoren hergestellt. Von diesen können wiederum mehr als 80 % den heterogenen Katalysatoren zugeordnet werden^[6]. Der großtechnische Einsatz von Katalysatoren geht auf Bernard Désormes und Nicolas Clement^[7]

[1] F. Trifirò, R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2014**, 57, 1188.

[2] N. Ballarini, F. Cavani *et al.*, *Top. Catal.* **2006**, 38, 147.

[3] A. Varma, A. S. Mukasyan *et al.*, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14493.

[4] S. C. Roy, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, urn : nbn : de : hbz : 5n-42163, **2015**.

[5] C. A. Welker-Nieuwoudt, R. Frank *et al.*, *Pat.*, DE 10 2016 007 628 A1, **2016**.

[6] J. Hagen, *Industrial Catalysis - A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.

[7] J. Wisniak, *Educación Química* **2011**, 22, 254.

1 Einleitung

zurück, welche 1793 mit den bereits 1746 von John Roebuck^[8] entwickelten Bleikammern großtechnisch Schwefelsäure herstellten. Zu dieser Zeit fehlte noch ein grundlegendes Verständnis von Katalysatoren, welches erst in den folgenden Jahren durch Arbeiten von Antoine Augustin Parmentier^[9] (1779, katalytische Spaltung von Stärke in Glucose) und Johann Wolfgang Döbereiner^[10] (1823, Verbrennung von Wasserstoff an Platinschwamm; Döbereiner Platinfeuerzeug) voran getrieben wurde.

Jöns Jakob Berzelius^[11] prägte 1836 den Begriff des Katalysators für einen in einer Reaktion benötigten Stoff, der neben den Edukten und Produkten vorliegt und nicht verbraucht wird. Die heute gültige Definition eines Katalysators geht auf Wilhelm Ostwald^[12] zurück, welcher 1895 einen Katalysator beschrieb 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“.

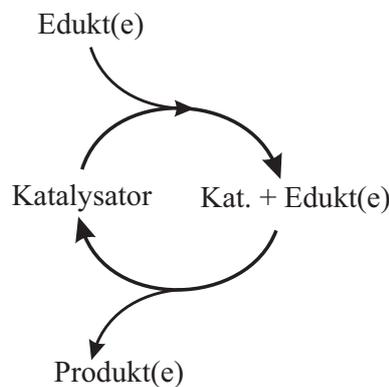


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines katalytischen Zyklus.

Heute werden katalytische Prozesse zumeist als Zyklus dargestellt (Abb. 1.1). Der Katalysator geht zunächst eine Reaktion mit den Edukten ein und wird dabei verändert. Nach Bildung des Produkts und dessen Freisetzung kann der Katalysator zurückgewonnen werden, sodass er scheinbar unverändert aus der Reaktion hervorgeht.^[6]

Katalysatoren lassen sich in die drei großen Gruppen homogene, heterogene, und Biokatalysatoren einteilen^[6]. Homogene Katalysatoren liegen im gleichen Aggregatzustand vor wie die Reaktionspartner, die Reaktion findet in der gleichen Phase statt^[13].

[8] J. Roebuck, *Nature* **1933**, 131, 196.

[9] A. A. Parmentier, *Die Kunst Brod aus Erdäpfeln zu backen ohne Vermischung mit irgend einem Getraidemehl*, Verlag Bartholomäi, Augsburg, Augsburg, **1779**.

[10] J. W. Döbereiner, *Zur Chemie des Platins*, Balz'sche Buchhandlung, Stuttgart, **1836**.

[11] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1207.

[12] W. Ostwald, *Ber. Vh. der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig. Math.-phys. Kl.* **1894**, 46, 334.

[13] K. J. Laidler, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 155.

Bei Biokatalysatoren handelt es sich zumeist um hochspezialisierte Enzyme. Teilweise werden auch größere Strukturen bis hin zu kompletten Zellen eingesetzt^[14]. Heterogene Katalysatoren besitzen einen anderen Aggregatzustand als die Reaktionspartner. Die Reaktion erfolgt an der Phasengrenze^[13].

Ammoniaksynthese. Die Bildung von Ammoniak aus den Elementen an einem Eisenoxid-Katalysator war der erste großtechnische Prozess, der einen heterogenen Katalysator einsetzte. Das sogenannte Haber-Bosch-Verfahren wurde von Fritz Haber 1908 zum Patent^[15] angemeldet und in Zusammenarbeit mit Carl Bosch 1913 für die BASF umgesetzt. Beide wurden für ihre Leistungen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet, Fritz Haber 1918^[16] und Carl Bosch 1931^[17]. Im Jahr 2007 erhielt zudem Gerhard Ertl den Nobelpreis^[18] für die Aufklärung des Mechanismus der Ammoniakbildung, was die Bedeutung dieses Prozesses und die Komplexität katalytischer Reaktionen nochmals unterstrich.

Das von Bernard Désormes und Nicolas Clement^[19] verwendete Bleikammerverfahren setzte den homogenen Katalysator NO_2 ein und wurde im Laufe des 20. Jahrhunderts schrittweise vom heterogen katalysierten Kontaktverfahren verdrängt. Das Kontaktverfahren wurde bereits 1831 von Peregrine Phillips patentiert^[20]. Die erste Anlage nahm aber erst 1875 in Freiberg die Produktion auf und setzte zunächst einen Platin-katalysator ein. Dieser wurde ab 1927 durch einen viel günstigeren V_2O_5 enthaltenden Katalysator ersetzt.

Prozesse an heterogenen Katalysatoren finden sich heute in der industriellen Darstellung von anorganischen und organischen Produkten, bei Raffinerieprozessen und im Bereich des Umweltschutzes. Einen Überblick der gegenwärtig wichtigsten heterogen katalysierten industriellen Prozesse gibt Tabelle 1.1 (Zusammenstellung nach Hagen^[6]).

Heterogen katalysierte Prozesse haben gegenüber der homogenen Katalyse und der

[14] B. Nagel, H. Dellweg *et al.*, *Pure and Applied Chemistry* **1992**, 64, 143.

[15] F. Haber, R. L. Rossignol, *Pat.*, US1202995A, **1909**, F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, 44, 341, F. Haber, R. L. Rossignol, *Ber Dtsch Chem Ges* **1907**, 40, 2144.

[16] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1918/haber/lecture/>, **31.12.2018 12:00 Uhr**, *Nobel Lectures in Chemistry 1901 – 1921*, WORLD SCIENTIFIC, **1999**.

[17] *Nobel Lectures in Chemistry 1922 – 1941*, WORLD SCIENTIFIC, **1999**.

[18] G. Ertl, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2005**, 363, 955, G. Ertl, *Angew. Chemie* **2008**, 120, 3578.

[19] J. Wisniak, *Educación Química* **2011**, 22, 254.

[20] P. Phillips, *Pat.*, **1831**, D. M. Kiefer, *Today's chemist at work* **2001**.

[21] F. Schüth, *Chem. unserer Zeit* **2006**, 40, 92.

1 Einleitung

Tabelle 1.1: Auswahl wichtiger, heterogen katalysierter, industrieller Prozesse^{[6][21]}.

| Verfahren | Produkt | Katalysator |
|---------------------|---|--|
| Haber-Bosch | NH ₃ | Fe ₃ O ₄ |
| Kontakt | SO ₃ /H ₂ SO ₄ | V ₂ O ₅ /SiO ₂ |
| Ostwald | NO/HNO ₃ | Pt-Rh-Netz |
| Claus | S | Bauxite, Al ₂ O ₃ |
| SOHIO | Acrolein, Acrylnitril | Bi-Mo-Oxide |
| Epoxidierung | Ethylenoxid | Ag/Al ₂ O ₃ |
| Fischer-Tropsch | Alkane, Alkene, Alkine | Fe, Co |
| Fluid-Cat.-Cracking | kurzkettige Olefine, Aromaten | Zeolithe |
| Hydrocracken | kurzkettige Olefine, Aromaten | MoO ₃ /CoO/Al ₂ O ₃ , Ni/SiO ₂ |
| Fetthärtung | Glycerinester gesätt. Fettsäuren | Ni/Cu |
| ICI Prozess | Methanol | CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃ |
| Müller-Rochow | Methylchlorsilane | Cu |

Biokatalyse entscheidende Vorteile für eine industrielle Nutzung, die die Nachteile in den meisten Fällen aufwiegen. Die Vorteile liegen in der einfachen Aufarbeitung der Produkte und der einfachen Separation des Katalysators von den Produkten, sowie den meist geringen Kosten der Katalysatoren. Der Nachteil sind die häufig geringere Selektivität und die begrenzte Möglichkeit das aktiv Material zu modifizieren im Vergleich zur Variation der Liganden in der homogenen Katalyse^[6].

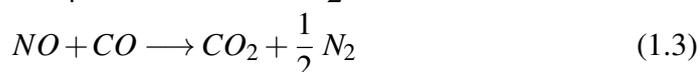
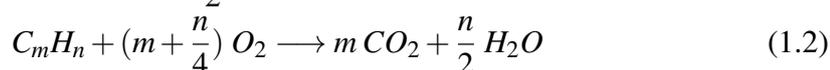
Die Reaktionen zwischen den Reaktanden und dem Katalysator laufen an der Oberfläche des Katalysators ab. Ein Ansatz zur Optimierung der Oberfläche, ist die Verwendung von inerten Trägermaterialien wie beispielsweise Al₂O₃, SiO₂ oder Kohlenstoff, auf die der Katalysator aufgebracht wird. In solchen Fällen spricht man von geträgerten Katalysatoren im Unterschied zu ungeträgerten Katalysatoren, welche als Bulk-Katalysatoren (engl. für Masse) bezeichnet werden.

Neben der industriellen Anwendung spielen Katalysatoren im Alltag, vor allem im Bereich des Umweltschutzes, eine wichtige Rolle. So werden seit dem späten 20. Jahrhundert nur noch Neufahrzeuge in Deutschland zugelassen, die über einen Drei-Wege-Katalysator verfügen, um die Schadstoffbelastung durch unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide herabzusetzen („Gesetz über steuerliche Maßnahmen zur Förderung schadstoffarmer PKW’s“^[22]). Der Drei-Wege-Katalysator wurde 1973 von John J. Mooney und Carl D. Keith entwickelt^[23]. Der Edelmetallkata-

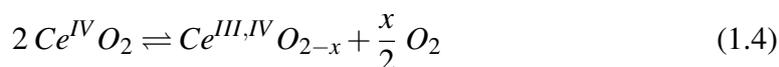
[22] Bundesgesetzblatt I,784, 1985.

[23] C. D. Keith, J. J. Mooney, *Pat.*, US3896616A, 1975.

lysator (Pt, Pd, Rh) wird in Kombination mit einem Sauerstoffspeichermaterial (CeO_2), und der Lambdasonde^[24] eingesetzt. Die Lambdasonde misst den Sauerstoffgehalt im Abgas und regelt das Verbrennungsluftgemisch im Motor, sodass weder ein zu fettes Gemisch ($\lambda < 1$, Sauerstoffmangel) noch ein zu mageres Gemisch ($\lambda > 1$, Sauerstoffüberschuss) vorliegen. Diese Regelung auf einen Wert von $\lambda = 1$ ist notwendig, damit in den katalytischen Reaktionen 1.1-1.3 ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht wird.



Die Motorregelung über die Messung des Sauerstoffpartialdruckes mit der Lambdasonde erfolgt mit einer gewissen Trägheit, was die Verwendung des Sauerstoffspeichermaterials (CeO_2) notwendig macht^[25]. Dieses liefert Sauerstoff bei zu fetten Gemischen (Gl. 1.4) und nimmt Sauerstoff über die Rückreaktion bei zu mageren Gemischen wieder auf. Der Austausch von Sauerstoff erfolgt bis zu einer Zusammensetzung von $0 \leq x \leq 0,5$, ohne dass sich stöchiometrisches $Ce_2^{III}O_3$ bildet^[26].



1.2 Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Das bis heute einzige großtechnische Verfahren zur partiellen Oxidation von Alkanen ist die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA). Ursprünglich wurde Maleinsäureanhydrid entsprechend Gleichung 1.5, ausgehend von Benzol hergestellt. Das Patent zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan wurde 1966 von Richard I. Bergman und Norman W. Frisch für die Princeton Chemical Resarch Inc. eingereicht^[27]. Die Selektivoxidation von n-Butan erfolgt nach Gleichung 1.6. Die erste Anlage wurde 1974 von Monsanto in Betrieb genommen. Die Synthese ausge-

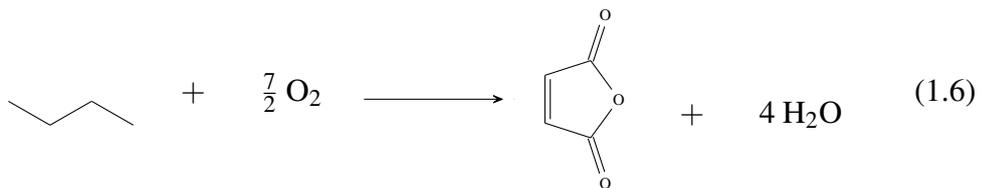
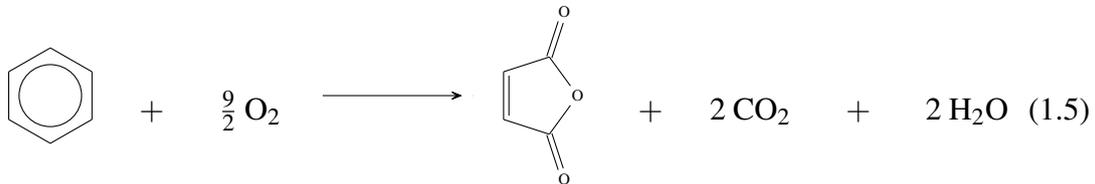
[24] H. Weyl, B. Ziegler, *Pat.*, US3960692A, **1976**.

[25] J. Kašpar, P. Fornasiero *et al.*, *Catalysis Today* **1999**, 50, 285.

[26] R. R. Gangavarapu, B. Gopal Mishra, *Bull. Catal. Soc. India* **2003**, 2.

[27] R. I. Bergman, N. W. Frisch, *Pat.*, US3,293,268, **1966**.

hend von n-Butan verdrängte die Benzolroute nahezu vollständig. Im Jahr 2015 wurden weltweit $1,4 \cdot 10^6$ t MSA produziert^[6], mit steigender Tendenz. Hauptsächlich wird Maleinsäureanhydrid zur Synthese von ungesättigten Polyesterharzen verwendet, die für die Fertigung von Verbundwerkstoffen verwendet werden.



Die Oxidation von n-Butan zu MSA bietet den Vorteil, dass bei vollständiger Umsetzung kein unerwünschtes CO oder CO₂ erzeugt wird. Bis heute konnte aber keine nahezu vollständige Umsetzung erreicht werden. So liegen heute modifizierte (VO)₂P₂O₇-Katalysatoren (VPO) bei Ausbeuten von 55-60 %. Die Selektivität liegt bei einem Umsatz von X(n-Butan) $\approx 85\%$ bei einer Selektivität von lediglich $S(\text{MSA}) \approx 60\%$ ^[1]. Als Nebenreaktion kommt es zu einer Totaloxidation des n-Butan und der Bildung von CO₂ und mit diesem im Gleichgewicht stehenden CO. Auch wenn die Ausbeute des Prozesses mit VPO als Katalysator nicht quantitativ ist, wird bislang mit keinem anderen Material eine annähernd vergleichbare Ausbeute erreicht^[1].

1.2.1 Das aktive Katalysatormaterial (V^{IV}O)₂P₂O₇

Die Struktur von (V^{IV}O)₂P₂O₇ ist aus [(V≡O)O₅]-Oktaedern und [P₂O₇]-Gruppen aufgebaut (Abb. 1.2). Die [(V≡O)O₅]-Oktaeder weisen kurze Vanadyl-Bindungen mit $d(\text{V1}\equiv\text{O}) = 1,594(3) \text{ \AA}$, $d(\text{V2}\equiv\text{O}) = 1,600(5) \text{ \AA}$, $d(\text{V3}\equiv\text{O}) = 1,603(6) \text{ \AA}$ und $d(\text{V4}\equiv\text{O}) = 1,611(4) \text{ \AA}$ und transständig dazu mit $d(\text{V1-O}) = 2,341(3) \text{ \AA}$, $d(\text{V2-O}) = 2,305(5) \text{ \AA}$, $d(\text{V3-O}) = 2,256(6) \text{ \AA}$ und $d(\text{V4-O}) = 2,251(4) \text{ \AA}$ sehr lange Bindungen auf, wodurch sich eine [1+4+1]-Koordinat^[28]. Die Oktaeder sind in der kristallographischen *bc*-Ebene über eine Kante zu Dimeren verbrückt, wobei innerhalb eines Dimers die Vanadyl-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Das Sauerstoffatom

[28] S. Geupel, K. Pilz *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2001**, C58, i9.

der Vanadyl-Gruppe komplementiert die Koordinationssphäre des nächsten Vanadiumatoms, wodurch eine Eckenverknüpfung der Oktaeder entsteht. Es bilden sich Säulen von Dimeren, *chain-ladders*, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Die Phosphatgruppen verknüpfen diese Oktaedersäulen miteinander.

Die Darstellung des Katalysators erfolgt in den meisten Fällen *in situ* über die Vorstufe $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches ausgehend von V_2O_5 gebildet wird^[29]. Dabei bildet sich zunächst die X1-VOPO_4 ^[30] Phase, welche eine Struktur aufweist, die eng verwandt mit $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist. Durch Kondensation der Orthophosphatgruppen bildet sich $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

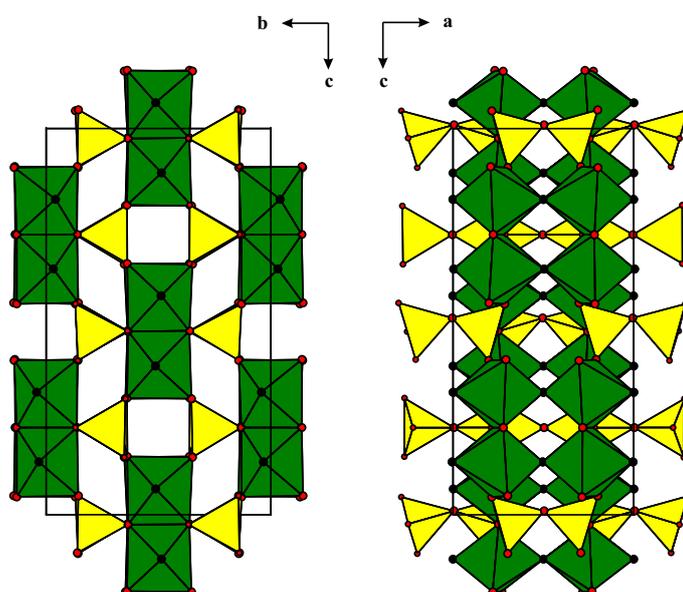


Abbildung 1.2: Struktur von $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[28] (VPO) mit Blickrichtung entlang *a* (links) und *b*. $[(\text{V}=\text{O})\text{O}_5]$ -Oktaeder in grün, $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen in gelb, Sauerstoffatome in rot und Sauerstoffatome der Vanadyl-Gruppen in schwarz.

1.2.2 Der Mechanismus der Oxidationsreaktion

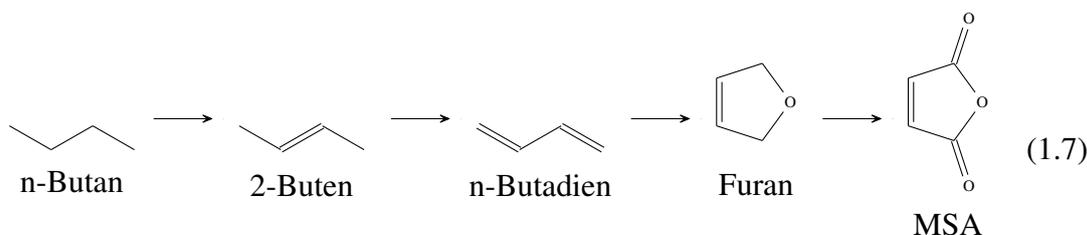
Der Mechanismus der partiellen Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid an einem VPO-Katalysator ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Trotzdem lassen sich einige Aussagen über den komplexen Vorgang, bei dem insgesamt 14 Elektronen übertragen und 8 Wasserstoffatome abstrahiert werden müssen, treffen. Wird 2-Buten statt n-Butan eingesetzt, verläuft die Reaktion deutlich schneller, woraus sich ableiten

[29] N. F. Dummer, J. K. Bartley *et al.*, *Adv. Catal.* **2011**, *54*, 189, E. C. Milberger, N. J. Bremer *et al.*, *Pat.*, 4,350,639, **1982**.

[30] T. Shimoda, T. Okuhara *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2163.

1 Einleitung

lässt, dass der erste Schritt, die Aktivierung einer C-H-Bindung, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies wird auch durch Experimente bestätigt, die den Isotopeneffekt ausnutzen^[31]. Als weitere Intermediate konnten in Experimenten mit einem TAP-Reaktor („Temporal Analysis of Products“^[32]) neben 2-Buten auch Butadien und Furan identifiziert werden^[33]. Es ergibt sich eine hypothetische Reaktionsfolge wie in Gleichung 1.7, die als Olefinroute^[32] bezeichnet wird.



Die Olefinroute geht davon aus, dass während der Reaktion die Intermediate von der Oberfläche des Katalysators desorbiert werden. Eine alternative Reaktionsfolge, in welcher die Intermediate bis zur Bildung des MSA am Katalysator gebunden bleiben, ist die Bildung von MSA über die Alkoxidroute^[34]. Die Bildung der Intermediate unterscheidet sich nicht von der Olefinroute.

Die Oxidation des Butadiens und der Folgeprodukte erfolgt durch Gittersauerstoff aus dem Inneren des Katalysators, welcher im Anschluss durch Sauerstoff aus der Gasphase regeneriert wird. Dieser, als Mars-van-Krevelen Mechanismus^[35] bezeichnete Ablauf der Oxidation, konnte durch Verwendung von isotopenreinem ¹⁷O₂-Gas im Reaktionsgas bestätigt werden^[36].

Die Reaktionen an der Katalysatoroberfläche sind Objekt aktueller Forschung^[37]. Der state-of-the-art VPO-Katalysator weist lediglich (V^{IV}O)₂P₂O₇ als kristalline Volumenphase auf. Dessen Oberflächenstruktur unterscheidet sich von der Struktur im Bulk und weist sowohl Vanadium(IV) als auch Vanadium(V) auf. Das führt zu einer mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums $V_{Ox.} \approx 4,3$ ^[38] in den obersten Schichten. Die

[31] M. Pepera, J. L. Callahan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4883.

[32] J. T. Gleaves, J. R. Ebner *et al.*, *Catalysis Reviews* **1988**, *30*, 49.

[33] J. T. Gleaves, G. S. Yablonskii *et al.*, *Appl. Catal. A* **1997**, *160*, 55.

[34] Y. Zhang-Lin, M. Forissier *et al.*, *J. Catal.* **1994**, *145*, 256.

[35] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* **1954**, *3*, 41.

[36] C. Batiot, B. Hodnett, *Appl. Catal.* **1996**, *A137*, 179.

[37] R. Schlögl, N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Weinheim, **2009**, M. J. Cheng, W. A. Goddard *et al.*, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1171, W. C. O’Leary, W. A. Goddard *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24069, F. Cavani, *Catal. Today* **2010**, *157*, 8.

[38] C. Heine, M. Hävecker *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20405, G. W. Coulston, *Science* **1997**, *275*, 191, H. Bluhm, M. Hävecker *et al.*, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 99.

Oberfläche des Katalysators kann mit der Bulk-Struktur von bekannten $V^V OPO_4$ Polymorphen verglichen werden, die lange als Katalysatoren für die Totaloxidation galten. Neuere Untersuchungen für α_{II} - und β - $VOPO_4$ ^[39] zeigen, dass an diesen MSA aus n-Butan entstehen kann. Für $VOPO_4$ finden sich mit α_I -, α_{II} -, β -, γ -, δ - und $X1/\omega$ - $VOPO_4$ sechs Polymorphe in der Literatur^[40], von denen insbesondere α_I -, α_{II} - und $X1/\omega$ - $VOPO_4$ als vielversprechende Modelle für die Oberfläche des aktiven Katalysators angesehen werden, wie Oberflächenuntersuchungen mittels NMR-^[41] und Raman-spektroskopie^{[36][42]} sowie Elektronenmikroskopie^[43] zeigen.

Die Oberflächenreaktionen an VPO wurden lange im Rahmen des „site isolation“ Konzepts erklärt^[44], wonach reaktive Zentren voneinander getrennt auftreten, um eine Überoxidation zu verhindern. Im Rahmen dieses Konzeptes dienen die Phosphatgruppen zur Separation der aktiven Zentren an der Oberfläche. Die Oxidation von n-Butan erfolgt in diesem Sinne durch die terminalen Sauerstoffatome am Vanadium(IV), welche dadurch zunächst entfernt werden. Über die „chain-ladder“ des VPO kann der Verlust von Sauerstoff an der Oberfläche im Bulk „abgepuffert“ werden. Die Reoxidation erfolgt durch Gittersauerstoff im Sinne des Mars-van-Krevelen Mechanismus.

Neuere Überlegungen weisen den Phosphat-Gruppen eine weitergehende Funktion zu. Basierend auf den experimentellen Befunden konnten Cheng und Goddard^[45] durch DFT-Rechnungen Konzepte zu den Oberflächenreaktionen an VPO entwickeln. Demnach ist der entscheidende Schritt, wie allgemein akzeptiert, die erste C-H Aktivierung bei n-Butan und die Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Für diesen Schritt berechnen Cheng und Goddard die mindest Energie zur Abstraktion des Wasserstoffatoms von n-Butan zu 81-97 kcal/mol^[45] (vgl. C-H Bindungsdissoziationsenergie bei n-Butan mit 100 kcal/mol und der Aktivierungsenergie von 12,9 bis 23,6 kcal/mol). Demnach müsste zur Abstraktion die Bindungsenergie E_{H-SS} zwischen einem Wasserstoffatom (H) und einem Oberflächenatom (surface site) mindestens diesem Wert entsprechen. Dies kann lediglich bei der Bindung an Sauerstoffatome der terminalen Phosphor-Sauerstoffbindungen (P=O) erreicht werden. Weder die Sauerstoffatome der terminalen ($V\equiv O$)-Bindungen noch die verbrückenden Sauerstoffatome (V-O-P und V-O-V) erlauben eine ausreichend starke Bindung zu einem Wasserstoffatom, um mit

[39] T. Shimoda, T. Okuhara *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2163, C. Schulz, S. Roy *et al.*, *Catal. Today* **2018**.

[40] R. Gautier, O. Hernandez *et al.*, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8124.

[41] N. Batis, *J. Catal.* **1991**, 128, 248.

[42] F. Benabdelouahab, *J. Catal.* **1992**, 134, 151.

[43] G. Bergeret, M. David *et al.*, *Catal. Today* **1987**, 1, 37.

[44] R. Schlögl, *Top. Catal.* **2016**, 59, 1461.

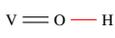
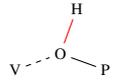
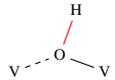
[45] M. J. Cheng, W. A. Goddard *et al.*, *Top. Catal.* **2014**, 57, 1171.

1 Einleitung

der C-H Bindung konkurrieren zu können. Tabelle 1.2 fasst die von Cheng und Goddard berechneten Bindungsstärken zusammen.

Die eigentlich deutlich unreaktiveren terminalen P=O-Bindungen werden über einen

Tabelle 1.2: Bindungsenergien für Wasserstoff an unterschiedlichen Oberflächenatomen der VPO-Oberfläche entsprechend der möglichen Oberflächenspezies^[45].

| Oberflächen- spezies | Bindungsenergie [kcal/mol] | | | |
|---|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------|
| | α_I -VOPO ₄ | α_{II} -VOPO ₄ | X ₁ -VOPO ₄ | VPO |
|  | 49,2 | 52,1 | 59,6 | 58,2 |
|  | 48,5 | 45,2 | 62,8 | 17 |
|  | - | - | 51,6 | - |
|  | - | - | 84,3 | - |

Reduction-Coupled Oxo Activation (ROA) Mechanismus, von Cheng und Goddard erstmalig postuliert^[45], aktiviert. Dabei ermöglichen benachbarte (V≡O)³⁺-Gruppen die Aufnahme des zusätzlichen Elektrons entsprechend Abbildung 1.3, wodurch eine Reduktion von Phosphor zu P⁴⁺ vermieden wird. Entsprechend der Ergebnisse von DFT-Rechnungen findet die C-H-Aktivierung an einer Oberfläche statt, welche eine zum Polymorph X₁-VOPO₄ verwandte Struktur aufweist. Weiterführende Arbeiten von Cheng und Goddard^[46] postulieren darüber hinaus einen „dual-phase“ Mechanismus, in welchem zunächst die Aktivierung der C-H-Bindung durch eine X₁-VOPO₄-Oberfläche erfolgt und die weitere Reaktion an einer α_1 -VOPO₄-Oberfläche voran schreitet. Zusammenfassend lässt sich aus diesen Arbeiten ableiten, dass terminale Phosphor-Sauerstoff-Bindungen, die sich in unmittelbarer Nähe zu Vanadium(V) befinden, für die C-H-Aktivierung verantwortlich sein könnten. Die Erkenntnis, dass terminale Phosphor-Sauerstoff-Bindungen für die C-H Aktivierung verantwortlich sein können, ist nicht ganz neu. So wurde von Dietl, Engeser und Schwarz^[47] bereits 2009 über massenspektrometrische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen gezeigt, dass Radikalkationen [P₄O₁₀]^{•+} in der Gasphase in der Lage sind, C-H-Bindungen zu aktivieren (z.B. quantitative Bildung von CH₃[•] aus CH₄).

[46] W. C. O’Leary, W. A. Goddard *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24069.

[47] N. Dietl, M. Engeser *et al.*, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 4955.

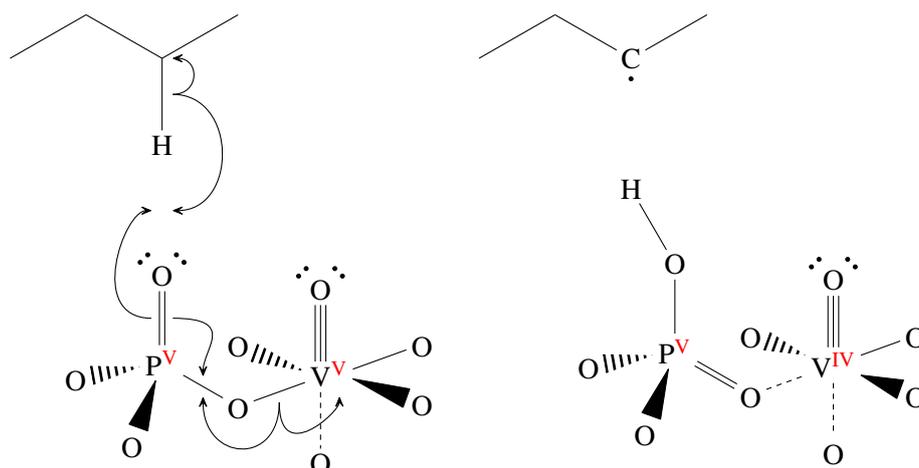


Abbildung 1.3: Schematischer Ablauf des Reduction-Coupled Oxo Activation (ROA)-Mechanismus nach Cheng und Goddard^[45].

1.2.3 Technische Umsetzung

Heutzutage werden drei unterschiedliche Reaktortypen für die großtechnische Produktion von Maleinsäureanhydrid verwendet. Mehr als 50 % der Produktion werden in Festbettreaktoren durchgeführt^[6]. Darüber hinaus werden Wirbelschichtreaktoren im ALMA Prozess^[48] und zirkulierende Wirbelschichtreaktoren im DuPont-Prozess^[49] verwendet.

In einem Festbettreaktor wird der Katalysator in pelletierter Form als feste Schüttung in Reaktorrohre (2,5 cm Durchmesser und 4 m Länge) eingefüllt. Die Abführung der Prozesswärme erfolgt durch Salzschnmelzen aus Alkalinitraten, welche die Reaktionsrohre umgeben. Eine Gasmischung aus n-Butan (1,5-1,8 %), Sauerstoff (20 %), Wasserdampf (3 %) Argon (3 %) und Stickstoff (70+ %) wird bei 400-450 °C und Normaldruck in den Reaktor eingeblasen. Dabei wird der Gasstrom bei einer Geschwindigkeit von GHSV $\approx 300 \text{ h}^{-1}$ (engl. *gas-hourly-space-velocity*; GHSV) gehalten. Die Konzentration an n-Butan muss auf Grund der unteren Explosionsgrenze, von UEG $\approx 1,4 \text{ Vol.-%}$ ^[50], entsprechend gering gehalten werden. Nach Durchströmen des Reaktors wird das Gasgemisch abgekühlt und das Produkt in Wasser kondensiert.

Der alternative ALMA Prozess^[48] verwendet einen Wirbelschichtreaktor, in dem eine lose Schüttung des Katalysators durch aufwärts strömendes Gas dispergiert wird. Der Vorteil gegenüber der Verwendung eines Festbettreaktors liegt in der besseren

[48] R. M. Contractor, A. W. Slight, *Catal. Today* **1987**, 1, 587.

[49] T. A. Bither, *Pat.*, US4442226, **1984**.

[50] <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank>, **24.11.2018 20:00 Uhr**.

Temperaturkontrolle und der Möglichkeit höhere Butangehalte ($c_{n-Butan} \approx 4\%$) im Eingangsgasgemisch zu nutzen. Der Hauptnachteil ist die geringe Selektivität. Das DuPont-Verfahren^[49] verwendet zwei Reaktoren, in denen die Reaktion und die Regeneration des Katalysators räumlich voneinander getrennt sind. Die Trennung dieser beiden Prozesse ermöglicht den Einsatz von noch höheren Butananteilen im Gasgemisch, was eine noch effektivere Umsetzung erlaubt.

1.2.4 Die Optimierung von VPO und Konzepte für alternative Katalysatoren

Die Forschungsansätze zur Optimierung des VPO-Katalysators befassten sich in den letzten Jahren zumeist mit dessen Dotierung mit kleinen Mengen weiterer Elemente^{[51],[52],[53],[54]} (Verbesserung der Aktivität und Selektivität), der Erzeugung reaktiver Oberflächen (Verbesserung der Aktivität und Selektivität) und der Optimierung der Oberfläche (Verbesserung der Aktivität)^[2]. Neben der Modifizierung des Katalysators konnte auch durch Anpassung der Prozessführung eine bessere Umsetzung erreicht werden. Das beste Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche eines Katalysators weisen generell nano-skalige oder poröse Materialien auf. Der Nachteil bei zu kleinen Partikeln sind ein erhöhter Austrag des Katalysators aus dem Reaktor und die Tendenz größere Agglomerate zu bilden, was wiederum zu einem Verlust der gewünschten Oberfläche führt^[6]. Aus diesem Grund werden kleine Partikel zumeist auf Trägeroberflächen aufgebracht^[55]. Geträgerte Katalysatoren bieten darüber hinaus noch die Möglichkeit durch Verwendung von Trägermaterialien mit spezifischen Oberflächeneigenschaften eine Vorzugsorientierung des Katalysators zu erreichen. Durch die Ausbildung einer Verzugsorientierung und die damit verbundene Population mit reaktiven Zentren kann die Aktivität und die Selektivität eines Katalysators gesteuert werden. Für $(VO)_2P_2O_7$ wird angenommen, dass die Reaktivität an (100) Oberflächen besonders hoch ist^[56].

Promotoren sind Zusätze, die nicht direkt katalytisch aktiv sind, sondern vielmehr das katalytische Verhalten des Hauptmaterials ändern. Der Einfluss der Promotoren ist un-

[51] F. Ghelfi, C. F. G. Mazzon and *et al.*, *Pat.*, EP1663482, **2004**.

[52] V. Zazhigalov, J. Haber *et al.*, *Appl. Catal. A* **1993**, 96, 135.

[53] C. Dobner, M. Duda *et al.*, *Pat.*, 1915210EP1915210, **2006**.

[54] H.-Y. Wu, H.-B. Wang *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 351, 243.

[55] D. L. Trimm, *Design of Industrial Catalysts*, Elsevier Science Ltd, **1980**.

[56] Y. Zhang, R. Sneed *et al.*, *Catal. Today* **1993**, 16, 39.

terschiedlich und kann grob in vier Kategorien eingeteilt werden^[6].

- 1) Promotoren, welche die Oberflächenstruktur so verändern, dass primär die gewünschte Reaktion abläuft.
- 2) Promotoren, welche die elektronische Struktur verändern und so die Bindungseigenschaften verändern.
- 3) Promotoren, welche ein Sintern der Partikel und damit einen Verlust der Aktivität verhindern.
- 4) Promotoren, welche eine Vergiftung des Katalysators verhindern.

Die wichtigsten Promotoren für $(VO)_2P_2O_7$ sind Nb^[51], Co^[52], Fe^[53], und Sm^[54]. Cobalt und Eisen erhöhen die Lebensdauer des Katalysators und verhindern dessen Verarmung an Phosphat durch Austrag von P_4O_{10} , Samarium vergrößert die Oberfläche des Katalysators und ändert dessen Morphologie. Der Zusatz von Niob ändert die elektronische Struktur, da Niob eine n-Typ Dotierung bewirkt^[57]. Der Austrag von P_4O_{10} und damit die Verarmung der Katalysatoroberfläche an Phosphor ist ein größeres Problem, welchem auch durch den Zusatz von flüchtigen Phosphor-Verbindungen zum Gasstrom entgegengewirkt werden kann^[58].

[57] A. M. D. de Farias, W. de A. Gonzalez *et al.*, *J. Catal.* **2002**, 208, 238.

[58] J. Diedenhoven, A. Reitzmann *et al.*, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84, 517.

1.3 Betrachtungen zu WO_3 , reduzierten Wolframoxiden, Bronzen und Phosphaten mit ReO_3 -artigen Strukturen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten, aufbauend auf Untersuchungen von Subrata Chandra Roy^[4], für unterschiedliche Zusammensetzungen $(\text{M}_a\text{W}_{1-a-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-x}$ Phasen erhalten werden, die auf Grund ihrer Pulverdiffraktogramme den Wolframphosphaten mit ReO_3 -artigen bzw. WO_3 -artigen Strukturen zugeordnet werden. Dabei enthalten alle diese Phasen die Elemente Wolfram, Phosphor und Sauerstoff. Weitere Elemente wie insbesondere Vanadium lassen sich in diese Strukturen problemlos einbauen. Allen Phasen ist gemein, dass ihre Pulverdiffraktogramme sich entweder basierend auf der kubischen Struktur von ReO_3 ^[59] oder der tetragonalen Struktur der Hochtemperaturmodifikation von WO_3 ^[60] indizieren lassen. Beide Strukturen sind eng miteinander verwandt und können auch als leere Perowskit-Strukturen A_0BO_3 betrachtet werden. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Polymorphen von WO_3 , wobei keine kubische, zum ReO_3 isotype Struktur bei Normalbedingungen existiert. Es werden sechs reversibel ineinander überführbare, thermodynamisch stabile Polymorphe von WO_3 beschrieben^[61], die sich durch Verzerrung und Verdrehung der Oktaeder von ReO_3 ableiten lassen. Die tetragonale Hochtemperaturmodifikation von WO_3 in der Raumgruppe P_n^4mm weist die höchste Symmetrie und damit die engste Verwandtschaft zur kubischen ReO_3 -Struktur auf. Im Vergleich zur ReO_3 -Struktur liegt lediglich eine Streckung der Oktaeder entlang der c-Achse vor, die durch eine Verschiebung der Wolframatomte entlang selbiger heraus aus den Oktaedermitten hervorgerufen wird. Die weiteren Modifikationen lassen sich, analog der für Perowskite verwendeten Glazer Notation^[62], nach der jeweils auftretenden Verdrehungen der Oktaeder charakterisieren (Abbildung 1.4). Die Glazer Notation verwendet bis zu 3 freie Variable entsprechend der Gitterparameter (a,b,c) der jeweiligen Kristallklassen für die Blickrichtungen [100], [010] und [001]. Sind zwei oder mehr Blickrichtungen identisch, erhalten sie die gleiche Variable. Mit hochgestellten Indizes wird für jede Variable angegeben, ob die Oktaeder entlang der Blickrichtung in die gleiche Richtung (+), in unterschiedliche (-) oder gar nicht (0) verdreht sind.

[59] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 121.

[60] K. R. Locherer, I. P. Swainson *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, 11, 4143.

[61] P. M. Woodward, A. W. Sleight *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1997**, 131, 9, K. R. Locherer, I. P. Swainson *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, 11, 6737, C. J. Howard, V. Luca *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 377.

[62] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.* **1972**, B28, 3384.

1.3 Betrachtungen zu WO_3 und Phosphaten mit ReO_3 -artigen Strukturen

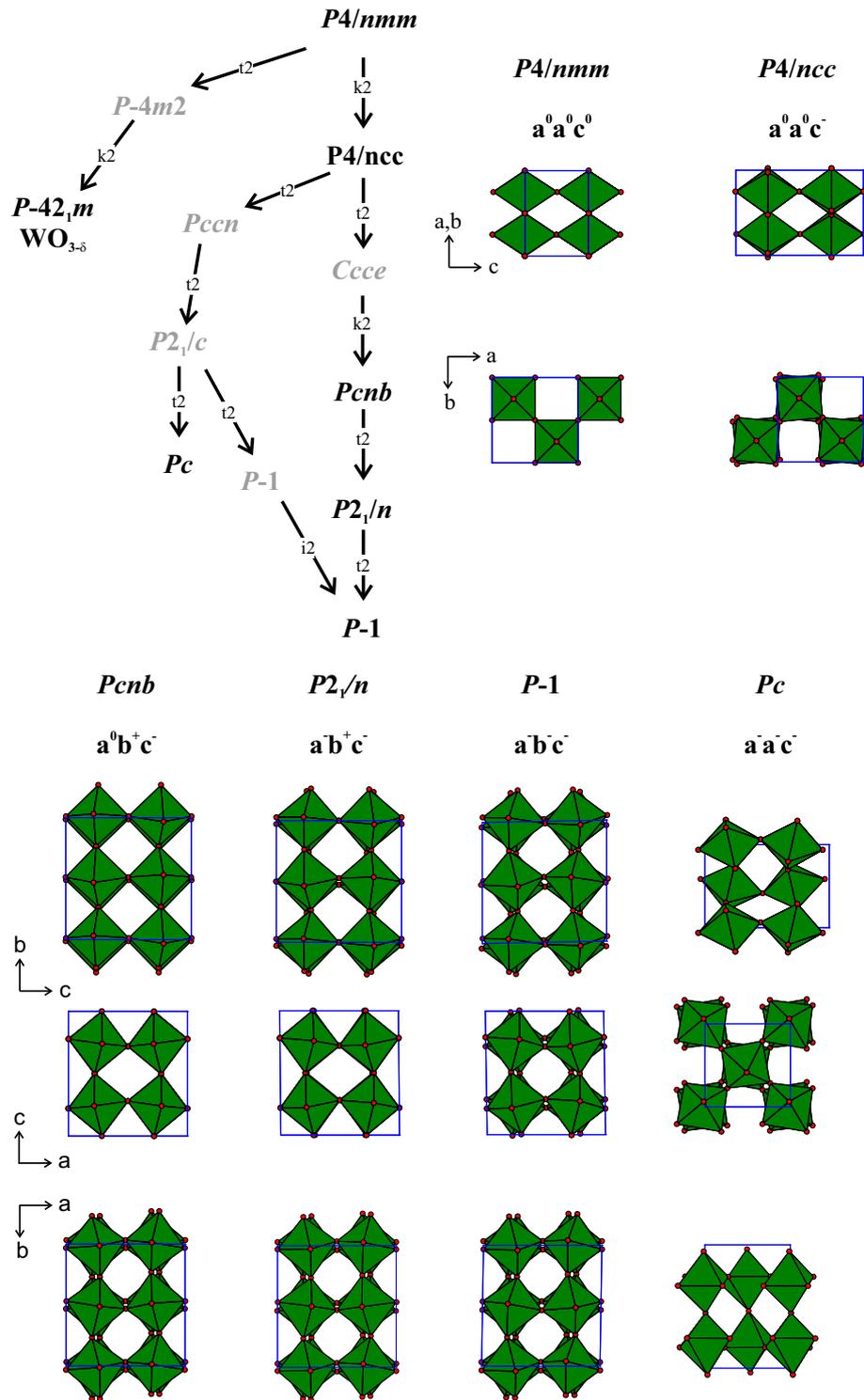
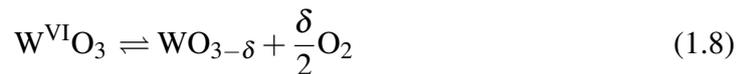


Abbildung 1.4: Darstellung der ineinander überführbaren Polymorphe von WO_3 ^[63] mit Angabe der Verdrehung der Oktaeder in Glazer Notation^[62] und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der Symmetrie der Modifikationen. Raumgruppen von bislang nicht nachgewiesenen Modifikationen in grau.

Neben den reversibel ineinander umwandelbaren Modifikationen treten noch eine Reihe weiterer Modifikationen von WO_3 auf. Eine analog zur ReO_3 -Struktur unverzerrte kubische Modifikation von WO_3 lässt sich als stöchiometrische Phase nur unter hohen Drücken (0,66 GPa)^[64] oder in Form dünner Schichten^[65] erhalten. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die kubische Modifikation von WO_3 durch Dotierung mit Elektronen bei gleichzeitiger Erzeugung von Sauerstoffleerstellen gemäß $\text{WO}_{3-\delta}$ (Reduktion; Gleichung 1.8) stabilisiert werden kann^[66].



Für unterstöchiometrisches $\text{WO}_{3-\delta}$ wird darüber hinaus eine weitere tetragonale Modifikation beschrieben, die bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ kristallisiert und mit der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation ($P\frac{4}{n}mm$) eng verwandt ist^[67]. Die Stabilisierung von höhersymmetrischen Modifikationen bei Raumtemperatur wird, analog zu den substöchiometrischen Phasen von WO_3 , auch für die kubischen und tetragonalen Bronze-Strukturen beschrieben, die durch den Einbau von kleinen Mengen Wasserstoff^[68] oder kleiner Alkalimetalle wie Li^[69] und Na^[70] gebildet werden. Dabei besetzen diese Atome ungeordnet die im ReO_3 -Gitter leere A Position der Perowskit-Struktur (ABO_3). Abhängig von der eingebauten Menge an Fremdatomen weisen die Pulverdiffraktogramme der Bronzen Beugungsmuster auf, die sich basierend auf kubischem oder tetragonalem WO_3 indizieren lassen.

Neben diesen direkt von ReO_3 ableitbaren Strukturen wird in der Literatur zu WO_3 noch eine weitere metastabile Modifikation mit hexagonaler Elementarzelle beschrieben, die durch Entwässern von $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Diese Struktur weist ebenso allseits ecken-verknüpfte Oktaeder und zudem größere und kleinere Hohlräume auf, die durch die Deinterkalation des Wassers entstehen.

[63] K. R. Locherer, I. P. Swainson *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 4143, K. R. Locherer, I. P. Swainson *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 4143, T. Vogt, P. M. Woodward *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 209, T. Vogt, P. M. Woodward *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 209, R. Diehl, G. Brandt *et al.*, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1105, E. K. H. Salje, S. Rehmann *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 6563.

[64] W. A. Crichton, P. Bouvier *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 289.

[65] L. S. Palatnik, O. A. Obol'yaninova *et al.*, *Inorg. Mater. (USSR)* **1973**, *9*, 718.

[66] W. Wang, A. Janotti *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 214506.

[67] A. Aird, M. C. Domeneghetti *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, L569.

[68] P. G. Dickens, R. J. Hurditch, *Nature* **1967**, *215*, 1266.

[69] Q. Zhong, J. R. Dahn *et al.*, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2554, Z. Wang, Y. He *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24567.

[70] B. Brown, E. Banks, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 963, R. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1550.

Durch Reduktion von WO₃ lassen sich weitere binäre Wolframoxide wie WO_{2,72}^[71] synthetisieren. Diese weisen neben der Eckenverknüpfung der Oktaeder Kantenverknüpfungen auf, was mit der Ausbildung von kristallographischen Scherflächen (2D-Defekte) zum Ausgleich des Verlustes an Sauerstoff erklärt werden kann.

1.3.1 Das Dreistoffsystem W-P-O

Die einfachsten Vertreter der neuen Klasse von Wolframphosphaten mit ReO₃-artiger Struktur (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} setzen sich lediglich aus den drei Elementen Wolfram, Phosphor und Sauerstoff zusammen. Die Literatur weist im System W-P-O neben binären Oxiden und Phosphiden eine Reihe von ternären Verbindungen auf. In diesen liegt Phosphor in der Oxidationsstufe +5 und Wolfram in den Oxidationsstufen +4, +5 und/oder +6 vor (Abbildung 1.5). In der Literatur findet sich mit WP₂O₇^[72] lediglich ein kristallografisch gut beschriebenes Phosphat mit Wolfram in der Oxidationsstufe +4. Wolfram(V) tritt in den Verbindungen WOPO₄^[73] und W₂O₃P₂O₇^[74] auf. Die Literatur weist darüber hinaus neben einer ganzen Reihe von gemischtvalenten Wolframphosphaten noch zwei Wolfram(VI)-phosphate auf. Dabei handelt es sich um W₂O₃(PO₄)₂, von dem eine monokline^[75] und eine thermodynamisch metastabile, orthorhombische^[76] Modifikation bekannt sind, und das Pyrophosphat WOP₂O₇, mit ebenfalls einer monoklinen^[77] und orthorhombischen^[76] Modifikation.

Die bekannten gemischtvalenten Wolframphosphate lassen sich in der Mehrzahl den Monophosphat-Wolfram-bronzen^[79] (engl. monophosphate tungsten bronzes; MPTB, mit (WO₃)_{2m}(PO₂)₄ mit m: 2 bis 14^[79]) zuordnen. Lediglich P₈W₁₂O₅₂^[80], das Pyrophosphatgruppen aufweist, fällt nicht in diese Strukturfamilie. Die Struktur der MPTB lässt sich von WO₃ ableiten. Die MPTB folgen dabei der Formel A_x(PO₂)₄(WO₃)_{2m} mit A = Na oder K oder der Formel (PO₂)₄(WO₃)_{2m}. Die beiden Klassen von MPTB werden auch als MPTB mit hexagonalen (A_x(PO₂)₄(WO₃)_{2m}) oder pentagonalen Tunneln ((PO₂)₄(WO₃)_{2m}) bezeichnet (Abb. 1.6). Für die MPTB mit pentagonalen Tun-

[71] A. Magneli, *Ark. Kemi* **1949**, *1*, 223.

[72] V. Lisnyak, N. Stus *et al.*, *J. Alloys Compd.* **2000**, *309*, 83.

[73] S. C. Roy, W. Assenmacher *et al.*, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2016**, *71*, 543.

[74] A. Leclaire, J. Chardon *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 112.

[75] P. Kierkegaard, S. Asbrink, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2329.

[76] M. Hanawa, H. Imoto, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 325.

[77] P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1715.

[78] H. Mathis, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1990**.

[79] M. Greenblatt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 219.

[80] B. Domenges, M. Goreaud *et al.*, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B37*, 1724.

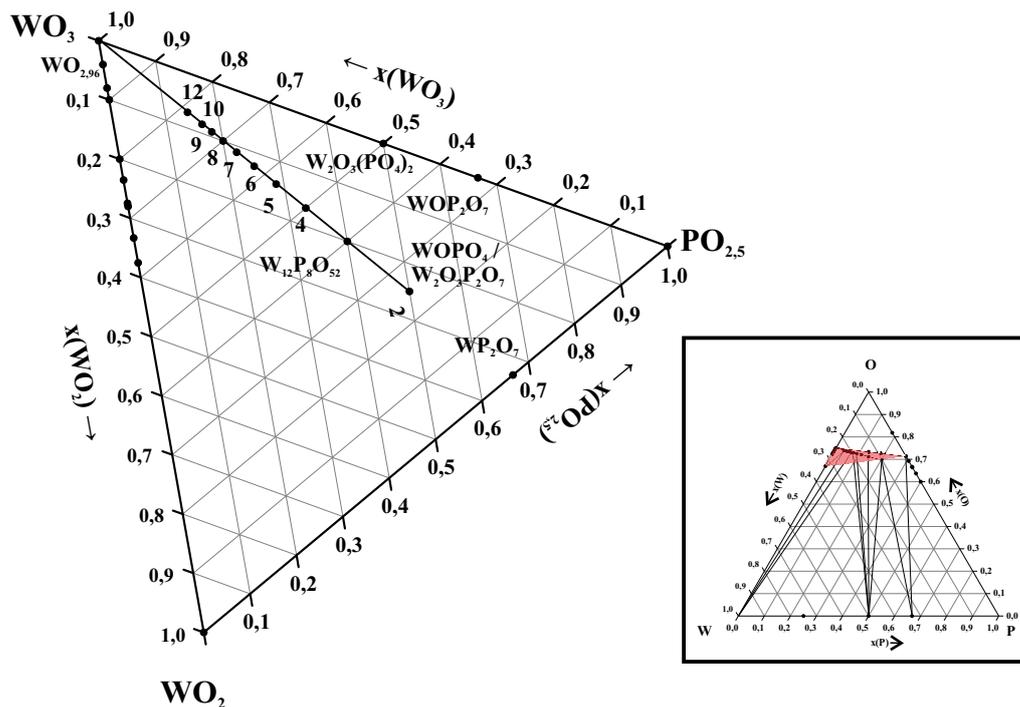


Abbildung 1.5: Phasendreieck $\text{WO}_2\text{-WO}_3\text{-PO}_{2,5}$, entnommen dem Phasendreieck von W-P-O^[78] (Einfügung oben rechts; Ausschnitt in rot). Die Monophosphat-Wolframbronzen (MPTB) $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ sind mit den entsprechenden Werten für m angegeben.

neln (Abb. 1.6 oben) sind Vertreter mit $2 \leq m \leq 14$ bekannt und kristallografisch charakterisiert. Die Zahl m bezieht sich auf die Dicke der WO_3 -Blöcke, die durch Phosphatgruppen separiert werden. Neben den MPTB sind auch Diphosphat-Wolframbronzen (engl. diphosphate tungsten bronzes; DPTB^[83]) mit der allgemeinen Formel $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ $4 \leq m \leq 10$ und $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ und Ba bekannt. DPTB, mit der Zusammensetzung $(\text{P}_2\text{O}_4)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ konnten bisher nur als Domänen in elektronenmikroskopischen Aufnahmen beobachtet werden^[84].

Weder für die thermodynamisch stabilen Wolframphosphate noch für die Phosphatwolframbronzen finden sich Pulverdiffraktogramme, die auf der Basis von tetragonalem WO_3 indiziert werden können.

[81] J. Lüdecke, A. Jobst *et al.*, *Phys. Rev. B* **2001**, 64.
 [82] A. Benmoussa, D. Groult *et al.*, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 573.
 [83] M. Lamire, P. Labbe *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 342.
 [84] P. Roussel, O. Pérez *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2001**, B57, 603.

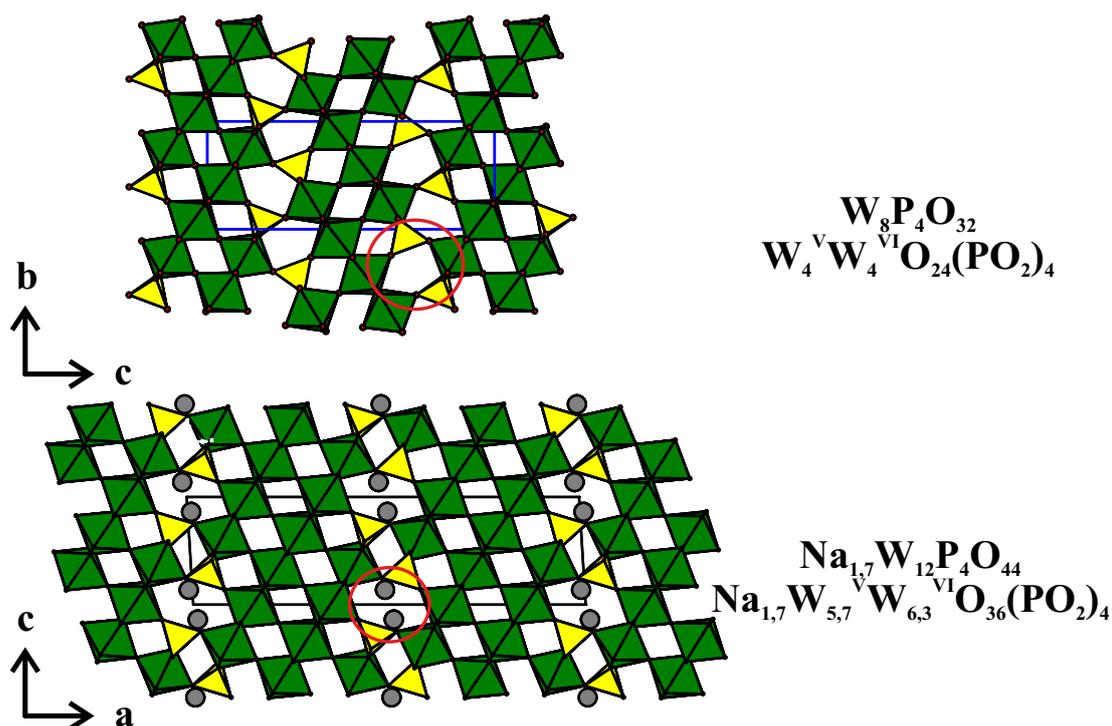


Abbildung 1.6: Kristallstrukturen der Monophosphat-Wolframbronzen $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ ^[81] (oben; $m = 4$) und $\text{Na}_{1,7}\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{44}$ ^[82] (unten; $m = 6$). Oktaeder $[\text{WO}_6]$ in grün; Phosphat-Tetraeder $[\text{PO}_4]$ in gelb; Natriumatome in grau; rote Kreise markieren die Tunnel.

1.3.2 Die multinären Systeme V-W-P-O und M-V-W-P-O

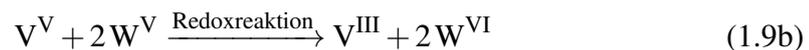
Neben den ternären Wolframphosphaten wurden im Rahmen dieser Arbeit insbesondere Vanadium-wolframphosphate mit ReO₃- bzw. WO₃-artigen Strukturen untersucht, da Vanadium als redoxaktives Metall in der Entwicklung von neuen Katalysatoren für die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid eine wichtige Rolle spielt. Für das quarternäre System V-W-P-O finden sich in der ICSD (Stand: Sept. 2018) nur drei kristallografisch gut charakterisierte Verbindungen mit den Zusammensetzungen $(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{OPO}_4$ ^[85] und $(\text{V}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{OPO}_4$ ^[85] (α_{II} -VOPO₄ Strukturtyp) sowie $\text{V}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ ^[86]. Diese drei Phosphate sind über SCS zugänglich, wobei nur bei der Bildung von $\text{V}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ ^[86] ReO₃-artige Wolframphosphate als intermediäre Produkte beobachtet werden. Darüber hinaus finden sich noch mehrere multinäre Verbindungen, die neben Wolfram, Vanadium, Phosphor und Sauerstoff unterschiedliche Alkalimetalle enthalten. Die Dissertation von Subrata Chandra Roy^[4]

[85] S. C. Roy, R. Glum *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1876.

[86] S. C. Roy, B. Raguz *et al.*, *Solid State Sci.* **2015**, 49, 18.

listet noch weitere Phasen auf, die der Mischkristallreihe entlang des quasi-binären Schnittes WOPO_4 - VOPO_4 entspringen und abhängig vom Vanadiumgehalt x den unterschiedlichen Strukturtypen WOPO_4 ($x \geq 0,67$), α_{II} - VOPO_4 ($0,26 \geq x \geq 0,04$) oder β - VOPO_4 ($0,01 \geq x \geq 0$) zugeordnet werden können.

Sowohl aus den Arbeiten von Subrata Chandra Roy, als auch aus der Habilitationsschrift von Peer Schmidt^[87] ist ersichtlich, dass Vanadium in der Oxidationsstufe +5 neben Wolfram +5 nicht stabil sein sollte. Stattdessen kommt es zu einer Redoxreaktion zwischen den beiden Metallen und Vanadium +5 wird auf Kosten des Wolframs zu Vanadium +4 reduziert. Dabei wird Wolfram +5 zu +6 oxidiert (Gl. 1.9a). Subrata Chandra Roy konnte darüber hinaus zeigen, dass sogar die Reduktion zu Vanadium +3 so erreicht werden kann (Gl. 1.9b). Kristallchemisch entsprechen diese Redoxreaktionen der Substitution von zwei V^{5+} durch V^{4+} und W^{6+} bzw. durch V^{3+} und zwei W^{6+} .



[87] P. Schmidt, *Habilitationsschrift*, TU Dresden, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1200397971615-40549>, 2007.

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Untersuchungen von Subrata Chandra Roy^[85] mit dem Ziel die elektronische Struktur von VOPO₄ zu modifizieren zeigten, dass sich durch den Einbau von Wolfram in VOPO₄ Mischkristalle erhalten lassen. Diese Mischkristalle mit der allgemeinen Formel (V_{1-x}W_x)OPO₄ weisen abhängig vom Wolframgehalt unterschiedliche Strukturtypen auf. Für kleine Wolframgehalte $x \leq 0,01$ nehmen die Verbindungen den β -VOPO₄-Strukturtyp an, für Zusammensetzungen $0,04 \leq x \leq 0,26$ ergibt sich der α_{II} -VOPO₄-Strukturtyp und für Zusammensetzungen mit $x \geq 0,67$ erhält man den WOPO₄-Strukturtyp. Durch den Einbau von Wolfram(V) in Form von WOPO₄ kommt es zu einer Reduktion von Vanadium(V) und einer Einstellung der Oxidationsstufe von Vanadium zwischen +4 und +5. Katalytische Tests zeigten^[88], dass die Mischkristalle vom α_{II} -VOPO₄-Strukturtyp vielversprechende Aktivität und Selektivität für die partielle Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid aufweisen.

Bemerkenswert ist besonders, dass bei der Bildung von Mischkristallen im Zusammensetzungsbereich mit $x \leq 0,67$ über *solution combustion synthesis* (vgl. 2.2.2) intermediäre Phasen mit einem einfachen Beugungsbild auftreten^[4]. Dieses lässt sich basierend auf ReO₃ indizieren. Diese ReO₃-verwandten Phasen waren zum Zeitpunkt der Arbeit von Roy in der Literatur unbekannt. Diese neuen intermediären Phasen weisen ebenfalls vielversprechende Aktivitäten und Selektivitäten für die partielle Oxidation von n-Butan zu MSA auf^[89]. Die bekannten Wolframbronzen A_xWO₃ zeigen ähnliche Beugungsbilder. Mit Phosphor werden jedoch eine Vielzahl von Monophosphatwolframbronzen mit unterschiedlichsten Zusammensetzungen erhalten. Lediglich für die thermische Zersetzung von Heteropolysäuren und Keggin-artigen Verbindungen wird berichtet, dass sich kubisches und tetragonales WO₃ bildet, jedoch ohne weitere Berücksichtigung des Einbaus von Phosphor^[90]. In ersten Untersuchungen^[4] ließ sich zeigen, dass ReO₃-artige Wolframphosphate (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} ein Beugungsbild aufweisen, welches sich basierend auf der tetragonalen Modifikation des WO₃ ($P\frac{4}{n}cc$) indizieren lässt. Die Bildung von Wolframphosphaten mit einem kubischen Beugungsbild wurde nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit weiterführenden Untersuchungen zu Wolframphosphaten mit ReO₃-artigen Strukturen und basiert auf den orientierenden Arbeiten

[88] C. Schulz, S. Roy *et al.*, *Catal. Today* **2018**.

[89] C. A. Welker-Nieuwoudt, F. Rosowski *et al.* (B. SE), *Pat.*, DE102016007628A1, **2016**.

[90] M. B. Varfolomeev, V. V. Burljaev *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 472, 185, W. H. H.-J. Lunk, M. B. Varfolomeev, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, 28, 936, U. B. Mioč, R. Ž. Dimitrijević *et al.*, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 3705, A. R. Siedle, T. E. Wood *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1665.

von Roy^[4]. Dabei steht die Untersuchung der Bildung dieser metastabilen Phasen in den Systemen W-P-O und V-W-P-O im Fokus. Neben der Phasenbildung sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Struktur der ReO₃-artigen Wolframphosphate genauer untersucht und eine Modellvorstellung zur Beschreibung von deren lokaler Struktur entwickelt werden. Im weiteren sollte die Frage beantwortet werden, ob sich durch den Einbau von Silber auch perowskit-artige Phosphate synthetisieren lassen. Die enge Verwandtschaft von ReO₃- und Perowskit-Struktur regt zu dieser Untersuchung an.

Mit Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇ konnte eine Verbindung gefunden werden^[91], die ebenfalls vielversprechendes Potential in der partiellen Oxidation von n-Butan aufweist. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer genaueren Untersuchung der geometrischen, wie auch der elektronischen Struktur der Vanadyl-Gruppe, welche von zentraler Bedeutung für die Katalyse ist^{[44],[92]}.

[91] K. Wittich, Y. NejatyJahromy *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 424, R. Glaum, C. Welker-Nieuwoudt *et al.*, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, *84*, 1766.

[92] B. Schjøtt, K. Jørgensen, *Catalysis Today* **1993**, *16*, 79.

2. Materialien und Methoden

2.1 Reaktionsgefäße, Öfen und Apparaturen

2.1.1 Kieselglasampullen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Kristallisationsversuche wurden primär Halb- und Vollampullen aus Kieselglas verwendet. Kieselglas, auch Quarzglas genannt, besteht aus nahezu reinem Siliciumdioxid (SiO_2) und zeichnet sich durch einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 4 - 6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) und eine hohe Erweichungstemperatur ($\vartheta > 1600^\circ\text{C}$) aus^[93]. Letztere ist maßgeblich vom Grad der Verunreinigung des Materials abhängig, wodurch eine Höchsttemperatur von 1400°C bei handelsüblichem Kieselglas nicht überschritten werden sollte. Der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient erlaubt schnelle Temperaturwechsel und sorgt für eine hohe Formstabilität. Kieselglas weist darüber hinaus eine hohe chemische Beständigkeit aus, verhält sich den meisten Chemikalien gegenüber inert und wird unter normaler Beanspruchung nur durch Flusssäure, Chlorwasserstoffgas und heiße Phosphorsäure signifikant angegriffen.

Die Erweichung des Kieselglas zur Bearbeitung erfordert hohe Temperaturen und wird mittels eines Knallglasbrenners vorgenommen. Zur Fertigung von Halb- bzw. Vollampullen werden zunächst Rohre aus Kieselglas (Wandstärke 1,2 mm; Innendurchmesser 15 mm) mit einem Diamantschneider in 40 cm lange Stücke geschnitten. Diese Stücke werden in der Knallgasbrennerflamme bis zur Weißglut erhitzt, was zum punktuellen zusammenfallen des Rohrs und schließlich zum Verschluss und der Teilung führt. Die beiden so erhaltenen einseitig geschlossenen Teilstücke können nach gründlicher Reinigung mit handelsüblichen Reinigungsmitteln, demineralisiertem Wasser und Aceton als Halbampullen verwendet werden.

Die Fertigung von beidseitig geschlossenen Vollampullen erfordert zunächst das An-

[93] https://www.heraeus.com/de/hqs/fused_silica/home_hqs.aspx, Aufruf: 24.05.2018.

bringen eines Schliffs(NS19) aus Kieselglas an die offene Seite der Halbpulle. Hierzu werden sowohl das Schliffstück als auch die Öffnung der Halbpulle erweicht, aufeinander gesetzt und leicht zusammengedrückt. Die Aufsatzkante kann unter wiederholtem Erweichen über ein Mundstück ausgeblasen werden. Die mit einem Schliff versehene Halbpulle wird an einer Vakuumapparatur (vgl. 2.1.3) evakuiert und für 4 Stunden bei 600 °C ausgeheizt, um Wasser aus der Ampullenwand auszutreiben^[94]. Die evakuierte Halbpulle wird mit Argon geflutet und von der Vakuumapparatur entfernt. Über einen Ladestab kann diese mit den Reaktanden befüllt werden, die im Anschluss mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden. Die befüllte Halbpulle wird am Knallgasbrenner vorsichtig punktuell erweicht bis durch das Zusammenfallen der Ampulle eine deutliche, noch nicht geschlossene Verjüngung entsteht. Nach erneuter Evakuierung an der Vakuumapparatur wird die Verjüngung mittels des Knallgasbrenners durchtrennt, sodass die Reaktanden in einer beidseitig verschlossenen Vollampulle eingeschlossen sind. Eine erneute Reinigung der Außenwand empfiehlt sich, da Fett und Alkalisalzreste auf den Fingern eine Rekristallisation der Ampullenwand und eine Zerstörung selbiger nach sich ziehen können.

2.1.2 Öfen

Experimente unter isothermen Bedingungen wurden im Rahmen dieser Arbeit vorrangig in einzonigen Rohr- und Kammeröfen der Firma Nabertherm^[95] durchgeführt. Die verwendeten Laborkammeröfen (Typ: L5/12) sind mit Reglern des Typs B170 und B180 ausgerüstet, die eine Temperatureinstellung von ± 1 °C ermöglichen. Sie besitzen zwei keramische Heizplatten auf der Ober- und Unterseite des Innenraums, in die eine Heizleiterlegierung (Kanthaldraht) eingelassen ist. Der große Innenraum (5 Liter) erlaubt das gleichzeitige Tempern mehrerer Halbpullen, wobei keine gleichmäßige Temperaturverteilung (± 50 °C) gewährleistet ist. Eine exaktere Temperaturverteilung kann in den verwendeten Rohrófen des Typs RT 30-200/15 mit PID Reglern der Firma Eurotherm Typ 2408 erreicht werden. Diese sind mit einem Keramikinnenrohr ausgestattet, um das der Heizleiter gewickelt ist, wodurch eine genaue Regelung der Heiz- und Abkühlrate bis zu Temperaturen von 1500 °C mit einer Genauigkeit von ± 1 °C erreicht wird. Die Öfen sind einseitig geöffnet und können mit einem Keramikstopfen verschlossen werden.

Vereinzelt wurden auch Experimente in Strömungsöfen mit unterschiedlicher Gasat-

[94] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.

[95] <http://www.nabertherm.de/produkt/labor/de>, **Aufruf: 05.05.2012**.

mosphäre durchgeführt, bei denen es sich um einzonige beidseitig geöffnete Rohröfen der Firma HTM Reetz handelt. Diese kamen auch an der Vakuumparatur zum Einsatz und weisen einen vergleichbaren Aufbau mit einer Höchsttemperatur von 1200 °C auf. Um das Keramikinnenrohr ist in Pythagorasmasse eingebettet eine Heizwicklung aus Kanthaldraht gedreht. Die Regelung erfolgt auch hier über Eurothermregler mit NiCr-Ni-Messfühlern (Typ K).

2.1.3 Vakuumparatur

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert wird zur Fertigung von Vollampullen eine Vakuumparatur verwendet. Diese weist vier unabhängige Anschlussstellen für Schliffröhren NS19 auf, an denen entsprechend präparierte Halbampullen angeschlossen werden können, über die dann wiederum fahrbare Öfen gestülpt werden können. Über eine Drehschieberpumpe (BS5000, Firma Edwards) kann ein Vakuum von $10^{-2} - 10^{-3}$ atm erreicht werden. Daneben können die Ampullen mit Schutzgas (Argon) geflutet werden, welches vorab über Phosphorpentoxid, Molekularsieb, Natronlauge und Schwefelsäure getrocknet wurde. Zwei mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfallen verhindern eine Verunreinigung der Pumpe durch leicht flüchtige Komponenten.

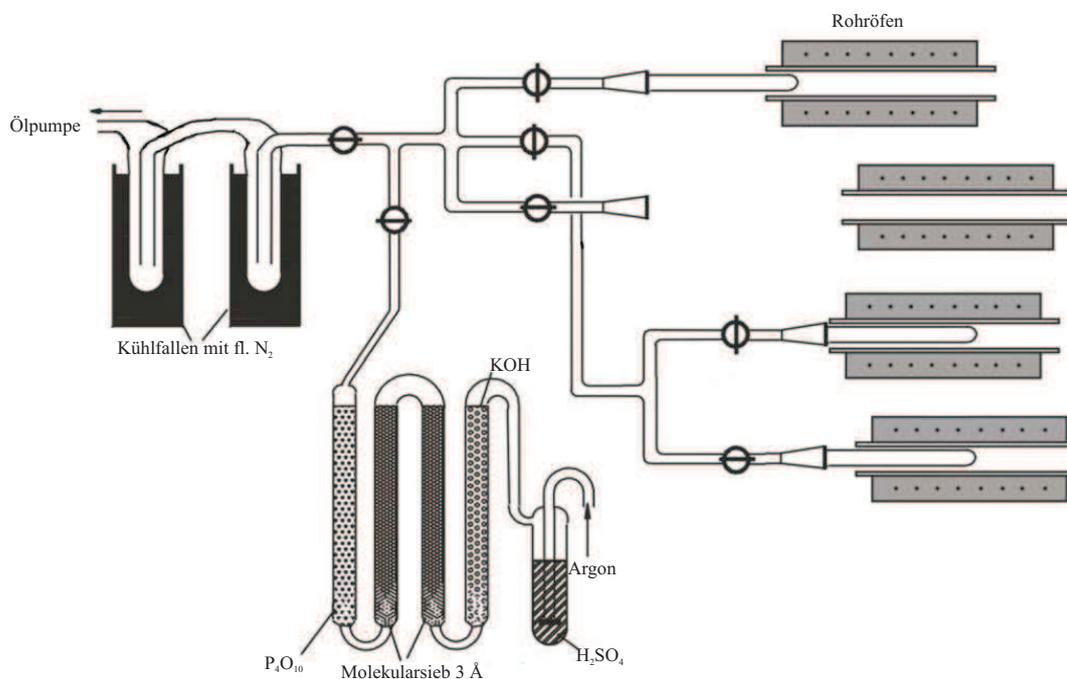


Abbildung 2.1: Schematische Zeichnung einer Vakuumparatur mit vier Anschlüssen (Abbildung aus^[96]).

2.2 Präparative Methoden

Festkörperreaktionen sind Reaktionen mit einem oder mehreren festen Reaktanden und lassen sich in Modifikationswechsel, Zersetzungen und Reaktionen zwischen festen und flüssigen/gasförmigen/festen Reaktionspartnern einteilen. Im Rahmen dieser Arbeit spielen insbesondere Reaktion zwischen festen Reaktanden (Abschnitt 2.2.1) und Zersetzungen von zuvor gebildeten Koordinationspolymeren (Abschnitt 2.2.2) eine wichtige Rolle, sodass auf diese beiden Reaktionstypen gesondert eingegangen wird.

2.2.1 Festkörperreaktionen

Der klassische Ansatz zur Darstellung von Festkörpern ist die Umsetzung von festen Ausgangsstoffen bei hohen Temperaturen. Diese Reaktionen sind jedoch kinetisch gehemmt und besitzen in der Regel hohe Aktivierungsbarrieren. Die kinetische Hemmung resultiert aus den zugrundeliegenden Prozessen der Diffusion und den geringen Diffusionsgeschwindigkeiten in Festkörpern^[97]. Diffusionsprozesse lassen sich in Festkörpern in Leerstellendiffusion und Zwischengitterdiffusion einteilen. In ersterem Fall wandern Atome von ihrem Gitterplatz auf eine Leerstellen, wodurch diese scheinbar durch die Substanz weg von der Grenzfläche wandert. Bei der Zwischengitterdiffusion können Atome, die sich auf einem Zwischengitterplatz befinden oder auf diesen wandern, auch auf einen anderen Zwischengitterplatz rücken. In beiden Fällen tritt ein Teilchenstrom j auf, der sich nach dem ersten Fick'schen Gesetz^[98] beschreiben lässt (Gl. 2.1). Der Teilchenstrom entspricht der Diffusionsgeschwindigkeit und ist über den Diffusionskoeffizienten D proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{\delta c}{\delta x}$.

$$j = -D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.1)$$

Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich für Leerstellendiffusion und Zwischengitterdiffusion. Beiden Prozessen gemein ist aber eine hohe Aktivierungsenergie und eine stark Temperaturabhängig, was sich nach Arrhenius über Gleichung 2.2 beschreiben lässt.

[96] A. Schmidt, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2002/805/>, **2002**.

[97] C. Janiak, H.-J. Meyer *et al.*, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, GmbH, **2012**.

[98] P. W. A. and Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2013**.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.2)$$

| | | | |
|-------|---|-------|-------------------------------------|
| D | Diffusionskoeffizient [$\frac{cm^2}{s}$] | D_0 | Frequenzfaktor [$\frac{cm^2}{s}$] |
| E_A | Aktivierungsenergie [$\frac{J}{mol}$] | T | Temperatur [K] |
| R | allgemeine Gaskonstante: $8,314459 \frac{J}{K \cdot mol}$ | | |

Nicht nur die Leerstellendiffusion, sondern auch die Zwischengitterdiffusion profitiert von der Zahl an Defekten im Festkörper. Die Festkörperdiffusion ist trotz allem langsam und Festkörperreaktionen erfordern kurze Diffusionswege.

Praktisch bedeutet dies, dass die Reaktanden innig vermischt und in einem Mörser zerkleinert werden müssen, bevor sie in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Alternativ können die Substanzen zuvor gelöst und eingedampft werden, sodass eine möglichst homogene Vorläuferverbindung gebildet wird. Darüber hinaus muss die Temperatur für die Reaktion hoch genug gewählt werden, damit die Aktivierungsbarrieren des Stofftransports überschritten werden, aber nicht so hoch, dass sich die Reaktanden oder das Produkt bereits zersetzen. Da Festkörperreaktionen hohe Temperaturen benötigen, werden so in der Regel thermodynamisch stabile Phasen erhalten.

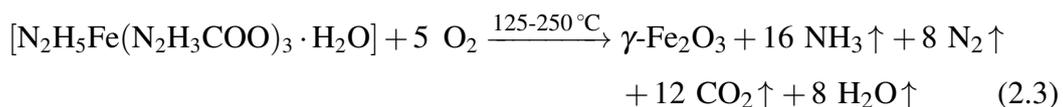
Im Rahmen dieser Arbeit wurden klassische Festkörperreaktionen in Kieselglasampullen durchgeführt. Die Reaktanden wurden zunächst innig vermahlen und dann in die Kieselglasampulle gefüllt. Diese wurde im Anschluss in einem Laborkammerofen bei der jeweiligen Temperatur getempert.

2.2.2 Solution combustion synthesis

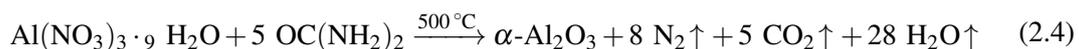
2.2.2.1 Entwicklung und Definition der SCS

Die *solution combustion synthesis* (SCS) findet heute in einer Reihe unterschiedlicher Forschungsgebiete zur Synthese funktioneller Materialien Anwendung, unter anderem auch in der Heterogenen Katalyse. Sie gehört zu den Verbrennungsreaktionen (engl. *combustion synthesis*, CS), bei denen in der Regel ein organischer Brennstoff mit einem Oxidationsmittel in einer stark exothermen Reaktion reagiert.

Die ersten Publikationen zur *solution combustion synthesis* stammen von Patil und Ravindranathan aus den Jahren 1985^[99] und 1986^[100], auch wenn die Reaktion zunächst nur als Nebenreaktion Erwähnung fand. Sie beschrieben im Rahmen der Synthese von Metall-Hydrazin-Carboxylat-Derivaten auch deren thermische Zersetzung zu metastabilen Metalloxiden (Gl. 2.3).



Bereits 1988 nutzten Patil und Kingsley die SCS gezielt, um feine Al_2O_3 -Partikel nach Gleichung 2.4 zu synthetisieren und beschrieben ihre Methode als *solution combustion synthesis*^[101]. Statt eines zuvor verwendeten metallorganischen Edukts setzten sie ein Nitrat (Oxidationsmittel) ein und gaben Harnstoff ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$; polydentater Ligand und Treibstoff) hinzu.



Beide Reaktionen weisen bereits die beiden entscheidenden Komponenten für SCS und Verbrennungssynthesen auf, eine Sauerstoffquelle (Oxidationsmittel) und einen Treibstoff (Fuel). Die SCS gehört zu den sich selbst erhaltenden Verbrennungssynthesen (engl. self-propagating high temperature synthesis; SHS), da sie ausreichend Energie freisetzt, um sich nach der Zündung selbst zu unterhalten^[3]. Die SCS wird dadurch charakterisiert, dass die Reaktionsmischung durch Eindampfen einer Lösung erhalten wird.

[99] P. Ravindranathan, K. C. Patil, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1985**, 95, 345.

[100] P. Ravindranathan, K. C. Patil, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 221.

[101] J. Kingsley, K. Patil, *Materials Letters* **1988**, 6, 427.

2.2.2.2 Vorgehensweise bei der SCS

Die SCS kann in drei Schritte unterteilt werden (Abb.2.2). Zunächst wird eine homogene Lösung aller Komponenten (Edukte, Fuel, Oxidationsmittel und Solvens) hergestellt. Diese wird im zweiten Schritt eingedampft, wodurch sich ein fester (idealerweise amorph) Rückstand oder ein Xerogel bildet. Im Anschluss wird der Rückstand bzw. das Gel bei 400 bis 500 °C im vorgeheizten Ofen gezündet. Dieser Schritt kann entweder direkt nach dem Eindampfen oder zeitlich verzögert erfolgen. Bildet sich intermediär ein Xerogel spricht man von sol-gel SCS. Während der Zündung schmilzt zunächst der Rückstand bevor sich ein Glutherd, ein sogenannter *hot spot*, bildet, der durch die Probe wandert und nach Bildung bis zur vollständigen Umsetzung der Probe erhalten bleibt. In diesem *hot spot* werden kurzzeitig sehr hohe Temperaturen durch die stark exotherme Redoxreaktion zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel erreicht. Zusätzlich zu der hohen Energiefreisetzung kommt es zur Bildung eines großen Gasvolumens. Dies sorgt für eine schnellere Abkühlung der Probe und die Bildung eines sehr feinen, pulvrigen Reaktionsproduktes. Alle SCS in dieser Arbeit wurden mit Wasser als Lösemittel durchgeführt. Zum Eindampfen wurde ein Magnetrührer verwendet. Die Zündung erfolgte zumeist in einem auf 400 °C vorgeheizten Laborkammerofen und in Einzelfällen auf einem Sandbad ($\vartheta \approx 310$ °C). Beide standen in einem Abzug um eine Freisetzung der entstehenden Gase zu verhindern.

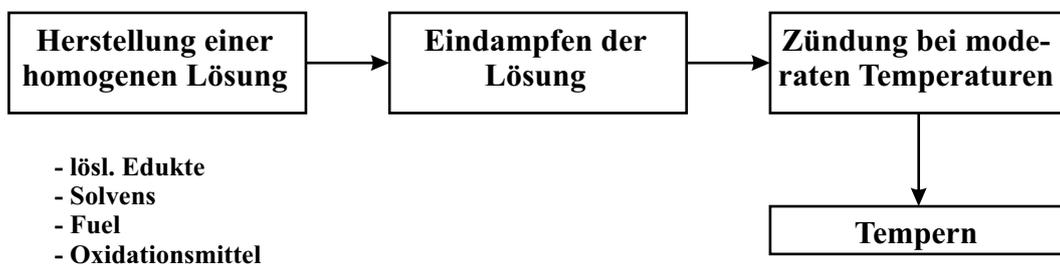


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf einer *solution combustion synthesis* (SCS).

2.2.2.3 Energetische Betrachtung zur SCS

Die SCS setzt in kurzer Zeit große Energiemengen frei, was zur Bildung des *hot spots* führt. Dessen Temperatur kann über einfache thermodynamische Betrachtungen abgeschätzt werden. Unter der Annahme eines isolierten Systems, kann eine adiabatische Temperatur (T_{ad}) nach Gleichung 2.5 aus der Ausgangstemperatur des Systems (T_0), der mittleren Wärmekapazität der Produkte (\bar{C}_p) und der Reaktionswärme (Q) bestimmt werden. Die Reaktionswärme oder Reaktionsenthalpie (ΔH_R^0) lässt sich aus

den Bildungsenthalpien der Produkte ($\Delta H_{R,j}^0$) und Edukte ($\Delta H_{R,i}^0$) nach Gleichung 2.6 bestimmen.

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{C_p} \quad (2.5)$$

$$Q = \Delta H_R^0 = \sum_j n_j \Delta H_{R,j}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{R,i}^0 \quad (2.6)$$

Dieser einfachen Abschätzung liegt die Lösung des Integrals 2.7 und die Annahme einer konstanten Wärmekapazität zu Grunde.

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum_j n_j C_{p,j} dT \quad (2.7)$$

2.2.2.4 Oxidationsmittel

Als Oxidationsmittel haben sich neben Luftsauerstoff, vor allem Metallnitrate, Ammoniumnitrat und Salpetersäure bewehrt. Metallnitrate können auch direkt als Edukte eingesetzt werden, wobei häufig noch ein zusätzliches Oxidationsmittel verwendet werden muss, um eine ausreichende Menge an Oxidationsmittel zu gewährleisten. Ammoniumnitrat stellt die kritischste Komponente dar, da dessen Zersetzung unkontrolliert und heftig erfolgen kann.

2.2.2.5 Brennstoffe (Fuel)

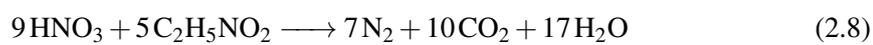
Die Wahl des Brennstoffs hat direkte Auswirkungen auf die Temperatur, welche im *hot spot* erreicht wird. Diese kann über die Bildungsenthalpien abgeschätzt werden und wird im weiteren noch genauer betrachtet. Aus diesem Grund muss der Brennstoff gezielt ausgewählt werden. Ein geeigneter Brennstoff weist eine Zersetzungstemperatur oberhalb der Siedetemperatur des verwendeten Lösemittels auf und verbrennt restlos unter ausschließlicher Bildung von gasförmigen Produkten. Häufig verwendete Brennstoffe sind Glycin, Harnstoff, Zitronensäure, Zucker und Hydrazin-derivate^[3]. Eine zusätzlich Funktion des Brennstoffs liegt in der Komplexierung der Metallionen in der Lösung und im Xerogel, was insbesondere Moleküle, die als mehrzählige bzw. chelatisierende Liganden wirken, interessant macht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Glycin verwendet, welches in einer weniger starken Reaktion als beispielsweise Zitronensäure abreagiert. Der *hot spot* glimmt nur, ohne Flammerscheinung. Trotzdem konnte für vergleichbare Reaktionen gezeigt werden, dass auch bei Verwendung von

Glycin der *hot spot* Temperaturen von mehr als 1000 °C erreichen kann^[102].

2.2.2.6 Chemische Zusammensetzung der Reaktionsgemenge

Die SCS bietet neben der Wahl der Komponenten eine Reihe von weiteren Parametern, die über die gebildeten Produkte entscheiden können. Zum einen spielt das Verhältnis des Brennstoffs zum Metall eine wichtige Rolle, da darüber die Anordnung der Atome im Koordinationspolymer gesteuert wird. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich ein Verhältnis von Glycin zu Metall von $n(\text{Gly.}):n(\text{M}) = 3 : 1$ bewährt. Dabei wird von einer oktaedrischen Koordination der meisten Metallionen ausgegangen. Bei einer geringeren Brennstoffmenge besteht die Gefahr, dass sich bereits beim Eindampfen Kristallisationskeime der thermodynamisch stabilen Produkte bilden.

Ein weiterer Faktor ist das Verhältnis zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel. Durch brennstoffreiche oder brennstoffarme Bedingungen kann die Temperatur des *hot spots* verringert werden^[102], was zu einer anderen Produktbildung führen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Menge des Oxidationsmittels stöchiometrisch berechnet. Eine Beispielrechnung für die Redoxreaktion zwischen Glycin und Salpetersäure gibt Gleichung 2.8.



[102] A. S. Mukasyan, P. Epstein *et al.*, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1789.

2.3 Untersuchungsmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wurden durch eine Reihe von unterschiedlichen Untersuchungsmethoden charakterisiert. Die Röntgenbeugung am Pulver und Einkristall diente neben der qualitativen Phasenanalyse auch der Strukturaufklärung. Diese Untersuchungen wurden durch NMR-, Infrarot-, Uv/Vis-Spektroskopie, sowie Elektronenbeugungsexperimente und Dichtemessungen ergänzt. Für einzelne Proben wurde die mittlere Oxidationsstufe der Vanadiumatome über Redox-titrationen ermittelt.

An $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurde eine umfassende Untersuchung der elektronischen Struktur der Vanadylgruppe mittels ESR, magnetischer Messung und Absorptionsspektroskopie am Pulver und Einkristall durchgeführt.

2.3.1 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

2.3.1.1 Grundlagen

Die Röntgendiffraktometrie oder Röntgenbeugung gehört zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden in der Festkörperchemie. Sie macht sich zu Nutze, dass Röntgenstrahlen eine Wellenlänge von unter 10 nm (weiche Röntgenstrahlung) bis hin zu wenigen Pikometern (harte Röntgenstrahlung) aufweisen, womit diese im Bereich von atomaren Abständen liegen. Röntgenstrahlen können eine Probe durchdringen und wechselwirken dabei mit den Elektronen der Atome. Dabei kommt es zu elastischer Streuung (Röntgenbeugung) und inelastischer Streuung (Compton Streuung und Photoabsorption). Die elastische Streuung an der Elektronenhülle eines Atoms sorgt dafür, dass der Röntgenstrahl gebeugt wird, was durch die Vielzahl der Atome in einer Probe zu Interferenzphänomenen führt. Abhängig von der Anordnung der Atome und deren Abstand tritt dabei destruktive oder konstruktive Interferenz auf. Für letztere gilt bei kristallinen bzw. periodisch aufgebauten Proben die Bragg-Gleichung 2.9, die das Auftreten einer konstruktiven Interferenz über die Beugung eines im Winkel θ einfallenden Röntgenstrahls der monochromatischen Wellenlänge λ an Netzebenen mit einem Gangunterschied d beschreibt. Netzebenen werden durch die Atome im Kristallgitter aufgespannt und lassen sich mit den miller'schen Indizes h , k und l beschreiben, die entsprechend der Schnittpunkte der Netzebene mit den kristallografischen Achsen definiert sind.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.9)$$

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wurden Elektronen an einem Glühdraht, der Kathode, erzeugt und in einem elektrischen Feld mit hoher Geschwindigkeit durch eine Beschleunigungsspannung auf eine Anode zu beschleunigt. Das Elektron trifft auf die Anode und schlägt ein kernnahes Elektron aus der Elektronenhülle (K-Schale oder 1s-Orbital) eines Atoms des Anodenmaterials. Dadurch wird das beschleunigte Elektron abgebremst und es wird Bremsstrahlung, die sogenannte weiße Röntgenstrahlung emittiert, die ein kontinuierliches Wellenlängenspektrum aufweist. Neben der auftretenden Bremsstrahlung wird noch diskrete bzw. charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Diese entsteht dadurch, dass die entstandene kernnahe Lücke sofort durch ein relaxierendes Außenelektron aufgefüllt wird. Die Außenelektronen befinden sich zunächst in einem Zustand höherer Energie und geben die überschüssige Energie in Form von diskreter Röntgenstrahlung ab. Abhängig von dem ursprünglichen energetischen Zustand des relaxierenden Elektrons wird eine charakteristische Energie abgegeben. Im Rahmen des Bohr'schen Atommodells^[103] lässt sich die emittierte Röntgenstrahlung klassifizieren. Wurde das Elektron aus der K-Schale entfernt und stammt das relaxierende Elektron aus der L-Schale, wird die emittierte Röntgenstrahlung als $K\alpha$ -Strahlung bezeichnet. Diese wird entsprechend des Spins des Elektrons ($s = \pm\frac{1}{2}$) nochmals in $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ -Strahlung unterteilt. Stammt das in die K-Schale relaxierende Elektron aus der M-Schale handelt es sich dementsprechend um $K\beta$ -Strahlung. Darüber hinaus ist die Röntgenstrahlung noch Element spezifisch und somit abhängig vom Anodenmaterial. Dies wird im Rahmen von Elementanalysen mittels der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ausgenutzt.

Die an einem Synchrotron erzeugte Röntgenstrahlung gehört zur weißen Röntgenstrahlung und wird dadurch emittiert, dass hoch beschleunigte Elektronen auf eine Kreisbahn gelenkt werden und so eine Beschleunigung quer zu ihrer Ausbreitungsrichtung erfahren.

2.3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet unterschiedliche Arten von Diffraktometerkonstruktionen und Messverfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Guinier Kamera der Firma Huber vom Typ G670 mit einem Germanium Monochromator und einer „image plate“ als Detektor verwendet (Abb. 2.3). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Guinier-Technik^[104] (nach André Guinier, 1911-2000) misst in Trans-

[103] N. Bohr, *Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag.* **1913**, 26, 1, N. Bohr, *Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag.* **1913**, 26, 476.

[104] M. Lambert, *Acta Crystallogr.* **2001**, A57, 1, A. Guinier, *Ann. Phys.* **1939**, 11, 161.

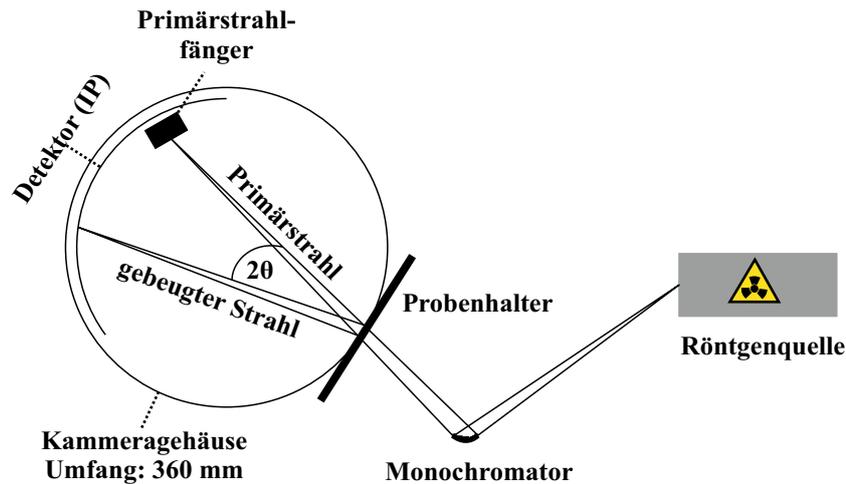


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Strahlengangs einer Röntgenkamera mit Guiniergeometrie.

mission und unterscheidet sich von dem ebenfalls in Transmission messenden Debye-Scherrer Verfahren in der Position des Probenhalters und in der Verwendung eines gekrümmten Monochromators, der eine Fokussierung des Röntgenstrahls erreicht. Der Probenhalter befindet sich im Unterschied zum Debye-Scherrer Verfahren nicht im Zentrum einer kreisförmigen Kammer sondern, wie der Film, auf dem Rand des Kreises. Der wie unter 2.3.1.1 beschrieben, erzeugte Röntgenstrahl wird zunächst auf einen Monochromator geleitet, um die $K\alpha_2$ - und $K\beta$ -Beiträge der erzeugten Röntgenstrahlung zu entfernen. Als Röntgenquelle wurde eine Kupferanode verwendet, auf die bei 30 mA an einer Wolframwendel erzeugte Elektronen mit 40 kV beschleunigt werden. Der verwendete Monochromator ist ein Germanium-(111)-Einkristall, der so geschliffen ist, dass nur die $K\alpha_1$ -Wellenlänge für die (111)-Netzebene die Bragg-Gleichung erfüllt. Zusätzlich fokussiert der gekrümmte Monochromator den Röntgenstrahl. Bei der Huber G670 ist der Monochromator in einem Strahlabstand von 12 cm zur Röntgenquelle und von 22 cm zum Detektor angebracht. Der fokussierte Strahl trifft auf die Probe, welche sich auf dem Probenträger befindet und wird an den Netzebenen der Probe gebeugt. Pulver weisen eine Vielzahl von Kristalliten auf, die gleichzeitig in den Röntgenstrahl gelangen. Da nahezu alle möglichen Orientierungen gleichzeitig auftreten und die Bragg-Gleichung erfüllen, kommt es zur Ausbildung von Laue-Kegeln deren Abstand umgekehrt proportional zu den Netzebenenabständen in der Probe ist. Die Probe kann an der Huber G670 entweder auf einen mit röntgenamorpher Mylar Folie bespannten Ringträger durch Dispersion mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch aufgebracht oder in eine Kapillare eingefüllt werden. Beide Probenträger lassen sich bewe-

gen (Rotation bei Kapillaren und Verschiebung quer zum Röntgenstrahl bei Ringträgern), um den Einfluss einer Vorzugsorientierung und damit einer schlechteren Statistik über die Orientierung der Kristallite im Pulver zu verhindern. Der Primärstrahl wird von einem Fänger aufgenommen und relativ zu diesem trifft der gebeugte Strahl entsprechend der Bragg-Gleichung in einem Winkel von 2θ auf den Detektor. Bei dem Detektor der Huber G670 handelt es sich um eine image plate (IP). Diese besteht aus einer Folie aus BaBrF die mit Eu^{2+} dotiert ist. Durch die Positionierung der IP werden die Laue-Kegel als parallele Linien auf dieser abgebildet. In der Guinier-Technik entspricht 1 mm auf dem Film 1° in 4θ . Die belichtete IP wird durch einen roten Diodenlaserstrahl mehrfach abgetastet und die dadurch erzeugte blaue photostimulierte Lumineszenz (PSL)^[105] mittels eines Photomultipliers verstärkt und schließlich detektiert und digitalisiert. Die IP kann durch eine integrierte Halogenlampe wieder gelöscht und erneut verwendet werden.

Die digitalisierten Daten können als xy-Dateien weiterverarbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Daten als *.gdf-Dateien extrahiert, die sich aus dem ersten und letzten Messpunkt, der Schrittweite in 2θ und den Intensitäten an jedem Messpunkt zusammensetzen. Die Weiterverarbeitung der *.gdf-Dateien erfolgte mit der Software Match!^[106]. Diese Software erlaubt eine qualitative Phasenanalyse durch den Vergleich der gemessenen Daten mit Einträgen aus der ICSD^[107], der PDF^[108] oder der COD^[109]. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit eigene Datenbanken aus experimentellen oder anderen Quellen zu erstellen. Eine quantitative Phasenanalyse ist über das *reference intensity ratio* Verfahren (RIR)^[110] ebenso möglich, welches zu den quantitativen Phasenanalysen mit internem Standard gehört. Dabei werden die Intensitäten der Verbindung relativ zum (113)-Reflex von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in einer 1:1 Mischung mit der Verbindung bestimmt. Dieser Wert lässt sich auch bei bekannter Kristallstruktur aus dieser berechnen. Über die Integration des Softwarepakets Fullprof^[111] in Match! lassen sich dessen Programme zur Indizierung und Rietveldverfeinerung auch über die Oberfläche von Match! verwenden.

[105] http://www.xhuber.de/de/Products/diffractometers/xray/powder/g70/670_Bildplatte_1.rsys Aufruf: **08.05.2012**.

[106] H. Putz, K. Brandenburg, *Match!: Phase Identification from Powder Diffraction*, Bonn, CRYSTAL IMPACT, **2003-2012**.

[107] ICSD-Datenbank: Find-It Version 1,4,6 Gmelin Institut FIZ Karlsruhe, **2009**.

[108] Powder Diffraction File, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, **1999**.

[109] S. Gražulis, A. Daškevič *et al.*, *Nucleic Acids Res.* **2011**, *40*, D420, S. Gražulis, D. Chateigner *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 726.

[110] C. R. Hubbard, E. H. Evans *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, *9*, 169.

[111] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, p.127, 1990*.

Die grafische Aufarbeitung der gemessenen Pulverdiffraktogramme erfolgte in Origin^[112]. Dabei wurden der Untergrund der Pulverdiffraktogramme nicht korrigiert. Über die Programme LAZY^[113] und GINA^[114] wurden Vergleichspulverdiffraktogramme als Strichdiagramme aus Strukturdaten simuliert und grafisch dargestellt. Beide Programme sind auch in Match! integriert und können über diese Oberfläche verwendet werden.

Die Bestimmung von Gitterparametern von unbekanntem Verbindungen erfolgte durch die Indizierung von Pulverdiffraktogrammen mit SOS^[115] und DICVOL^[116]. Das Programm SOS eignet sich besonders bei bekannten oder isotypen Verbindungen. Es korrigiert zunächst die beobachteten Reflexpositionen an Hand der gemessenen Reflexe einer Beimischung von Tiefquarz (SiO₂) und ermittelt dann über eine Indizierung die Gitterparameter. Für unbekanntem Verbindungen wurden die Reflexe im Programm WinPLOTR^[117] ausgewählt und mit dem Algorithmus DICVOL^[116] einem Indizierungsversuch unterzogen.

2.3.1.3 Die Rietveldmethode zur Strukturverfeinerung an Hand von Pulverdaten

Die Rietveldverfeinerung (nach Hugo Rietveld^[118], 1932-2016) stellt ein Verfahren zur Strukturverfeinerung ausgehend von Pulverdiffraktogrammen dar^[119]. Es handelt sich um einen Algorithmus der durch eine Kleinstfehlerquadrat Anpassung der Intensitäten der Reflexe des Pulverdiffraktogramms das Strukturmodell optimiert.

In Pulverdiffraktogrammen kommt es häufig zur Überlagerung von Reflexen, was eine individuelle Bestimmung der integrierten Intensitäten der Reflexe erschwert. Die idealerweise scharfen Reflexprofile weisen zudem bei realen Messungen eine deutliche Verbreiterung auf. Diese beruht auf der Konvolution unterschiedlicher Effekten, die sowohl apparativer Natur sein können, wie auch von der zu untersuchenden Proben ausgehen. Im Rahmen der Rietveldverfeinerung wird das gesamte Pulverdiffraktogramm simuliert und mit dem experimentellen verglichen. Dazu werden die Kristallstrukturparameter und damit die Reflexpositionen und die Reflexprofile gemeinsam verfeinert. Für die Reflexprofile werden Profildfunktionen verwendet, da eine Dekonvo-

[112] Origin 6.1G, Origin Lab Corporation, **1991-2000**.

[113] K. Yvon, W. Jeitschko *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 73.

[114] R. Hübnthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.

[115] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen, **1980**.

[116] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987.

[117] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378-381*, 118.

[118] A. Hewat, W. I. F. David *et al.*, *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*, 1394.

[119] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65.

lution der einzelnen Einflüsse schwierig und mathematisch anspruchsvoll ist. Wichtig für eine Rietveldverfeinerung ist ein Startmodell auf Grund dessen ein Pulverdiffraktogramm simuliert wird. Dabei wird für jeden Punkt des Pulverdiffraktogramms die berechnete Intensität ($Y_{calc.}(2\theta_i)$) mit der gemessenen Intensität ($Y_{obs.}(2\theta_i)$) verglichen (eine unterschiedliche Gewichtung ist über w_i möglich) und iterativ durch Variation der Parameter angepasst^[120] (Gl. 2.10).

$$Min = \sum_i (w_i(Y_{calc.}(2\theta_i) - Y_{obs.}(2\theta_i))^2) \quad (2.10)$$

Die berechnete Intensität ($Y_{calc.}(2\theta_i)$) lässt sich in unterschiedliche Beiträge aufteilen (Gl. 2.11). Der Skalenfaktor (S_p) der Phase (p) skaliert die Intensitäten und kann verwendet werden, um unterschiedliche Phasen quantitativ miteinander zu vergleichen. Die Intensität ist direkt proportional zum Strukturfaktor $F_{calc.}((h,k,l)_p)$ der Phase. Die weiteren Variablen, die in den Intensitäts-Term eingehen sind die Profilkfunktion $\Phi_{(hkl)_p}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_p})$, über die Bragg-Gleichung die Gitterparameter der Phase in $2\theta_{(hkl)_p}$, Korrekturfunktionen ($Corr_{(hkl)_p}(2\theta_i)$) und der Untergrund $Bkg(2\theta_i)$.

$$Y_{calc.}(2\theta_i) = \sum_p (S_p \sum_{(h,k,l)_p} (|F_{calc.}((h,k,l)_p)|^2 \cdot \Phi_{(hkl)_p}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_p}) \cdot Corr_{(hkl)_p}(2\theta_i)) + Bkg(2\theta_i) \quad (2.11)$$

Der Strukturfaktor kann nach Gleichung 2.12 beschrieben werden, dort gehen die Lageparameter der Atome (x,y,z) und die Atomsorten (j) über die Atomformfaktoren (f_j) ein.

$$F_{calc.}((h,k,l)_p) = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.12)$$

Im Rahmen der Rietveldverfeinerung lassen sich eine Vielzahl von Parametern verfeinern. Diese lassen sich in Strukturparameter (Gitterkonstanten, Lageparameter, Temperaturfaktoren etc.) und globale Parameter einteilen. Zu den globalen Parametern gehören die Parameter der gewählten Profilkfunktion (Profilparameter, Asymmetrieparamter), die Parameter der Untergrundfunktion, der Nullpunkt, Absorptionsparameter und eine Reihe weiterer. Die Vielzahl der Parameter kann im Rahmen der Verfeinerung durch „Constraints“ und „Restraints“ (bzw. „Soft Constraints“) verringert werden. Dabei werden Abhängigkeiten und Vertrauensbereiche für Parameter eingeführt. So können Bindungslängen und -winkel fixiert oder eingeschränkt werden, um eine stabilere

[120] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction*, RSC Publishing, Cambridge, 2008.

Verfeinerung zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm Fullprof^[111] für Verfeinerungen nach der Rietveld-Methode verwendet. Als Profildfunktion wurde die Thomson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Funktion^[121] (TCH) mit Finger-Korrektur^[122] gewählt, welche geometrische Größen der Röntgenkamera (Abstand Detektor, Abstand Röntgenquelle, Schlitzbreiten am Detektor und der Quelle) berücksichtigt. Die eigentliche Voigt-Funktion ($V(x)$) ist eine Faltung einer Lorentz- ($L(x)$) und einer Gauss-Funktion ($G(x)$) (Gl. 2.13). Bei der Pseudo-Voigt Funktion ($pV(x)$) handelt es sich um eine Linearkombination einer Lorentz- und einer Gauss-Funktion (Gl. 2.14) und damit um eine Vereinfachung.

$$V(x) = G(x) \otimes L(x) \quad (2.13)$$

$$pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta)G'(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.14)$$

In der TCH Funktion wird η nicht verfeinert, sondern über geometrische Größen der Röntgenkamera bestimmt. Die Finger-Korrektur ermöglicht eine Korrektur der Asymmetrie der Reflexprofile. Im Rahmen der Arbeit wurden Abstands-Constraints verwendet, um die Zahl der Parameter einzuschränken. Dazu wurden aus bekannten Strukturen die Abstände mit dem Programm BondSTR (enthalten in Fullprof) extrahiert und in der Input-Datei hinterlegt.

Das Programm Fullprof verwendet *.pcr-Dateien, welche die Parameter der Verfeinerung enthalten. Darüber hinaus wurden Intensitätsdateien verwendet, die mit Match! aus den *.gdf-Dateien erzeugt wurden. Die Diffraktogramme wurden vor der Verfeinerung keiner Untergrundkorrektur unterzogen. Der Untergrund wurde für jedes Diffraktogramm für die Rietveldverfeinerung per Hand im Programm WinPLOTR^[117] angepasst und im weiteren nicht verfeinert. Die Informationen zu den einzelnen Rietveldverfeinerungen und LeBail-Fits finden sich in den entsprechenden Abschnitten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur von $(\text{Sb}_{0,167}\text{W}_{0,833})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_4$ nach der Rietveld Methode verfeinert.

Die Güteparameter der Rietveldverfeinerung Profilmfaktor (R_p), gewichteter Profilmfaktor (R_{wp}), erwarteter, gewichteter Profilmfaktor (R_{exp}), Goodnes-of-fit (S, χ), Bragg-Faktor (R_B) oder der R_F -Faktor lassen sich nach Gl. 2.15-2.20 berechnen, wobei n die Zahl

[121] P. Thompson, D. E. Cox *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.

[122] L. W. Finger, D. E. Cox *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.

der Punkte angibt und p die Zahl der Parameter^[120].

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} |Y_{obs.}(2\theta_i) - Y_{calc.}(2\theta_i)|}{\sum_{i=1,n} |Y_{obs.}(2\theta_i)|} \quad (2.15)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1,n} w_i (Y_{obs.}(2\theta_i) - Y_{calc.}(2\theta_i))^2}{\sum_{i=1,n} w_i Y_{obs.}(2\theta_i)^2}} \quad (2.16)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i Y_{obs.}(2\theta_i)^2}} \quad (2.17)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 = S^2 \quad (2.18)$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_h |I'_{obs.,h} - I'_{calc.,h}|}{\sum_h |I'_{obs.,h}|} \quad (2.19)$$

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_h |F'_{obs.,h} - F'_{calc.,h}|}{\sum_h |F'_{obs.,h}|} \quad (2.20)$$

2.3.1.4 Strukturlösung im Realraum mit ENDEAVOUR

Eines der für die Strukturlösung aus Pulverdaten am häufigsten verwendeten Verfahren ist das sogenannte *simulated annealing*. Dabei wird mit einer Startkonfiguration bzw. einem Startstrukturmodell begonnen und dieses im Realraum durch Verschieben der Atome geändert^[123]. Das neue Strukturmodell wird dann mit dem Ausgangsmodell verglichen. Sofern das neue Modell besser ist, wird dieses akzeptiert und für die weiteren Schritte als Startkonfiguration verwendet. Ist das neue Modell schlechter, wird es mit der Wahrscheinlichkeit P ebenfalls als neue Startkonfiguration verwendet (Gl.2.21).

$$P = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (2.21)$$

Im Laufe der Strukturlösung sinkt diese Wahrscheinlichkeit, die einer Boltzmann-Statistik mit Temperatur (T), Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38 \cdot 10^{23}$ J/K) und Energiedifferenz der Konfigurationen (ΔE) entspricht, bis nur noch bessere Lösungen akzeptiert werden. Dies verhindert, dass in einem frühen Stadium der Strukturlösung das Modell in einem lokalen Minimum gefangen bleibt. Die meisten Programme verwenden zur Bewertung eines Strukturmodells den Vergleich des beobachteten Pulver-

[123] H. Putz, J. C. Schön *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 864.

diffraktogramms mit dem nach dem Modell berechneten Diffraktogramm. In ENDEAVOUR^[124] lässt sich als Parameter neben dem Pulverdiffraktogramm auch die Energie des Systems betrachten. Diese lässt sich wahlweise nach einem einfachen Abstoßungsmodell berechnen oder über ein Lennard-Jones Potential. Der besondere Vorteil bei der Verwendung von Potentialen liegt in den sinnvolleren Modellen, da beispielsweise unphysikalisch kurze Bindung vermieden werden können. Für eine Strukturlösung mit ENDEAVOUR müssen eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein. Die Zusammensetzung der Verbindung wie auch die Gitterparameter müssen bekannt sein. Darüber hinaus werden die integrierten Intensitäten aus dem Pulverdiffraktogramm der Verbindung benötigt. ENDEAVOUR erlaubt nur die Verwendung vollständig besetzter Atompositionen. Dies erfordert gelegentlich die Verwendung von Superzellen.

Für die Strukturlösung bietet ENDEAVOUR die Möglichkeit die Energie und das Pulverdiffraktogramm beliebig zu gewichten, darüber hinaus kann die Geschwindigkeit mit der P verringert wird angepasst werden. Da jedes individuelle Atom eine Variable darstellt können Symmetrieinformationen oder Molekülstrukturen/-fragmente verwendet werden, um die Zahl der Variablen zu verringern. Diese ermöglicht eine signifikante Einsparung von Rechenzeit und erleichtert die Strukturlösung.

2.3.1.5 Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalyse stellt die klassische Methode der Strukturaufklärung dar. Für die Beugungsexperimente an Einkristallen wurden im Rahmen dieser Arbeit Kristalle mit Kantenlängen von mindestens 0,1 mm verwendet, die möglichst wenige Verwachsungen und Risse aufwiesen. Diese wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, separiert und mit Sekundenkleber auf der Spitze eines Quarzglasfadens montiert. Der Glasfaden wurde mit Wachs auf einem Messingträger befestigt, sodass sich der Kristall im Anschluss mindestens 15 mm oberhalb des Trägers befand. Für die Messungen wurde ein Einkristalldiffraktometer der Firma STOE des Typs IPDS 2T verwendet. Die Messungen wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) bei $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung eines Oxford-Cryostream der 700er Serie durchgeführt. Das STOE-IPDS 2T ist mit einem 2D-„image plate“ Detektor (vgl. 2.3.1.2) ausgestattet und ermöglicht so Messungen bis zu Winkeln von maximal 137° in 2θ . Bei der Beugung an einem Einkristall kommt es zur Ausbildung eines Beugungsgitters oder reziproken Gitters. Bei dem jeder Punkt einer spezifischen Netzebene zugeordnet werden kann.

[124] *Crystal Impact GbR, Endeavour 1.7, E-mail: info@crystalimpact.com, Internet: http://www.crystalimpact.com/endeavour, Bonn 2009.*

Über die Ewaldkonstruktion^[125] lässt sich veranschaulichen, welche Netzebene für eine gegebene Wellenlänge bei entsprechender Orientierung des Kristalls relativ zum Röntgenstrahl die Reflexionsbedingung erfüllt (Abb. 2.4). Während der Messung lässt

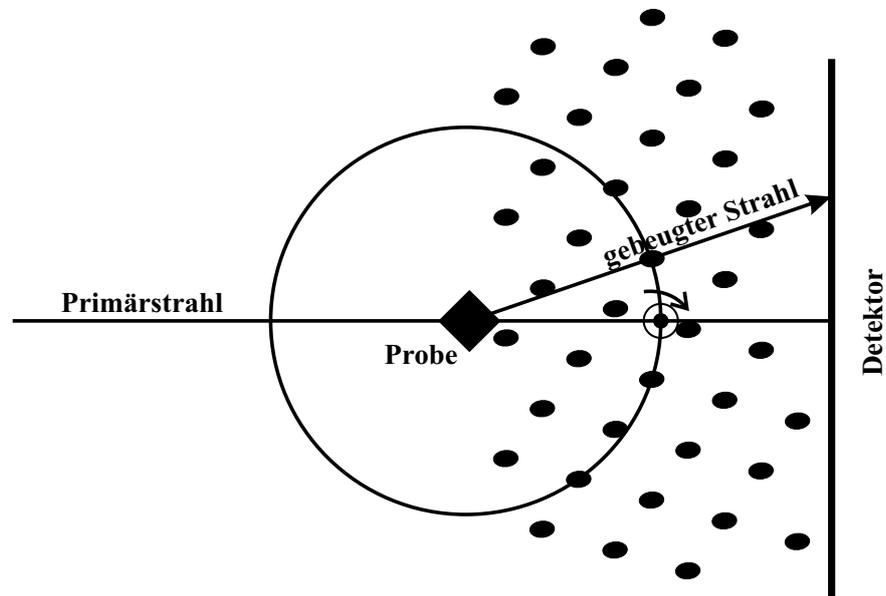


Abbildung 2.4: Ewaldkonstruktion zur Veranschaulichung der Reflexionsbedingung^[125].

sich der Kristall durch ein Goniometer um kleine Winkel $0,3\text{-}1,0^\circ$ oszillieren, was dazu führt, dass nacheinander alle Gitterpunkte die Ewaldkugel schneiden. So lassen sich alle reziproken Gitterpunkte bzw. Reflexe messen. Die Reflexe werden nach der Messung indiziert und integriert, wodurch sich die Gitterparameter der Verbindung und die Miller Indizes und integrierten Intensitäten der Reflexe (I_{hkl}) erhalten lassen. Die integrierten Intensitäten lassen sich in die Amplituden der Strukturformfaktoren $|F_{hkl}|$ umwandeln (Gl. 2.22).

$$F_{hkl}^2 \sim I_{hkl} \quad (2.22)$$

Mit den Werten für die Strukturformfaktoren wird die Strukturlösung durchgeführt. Dabei stellt sich das grundlegende Problem der Strukturlösung, dass das Vorzeichen des Strukturformfaktors nicht ermittelt werden kann. Dies wird als das Phasenproblem in der Kristallstrukturanalyse bezeichnet. Dieses Problem lässt sich über die unterschiedli-

[125] P. P. Ewald, *Acta Crystallogr.* **1969**, A25, 103.

chen Ansätze wie die Patterson-Methode^{[126],[127]}, Direkte-Methoden^{[128],[129]} oder Charge-Flipping^{[130],[131]} lösen.

Die Patterson Methode verwendet die Quadrate der Strukturfaktoren und ermittelt über eine Fouriersynthese, die Patterson Funktion P_{uvw} (Gl. 2.23), interatomare Vektoren im Patterson-Raum. Diese entsprechen interatomaren Vektoren in der Kristallstruktur und erlauben so eine Strukturlösung.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (2.23)$$

Die Strukturlösung über Direkte Methoden nach Karle und Hauptmann^[128] und Sayre^[129] verwendet normalisierte Strukturfaktoren E die sich nach Gleichung 2.24 durch Normierung mit der mittleren Intensität $\langle I(2\theta) \rangle$ der Reflexe im gleichen Beugungswinkelbereich ergeben. Die Phase des normierten Strukturfaktors E_{hkl} ist gleich der des Strukturfaktors F_{hkl} .

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\langle I(2\theta) \rangle} \quad (2.24)$$

Nach der Sayre-Gleichung (Gl. 2.25) ergibt sich der Strukturfaktor eines Reflexes (h, k, l) durch Summierung der Produkte der Strukturfaktoren, deren Miller Indizes sich zu (h, k, l) summieren.

$$\vec{E}_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} \vec{E}_{h'k'l'} \vec{E}_{h-h' \ k-k' \ l-l'} \quad (2.25)$$

Treten zwei besonders große normierte Strukturfaktoren auf, dann dominiert deren Beitrag und kann auf diese reduziert werden. Dies kann ausgenutzt werden, um durch Permutation aus Startphasen die Phaseninformation abzuleiten.

Die jüngste Methode zur Lösung des Phasenproblem stellt das Charge-Flipping^{[130],[131]} dar, welche zunächst statistisch die Phasen verteilt, dann via inverser Fouriertransformation die Elektronendichten berechnet und bei negativen Elektronendichten das Vorzeichen wechselt. Im nächsten Schritt werden aus diesen modifizierten Elektronendichten wieder intermediäre Strukturfaktoren über eine Fouriertransformation bestimmt und mit den Ursprünglichen Strukturamplituden kombiniert. Dieser Vorgang

[126] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.

[127] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 517.

[128] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 181.

[129] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.

[130] J. Wu, K. Leinenweber *et al.*, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 647.

[131] L. Palatinus, *Acta Crystallogr.* **2013**, B69, 1.

wird dann bis zur Konvergenz wiederholt. Im Rahmen dieser Arbeit kamen sowohl die Patterson wie auch Direkte Methoden zum Einsatz. Beide Methoden sind im Programm SHELXS^[132] im Softwarepaket WinGX^[133] umgesetzt.

Die Verfeinerung der Atomkoordinaten nach der Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97^[134] in einer Kleinstfehlerquadrat-Anpassung. Die in diesem Sinne bestimmten Gütefaktoren R_1 , wR_2 und der *Goodness-of-fit* (*Goof*) wurden entsprechend der Gleichungen 2.26-2.28 bestimmt mit der Zahl der Reflexe m und der Zahl der Parameter n .

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{obs.}| - |F_{calc.}||}{\sum |F_0|} \quad (2.26)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs.}^2 - F_{calc.}^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)^2}} \quad (2.27)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_{obs.}^2 - F_{calc.}^2)^2]}{m - n}} \quad (2.28)$$

2.3.1.6 Die radiale Paarverteilungsfunktion

Die radiale Paarverteilungsfunktion (PDF) $G(r)$ gibt die Häufigkeit an, ein Atom im Abstand r von einem anderen Atom zu finden^[135]. Dies lässt sich mit Gleichung 2.29 beschreiben, wobei ρ_0 die mittlere und $\rho(r)$ die Atomdichte im Abstand r sind.

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (2.29)$$

Die Atomdichte ergibt sich nach Gleichung 2.30 aus den Abständen der Atome i und j , dem Streufaktor b und ist über die Gesamtzahl der Atome N normiert.

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \quad (2.30)$$

Diese Funktion, die sich bei bekannter Struktur direkt bestimmen lässt (Gl. 2.31), kann auch aus dem Pulverdiffraktogramm durch Fouriertransformation der Strukturfunktion $S(Q)$ ohne Kenntnis der Struktur ermittelt werden (Gl. 2.32). Dabei steht Q für den Wellenvektor und kann nach Gleichung 2.33 aus dem üblichen Beugungswinkeln 2θ

[132] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.

[133] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.

[134] G. M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97. Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

[135] S. J. L. Billinge, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2004**, 7, 749.

ermittelt werden.

$$G_{calc.}(r) = \frac{1}{Nr} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (2.31)$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q=0}^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2.32)$$

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.33)$$

Die Strukturfunktion $S(Q)$ beinhaltet nicht nur die Bragg-Streuung, sondern auch die diffuse Streuung und somit die gesamte kohärente Streuung $I_{coh.}(Q)$. Demnach werden nicht zwingend Bragg-Reflexe benötigt, um eine Paarverteilungsfunktion zu ermitteln, da die diffuse Streuung die Informationen über die Nahordnung enthält. Die Strukturfunktion setzt sich aus der kohärenten Intensität $I_{coh.}(Q)$, den Konzentrationen der Atome c_i und den Atomformfaktoren f_i zusammen (Gl. 2.34).

$$S(Q) = \frac{I_{coh.}(Q) - \sum c_i |f_i(Q)|^2}{|\sum c_i f_i(Q)|^2} + 1 \quad (2.34)$$

Zur Bestimmung der experimentellen PDF wurden im Rahmen dieser Arbeit Beugungsexperimente an der ID22-Beamline der European Synchrotron Research Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Die Proben wurden in Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 1 mm gefüllt und mit Wachs verschlossen. Das Diffraktometer an der ID22 verwendet eine Debye-Scherrer-Geometrie mit einem 2D-IP-Detektor, welcher in einem Abstand von 38,16 cm zum Probenhalter angebracht war. Der Probenhalter wurde im Röntgenstrahl rotiert, um eine bessere Statistik über alle Kristallorientierungen zu bekommen. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls wurde mit $\lambda = 0,178608 \text{ \AA}$ bzw. 69,42 keV so gewählt, dass sie knapp unterhalb der Absorptionsschwelle von Wolfram lag. Der Röntgenstrahl war auf einen Durchmesser von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ fokussiert. Von jeder Probe wurden 300 Aufnahmen gemacht und gemittelt, um eine bessere Statistik zu erreichen. Zudem wurde eine leere Kapillare gemessen, die dazu diente, die Intensitäten der Proben um den instrumentellen Beitrag zu korrigieren. Die Datenverarbeitung und die Bestimmung der experimentellen PDF erfolgte mit dem Programm pdfgetx3^[136]. Die simulierten Paarverteilungsfunktionen wurden mit dem Programm PDFgui^[137] angefertigt. Mit dem Programm PDFgui können Rietveld

[136] P. Juhás, S. J. L. B. T. Davis, C. L. Farrow, *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46, 560.

[137] C. L. Farrow, P. Juhás *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19, 335219.

ähnliche Verfeinerungen der lokalen Struktur von Strukturmodellen gegen die Paarverteilungsfunktion durchgeführt werden^[138].

[138] K. M. Jensen, P. Juhas *et al.*, *Nature Communications* **2016**, *7*, V. V. T. Doan-Nguyen, S. A. J. Kimber *et al.*, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6163, M. Ghidui, M. Naguib *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9517, X. Yang, A. S. Masadeh *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 8480.

2.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) stellt ein Verfahren zur Abbildung von Materie mittels Durchstrahlung mit einem Elektronenstrahl dar, wodurch erheblich höhere Auflösungen als bei normalen Lichtmikroskopen erreicht werden^[139]. Der Elektronenstrahl wird im Vakuum über ein Kondensor-System parallelisiert auf die Probe gelenkt. Diese muss hinreichend dünn sein, um von den Elektronen durchdrungen zu werden. Über Objektivblenden lassen sich die gestreuten Elektronen herausfiltern. Das so erzeugte Zwischenbild kann über Projektivlinsen auf einen Detektor geworfen werden und stellt eine Abbildung der Realstruktur dar. Darüber hinaus lässt sich durch Vergrößerung der Fokusebene an Stelle des Zwischenbildes bei kristallinen Substanzen auch das Beugungsmuster des Elektronenstrahls beobachten, aus welchem wiederum Ähnlich wie in der Röntgenbeugung, auf die Kristallstruktur geschlossen werden kann. Der Elektronenstrahl ist zudem in der Lage Kern nahe Elektronen aus der Elektronenhülle zu schlagen und dadurch Röntgenstrahlung zu emittieren (vgl. 2.3.1.1). Diese lassen sich zur Elementanalytik (Energie-dispersive Röntgenfluoreszenz; EDX) mit einem geeigneten Detektor messen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben am TEM (Philips-FEI CM30T) in der Arbeitsgruppe von Prof. Mader (Universität Bonn) untersucht. Die Proben wurden dazu auf einem mit Graphit-Folie (Cu-Quantifoil, Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlöbichau) bespanntem Kupfernetz durch Dispersion in Cyclohexan aufgebracht. Das TEM verwendet eine Beschleunigungsspannung von 300 kV, eine MSC-CCD-Kamera und einen Si-EDX-Detektor mit einem Noran System Six Analysensystem.

2.3.3 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden mit einem Vibrating Sample Magnetometer^[140] im Temperaturbereich von 2-300 °C durchgeführt. Dabei wird die Probe periodisch in einem homogenen Magnetfeld bewegt, wodurch die Flussdichte geändert und nach dem Faradaygesetz eine messbare Spannung induziert wird. Aus dieser lässt sich die Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen.

Die magnetischen Eigenschaften einer Probe lassen sich entsprechend ihres Verhaltens bei angelegtem äußeren Magnetfeld charakterisieren^[141]. Dabei wechselwirkt das angelegte Magnetfeld mit dem magnetischen Moment der Probe. Die Suszeptibilität

[139] M. Knoll, E. Ruska, *Zeitschrift für Physik* **1932**, 78, 318.

[140] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, 30, 548.

[141] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.

ist Abhängig von der Magnetisierung M der Probe, dem magnetischen Moment pro Volumen und der Stärke des angelegten Magnetfelds H (Gl. 2.35).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.35)$$

Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften erfolgt auf Basis der molaren Suszeptibilität χ_M , die sich aus der Suszeptibilität durch Umrechnung mit der molaren Masse und der Dichte ergibt. Diamagnetische Substanzen weisen ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes induziertes, temperaturunabhängiges Magnetfeld auf ($\chi_M < 0$). Paramagnetische Substanzen verhalten sich umgekehrt. Das induzierte Magnetfeld ist parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet ($\chi_M > 0$) und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die magnetischen Momente liegen isoliert vor. Nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes bricht die Magnetisierung zusammen. Das experimentelle magnetische Moment $\mu_{exp.}$ einer paramagnetischen Substanz mit Spin $\pm \frac{1}{2}$ lässt sich bei leichten Elementen über die spin-only-Näherung (Gl.2.36) abschätzen, da sie keine Beiträge des Bahndrehimpulses aufweisen. Dabei ist S die Gesamtspinzahl und μ_B das Bohrsche Magneton mit einem Wert von $\mu_B = 9,274 \text{ J/T}$.

$$\frac{\mu_{exp.}}{\mu_B} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (2.36)$$

In ferromagnetischen Substanzen richten sich die magnetischen Momente parallel im Magnetfeld aus. Die magnetischen Momente treten aber nicht unabhängig voneinander auf wie bei Paramagneten, sondern sind gekoppelt, was dazu führt, dass auch nach Abschalten des äußeren Magnetfelds die Magnetisierung erhalten bleibt. Bei Ferrimagneten und antiferromagnetischen Substanzen liegen unterschiedlich ausgerichtete Spinsysteme vor. Ferrimagneten verhalten sich analog zu Ferromagneten, weisen aber teils antiparallel ausgerichtete magnetische Momente auf, die sich aber nicht vollkommen aufheben. Bei Antiferromagneten heben sich magnetischen Momenten unterhalb der Néel-Temperatur vollkommen auf. Oberhalb geht der Antiferromagnetismus in einen Paramagnetismus über.

2.3.4 Dichtemessungen

Die Messung der Dichte von Pulvern wurde im Rahmen der Arbeit mit einem Heliumpyknometer durchgeführt (Abb. 2.5). Eine exakt gewogene Probe der Substanz wurde in die Messkammer mit bekanntem Volumen V_K gegeben, welche verschlossen und mit Helium befüllt wurde. Das Gas wurde in eine Referenzkammer mit bekanntem Volumen V_r expandiert und aus dem Druckabfall ($p_i \rightarrow p_e$) mit Gleichung 2.37 das Volumen der Probe ermittelt. Aus dem Volumen und der Masse wurde die Dichte ermittelt.

$$V_{Probe} = V_K - \frac{V_r}{1 - \frac{p_i}{p_e}} \quad (2.37)$$

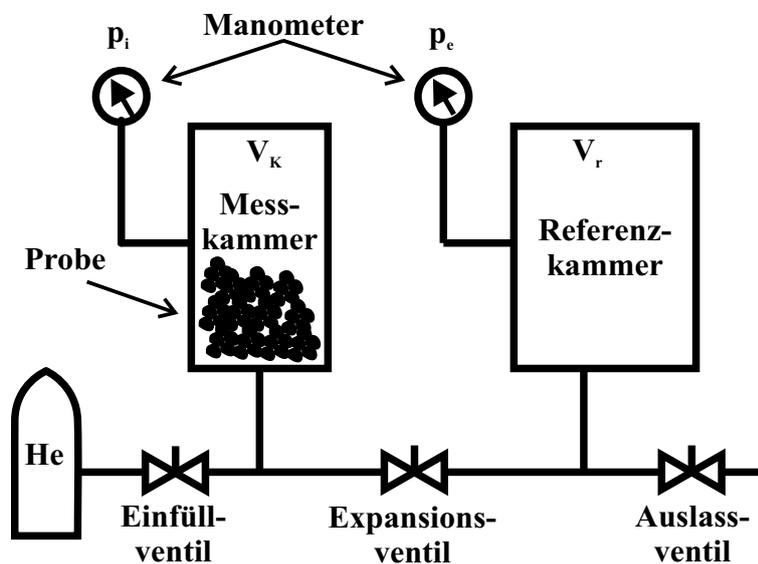


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Heliumpyknometers.

2.3.5 Redox titrationen

Die Oxidationsstufe von Vanadium wurde im Rahmen dieser Arbeit über das Maßanalytische Verfahren der Redox titration bestimmt^[142]. Dabei wird die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls durch Oxidation mit den Oxidationsmitteln Cer(IV)sulfat und Kaliumpermanganat bestimmt. Die Proben wurden im Vorfeld in Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Titrationskurven wurden mit einem Potentiometer mit Platinelektrode verfolgt. An Hand der Wendepunkte der Kurven wurde der jeweilige Verbrauch am Potentialsprung bestimmt. Tabelle 2.1 gibt die Redoxpotentiale der relevanten Ionen

[142] G. Jander, K.-F. Jahr *et al.*, *Massanalyse*, Gruyter, Walter de GmbH, 2017.

wieder. Vanadium kann sowohl als V^{4+} und V^{5+} vorliegen. Um den Gesamtvanadiumgehalt zu bestimmen, wurde nach der Oxidation des gesamten V^{4+} zu V^{5+} die Probe mit Ammoniumeisensulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ reduziert und so der Vanadiumgehalt aus der Reduktion bestimmt. Aus der Differenz zwischen Gesamt Vanadiumgehalt und V^{4+} -Gehalt lässt sich der V^{5+} -Gehalt bestimmen.

Tabelle 2.1: Standard Redoxpotentiale von Vanadium-, Cer-, Eisen- und Manganionen in saurer Lösung. Gemessen gegen eine Standardwasserstoffhalbzelle (1 molare Lösungen, 25 °C und 1 atm).

| Redoxpaar | Standard Redoxpotential E^0 (V) |
|-------------------|-----------------------------------|
| V^{3+}/V^{4+} | 0,34 |
| Fe^{2+}/Fe^{2+} | 0,77 |
| V^{4+}/V^{5+} | 0,99 |
| Ce^{3+}/Ce^{4+} | 1,44 |
| Mn^{2+}/Mn^{7+} | 1,49 |

2.3.6 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

2.3.6.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Eine Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallverbindungen ist die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie. Sie macht sich zu nutze, dass Licht in der Lage ist Valenzelektronen anzuregen. Dabei wird ein charakteristischer Teil des eingestrahnten Lichtes absorbiert, was dazu führt, dass die Verbindung farbig erscheint. Die farbgebenden Teilchen in einer Verbindung werden als Chromophore bezeichnet^[143]. In anorganischen Verbindungen setzen sich diese aus einem Zentralteilchen bzw. Metallatomen und den umgebenden Liganden zusammen. Die absorbierte Energie und damit die Farbigkeit einer Verbindung hängt von der Elektronenkonfiguration, der Struktur des Ligandenfelds und den Liganden ab. Die Anregung eines Elektrons von einem niedrigeren auf ein höheres Energieniveau unterliegt dem Spin- und dem Laport-Verbot^[97]. Das Spin-Verbot besagt, dass Übergänge zwischen Energieniveaus mit unterschiedlichem Spin Verboten sind. Das Laport-Verbot gilt für zentrosymmetrische Chromophore und verbietet Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität. Die Parität gibt an, ob sich das Vorzeichen der Wellenfunktion am Inversionszentrum ändert oder nicht. Verbotene Übergänge werden mit schwacher „Intensi-

[143] T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Hewlett Packard, **1996**, M. Hesse, H. Meier et al., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.

tät“ (molaren Extinktionskoeffizienten) beobachtet^[144]. Neben intra-atomaren Übergängen (d-d) kommt es auch zu inter-atomaren elektronischen Übergängen zwischen den Liganden (Ligandenorbitale) und dem Zentralteilchen (d-Orbitale). Diese werden als *ligand to metal charge transfer*- (LMCT) oder *metal to ligand charge transfer*-Übergänge (MLCT) bezeichnet, abhängig davon, ob Elektronen vom Liganden aufs Metall übertragen werden oder umgekehrt. Weitere *charge transfer*-Übergänge sind elektronische Übergänge zwischen unterschiedlichen Metallen (*metal to metal charge transfer*; MMCT) oder unterschiedlich geladenen Metallen (*intervalence charge transfer*; IVCT). Charge transfer Übergänge sind weder Laport- noch Spinverboten und weisen damit deutlich höhere molare Extinktionskoeffizienten auf, wodurch teilweise intra-atomare Übergänge überlagert werden. Aus den Absorptionsspektren lässt sich an Hand der beobachteten Übergänge die elektronische Struktur untersuchen^[144]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Transmissions- und Remissionsmessungen durchgeführt. Für Transmissionsmessungen an Einkristallen wurde ein modifiziertes CARY 17 Mikroekristall-Spektrometer (Spectral Services, ANU Canberra, Australien)^[145] verwendet. Kristalle (Kantenlänge bis $d \geq 0,1$ mm) können an diesem im Wellenzahlbereich $5800 \leq \tilde{\nu} \leq 36000$ cm^{-1} gemessen werden. Zur Messung wurden Probenhalter aus Messing mit kreisrunden Löchern verwendet. Diese wurden mit einem Stück Alufolie, in welches ein Loch gestochen wurde, das der Kristall vollständig abdeckte, bedeckt. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe und als Detektoren kamen im Wellenzahlbereich von $11111 \leq \tilde{\nu} \leq 36000$ cm^{-1} ein Photomultiplier und im Bereich von $5800 \leq \tilde{\nu} \leq 16666$ cm^{-1} eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Germanium-Photodiode zum Einsatz. Um die Absorbanz A eines Kristalls zu bestimmen, wurden die detektierten Intensitäten I zu einer Leermessung I_0 in Bezug gesetzt. Die Absorbanz kann über das Lambert-Beer'sche Gesetz bestimmt werden und ist abhängig vom Extinktionskoeffizienten ϵ , der Dicke des Kristalls d und der Konzentration der Chromophore c .

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.38)$$

Remissionsmessungen bei denen das diffus an einer Pulverprobe gestreute Licht detektiert wird, wurden mit einem CARY 17 Spektrometer im Wellenlängenbereich $200 \leq \lambda \leq 2600$ nm durchgeführt. Als Detektoren kamen Photomultiplier ($200 \leq \lambda \leq 900$ nm) und ein PbS-Halbleiter ($600 \leq \lambda \leq 2600$ nm) zum Einsatz. Die Pulver wurden in einen Teflon-Träger gefüllt. BaSO₄ wurde als Weißstandard und bei zu dunklen Proben

[144] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, **2000**.

[145] E Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041.

zum Verdünnen verwendet. Die diffuse Reflexion ($\frac{K}{S}$) wurde über die Kubelka-Munk-Funktion^[146] durch Korrektur der gemessenen Intensität (I) mit einer Messung des Weißstandards (I_S) bestimmt (Gl. 2.39).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - \frac{I}{I_S})^2}{2 \cdot \frac{I}{I_S}} \quad (2.39)$$

2.3.6.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance; NMR) stellt für Kerne mit einer von Null abweichenden Kernspinquantenzahl I (^1H , ^{13}C , ^{31}P , usw.) eine geeignete Methode zur Strukturuntersuchung dar^[147]. Die Kernspinquantenzahl ist Abhängig von der Zahl an Nukleonen. Man unterscheidet zwischen Kernen mit gerader Protonen- und Neutronenzahl (gg), Kernen mit ungerader Neutronen- und Protonenzahl (uu) und Kernen mit ungerader Protonen- bzw. Neutronenzahl und gerader Neutronen bzw. Protonenzahl (ug/gu). Sind beide Anzahlen gerade ergibt sich durch Spin-Paarung ein Grundzustand von $I=0$. Da jedes Nukleon einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ besitzt, nehmen die Kernspinquantenzahlen für jeweils ungerade Nukleonenzahlen positive ganzzahlige Werte an und für nur eine ungerade Nukleonenzahl ergibt sich ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{1}{2}$. Von der Kernspinquantenzahl I lässt sich die Magnetquantenzahl m_I nach Gleichung 2.40 ableiten.

$$m_I = I, I - 1, \dots, -(I + 1), -I \quad (2.40)$$

m_I Magnetquantenzahl

I Kernspinquantenzahl

Ohne äußeres Magnetfeld B_0 liegen die m_I -Zustände entartet vor. Als Folge des *Kern – Zeeman – Effekts*^[148] kommt es bei anlegen eines Magnetfeldes zur Aufspaltung der entarteten Zustände in $2I+1$ Zustände, da das äußere Magnetfeld in resonante Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ des Kerns tritt. Das magnetischen Moment $\vec{\mu}$ richtet sich zudem mit oder entgegen dem äußeren Magnetfeld aus und präzediert mit der Larmor-Frequenz ω_L um die z-Achse des Magnetfeldes. Die z-Komponente

[146] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Physik* **1931**, 12, 593.

[147] C. Janiak, H.-J. Meyer *et al.*, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, GmbH, **2012**, M. Hesse, H. Meier *et al.*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.

[148] K. Hentschel, *Physik Journal* **1996**, 52, 1232.

2 Materialien und Methoden

des Magnetischen Moments μ_z lässt sich in einen proportionalen Zusammenhang mit der Magnetquantenzahl m_I bringen (Gleichung 2.41).

$$\mu_z = \gamma \cdot \hbar \cdot m_I \quad (2.41)$$

- μ_z magnetisches Moment entlang der z-Achse
- γ gyromagnetisches Verhältnis in $T^{-1}s^{-1}$ (kernspezifische Konstante)
- \hbar reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum $h/2\pi$ ($h = 6,626 \cdot 10^{34}$ Js)
- m_I Magnetquantenzahl

Die Energiedifferenz ΔE beschreibt die Aufspaltung benachbarter Energieniveaus und ist abhängig vom angelegten Magnetfeld. Sie lässt sich für einen Kern mit $I=\frac{1}{2}$ (z.B. ^1H oder ^{31}P) aus den Energien der beiden Zustände mit $m_I=\frac{1}{2}$ und $m_I=-\frac{1}{2}$ (Gleichung 2.42) und der Gleichung 2.43 berechnen.

$$E_{m_I} = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot m_I \cdot B_0 \quad (2.42)$$

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}} = \gamma \cdot \hbar \cdot \frac{1}{2} \cdot B_0 - (-\gamma \cdot \hbar \cdot \frac{1}{2} \cdot B_0) = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (2.43)$$

- E_{m_I} Energiezustand mit m_I
- ΔE Energiedifferenz zwischen zwei Energiezuständen
- B_0 äußeres Magnetfeld
- μ_z magnetisches Moment des Kerns entlang der z-Achse
- γ gyromagnetisches Verhältnis in $T^{-1}s^{-1}$ (kernspezifische Konstante)
- \hbar reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum $h/2\pi$ ($h = 6,626 \cdot 10^{34}$ Js)
- m_I Magnetquantenzahl

Im Gleichgewicht ist die Besetzungsdifferenz $\frac{N_j}{N_0}$ zwischen den Energieniveaus auf Grund der kleinen Energiedifferenz gering. Für einen Kern mit $I=\frac{1}{2}$ ergibt sich in der Boltzmann-Verteilung eine nur leicht höhere Besetzung des energieärmeren Zustands mit $m_I=-\frac{1}{2}$ (Gleichung 2.44).

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (2.44)$$

| | |
|-------------------|--|
| $\frac{N_J}{N_0}$ | Besetzungsdifferenz |
| N_J | Besetzung der Zustände J ($J = 0$: Grundzustand) |
| ΔE | Energiedifferenz zwischen zwei Energiezuständen |
| k | Boltzmann-Konstante $k = 1,38065 \cdot 10^{23}$ J/K |
| T | Temperatur in K |

Durch Anregen des zu untersuchenden Systems mit einem elektromagnetischen Puls mit der Larmor-Kreisfrequenz ω_L bzw. Resonanzfrequenz werden Übergänge zwischen den Energiezuständen angeregt und das System aus dem Gleichgewicht gebracht. Die benötigte Larmor-Kreisfrequenz ω_L für einen Kern mit $I = \frac{1}{2}$ ergibt sich aus der Energiedifferenz der Energiezustände (Gleichungen 2.45) und ist abhängig vom äußeren Magnetfeld.

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = \hbar \cdot \omega_L \Rightarrow \omega_L = \gamma \cdot B_0 \quad (2.45)$$

| | |
|------------|--|
| ω_L | Larmor-Kreisfrequenz in s^{-1} |
| ΔE | Energiedifferenz zwischen zwei Energiezuständen |
| B_0 | äußeres Magnetfeld |
| γ | gyromagnetisches Verhältnis in $T^{-1}s^{-1}$ (kernspezifische Konstante) |
| \hbar | reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum $h/2\pi$ ($h = 6,62606957 \cdot 10^{34}$ Js) |

Nach Abschalten des elektromagnetischen Pulses relaxiert das System unter Abgabe eines charakteristischen Kernspinresonanzsignals. Dieses Signal oszilliert exponentiell fallend wieder auf null, was als free induction decay (FID) bezeichnet wird. Dieses FID-Signal kann über Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt werden. Die Resonanzfrequenz kann sich auf Grund der chemischen Umgebung auch bei gleichen Kernen leicht unterscheiden. Abhängig von der Elektronendichte um den Kern induziert das von außen angelegte Magnetfeld der Lenz'schen Regel folgend ein dem entgegen gerichtetes lokales Magnetfeld, welches das äußere Magnetfeld B_0 abschwächt. Das daraus resultierende effektive Magnetfeld B_{eff} ergibt sich nach Gleichung 2.46.

$$B_{eff} = B_0 \cot(1 - \sigma) \quad (2.46)$$

| | |
|-----------|-----------------------|
| B_{eff} | effektives Magnetfeld |
| B_0 | äußeres Magnetfeld |
| σ | Abschirmungskonstante |

2 Materialien und Methoden

Die Abschirmkonstante ist charakteristisch für die chemische Umgebung. Da sie jedoch abhängig ist vom angelegten Magnetfeld wird statt ihr häufig die chemische Verschiebung δ verwendet, welche als referenzielle Größe unabhängig von der Feldstärke ist. Sie ergibt sich nach Gleichung 2.47 und verwendet für jede Atomsorte eine Referenzverbindung.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^{-6} \quad (2.47)$$

- δ chemische Verschiebung in ppm
 ν Resonanzfrequenz
 ν_{ref} Resonanzfrequenz der Referenzverbindung

Die chemischer Verschiebung ist im Flüssigkeits-NMR eine isotrope Größe, da alle orientierungsabhängigen Wechselwirkungen durch die Brown'sche Molekularbewegung gemittelt werden. Im Festkörper-NMR ist die chemische Verschiebung eine anisotrope Größe, die durch einen Tensor δ beschrieben werden kann^[149].

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & \delta_{zz} \end{pmatrix}$$

Durch Diagonalisierung des Tensors ergeben sich die drei Hauptwerte δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} , sowie die Eulerwinkel α , β und γ , die die Orientierung relativ zur Magnetfeldachse angeben. Da in Proben mikrokristalliner Pulver eine statistische Verteilung der Kristallite vorliegt, geht die Information über die relative Orientierung zur Magnetfeldachse verloren und die Informationen beschränken sich auf die drei Hauptwerte des Tensors δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} , welche nach ihrer Größe geordnet werden ($\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$). Zum besseren chemischen Verständnis werden die drei Hauptwerte in die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} umgerechnet und nach ihrer Abweichung von dieser sortiert und umbenannt (Gleichungen 2.48 und 2.49).

$$\delta_{iso} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}}{3} \quad (2.48)$$

[149] D. R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, (Hrsg.: D. R. Vij), Springer US, 2006.

$$|\delta_{cc} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{aa} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{bb} - \delta_{iso}| \quad (2.49)$$

Mit den umbenannten Hauptwerten werden die Anisotropie δ_{aniso} und die Asymmetrie η berechnet (Gleichungen 2.50-2.51).

$$\delta_{aniso} = \delta_{cc} - \delta_{iso} \quad (2.50)$$

$$\eta = \frac{\delta_{bb} - \delta_{aa}}{\delta_{aniso}} \quad (2.51)$$

Die Anisotropie des Signals lässt sich durch Verwendung der MAS-Technik (magic angle spinning) heraus mitteln^[150]. Dazu wird die Probe während der Messung um einen Winkel von $54,7^\circ$ rotiert, was zum Wegfall sämtlicher Richtungsabhängigkeit führt und im Idealfall unendlich schneller Rotation nur noch das isotrope Signal zurück lässt.

2.3.6.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR) stellt neben der NMR-Spektroskopie eine weitere Methode zur Untersuchung von Bindungsverhältnissen dar. Wie in der NMR-Spektroskopie lassen sich neben flüssigen auch feste Proben untersuchen. Für diese Arbeit wurde ein ATR-FT-IR-Spektrometer (engl.: attenuated total reflection) des Typs Nicolet 380 der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet, welches nicht in Transmission, sondern in Totalreflexion misst. Das Verfahren der abgeschwächten Totalreflexion geht auf Harrick^[151] und Fahrenfort^[152] zurück und bietet im Vergleich zu Transmissionsmessungen den Vorteil, dass keine Probenpräparation erfolgen muss und die Messung unabhängig davon ist, wie stark ein Stoff absorbiert. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie^[153] ermöglicht es zudem, dass alle Wellenlängen simultan gemessen werden können. Dies führt dazu, dass die Messzeit gegenüber der traditionellen IR-Spektroskopie, die jede Wellenlänge einzeln misst, deutlich verkürzt werden kann. Für

[150] E. R. Andrew, A. Bradbury *et al.*, *Nature* **1958**, 182, 1659, I. J. Lowe, *Physical Review Letters* **1959**, 2, 285.

[151] N. J. Harrick, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, 1110.

[152] J. Fahrenfort, *Spectrochimica Acta* **1961**, 17, 698.

[153] M. Hesse, H. Meier *et al.*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Bd. 4. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1991**.

die Messungen wird die wahlweise flüssige oder feste Probe auf einen Lichtwellenleiter aufgebracht und mit einem Stempel fixiert. Als Lichtwellenleiter wird ein Diamant verwendet. Der IR-Strahl wird über Spiegel so in den Diamanten gelenkt, dass es an der Kontaktfläche zwischen Diamant und Probe zur totalen Reflexion kommt. Dabei bilden sich evaneszente Wellen, die über die Grenzfläche hinaus in die Probe eindringen und mit dieser wechselwirken. Diese elektromagnetischen Wellen regen Schwingungen innerhalb der Probe an, was zu Absorption im für die meisten Festkörper wichtigen Mittleren-Infrarotbereich führt. Aus der Abschwächung des total reflektierten Strahls und den jeweiligen fourier-transformierten Wellenlängen λ bzw. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = 10^7 \cdot \lambda^{-1}$) lässt sich ein Spektrum erzeugen, in welchem Banden für die jeweiligen angeregten Schwingungen auftreten. Dabei unterscheidet man zwischen Valenzschwingungen ν , die mit einer Änderung der Bindungslänge einhergehen, und Deformationsschwingungen δ , die bei Änderung der Bindungswinkel auftreten. Generell gilt, dass Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen auftreten als Deformationsschwingungen ($\nu > \delta$). Grundsätzlich besitzt ein Molekül mit N Massepunkten $3N$ Freiheitsgrade. Dies ergibt sich aus den drei unabhängigen Raumkoordinaten, die benötigt werden um den Ort des Massepunktes zu beschreiben. Bewegen sich alle Massepunkte in die selbe Richtung spricht man von Translation. Da es sich bei der Translation nicht um eine Schwingung handelt verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade um drei. Weitere drei Freiheitsgrade entfallen bei zwei- und mehrdimensionalen Molekülen auf die Rotationen des Moleküls um die drei Hauptachsen. Lineare Moleküle besitzen einen Rotationsfreiheitsgrad weniger. Daraus ergeben sich $3N-6$ bzw. $3N-5$ Schwingungsfreiheitsgrade bzw. Normalschwingungen für ein Molekül. In einem IR-Spektrum finden sich nur Schwingungen, die mit einer Änderung des Dipolmoments einhergehen, sogenannte IR-aktive Schwingungen.

2.3.6.4 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die Elektronenspinresonanz (ESR) stellt eine weitere Methode dar, um die elektronische Struktur von paramagnetischen oder radikalischen Verbindungen zu untersuchen^[154]. In einem angelegten äußeren Magnetfeld B_0 kommt es zum Zeeman-Effekt, der Aufspaltung ΔE von entarteten Energiezuständen. Die Größe der Aufspaltung lässt sich durch Bestrahlen mit einer Mikrowelle (ν_0) über die Absorption bzw. Resonanz bestimmen ($\Delta E = h\nu_0$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$). Das gyromagnetische Verhältnis g ergibt

[154] Y. Zavoisky, Diss., Kasaner Föderale Universität, 1944.

sich aus der Resonanzbedingung (Gl. 2.52; Bohr'sche Magneton $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$).

$$g \cdot B_0 \cdot \mu_B = \Delta E = h\nu_0 \quad (2.52)$$

Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schiemann (Universität Bonn) an einem Bruker Eleksys E580 Spektrometer bei Raumtemperatur gemacht. Pulverproben wurden bei konstanter Frequenz (cw-Messungen) in einer Glaskapillare bei 9,7 GHz (X-Band) mit einer zylindrischen TE011 Kavität (Bruker, ER 4119HS) und bei 33,7 GHz (Q-Band) mit einem dielektrischen Resonator (Bruker, EN5107D2) gemessen. Zur Kalibrierung wurde mit Mn^{2+} dotiertes MgO verwendet^[155]. Die Auswertung der Spektren und die Simulation von Vergleichsspektren wurde mit dem Programm EasySpin^[156] durchgeführt.

[155] O. Burghaus, M. Rohrer *et al.*, *Meas. Sci. Technol.* **1992**, 3, 765.

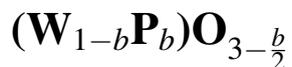
[156] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.

3. Synthese von Phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur

3.1 Einleitung

Die Familie der ReO_3 -artigen Phosphate zeichnet sich durch Röntgenpulverdiffraktogramme aus, welche sich basierend auf den Pulverdiffraktogrammen von ReO_3 oder der tetragonalen Modifikation von WO_3 indizieren lassen. Die Synthese dieser metastabilen Phosphate erfolgt über SCS. Neben Phosphor enthalten alle diese Verbindungen Wolfram und können mit einer Vielzahl weiterer Metallionen gebildet werden. ReO_3 -artige Phosphate im quasi-binären System $\text{WO}_3\text{-PO}_{2,5}$ sind insbesondere im Hinblick auf grundlegende Untersuchungen zur Struktur und den Eigenschaften der ganzen Verbindungsfamilie interessant. Das Vierstoffsystem V-W-P-O, wie auch die multinären Systeme mit Vanadium und/oder weiteren Metallen besitzen für die Katalyse die größere Bedeutung.

3.2 ReO_3 -artige Phosphate der Zusammensetzung



ReO_3 -artigen Wolframphosphate können mittels *solution combustion synthesis* (SCS) erhalten werden. Zur Darstellung der metastabilen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ ($0,1 \leq b \leq 0,35$) wurden stöchiometrische Mengen Diammoniumhydrogenphosphat $((\text{NH}_4)_2\text{PO}_4)$ und Ammonium-metawolframat-hydrat $((\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \delta \text{H}_2\text{O}, \delta \approx 9,6)$ in destilliertem Wasser gelöst, sodass sich eine homogene Lösung bildete. Diese wurde im Anschluss mit Glycin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) als Brennstoff (engl. Fuel) und Komplexbildner im Verhältnis $n(\text{W}):n(\text{Glycin}) = 1:3$ versetzt. Nach Zugabe einer stöchiometrischen Mengen Salpetersäure (vgl. Abschnitt 2.2.2 zur Berechnung) als Oxidationsmit-

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

tel, wurde die Lösung in einem Becherglas bei 100 °C unter Rühren zur Trocknen eingedampft. Für das Beispiel (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875} ist die Reaktionsgleichung angegeben (Gl. 3.1). Die Ansätze waren auf 3 bis 5 g Produkt ausgelegt.

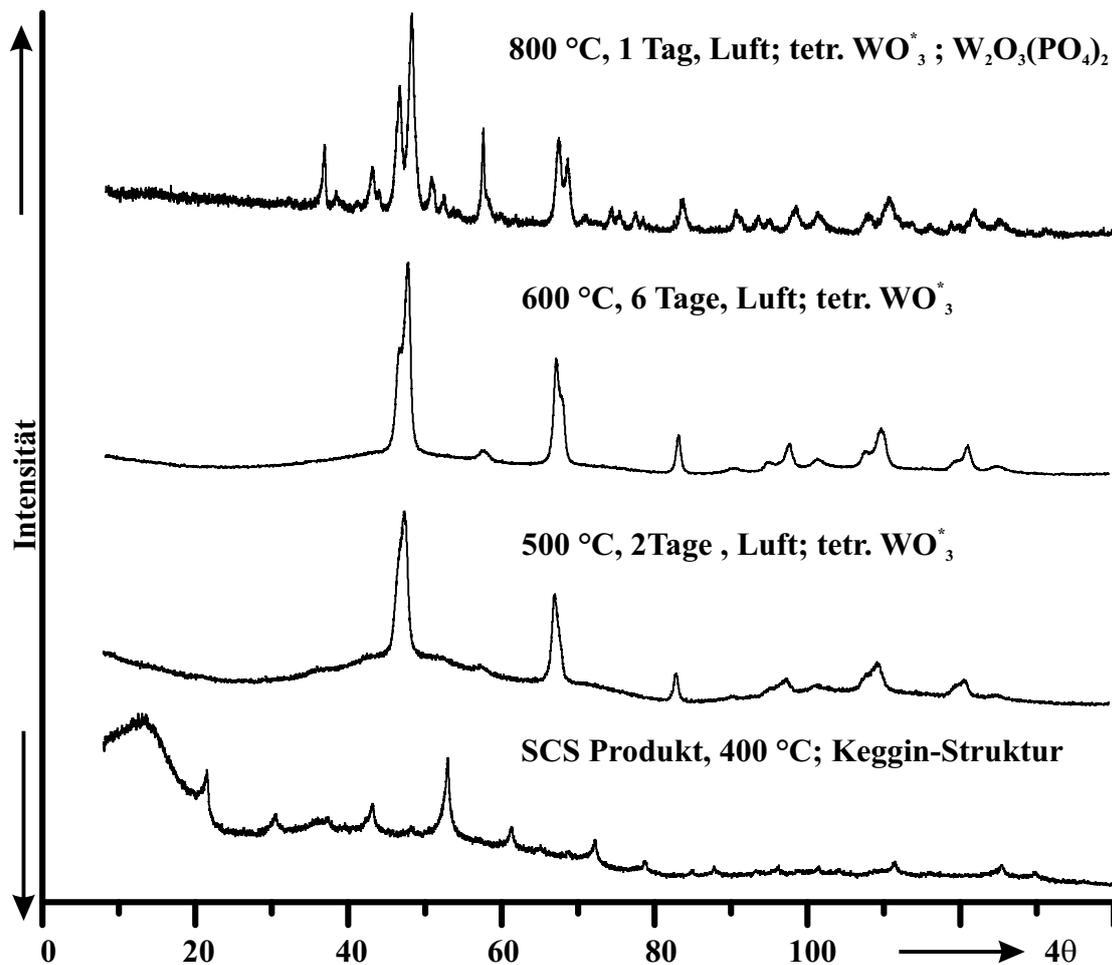
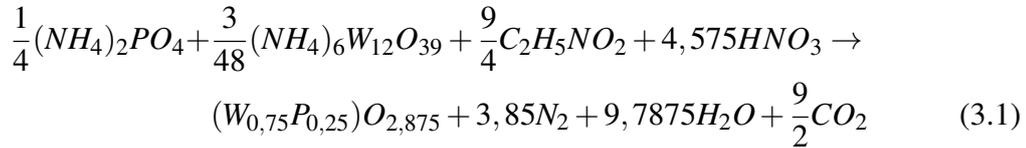


Abbildung 3.1: Exemplarische Pulverdiffraktogramme zur Phasenbildung und zum Zerfall des metastabilen Wolframphosphats (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}. Produkt nach Zündung bei 310 °C und nach schrittweisem weiterem Tempern bei 500 °C, 600 °C und 800 °C (vgl. Tab. 3.1; Exp. 9b). Die Zuordnung der Reflexe erfolgt auf Grundlage von Simulationen der Pulverdiffraktogramme von (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O (Keggin-Verbindung)^[156], orthorhombischem W₂O₃(PO₄)₂^[77] und Simulationen von WO₃* basierend auf tetragonalem WO₃^[61].

3.2 ReO₃-artige Phosphate der Zusammensetzung (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$}

Nachdem die Lösung der Edukte eingedampft ist, bleibt ein weißes Xerogel zurück. Das Pulverdiffraktogramm des Trockenrückstands weist nur stark verbreiterte Reflexe auf, die der Keggin-Struktur (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O^[157] zugeordnet werden können. Darüber hinaus ist das Pulverdiffraktogramm stark verrauscht und zeigt einen deutlichen Untergrund, der auf amorphe Bestandteile hindeutet. Die Zündung erfolgt entweder in einem auf 400 °C vorgeheizten Laborkammerofen oder auf einem Sandbad bei 310 °C. Zu Beginn der Zündung wurde zunächst ein Schmelzen des Gels und die Verdampfung von Wasser beobachtet. Nach wenigen Sekunden beginnt, meist an einem *hot spot*, die Redoxreaktion zwischen der Salpetersäure und dem Fuel, dabei verfärbt sich das zuvor weiße Xerogel bräunlich. Mit zunehmender Reaktionszeit quillt das Xerogel durch austretende Gase auf und bildet ein makroporöses Produkt, das durch anhaftenden Kohlenstoff schwarzbraun gefärbt ist. Nach weiteren 24 Stunden bei 400 °C an Luft im Laborkammerofen verschwindet die schwarzbraune Farbe und das Pulver weist eine mint-grüne Farbe auf. Über unmittelbar nach der Zündung aufgenommene Pulverdiffraktogramme wurden in einigen Fällen noch schwache Reflexe der Keggin-Struktur identifiziert, häufig zeigen die Pulverdiffraktogramme aber keine Bragg-Reflexe und deuten auf amorphe Proben hin. Nachdem die Proben bei 500 °C im Laborkammerofen getempert wurden, zeigen sich in den Pulverdiffraktogrammen Reflexe, die sich basierend auf der tetragonalen Modifikation von WO₃ (P_n⁴cc) indizieren lassen, jedoch mit deutlich kleineren Gitterparametern (tetragonales WO₃^[60]: $a = 5,2885 \text{ \AA}$ $c = 7,8626 \text{ \AA}$; (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}: $a = 5,289(1) \text{ \AA}$, $c = 7,667(2) \text{ \AA}$; Abb. 3.2). Tabelle 3.1 fasst die Ergebnisse der Experimente und die anhand der Pulverdiffraktogramme identifizierten Phasen zusammen (vgl. Abbildung 3.1).

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Bedingungen und der Ergebnisse der Experimente zur Phasenbildung von (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} .

| # | Formel <i>b</i> | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkt (nach Pulverdiffraktogramm) |
|--------------------|---|---------------|--------------|--|
| 1 | WO ₃ | 400 | 0,2 | monokl. WO ₃ ^{c)} , W ₁₈ O ₄₉ |
| | 0 | 500 | 24 | monokl. WO ₃ ^{c)} |
| 2 ^[158] | (W _{0,923} P _{0,077})O _{2,9615} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} , tetr. WO ₃ ^{*c)} |
| | 0,077 | 600 | 240 | monokl. WO ₃ ^{c)} , tetr. WO ₃ ^{*c)} |

[157] Powder Diffraction File 2: V. Zubkov, Inst. of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russia, ICDD Grant-in-Aid, **1998**.

[158] M. Weber, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

Fortsetzung Tabelle 3.1.

| | | | | |
|--------------------|--|-----|-----|---|
| 3 ^[159] | (W _{0,9} P _{0,1})O _{2,95} 0,1 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} , tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 240 | monokl. WO ₃ ^{c)} , tetr. WO₃^{*c)} |
| 4 | (W _{0,875} P _{0,125})O _{2,9375} 0,125 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 24 | Keggin ^{a)} , tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 24 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 24 | tetr. WO₃^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 900 | 24 | monokl. WO ₃ ^{c)} , m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 5 | (W _{0,85} P _{0,15})O _{2,925} 0,15 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 6 | (W _{0,825} P _{0,175})O _{2,9125} 0,175 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 7 | (W _{0,8} P _{0,2})O _{2,9} 0,2 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 8 | (W _{0,775} P _{0,225})O _{2,8875} 0,225 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |

[159] M. Stockhausen, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2019.

3.2 ReO₃-artige Phosphate der Zusammensetzung (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$}

Fortsetzung Tabelle 3.1.

| | | | | |
|----|---|-------------------|-----|---|
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |
| 9a | (W _{0,75} P _{0,25})O _{2,875} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 0,25 | 500 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 72 | tetr. WO₃^{*c)} |
| 9b | (W _{0,75} P _{0,25})O _{2,875} | 310 ^{d)} | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 0,25 | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 24 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 24 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |
| | | 900 | 24 | monokl. WO ₃ ^{c)} , m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 1000 | 24 | monokl. WO ₃ ^{c)} , m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 10 | (W _{0,725} P _{0,275})O _{2,8625} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 0,275 | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |
| 11 | (W _{0,7} P _{0,3})O _{2,85} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 0,3 | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | amorph |
| | | 600 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |
| 12 | (W _{0,675} P _{0,325})O _{2,8375} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 0,325 | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 550 | 48 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 600 | 96 | tetr. WO₃^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |
| | | 800 | 72 | tetr. WO₃^{*c)}, o-W₂O₃(PO₄)₂^{b)} |

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

Fortsetzung Tabelle 3.1.

| | | | | |
|----|--|-----|-----|--|
| 13 | (W _{0,67} P _{0,33})O _{2,835} 0,33 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | amorph |
| | | 600 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 14 | (W _{0,625} P _{0,375})O _{2,8125} 0,375 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | | 600 | 24 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 15 | (W _{0,6} P _{0,4})O _{2,8} 0,4 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 600 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 16 | (W _{0,55} P _{0,45})O _{2,775} 0,45 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 17 | (W _{0,5} P _{0,5})O _{2,75} 0,5 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 72 | Keggin ^{a)} , tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 600 | 72 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |

a) Die Keggin-Verbindung (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

b) Monoklines W₂O₃(PO₄)₂ simuliert nach ^[75]; orthorhombisches nach ^[76].

c) Monoklines WO₃ simuliert nach ^[67]; tetragonales WO₃ nach ^[60].

d) Zündung auf dem Sandbad.

Simulationen basierend auf einer statistischen Verteilung der Phosphor- und Wolframatome mit verfeinerten Gitterparametern und einem Sauerstoffdefizit geben die Reflexlagen und die Intensitätsverteilungen in den beobachteten Pulverdiffraktogrammen der metastabilen, ReO₃-artigen Wolframphosphate gut wieder (Abb. 3.2 und Anhang 9.2 und 9.3). Im experimentellen Diffraktogramm treten neben den Reflexen, die sich auch in der Simulation auf Basis von tetragonalem WO₃ finden lassen, keine weiteren Reflexe auf.

Weiteres Tempern mit schrittweiser Steigerung der Temperatur reduziert den teilweise noch starken Untergrund (von amorphen Bestandteilen) und erhöht den Grad der

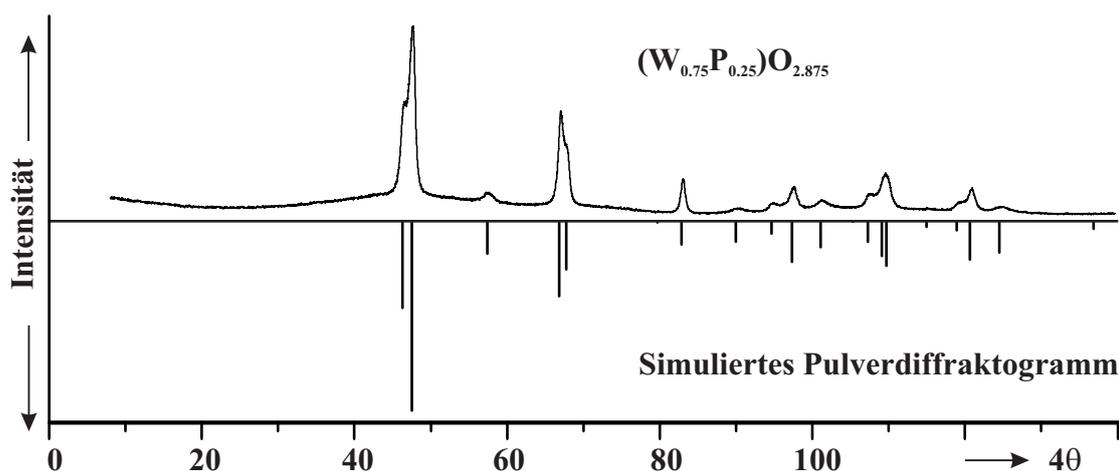


Abbildung 3.2: Vergleich eines Pulverdiffraktogramms von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ ($b = 0,25$, Exp. 9a, Tab. 3.1, $600\text{ }^\circ\text{C}$) mit einer Simulation basierend auf der tetragonalen Modifikation von WO_3 ^[60] (P_n^4cc) mit angepassten Gitterparametern ($a = 5,289(1)\text{ \AA}$, $c = 7,667(2)\text{ \AA}$, statistische Verteilung von Phosphor- und Wolframatomten, Sauerstoffunterschuss).

Kristallinität, ohne dass die bereits zu Beginn sehr breiten Reflexe merklich schmaler werden ($\text{FWHM}(2\theta) \approx 0,5^\circ$). Oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Phasenseparation beobachtet. Neben Reflexen, die sich basierend auf der tetragonalen Modifikation von WO_3 indizieren lassen, treten solche auf, die von der orthorhombischen Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[76] stammen. Die Gitterparameter der tetragonalen Phase weichen von den bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ beobachteten ab (Tabelle 3.2). Bei Temperaturen oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ werden nur noch Reflexe der beiden thermodynamisch stabilen Verbindungen WO_3 (P_n^{21}) und $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (P_m^{21})^[75] beobachtet. Die Reflexe des monoklinen WO_3 sind bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu jenen von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ deutlich verbreitert. Durch nachfolgendes Tempern bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ werden auch diese Reflexe deutlich schärfer. Das Pulver weist nun mint-grüne und weiße Partikel auf. Entsprechend der reinen Phasen können die weißen Partikel $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und die grünen WO_3^* zugeordnet werden. Die vorstehend beschriebene Phasenbildung wird für Phosphorgehalte zwischen $0, 1 \leq b \leq 0,33$ beobachtet (vgl. Abb. Anhang 9.1-9.13). Bei höheren Werten für b werden die Gleichgewichtsphasen bereits bei tieferen Temperaturen beobachtet. Die entstandenen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ sind thermodynamisch metastabil. Die Bildung der thermodynamischen Gleichgewichtsphasen, insbesondere die Bildung der Phosphate, bei hohen Temperaturen zeigt, dass kein Phosphor im Verlauf der Synthese verloren geht. Die von der Zusammensetzung und Temperatur abhängige, kinetisch kontrollierte Bildung der Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ ist in Abbildung 3.3 zu-

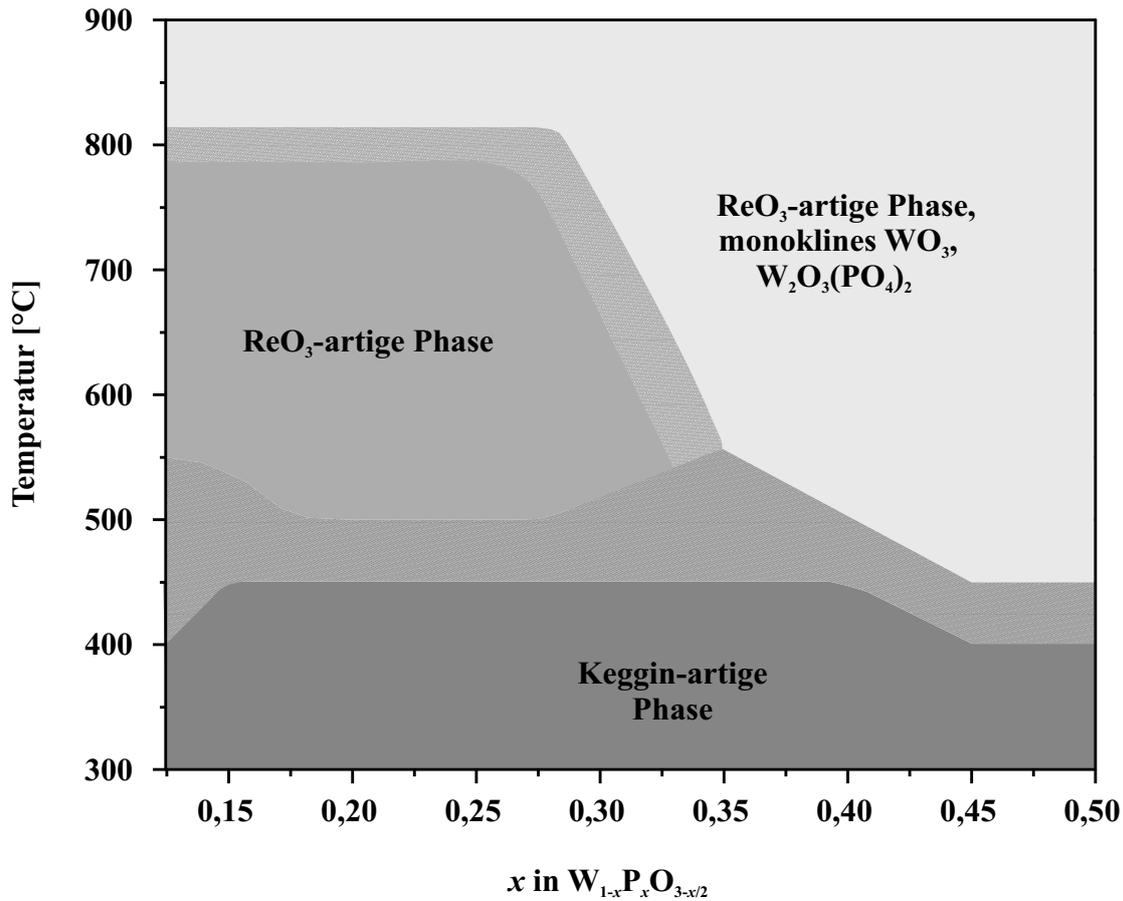


Abbildung 3.3: Kinetisch kontrollierte Phasenbildung der Wolframphosphate mit ReO_3 -artigen Strukturen über *solution combustion synthesis*. Auftreten der Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung. Übergangsbereiche ohne eindeutige Phasenzuordnung sind schraffiert.

sammengefasst. Oberhalb von $b = 0,33$ lassen sich keine einphasigen Proben der ReO_3 -artigen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ erhalten, sondern lediglich Gemenge mit der orthorhombischen Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$. Diese metastabile Modifikation entsteht bereits bei 500 °C und wandelt sich oberhalb von 900 °C in die thermodynamisch stabile monokline um. Die untere Zusammensetzungsgrenze der ReO_3 -artigen Phosphate liegt bei $b = 0,1$. Bei kleinerem b bildet sich monoklines WO_3 als Nebenphase. Die SCS von WO_3 ($b = 0$) lieferte bereits direkt nach der Zündung schlecht kristallines, monoklines WO_3 mit schwachen zusätzlichen Reflexen, die auf eine reduzierte Form von WO_3 hindeuten, $\text{WO}_{2,72}$ bzw. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ^[71] (Abbildung Anhang 9.1). Diese Reflexe verschwinden beim Tempern an Luft (24 h, 500 °C) vollständig und das Pulverdiffraktogramm zeigt nur noch Reflexe der gut kristallinen, monoklinen Raumtemperaturmodifikation von WO_3 ($P_{\frac{2}{n}}$).

3.2 ReO₃-artige Phosphate der Zusammensetzung (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$}

Für unterschiedliche Phosphorgehalte in (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} (0,125 ≤ *b* ≤ 0,275) sind die Gitterparameter in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die beträchtliche Verbreiterung der Reflexe hat einen größeren Fehler als üblich bei der Bestimmung der Gitterparameter zur Folge. Der *c* Gitterparameter nimmt mit steigendem Phosphorgehalt ab, wohingegen *a* größer wird (Abbildung 3.5). Unter den gegebenen Bedingungen erfolgt die Umwandlung der ReO₃-artigen Phosphate in WO₃ und W₂O₃(PO₄)₂ offenbar vergleichsweise langsam. Oberhalb von 800 °C werden zusätzliche Reflexe von W₂O₃(PO₄)₂ beobachtet. Nach 72 Stunden Tempern bei 800 °C weichen die Gitterparameter der ReO₃-artigen Wolframphosphate (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} von jenen bei 700°C deutlich ab (Tabelle 3.2). Dies kann mit dem sehr langsamen Zerfall der thermodynamisch metastabilen Phase unter Ausbildung der Gleichgewichtsphasen und gleichzeitiger Verarmung der metastabilen Phase an Phosphor erklärt werden.

Tabelle 3.2: Gitterparameter für (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} nach Tempern bei 700 und 800 °C (dabei im Gemenge mit W₂O₃(PO₄)₂). Gitterparameter *a* und *c* (SOS^[115]; α-SiO₂ als interner Standard) verfeinert auf Grundlage der tetragonalen Modifikation von WO₃^[61], sowie die entsprechenden „pseudo-kubischen“ Gitterparameter *a_a* und *a_c* der kleinen ReO₃ Zelle (vgl. Abb. 3.4). Die Indizierungstabellen sind im Anhang 9.3 zusammengestellt.

| <i>b</i> | 700 °C | | | | 800 °C | | | |
|----------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a_a</i> (Å) | <i>a_c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a_a</i> (Å) | <i>a_c</i> (Å) |
| 0,125 | 5,289(2) | 7,697(4) | 3,740 | 3,849 | 5,266(4) | 7,72(1) | 3,724 | 3,860 |
| 0,15 | 5,294(4) | 7,645(6) | 3,743 | 3,823 | 5,268(2) | 7,703(5) | 3,725 | 3,852 |
| 0,175 | 5,295(3) | 7,654(4) | 3,744 | 3,827 | 5,267(2) | 7,710(4) | 3,724 | 3,855 |
| 0,2 | 5,284(3) | 7,685(5) | 3,736 | 3,843 | 5,266(3) | 7,711(7) | 3,724 | 3,856 |
| 0,225 | 5,301(3) | 7,641(8) | 3,748 | 3,821 | 5,266(4) | 7,704(9) | 3,724 | 3,852 |
| 0,25 | 5,289(1) | 7,667(2) | 3,740 | 3,834 | 5,269(6) | 7,69(2) | 3,726 | 3,845 |
| 0,275 | 5,300(3) | 7,66(1) | 3,748 | 3,830 | 5,267(3) | 7,698(7) | 3,724 | 3,849 |

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

Die Gitterparameter a und c können entsprechend der Lage der kleinen ReO₃ Zelle relativ zur Zelle der tetragonalen Modifikation von WO₃ nach Abbildung 3.4 umgerechnet werden, wodurch sich die „pseudo-kubischen“ Gitterparameter a_a und a_c ergeben.

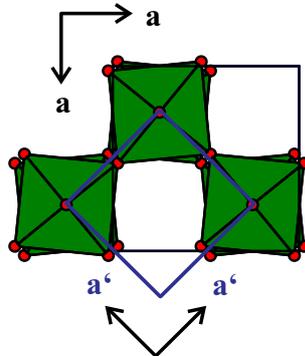


Abbildung 3.4: Beziehung der ReO₃ Elementarzelle (lila) zur Zelle der tetragonalen Modifikation von WO₃ ($P_{n}^{4}cc$)^[60].

Die Auftragung der Gitterparameter a_a und a_c gegen die Zusammensetzung für bei 700 °C getemperte Proben in Abbildung 3.5 (schwarz) zeigt, dass diese mit steigendem Phosphorgehalt schwach konvergieren. Die beobachtete gemittelte Struktur wird „kubischer“. Längeres Tempern unterhalb der Zersetzungstemperatur führt nicht zum Auftreten zusätzlicher Reflexe bzw. von Überstrukturreflexen, die auf eine Ausordnung des eingebauten Phosphors schließen ließen.

Bei 800 °C tritt orthorhombisches W₂O₃(PO₄)₂ als Nebenphase auf und die Gitterparameter der Wolframphosphate (W_{1-b}P_b)O_{3-b/2} ändern sich deutlich (Abb. 3.5). Der a Parameter nimmt um 0,02 Å ab, wohingegen c um 0,05 Å größer wird. Demnach werden die Gitterparameter folglich wieder „tetragonal“. Der Gitterparameter a ist im Rahmen der Standardabweichung gleich bei unterschiedlichen Phosphorgehalten, wohingegen c mit steigendem Phosphorgehalt abnimmt. Die Zellvolumina von bei 700 °C getemperte Proben steigen mit steigendem Phosphorgehalt leicht an. Für die bei 800 °C getemperten Proben wird eine Verkleinerung des Zellvolumens beobachtet. Für die unterschiedlichen Ionenradien von Phosphor(V) 31 pm (K.Z. = 4) bzw. 52 pm (K.Z. = 6) und Wolfram(VI) 74 pm (K.Z. = 4) würde eine Verkleinerung der Elementarzelle erwartet. Die Beobachtung, dass das Zellvolumen unterhalb von 800 °C nicht mit steigendem Phosphorgehalt sinkt, spricht dafür, dass neben der reinen Substitution der Wolframatome und dem Sauerstoffdefizit stärkere Verzerrungen und strukturelle Änderungen durch den Einbau von Phosphor auftreten.

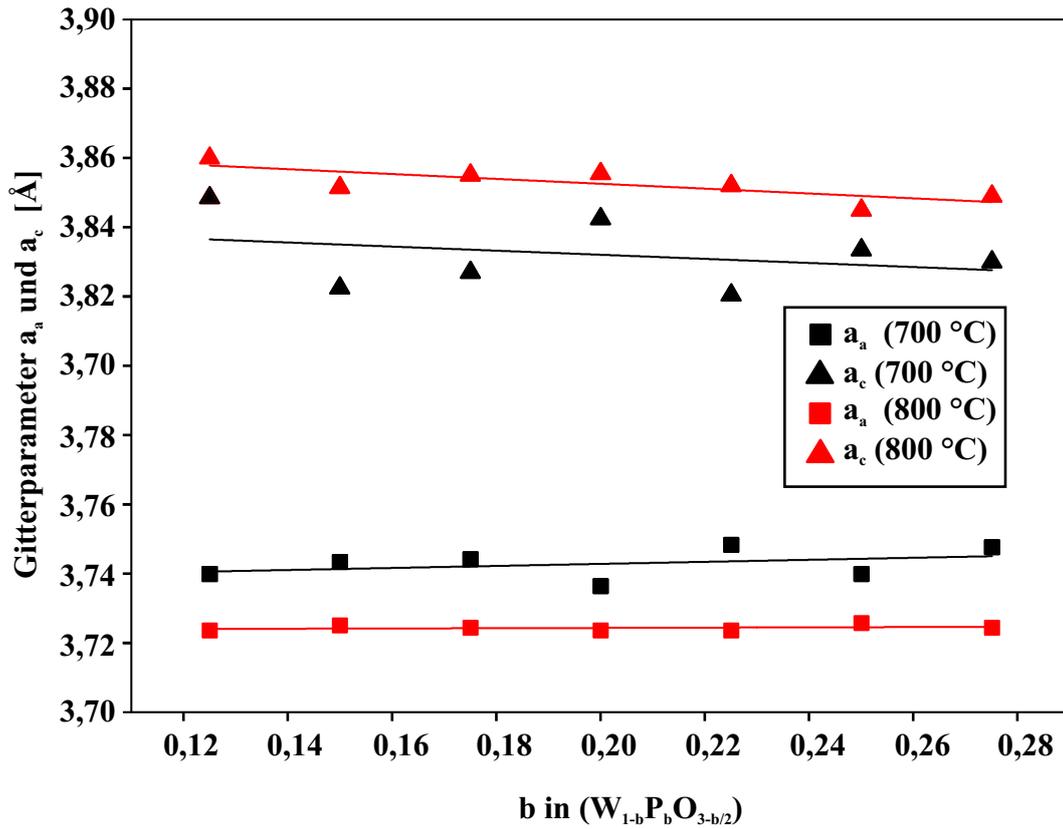


Abbildung 3.5: Entwicklung der Gitterparameter der ReO_3 -artigen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt b nach Abschrecken auf Raumtemperatur der bei 700 °C (schwarz) und 800 °C (rot) getemperten Proben. Die letzteren Proben enthalten ca. 45 %-Gew. orthorhombisches $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$.

3.3 Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO_3 -artiger Struktur

3.3.1 Synthese der Vanadium-wolfram-phosphate

Auch im quarternären System V-W-P-O können Phosphate erhalten werden, deren Röntgenpulverdiffraktogramme sich auf Basis von kubischem WO_3/ReO_3 oder tetragonalem WO_3 indizieren lassen. Die Synthese der Vanadium-wolfram-phosphate $(\text{V}_a\text{W}_{1-b-a}\text{P}_b)\text{O}_{2,5+\delta}$ unterscheidet sich von der Synthese der quasi-binären ReO_3 -artigen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ nur geringfügig. Als Vanadiumquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit Ammoniumvanadat NH_4VO_3 verwendet. Analog zur Synthese der Wolframphosphate entsprach die Menge an Glycin dem Verhältnis $n(\text{V} + \text{W}):n(\text{Glycin}) = 1:3$. Insbesondere bei Ansätzen mit hohem Vanadiumgehalt zeigte sich jedoch ein leicht anderes Verhalten während der Synthese. Anders als bei den reinen Wolframphosphaten musste die Temperatur beim Eindampfen der Ausgangslösung zur Bildung des Xerogels deutlich unter $100\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden. Zu hohe Temperaturen während des Eindampfens führten zur unerwünschten vorzeitigen Zündung der Mischung. Dies hat einen unkontrollierten Reaktionsverlauf zur Folge und zumeist die Entstehung der thermodynamisch stabilen Phasen. Für die Synthesen im Rahmen dieser Arbeit bewährte sich eine Temperatur der Heizplatte von $\vartheta \approx 70\text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer regulären Zündung im Laborkammerofen oder auf dem Sandbad entsprach die Heftigkeit der Verbrennungsreaktion den Synthesen der Wolframphosphate. Nach Ablauf der Reaktion weisen die Ansätze ebenfalls zunächst einen braun bis schwarzen Farbton auf, der durch Tempern bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ verschwindet. Die vanadiumenthaltenden Proben weisen im Anschluss abhängig vom Vanadiumgehalt einen braunen bis grünen (bei niedrigem V-Gehalt) Farbton auf.

Die ReO_3 -artigen Vanadium-wolfram-phosphate bilden sich durch schrittweises Nachtempern (Abb. 3.9). Die Tabellen 3.3, 3.6 und 3.8 fassen die Ergebnisse der Experimente im System V-W-P-O (Abb. 3.6) zusammen.

Die Experimente sind in drei Gruppen gegliedert: $(\text{V}_a\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$ (quasibinärer Schnitt $\text{WPO}_{5,5}$ - $\text{WVO}_{5,5}$), $(\text{V}_a\text{W}_{0,5-a}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ ($\text{WPO}_{5,5}$ - $\text{VPO}_{5,5}$) und ergänzende Experimente im System V-W-P-O.

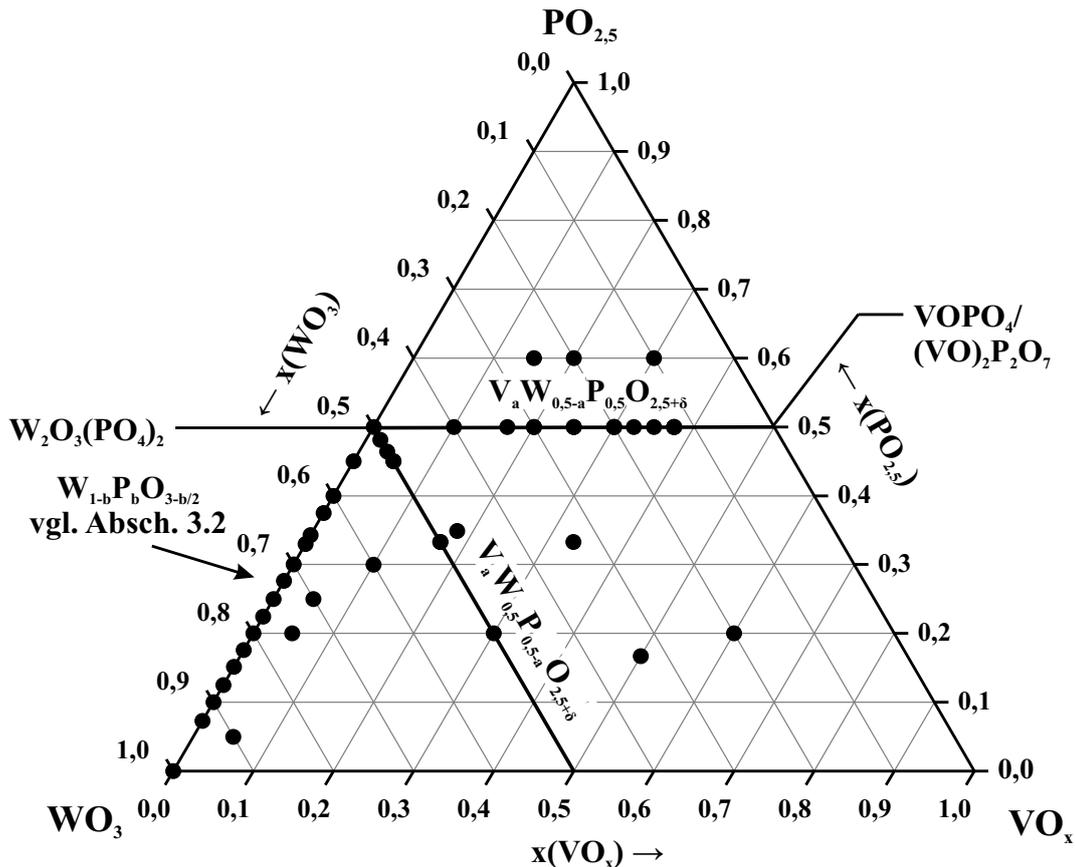


Abbildung 3.6: Übersicht zu den Experimenten im quasi-ternären System WO_3 - VO_x - $\text{PO}_{2,5}$. Schwarze Punkte weisen Einwaagepunkt aus. Die beiden Linien stellen die quasi-binären Schnitte $\text{VWO}_{5,5}/\text{VWO}_5$ - $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Tab. 3.3) und $\text{VOPO}_4/(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Tab. 3.6) dar.

3.3.2 Vanadium-wolfram-phosphate im Zusammensetzungsbereich $(\text{V}_a \text{W}_{0,5} \text{P}_{0,5-a}) \text{O}_{2,5+\delta}$

Die Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{WPO}_{5,5}$ - $\text{VWO}_{5,5-x}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), Zusammensetzungsbereich $(\text{V}_a \text{W}_{0,5} \text{P}_{0,5-a}) \text{O}_{2,5+\delta}$, sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Bereits durch den Einbau von 5 % Vanadiumoxid bilden sich ReO_3 -artige Phosphate (Abb. 3.7). Für Zusammensetzungen mit einem Vanadiumoxidanteil von weniger als 5 % des Metallgehalts ($a \leq 0,5$) werden neben den Reflexen, die sich basierend auf tetragonalem WO_3 indizieren lassen, weitere beobachtet, die zur orthorhombischen Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ gehören. Das Auftreten von Reflexen der monoklinen Tieftemperaturmodifikation von WO_3 (Pc) in Experimenten für die Zielverbindung $(\text{V}_{0,04} \text{W}_{0,5} \text{P}_{0,46}) \text{O}_{2,5+\delta}$ lässt sich nicht systematisch einordnen und erfolgte nur in Einzelfällen.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Experimente zur Phasenbildung
ReO₃-artiger Phosphate im Zusammensetzungsbereich (V_aW_{0,5}P_{0,5-a})O_{2,5+δ}.

| <i>a</i> | Formel | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkt (gemäß Pulverdiff.) |
|----------|---|---------------|--------------|---|
| 0,02 | (V _{0,02} W _{0,5} P _{0,48})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | tetr. WO ₃ ^{c)} , Keggin ^{a)} |
| | | 600 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 700 | 48 | tetr. WO ₃ ^{*c)} , o-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 0,04 | (V _{0,04} W _{0,5} P _{0,46})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 72 | β-VOPO ₄ ^[160] , WO ₃ (P _c) ^{c)} |
| | | 600 | 48 | β-VOPO ₄ ^[160] , WO ₃ (P _c) ^{c)} |
| | | 700 | 48 | β-VOPO ₄ ^[160] , WO ₃ (P _n ²¹) ^{c)} |
| 0,05 | (V _{0,05} W _{0,5} P _{0,45})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | | 450 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | Keggin ^{a)} , WO ₃ ^{*c)} |
| | | 550 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 800 | 48 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} (W,V) ₈ O ₂₄ (PO ₂) ₄ |
| 0,167 | (V _{0,167} W _{0,5} P _{0,333})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 24 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 120 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 650 | 330 | (V _{0,25} W _{0,75} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄ WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 24 | (V _{0,25} W _{0,75} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄ WO ₃ ^{*c)} |

[160] R. Gopal, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 432.

Fortsetzung Tabelle 3.3.

| | | | | |
|-----|---|-----|-----|--|
| | | 800 | 24 | (V _{0,25} W _{0,75} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄ |
| | | 900 | 72 | (V _{0,25} W _{0,75} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄ |
| 0,3 | (V _{0,3} W _{0,5} P _{0,2})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 72 | Keggin ^{a)} |
| | | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | | | Re ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ -Struktur ^[161] |

^{a)} Die Keggin-Verbindung (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

^{b)} Monoklines W₂O₃(PO₄)₂ simuliert nach ^[75]; orthorhombisches nach ^[76].

^{c)} Simulation der Vergleichsdiagramme nach monoklinem WO₃ ($P\frac{2_1}{n}$)^[67]; WO₃ (P_C)^[162] und tetragonalem WO₃^{*} basierend auf ^[60]; WO₃^{*} simuliert basierend auf ReO₃^[59].

Für die Zusammensetzung (V_{0,05}W_{0,5}P_{0,45})O_{2,5+δ} weist das Pulverdiffraktogramm Reflexe auf, die sich basierend auf dem Pulverdiffraktogramm von ReO₃ bzw. kubischem WO₃ indizieren lassen. Für die Verbindungen (V_{0,05}W_{0,5}P_{0,45})O_{2,5+δ} und (V_{0,3}W_{0,5}P_{0,2})O_{2,5+δ} weisen die Profile der Reflexe bei $4\theta \approx 97^\circ$ und $4\theta \approx 109^\circ$ eine deutliche Asymmetrie auf, die darauf hindeutet, dass sich das Beugungsmuster nicht kubisch, sondern, wie auch die reinen, ReO₃-artigen Wolframphosphate, besser tetragonal indizieren lässt. Darüber hinaus wird ein sehr schwacher, stark verbreiteter Reflex bei $4\theta \approx 58^\circ$ beobachtet, der gegen die kubische Indizierung verstößt (Abb 3.8). Die Ausprägung dieses Reflexes, wie auch die Asymmetrie, ist zumeist jedoch so schwach, dass eine klare Differenzierung zwischen der tetragonalen und kubischen Struktur nicht zweifelsfrei möglich ist. Im Unterschied zu den Pulverdiffraktogrammen der Wolframphosphate (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} wird keine Aufspaltung der beiden stärksten Reflexe beobachtet.

Die Bildung der ReO₃-artigen Vanadium-wolfram-phosphate erfolgt ab 500 °C, wobei bei niedrigeren Temperaturen weniger ausgeprägte Reflexe einer keggin-artigen Verbindung beobachtet werden als bei den Wolframphosphaten. Der Temperaturbereich in dem die ReO₃-artigen Vanadium-wolfram-phosphate kinetisch stabil sind, schrumpft mit steigendem Vanadiumgehalt. Für 5 % Vanadium wird einphasig ein Wolframphosphat mit ReO₃-artiger Struktur noch bei 700 °C an Luft beobachtet, bei 16,7 % nur noch bis 600 °C (Abb. 3.9). In beiden Fällen sind erst ab 800 °C alle Reflexe des ReO₃-artigen Wolframphosphats verschwunden. Es bilden sich Gleichgewichtsphasen, die

[161] S. M. Islam, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1008.

[162] E. K. H. Salje, S. Rehmman *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, 9, 6563.

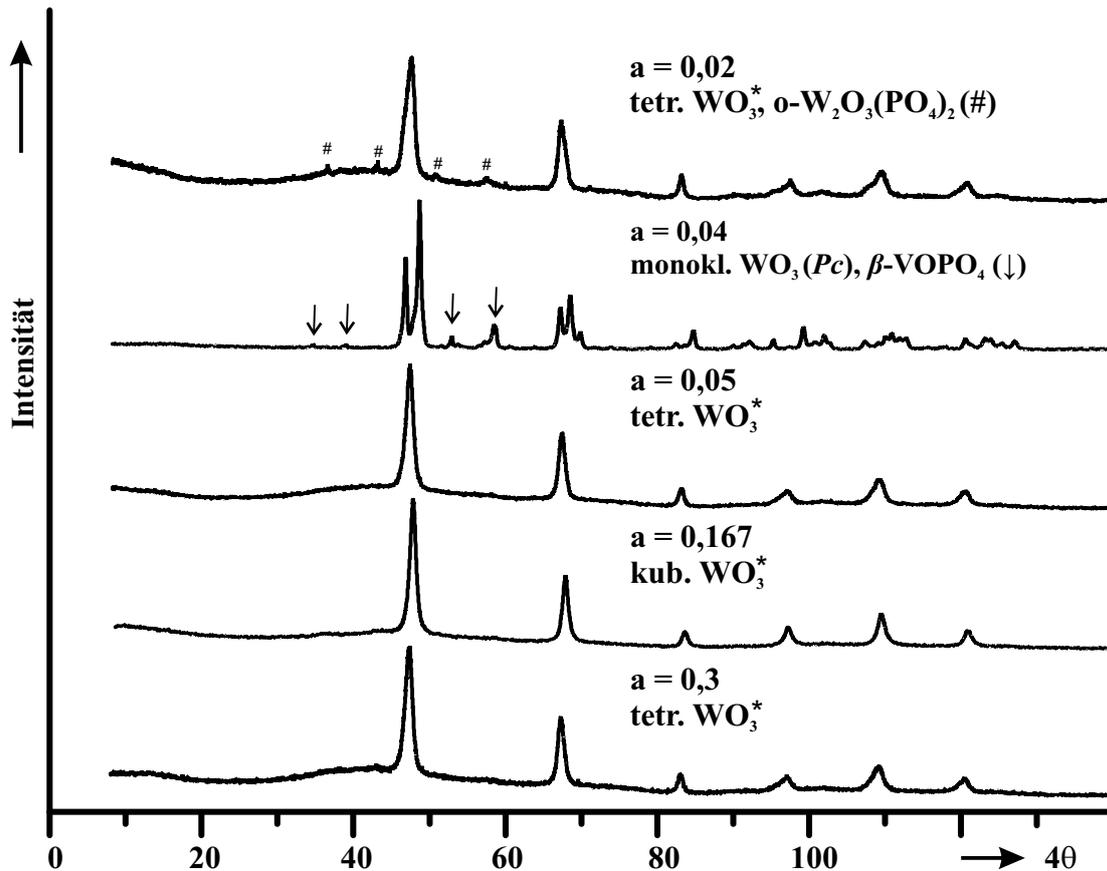


Abbildung 3.7: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei 600 °C getemperten Proben mit den Zusammensetzungen $(\text{V}_a\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit $a = 0,02; 0,04; 0,05; 0,167$ und $0,3$. Pfeile zeigen die stärksten Reflexe von β - VOPO_4 ^[159] und Rauten die stärksten Reflexe von orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[76].

den Monophosphat-wolframbronzen zugeordnet werden können (Abb. 3.10). Die Pulverdiffraktogramme zeigen für die Zusammensetzungen $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,45})\text{O}_{2,5+\delta}$ und $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Gleichgewichtseinstellung an Luft Reflexe, die anhand der Monophosphat-Wolframbronze $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ indiziert werden können (Tab. 3.4). Bei der Probe mit kleinem Vanadiumgehalt ($a = 0,05$) wird auch m- $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ als Gleichgewichtsphase beobachtet. Bei $a = 0,167$ wird beim Tempern an Luft nur das Beugungsdiagramm der MPTB-analogen Phase beobachtet. Das deutet auf die Oxidationsstufe +4 für Vanadium in der MPTB-analogen Phase $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ hin.

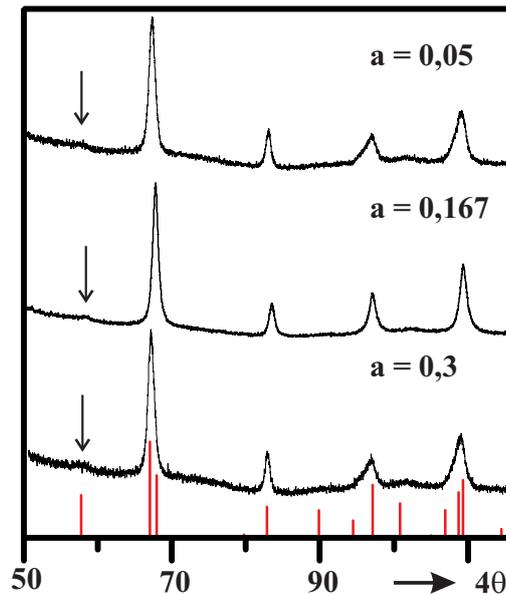


Abbildung 3.8: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Verbindungen $(\text{V}_a\text{W}_{0,5-a}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit $a = 0,05$; $0,167$ und $0,3$ mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm basierend auf tetragonalem WO_3 (rot). Pfeile zeigen den Reflex an, der gegen eine kubische Indizierung verstößt.

Tabelle 3.4: Vergleich der Gitterparameter von $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Pulver) und $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,833}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Einkristalldaten^[4]) mit jenen von $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Einkristalldaten^[82]).

| | $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ | $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,833}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ | $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ |
|-----------------------|---|---|----------------------------------|
| a (Å) | 6,487(4) | 6,4929(8) | 6,569(1) |
| b (Å) | 5,223(3) | 5,2217(5) | 5,285(2) |
| c (Å) | 17,291(8) | 17,322(3) | 17,351(3) |
| β (°) | 90,47(5) | 90,486(7) | 90 |
| V (Å ³) | 585,86 | 587,26 | 602,377 |
| RG | $P_{\frac{2}{m}}^{21}$ | $P_{\frac{2}{m}}^{21}$ | $P2_12_12_1$ |
| Quelle | diese Arbeit | [4] | [82] |

Mit der Verbindung $(\text{V}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ konnte Roy^[4] bereits eine MPTB-analoge Phase mit Vanadium charakterisieren. Die Oxidationsstufe des Vanadiums lässt sich über die Zusammensetzung ableiten. Die Wolframbronze $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ weist zu gleichen Teilen Wolfram(V) und Wolfram(VI) auf. Durch Substitution von Wolfram(V) durch Vanadium(IV) und Wolfram(VI) kann eine MPTB ohne Wolfram(V) gebildet werden, die ausschließlich Vanadium(IV) enthält ($(\text{V}_{0,25}^{\text{IV}}\text{W}_{0,75}^{\text{VI}}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$). Zudem lassen sich drei W^{5+} -Ionen auch durch V^{3+} und zwei W^{6+} -Ionen ersetzen. Für Experimente mit geringerem Vanadiumgehalt, wie z.B. $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,45})\text{O}_{2,5+\delta}$, zeigen sich unter Gleichgewichtsbedingungen zusätzlich Reflexe von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und WO_3

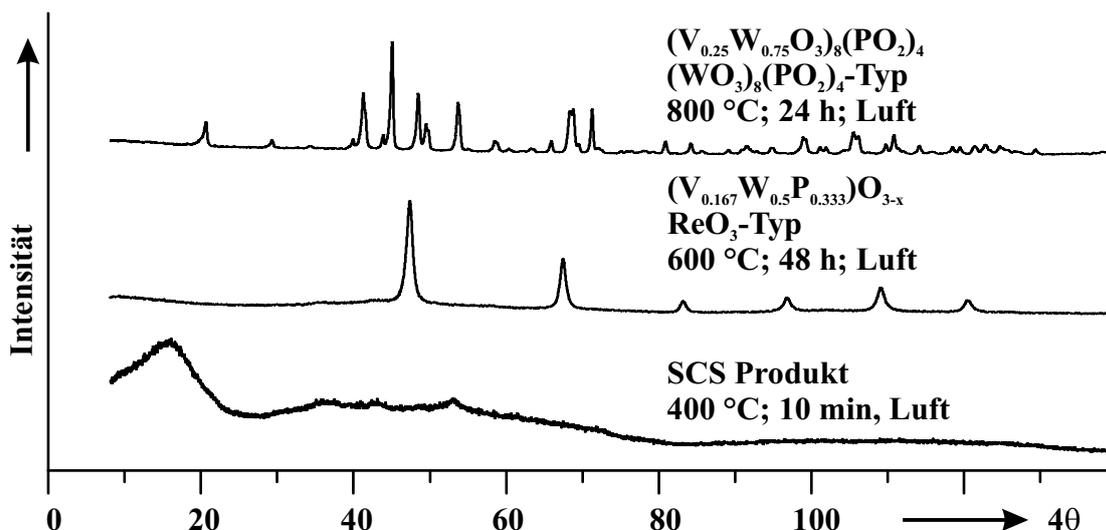


Abbildung 3.9: Phasenbildung bei $(\text{V}_{0.167}\text{W}_{0.5}\text{P}_{0.333})\text{O}_{2.5+\delta}$. Pulverdiffraktogramme nach SCS und Tempern bei 600 °C für 48 Stunden und bei 800 °C für 24 Stunden.

(Abb. 3.10 oben). Die kleineren Gitterparameter von $(\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ im Vergleich zu $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ (Tab. 3.4) lassen sich durch den leicht kleineren Ionenradius von Vanadium(IV) in oktaedrischer Koordination mit 72 pm und für Wolfram(VI) in oktaedrischer Koordination mit 74 pm im Vergleich zu den 76 pm des Wolfram(V) erklären^[163]. Roy^[4] hatte durch Röntgenbeugungsexperimente an einem Einkristall von $(\text{V}^{\text{III}}_{0.167}\text{W}_{0.833}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ gezeigt, dass die Struktur, statt in der orthorhombisch Raumgruppe $P2_12_12_1$ wie $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$, in der monoklinen Raumgruppe $P\frac{2}{m}$ beschrieben werden sollte. Selbiges wurde hier auch für $(\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ gezeigt (z.B. Aufspaltung des Reflexes bei $2\theta = 44^\circ$).

Für höhere Vanadiumgehalte $(\text{V}_a\text{W}_{0.5}\text{P}_{0.5-a})\text{O}_{2.5+\delta}$ mit $a \geq 0,3$, wird ein Beugungsmuster beobachtet, das basierend auf $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[161] indiziert werden kann (Abb. 3.12). Das Zellvolumen (Tab. 3.5) von $(\text{V}_{0.3}\text{W}_{0.5}\text{P}_{0.2})\text{O}_{2.5+\delta}$, das als gemischtes Vanadat-phosphat $\text{W}_2\text{O}_3(\text{V}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4)_2$ anzusehen ist, ist gegenüber jenem von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ leicht vergrößert, bei größeren Werten für die Gitterparameter b und c und kleineren für a . Diese Verbindung ist eng verwandt mit $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, weist aber ein anderes Verknüpfungsmuster der Oktaeder und Tetraeder auf. In $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ werden zwei ecken-verknüpfte Oktaeder durch eine Phosphatgruppe verknüpft, in den beiden Modifikationen von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^{[75],[76]} sind nie ecken-verknüpfte Wolframoktaeder an die selbe Phosphatgruppe gebunden (Abb. 3.13). Die Metallyl-Gruppe liegt in der bc -Ebene, was für die anisotrope Änderung der Gitterparameter verantwortlich ist.

[163] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (German Edition)*, Walter de Gruyter, 2007.

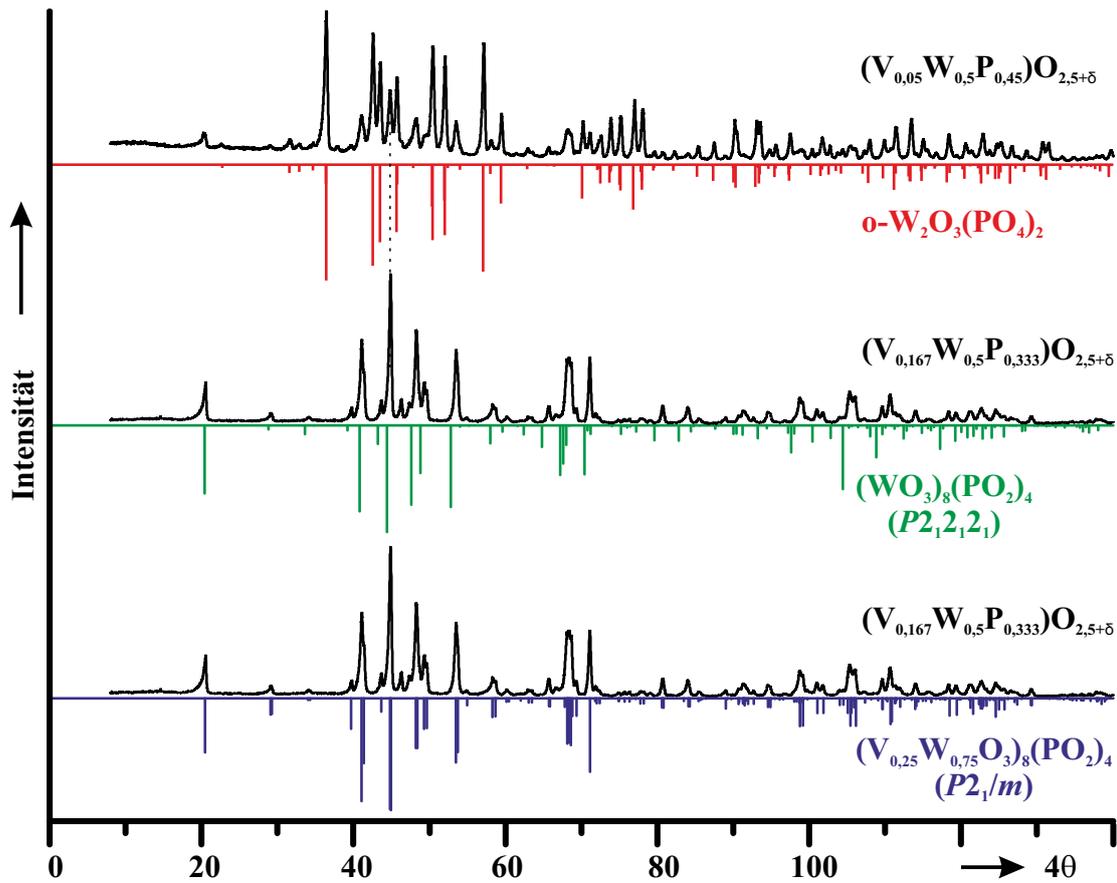


Abbildung 3.10: Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,45})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Diagramm von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (oben) und der Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Diagrammen für $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (grün) und einer Simulation für die Zusammensetzung $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ mit angepassten Gitterparametern.

[164] C. Litterscheid, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, urn : nbn : de : hbz : 5N-19280, **2009**.

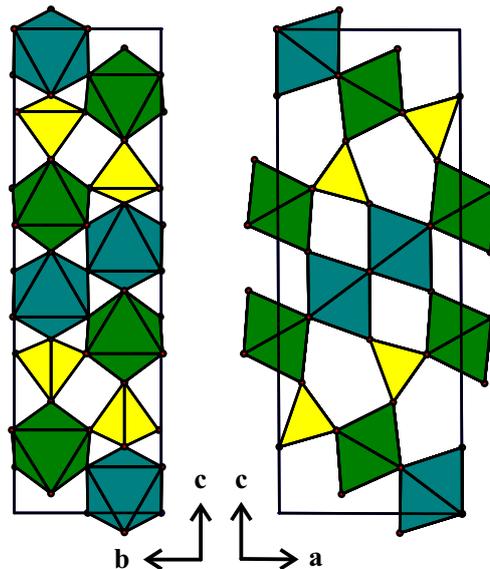


Abbildung 3.11: Kristallstrukturmodell für $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,833}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4^{[4]}$ mit Blickrichtung entlang der a- (links) und b-Achse (rechts). $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb, $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_6]$ -Oktaeder in grün, $[\text{W}^{\text{VI}}/\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder in blaugrün, Sauerstoffatome in rot.

Tabelle 3.5: Vergleich der Gitterparameter von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ mit jenen von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Einkristall^[161]).

| | $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ | $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ |
|-----------------------|--|--|
| a (Å) | 6,223(10) | 6,2986(6) |
| b (Å) | 7,894(8) | 7,7965(6) |
| c (Å) | 15,384(11) | 15,2714(12) |
| V (Å ³) | 755,68 | 749,93 |
| RG | $Pm\bar{c}n$ | $Pm\bar{c}n$ |
| Quelle | diese Arbeit | [161] |

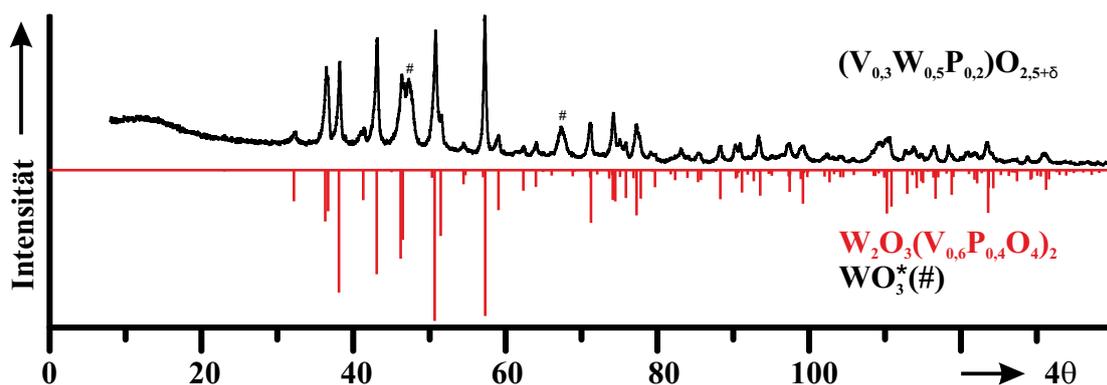


Abbildung 3.12: Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei 700 °C mit einem simulierten Diagramm von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ nach $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[160] (rot); Reflexe von WO_3^* mit Raute markiert.

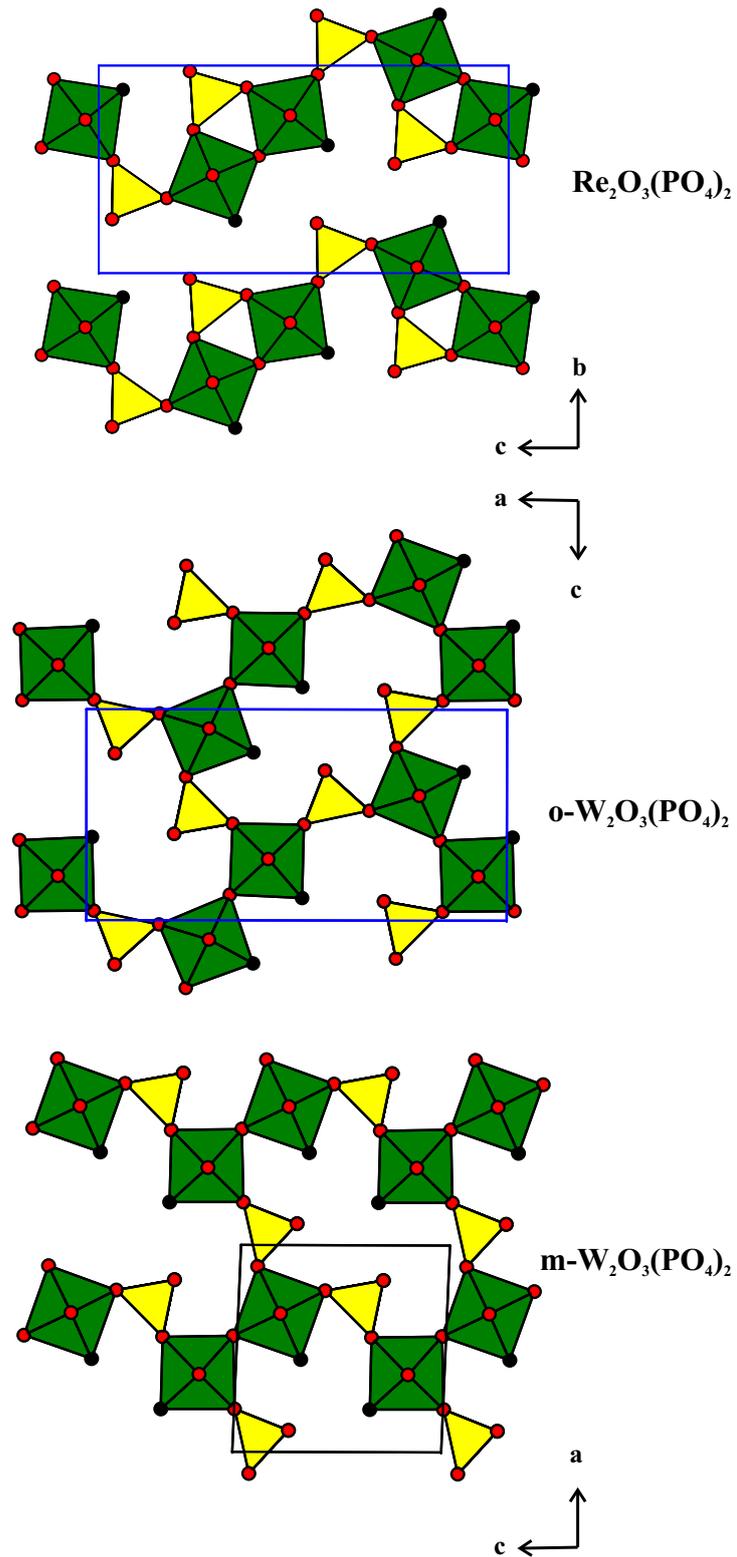


Abbildung 3.13: Schichten aus den Kristallstrukturen von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[161] mit Blickrichtung entlang der a -Achse, orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[77] und monoklinem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[164] mit Blickrichtung entlang der b -Achse.

3.3.3 Vanadium-wolfram-phosphate im Zusammensetzungsbereich



In die Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO₃-artiger Struktur lässt sich mehr Phosphor einbauen als dies bei den reinen Wolframphosphaten (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} möglich ist. Für die Wolframphosphate liegt die obere Grenze bei $b = 0,33$, wohingegen durch den Einbau von Vanadium Phosphorgehalte von bis zu $b = 0,5$ realisiert werden können. Die im vorigen Kapitel beschriebene Zusammensetzung (V_{0,05}W_{0,5}P_{0,45})O_{2,5+ δ} weist bereits einen deutlich höheren Phosphorgehalt auf, als dies in den quasi-binären Wolframphosphaten (W_{1-b}P_b)O_{3- $\frac{b}{2}$} erreicht werden konnte. Die Synthesen entsprechen jenen in Abschnitt 3.3.1. Die Ergebnisse für Experimente entlang der oberen Zusammensetzungsgrenze, entlang des quasi-binären Schnittes WPO_{5,5}-VPO_{4,5+x} ($0 \leq x \leq 0,5$) entsprechend (V_aW_{0,5-a}P_{0,5})O_{2,5+ δ} sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der Experimente zur Phasenbildung ReO₃-artiger Phosphate im Zusammensetzungsbereich (V_aW_{0,5-a}P_{0,5})O_{2,5+ δ} .

| <i>a</i> | Formel | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkt laut Pulver- diffraktogramm |
|----------|---|---------------|--------------|---|
| 0,1 | (V _{0,1} W _{0,4} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 310 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 24 | amorph |
| | | 500 | 24 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 800 | 48 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 0,167 | (V _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | amorph |
| | | 450 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 550 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| 0,2 | (V _{0,2} W _{0,3} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 310 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 24 | amorph |
| | | 500 | 24 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 700 | 48 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |
| | | 800 | 48 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} |

3.3 Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO₃-artiger Struktur

Fortsetzung Tabelle 3.6.

| | | | | |
|-------|---|-----|-----|---|
| 0,25 | (V _{0,25} W _{0,25} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 500 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ω-VOPO ₄ ^{d)} |
| 0,3 | (V _{0,3} W _{0,5} P _{0,2})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 450 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ω-VOPO ₄ ^{d)} |
| 0,325 | (V _{0,325} W _{0,175} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | amorph |
| | | 400 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , VOPO ₄ ·2H ₂ O ^{d)} |
| | | 450 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , VOPO ₄ ·2H ₂ O ^{d)} |
| 0,35 | (V _{0,35} W _{0,15} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ω-VOPO ₄ ^{d)} , VOPO ₄ ·H ₂ O ^{d)} |
| | | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ω-VOPO ₄ ^{d)} , VOPO ₄ ·H ₂ O ^{d)} |
| | | 700 | 48 | α _{II} -VOPO ₄ ^{d)} |
| 0,375 | (V _{0,375} W _{0,125} P _{0,5})O _{2,5+δ} | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | | 400 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | | 450 | 24 | α _{II} -VOPO ₄ ^{d)} |
| | | 500 | 96 | α _{II} -VOPO ₄ ^{d)} VOPO ₄ ·H ₂ O ^{d)} |
| | | 600 | 24 | α _{II} -VOPO ₄ ^{d)} VOPO ₄ ·H ₂ O ^{d)} |

^{a)} Die Keggin-Verbindung (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

^{b)} Monoklines W₂O₃(PO₄)₂ simuliert nach ^[75]; orthorhombisches nach ^[76].

^{c)} WO₃^{*} bzw. (V_aW_{0,5-a}P_{0,5})O_{2,5+δ} simuliert basierend auf ReO₃^[59].

^{d)} α_{II}-VOPO₄ simuliert nach ^[40]; ω-VOPO₄ nach^[165]; VOPO₄·2H₂O nach^[166].

Die Ergebnisse der Experimente im Zusammensetzungsbereich (V_aW_{0,5-a}P_{0,5})O_{2,5+δ} zeigen, dass sich selbst bei einem Vanadiumoxidgehalt von 37,5 % noch ReO₃-artige Vanadium-wolfram-phosphate entstehen. Bei 400 °C lassen sich keine zusätzlichen Bragg-Reflexe beobachten. Die Pulverdiffraktogramme zeigen alle ein Beugungsmuster, welches sich mit einer kubischen Zelle indizieren lässt. Die Pulverdiffraktogramme weisen zumeist ein sehr schlechtes Verhältnis der Reflexintensitäten zum Rauschen auf, wodurch sich nicht zweifelsfrei bestimmen lässt, ob zusätzliche schwache Reflexe gegen die kubische Indizierung verstoßen. Eine Asymmetrie der Reflexprofile wie sie

[165] P. Amorós, M. Marcos *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62, 1393.

[166] H. Tietze, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 2035.

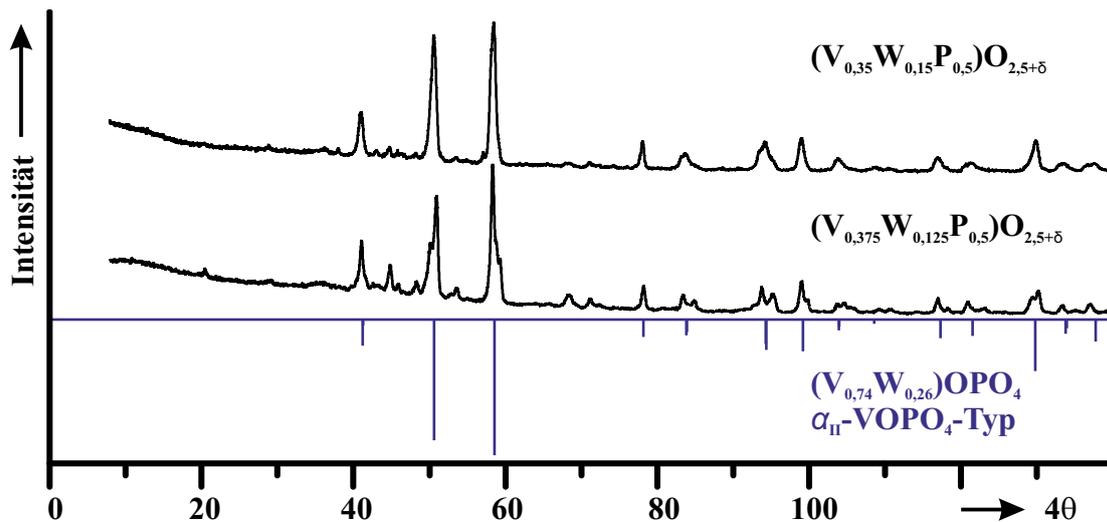


Abbildung 3.14: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von „ $(\text{V}_{0,375}\text{W}_{0,125}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ nach Tempern bei $680\text{ }^\circ\text{C}$ und „ $(\text{V}_{0,35}\text{W}_{0,15}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ nach Tempern bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Strichdiagramm von α_{II} - $(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{OPO}_4$ ^[85] (lila).

zuvor auftrat, wird hier nicht beobachtet.

Bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich für geringe Vanadiumoxidgehalte noch ReO_3 -artige Vanadium-wolfram-phosphate erhalten. Bei höheren Vanadiumoxidgehalten von mehr als 25 % verringert sich der Stabilitätsbereich deutlich und es lassen sich nur noch bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ „einphasig“ ReO_3 -artige Vanadium-wolfram-phosphate beobachten. Auch diese Pulverdiffraktogramme weisen bereits die Andeutung zusätzlicher Reflexe auf, die sich ω - VOPO_4 ^[165] zuordnen lassen (Abb. 3.15). Vanadiumreiche Zusammensetzungen weisen nach schrittweisem Tempern bei höheren Temperaturen zusätzliche Reflexe auf, die ω - VOPO_4 ($0,25 \leq a \leq 0,35$) und α_{II} - VOPO_4 ($0,35 \leq a \leq 0,375$) zugeordnet werden können (Abb. 3.14). Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Roy^[4], der die Bildung von Mischkristallen $(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$ mit α_{II} - VOPO_4 -Struktur bei einem Wolfranteil von $0,04 \leq x \leq 0,26$ beobachtete, entsprechend einer Zusammensetzung der Vanadium-wolfram-phosphate von $(\text{V}_{0,37}\text{W}_{0,13}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ an der oberen Zusammensetzungsgrenze ($x = 0,26$). ω - VOPO_4 nimmt an Luft sehr schnell Wasser auf, wobei $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht^[166].

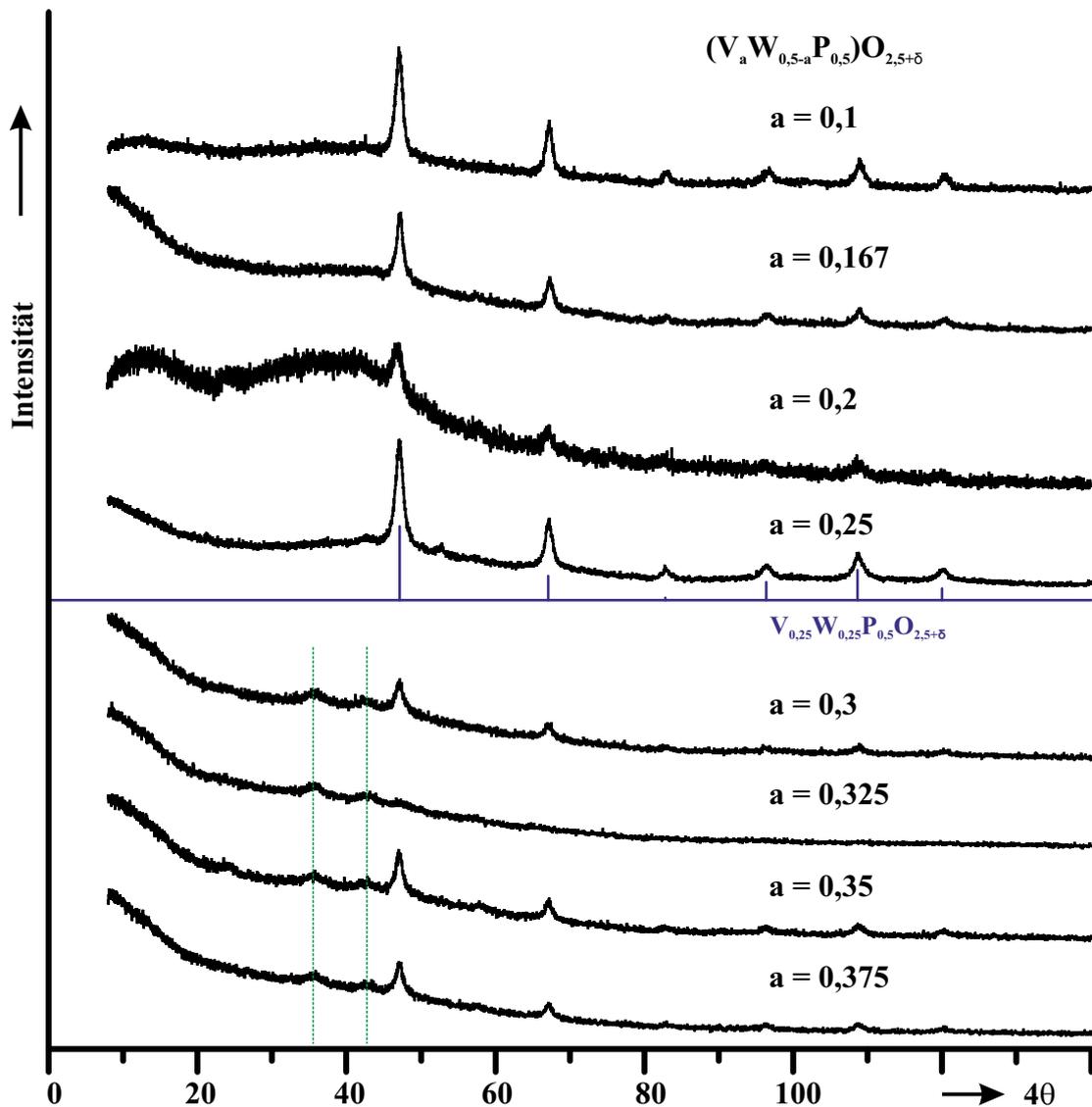


Abbildung 3.15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $(V_a W_{0.5-a} P_{0.5})O_{2.5+\delta}$ mit $a = 0,1; 0,167; 0,2; 0,25; 0,3; 0,325; 0,35$ und $0,375$. Die den Pulverdiffraktogrammen zu Grunde liegenden Proben mit $0,1 \leq b \leq 0,25$ wurden zuvor bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, die Proben mit $a = 0,1$ und $0,2$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und die Probe mit $a = 0,167$ bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Das Pulverdiffraktogramm der Probe $(V_{0,2}W_{0,3}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ wurde mit Scotch-Tape aufgenommen. Simuliertes Strichdiagramm von $(V_{0,25}W_{0,25}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ (lila) basierend auf ReO_3 mit angepasstem kubischen Gitterparameter $a = 3,77(2)\text{ \AA}$. Die grünen gepunkteten Linien geben Reflexe an, die $\omega\text{-VOPO}_4$ ^[165] zugeordnet werden können.

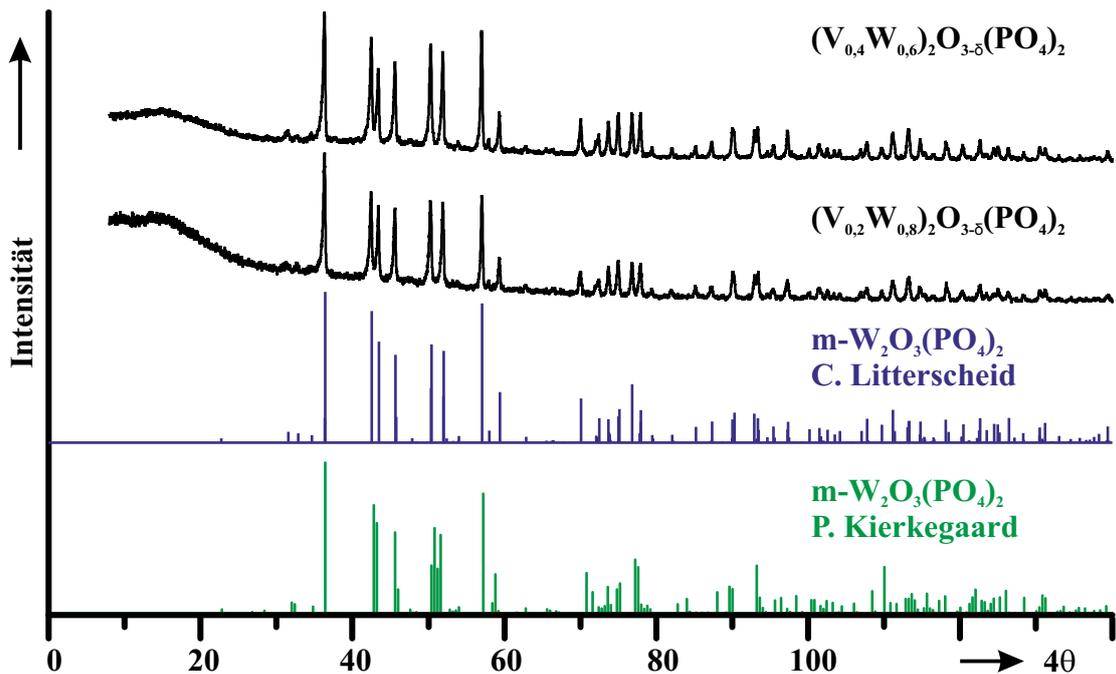


Abbildung 3.16: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2/(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2/(\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit simulierten Strichdiagrammen für $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ basierend auf den Einkristallstrukturenanalysen von Litterscheid^[164] (lila) und Kierkegaard^[76] (grün).

Für geringe Vanadiumgehalte tritt bei hohen Temperaturen die monokline Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ auf. Die Reflexe sind im Pulverdiffraktogramm gegenüber einer Simulation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ minimal verschoben und weisen Änderungen in den Intensitäten auf, was einen Hinweis darauf gibt, dass Vanadium in $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ eingebaut ist (Abb. 3.16). Die Gitterparameter der beiden Verbindungen $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, entsprechend den Einwaagen für $(\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$, weisen im Vergleich zu $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[163] leicht größere Werte auf, liegen aber noch innerhalb der 8-fachen Standardabweichung (Tab. 3.7). Aus Sicht der Ionenradien $\text{IR}(\text{V}^{5+} = 72 \text{ pm}$ und $\text{IR}(\text{W}^{6+} = 74 \text{ pm}$ ^[163] kann die Vergrößerung der Gitterparameter durch den Einbau von Vanadium nicht erklärt werden. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann noch nicht abschließend geklärt werden, ob V^{5+} tatsächlich in $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ eingebaut wurde.

3.3 Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO_3 -artiger Struktur

Tabelle 3.7: Vergleich der Gitterparameter von $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ mit jenen der Einkristallstrukturen von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ von Litterscheid^[164] und Kierkegaard^[76].

| | $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ | $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ | $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ | |
|-----------------------|--|--|---------------------------------------|----------|
| a (Å) | 7,811(5) | 7,81(6) | 7,7751(4) | 7,822(4) |
| b (Å) | 12,534(8) | 12,516(8) | 12,5054(6) | 12,50(1) |
| c (Å) | 7,784(3) | 7,785(4) | 7,7903(5) | 7,754(7) |
| β (°) | 92,11(4) | 92,20(4) | 92,221(5) | 91,05(5) |
| V (Å ³) | 761,58 | 760,4 | 756,89(7) | 758,02 |
| RG | $P_{\frac{21}{m}}$ | $P_{\frac{21}{m}}$ | $P_{\frac{21}{m}}$ | $P2_1$ |
| Quelle | diese Arbeit | diese Arbeit | [164] | [76] |

Zusammenfassung. Für Experimente entlang der quasibinären Schnitte $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{W}_2\text{O}_3(\text{VO}_4)_2$ und $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ - VOPO_4 konnte die Bildung von ReO_3 -artigen Phosphaten gezeigt werden. Diese sind ähnlich den reinen Wolframphosphaten im Temperaturbereich zwischen 400 und 700 °C thermodynamisch metastabil, wobei die thermische Stabilität mit steigendem Vanadiumoxidanteil abnimmt. Oberhalb dieser Temperatur lassen sich entlang des quasibinären Schnittes $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ - VOPO_4 für die Zusammensetzungen $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ Hinweise auf den Einbau von V^{5+} in $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ erhalten. Entlang des quasibinären Schnittes $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{W}_2\text{O}_3(\text{VO}_4)_2$ konnten die Ergebnisse von Roy und die Bildung von Vanadium enthaltenden Monophosphat-Wolframbronzen ($m = 4$) bestätigt werden. Zudem konnte mit $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ ein Phosphat-Vanadat hergestellt werden, welches eng verwandt mit $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ist.

3.3.4 Weitere Experimente zur Synthese von Vanadium-wolfram-phosphaten

Neben Experimenten entlang der quasibinären Schnitte W₂O₃(PO₄)₂-“W₂O₃(VO₄)₂“ und W₂O₃(PO₄)₂-VOPO₄ wurden weitere durchgeführt, um den Bereich der Zusammensetzungen zu klären, welcher die Bildung von Verbindungen mit Pulverdiffraktogrammen von ReO₃-artigen Phosphaten erlaubt. Die Ergebnisse dieser Experimentreihen zur Phasenbildung finden sich zusammengefasst in Tabelle 3.8.

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der Experimente zur Phasenbildung für weitere Zusammensetzungen im System V/ W/ P/ O.

| Formel Verhältnis [n(V):n(W):n(P)] | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkte nach Pulverdiffr. |
|--|---------------|--------------|---|
| (V _{0,3} W _{0,1} P _{0,6})O _{2,5+δ} 3:1:6 | 400 | 0,2 | amorph |
| | 400 | 48 | amorph |
| | 450 | 72 | amorph |
| | 500 | 48 | amorph |
| | 550 | 48 | ω-VOPO ₄ ^{d)} , VO(PO ₃) ₂ ^{b)} |
| | 600 | 72 | ω-VOPO ₄ ^{d)} , VO(PO ₃) ₂ ^{b)} |
| (V _{0,2} W _{0,2} P _{0,6})O _{2,5+δ} 1:1:3 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | 450 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , VO(PO ₃) ₂ ^{b)} |
| | 550 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , VO(PO ₃) ₂ ^{b)} |
| | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , VO(PO ₃) ₂ ^{b)} |
| (V _{0,15} W _{0,25} P _{0,6})O _{2,5+δ} 3:5:12 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | 450 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , „WP ₂ O ₇ “ ^{b)} |
| | 550 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , „WP ₂ O ₇ “ ^{b)} |
| | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , „WP ₂ O ₇ “ ^{b)} |
| (V _{0,5} W _{0,333} P _{0,167})O _{2,5+δ} 3:2:1 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} , WO ₃ ^{*c)} |
| | 400 | 24 | WO ₃ ^{*c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |
| | 450 | 24 | WO ₃ ^{*c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |
| | 500 | 48 | monokl. WO ₃ ^{c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |
| | 550 | 48 | monokl. WO ₃ ^{c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |
| (V _{0,6} W _{0,2} P _{0,2})O _{2,5+δ} 3:1:1 | 400 | 0,2 | WO ₃ ^{*c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |
| | 400 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , V ₂ O ₅ ^{b)} |

3.3 Vanadium-wolfram-phosphate mit ReO_3 -artiger Struktur

Fortsetzung Tabelle 3.8.

| | | | |
|---|-----|-----|---|
| | 450 | 48 | WO_3^{*c} , V_2O_5^b) |
| | 500 | 48 | $\beta\text{-VOPO}_4^d$, WO_3^{*c} , V_2O_5^b) |
| | 550 | 48 | $\beta\text{-VOPO}_4^d$, WO_3^{*c} , V_2O_5^b) |
| $(\text{V}_{0,333}\text{W}_{0,334}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^a) |
| 1:1:1 | 400 | 24 | Keggin ^a), WO_3^{*c}) |
| | 450 | 48 | $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^d$, WO_3^{*c}) |
| | 500 | 72 | $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^d$, WO_3^{*c}) |
| | 550 | 48 | $\beta\text{-VOPO}_4^d$, WO_3^{*c}) |
| $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,417}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^a) |
| 3:5:4 | 400 | 48 | Keggin ^a) |
| | 500 | 48 | WO_3^{*c}) |
| | 550 | 48 | WO_3^{*c}) |
| | 600 | 72 | monokl. WO_3^c), $\alpha_{II}\text{-VOPO}_4^d$) |
| $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,9}\text{P}_{0,05})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^a), WO_3^{*c}) |
| 1:18:1 | 400 | 24 | WO_3^{*c}) |
| | 450 | 48 | monokl. WO_3^c) |
| | 500 | 72 | monokl. WO_3^c) |
| | 550 | 48 | monokl. WO_3^c) |
| $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,7}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^a), WO_3^{*c}) |
| 1:14:5 | 400 | 24 | Keggin ^a), WO_3^{*c}) |
| | 450 | 48 | WO_3^{*c}) |
| | 500 | 72 | tetr. WO_3^{*c}) |
| | 550 | 48 | tetr. WO_3^{*c}) |

^a) Die Keggin-Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ ^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

^b) V_2O_5 simuliert nach^[167]; $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ nach^[168]; „ WP_2O_7 “ simuliert nach^[72]

^c) Monoklines WO_3 simuliert nach^[67]; tetragonales WO_3^* basierend auf^[60]; WO_3^* basierend auf ReO_3 ^[59].

^d) $\alpha_{II}\text{-VOPO}_4$ simuliert nach^[40]; $\omega\text{-VOPO}_4$ nach^[165]; $\beta\text{-VOPO}_4$ nach^[159] $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach^[166].

Experimente zur Bildung von ReO_3 -artigen Phosphaten mit hohem Phosphorgehalt, wie „ $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ und „ $(\text{V}_{0,15}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “, zeigten in ihren Pulverdiffraktogrammen lediglich bei 400 °C einphasig das Beugungsmuster der ReO_3 -artigen Wolframphosphate. Ab 450 °C wurden in den Pulverdiffraktogrammen der Experimente mit der Einwaage „ $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ neben den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten Reflexe beobachtet, die $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ^[168] zugeordnet werden können (Abb.

[167] V. Shklover, T. Haibach *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 317.

[168] V. V. Krasnikov, Z. A. Konstant, *Inorg. Mater. (USSR)* **1979**, 15, 2164.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur

3.17 mitte). Für die Zusammensetzung „ $(\text{V}_{0,15}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ ließen sich ab 450°C Reflexe eines zu WP_2O_7 ^[72] ähnlichen Beugungsdiagramms identifizieren (Abb. 3.17 unten). Wolfram(IV) würde an Luft jedoch oxidiert werden, was die Zuordnung der Reflexe zu WP_2O_7 unwahrscheinlich macht.

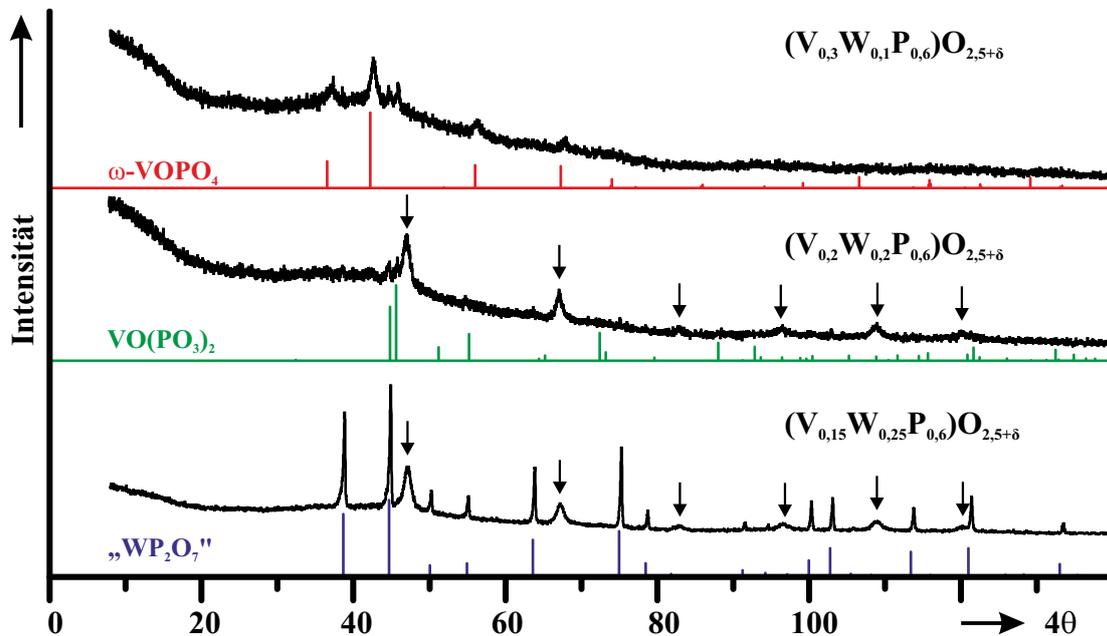


Abbildung 3.17: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei 550°C getemperten Verbindungen „ $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,1}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “, „ $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ und „ $(\text{V}_{0,15}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ mit Strichdiagrammen von WP_2O_7 ^[73] (violett), $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ^[168] (grün) und $\omega\text{-VOPO}_4$ ^[164] (rot). Reflexe der ReO_3 -artigen Wolframphosphate mit Pfeilen markiert.

$(\text{V}_{0,5}^{\text{IV}}\text{W}_{0,5}^{\text{VI}}\text{O})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ in Analogie zu $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ von Islam^[169] erscheint möglich. Höhere Vanadiumgehalte bei gleichbleibend hohem Phosphorgehalt (Einwaage „ $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,1}\text{P}_{0,6})\text{O}_{2,5+\delta}$ “) zeigten keine Reflexe von ReO_3 -artigen Wolframphosphaten, stattdessen lagen $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ und $\omega\text{-VOPO}_4$ ^[165] vor (Abb. 3.17 oben). In Pulverdiffraktogrammen zu den Experimenten für die Einwaagen „ $(\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,333}\text{P}_{0,167})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ und „ $(\text{V}_{0,6}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ findet sich neben der Hauptphase WO_3^* als Nebenphase V_2O_5 (Abb. 3.18). Die Bildung von V_2O_5 verschiebt die Zusammensetzung des restlichen Materials in die Richtung des Zusammensetzungsbereichs in dem ReO_3 -artige Wolframphosphate erhalten werden können. Zusätzlich wurden in Experimenten mit der Einwaage „ $(\text{V}_{0,6}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ noch Reflexe von $\beta\text{-VOPO}_4$ nachgewiesen, der thermodynamisch stabilen Modifikation von VOPO_4 . In den Pulverdiffraktogrammen

[169] S. M. Islam, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, urn:nbn:de:hbz:5n-27605, 2011.

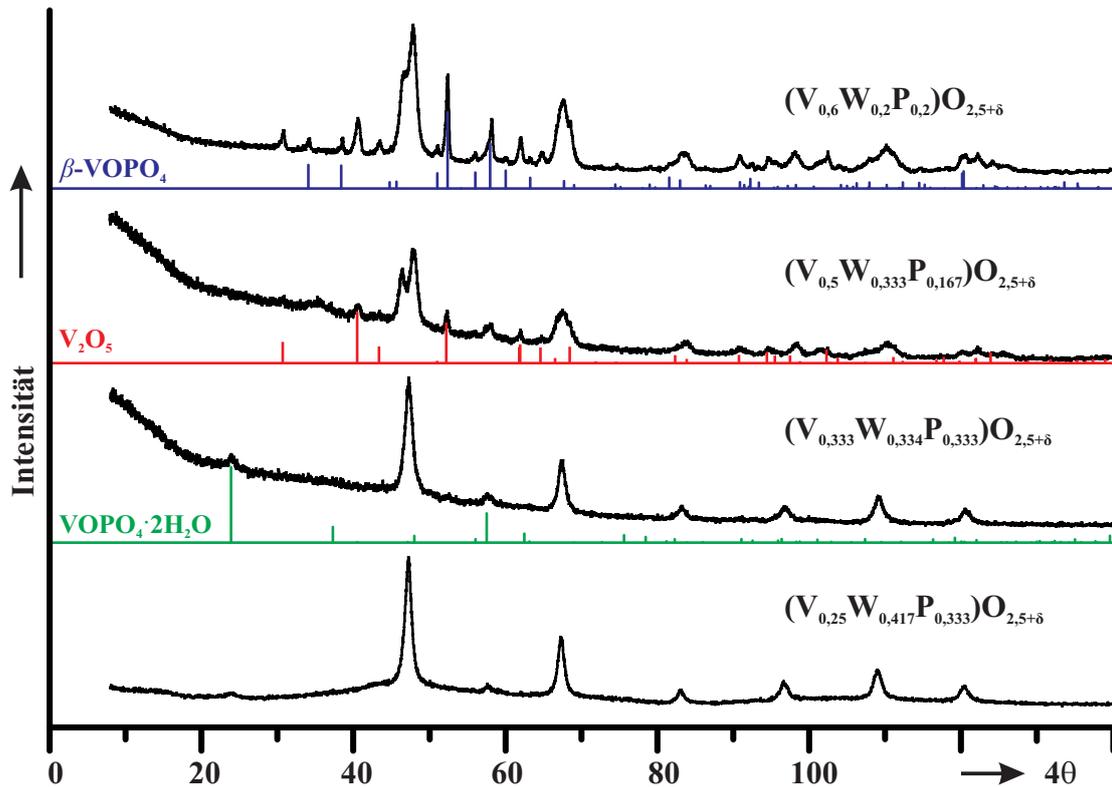


Abbildung 3.18: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei 500 °C getemperten Zusammensetzungen „ $(\text{V}_{0,6}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,5+\delta}$ “, „ $(\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,333}\text{P}_{0,167})\text{O}_{2,5+\delta}$ “, „ $(\text{V}_{0,333}\text{W}_{0,334}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ und „ $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,417}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ mit simulierten Strichdiagrammen von $\beta\text{-VOPO}_4$ ^[159] (violett), V_2O_5 ^[167] (rot) und $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[166] (grün). In allen Pulverdiffraktogrammen tritt zudem ein ReO_3 -artiges Wolframphosphat auf.

der Experimente mit der Zusammensetzung „ $(\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,333}\text{P}_{0,167})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ mit entsprechend weniger Vanadium und Phosphor wurde kein $\beta\text{-VOPO}_4$ beobachtet. In Pulverdiffraktogrammen aus Experimenten „ $(\text{V}_{0,333}\text{W}_{0,334}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ wurde kein V_2O_5 als Nebenphase beobachtet, sondern lediglich $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Folgeprodukt des bei hohen Temperaturen offenbar vorliegenden wasserfreien Phosphats $\alpha\text{-VOPO}_4$. Reduziert man den Vanadiumgehalt weiter lassen sich einphasig ReO_3 -artige Wolframphosphate erhalten. Die vier Experimente geben ein kohärentes Bild. Für zu hohe Vanadiumgehalte bildet sich V_2O_5 , für zu hohe Vanadium- und Phosphorgehalte VOPO_4 .

3.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse im System V-W-P-O

Die Ergebnisse der Experimente im quasi-ternären System $\text{WO}_3\text{-VO}_x\text{-PO}_{2,5}$ belegen einen Bereich innerhalb des Dreistoffsystems, der die kinetisch kontrollierte Phasenbildung ReO_3 -artiger Phosphate erlaubt (Abb. 3.19).

Bei den Vanadium-wolfram-phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur handelt es sich um metastabile Verbindungen, was aus den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Experimenten zur Phasenbildung ersichtlich ist. Aus diesem Grund handelt es sich bei dem Phasendreieck nicht um ein wirkliches Gibbssches Phasendreieck mit der Veranschaulichung von Gleichgewichtsbeziehungen. Weiterhin konnten im quasiter-nären System V-W-P-O neue Gleichgewichtsphasen erhalten werden. Zum einen wurde mit $(\text{V}_{0,25}^{\text{IV}}\text{W}_{0,75}^{\text{VI}}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ analog einer Monophosphat Wolframbronze mit $m = 4$ eine neue Phase erhalten, die die Ergebnisse von Roy bestätigt. Daneben existiert mit $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ ein Phosphat-Vanadat, welches eng mit $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ verwandt ist, welches seinerseits eine ähnliche Struktur wie $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ besitzt. Für $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ließen sich Hinweise auf den Einbau von V^{5+} finden. In Analogie zu $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ von Islam konnte eine Verbindung $(\text{V}_{0,5}^{\text{IV}}\text{W}_{0,5}^{\text{VI}}\text{O})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ beobachtet werden.

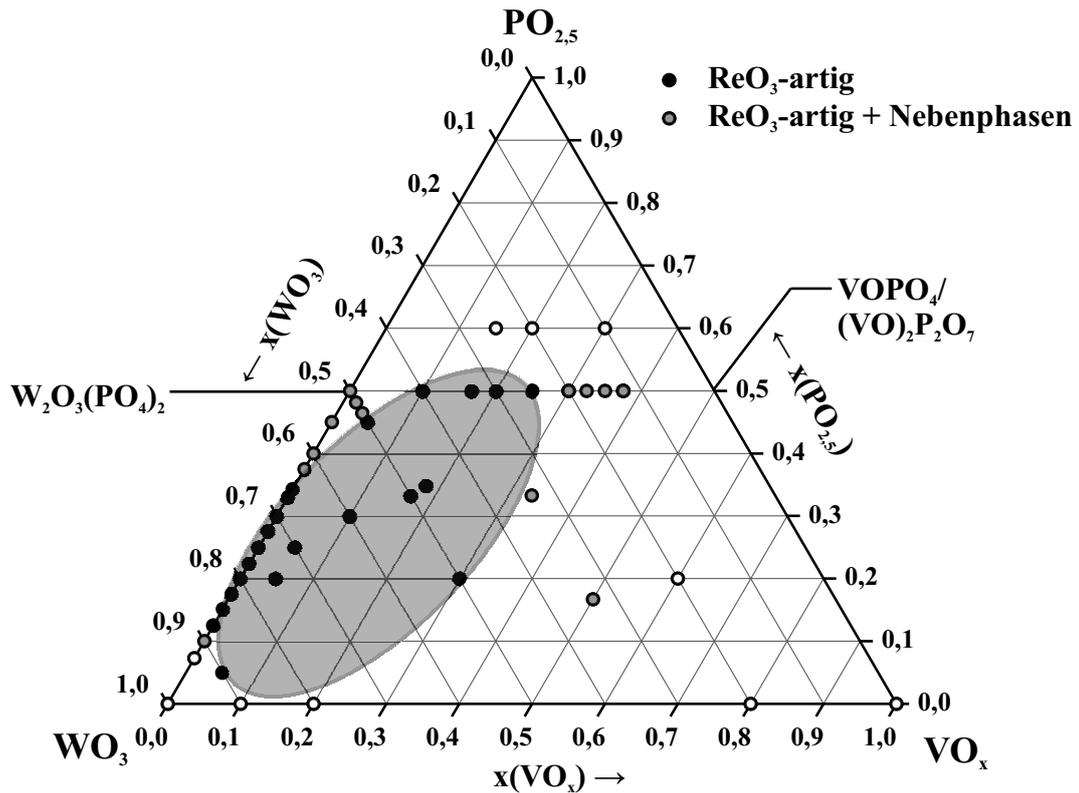


Abbildung 3.19: Kinetisch kontrollierte Phasenbildung im quasi-ternären System WO_3 - VO_x - $\text{PO}_{2,5}$. Schwarze Punkte weisen Experimente aus, für die einphasige ReO_3 -artige Vanadium-wolfram-phosphate erhalten wurden, graue Punkte zeigen Experimente mit mehrphasigen Produkten mit ReO_3 -artigen Vanadium-wolfram-phosphaten und weiße Punkte Zusammensetzungen ohne die Bildung von ReO_3 -artigen Phosphaten an.

3.3.6 Multinäre Wolframphosphate $M_aW_{1-a-b}P_bO_{2,5+\delta}$ mit weiteren Metallen

Multinäre ReO₃-artige Wolframphosphate lassen sich nicht nur mit Vanadium erhalten, sondern auch mit einer ganzen Reihe weiterer Elemente, was bereits in vorherigen Arbeiten gezeigt werden konnte^{[4],[170],[171]}. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Die eingesetzten Edukte finden sich in Tabelle 9.1. Die Synthesen erfolgten analog zur Synthese der Vanadiumwolframphosphate (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Glycin-Menge und dementsprechend die Menge an Salpetersäure wurden entsprechend des Verhältnisses $n(\text{Glycin}) : n(W+M) = 1 : 3$ angepasst.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der bereits bekannten und der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten multinären ReO₃-artigen Wolframphosphate $M_aW_{1-a-b}P_bO_{2,5+\delta}$ mit weiteren Metallen.

| Elem. | Zusammensetzung | Sym. | a (Å) | c (Å) | Quelle |
|-------|---|-------|----------------|----------|--------------|
| As | (As _{0,25} W _{0,5} P _{0,25})O _{2,5+δ} | tetr. | 5,266(5) | 7,64(1) | diese Arbeit |
| Te | (Te _{0,25} W _{0,5} P _{0,25})O _{2,5+δ} | tetr. | 5,314(6) | 7,63(1) | diese Arbeit |
| Sb | (Sb _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | tetr. | 5,285(8) | 7,68(4) | diese Arbeit |
| Sb; V | (Sb _{0,1} V _{0,1} W _{0,3} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,7664(4) | - | diese Arbeit |
| Sc | (Sc _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | tetr. | 5,2760(6) | 7,717(2) | [4] |
| Ti | (Ti _{0,2} W _{0,3} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | nicht bestimmt | | [170] |
| Cr | (Cr _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,7712(9) | - | [4] |
| In | (In _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,761(5) | - | [4] |
| Mn | (Mn _{0,1} V _{0,1} W _{0,3} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,7649(8) | - | diese Arbeit |
| Fe | (Fe _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,766(2) | - | [4] |
| Fe; V | (Fe _{0,1} V _{0,1} W _{0,3} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,7732(8) | - | diese Arbeit |
| Fe; V | (Fe _{0,05} V _{0,167} W _{0,45} P _{0,333})O _{2,5+δ} | kub. | 3,7713(1) | - | diese Arbeit |
| Mo | (Mo _{0,05} W _{0,45} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | nicht bestimmt | | [171] |
| Mo | (Mo _{0,1} W _{0,4} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | 3,779(2) | - | diese Arbeit |
| Mo | (Mo _{0,125} W _{0,375} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | nicht bestimmt | | [171] |
| Mo | (Mo _{0,167} W _{0,333} P _{0,5})O _{2,5+δ} | kub. | nicht bestimmt | | [171] |

[170] T. Linden, *persönliche Mitteilung*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

[171] M. Weber, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2016.

3.3.6.1 Substitution von Phosphor durch Arsen in ReO_3 -artigen Wolframphosphaten

Mit $\text{W}_2\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$ ^[172] existiert ein zu orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ isotypes Arsenat. Die Ionenradien von Arsen(V) (47,5 pm) und Phosphor(V) (31 pm) in tetraedrischer Koordination unterscheiden sich zwar deutlich voneinander, trotzdem liegt die Vermutung nahe, dass auch ReO_3 -artige Wolframarsenate zugänglich sein sollten. Dies konnte experimentell nicht bestätigt werden. In Experimenten für die Zielverbindung „ $(\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,75})\text{O}_{2,875}$ “ wurden im Pulverdiffraktogramm lediglich Reflexe der monoklinen Modifikation von WO_3 ($P\frac{2_1}{n}$) beobachtet (Abb. 3.20). Der Verbleib des Arsens ist unklar. Bei der partiellen Substitution von Phosphor durch Arsen gemäß „ $(\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5+\delta}$ “, wurde ein Pulverdiffraktogramm einer ReO_3 -artigen Phase beobachtet, welches sich basierend auf tetragonalem WO_3 indizieren ließ. Bei Tempern unterhalb von 700 °C traten keine weiteren Reflexe auf. Ab 700 °C zeigten sich zusätzliche Reflexe von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{W}_2\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$. Aus Experimenten im quasi-binären System WO_3 - $\text{PO}_{2,5}$ ist bekannt, dass ein maximaler Phosphatgehalt von 0,33 in den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten ($\text{W}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_{3-\frac{x}{2}}$) realisiert werden kann. Demnach verhält sich Arsen in $(\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5+\delta}$ kristallchemisch offenbar eher wie Wolfram und nicht wie Phosphor. Für Arsen erscheint die Oxidationsstufe +III und oktaedrische Koordination sinnvoll.

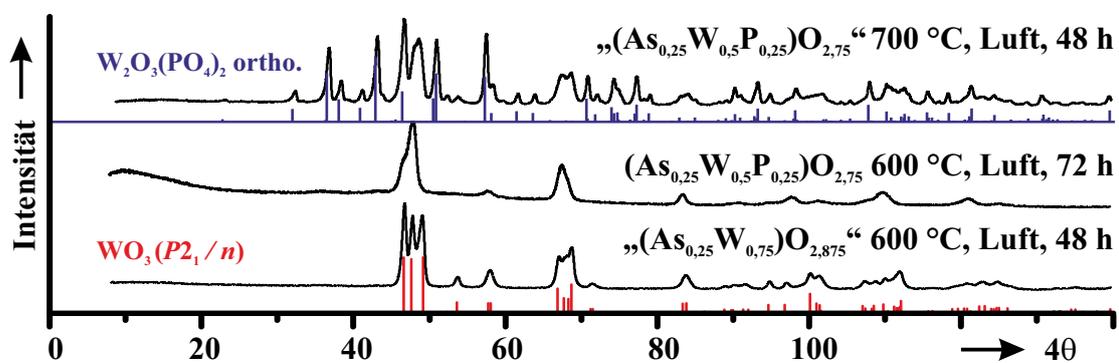


Abbildung 3.20: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von bei 600 °C und 700 °C getempertem $(\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5+\delta}$ und „ $\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_{2,875}$ “ mit Simulationen von orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[76] und monoklinem WO_3 ^[67].

[172] M. Westerlund-Sundbäck, M. S. Lehmann *et al.*, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 1429.

3.3.6.2 Verlauf der Phasenbildung bei ReO_3 -artigen Molybdän-wolfram-phosphaten

Die Synthese von ReO_3 -artigen Molybdän-Wolfram-phosphaten ist besonders interessant, da Molybdän ähnlich wie Vanadium unter den katalytisch interessanten Bedingungen redoxaktiv ist und in den Oxidationsstufen 5+ und 6+ auftreten kann. Zudem wird Molybdän bereits in Katalysatoren für die Selektivoxidation von Propan zu Acrylsäure, beispielsweise den sogenannten MoVTe-Phasen^[173], eingesetzt. Diese Bildung von Acrylsäure besitzt Ähnlichkeit mit der Herstellung von Maleinsäureanhydrid. Über SCS konnten neben ReO_3 -artigen Molybdän-wolfram-phosphaten noch zwei weitere, thermodynamisch metastabile Verbindungen hergestellt werden (Abb 3.21). Deren Pulverdiffraktogramme konnten auf der Basis von $(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[169] bzw. $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{PO}_4$ ^[174] indiziert werden (Tab. 9.17). Tabelle 3.10 fasst die Ergebnisse der Synthesen für die Zielverbindung $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ zusammen.

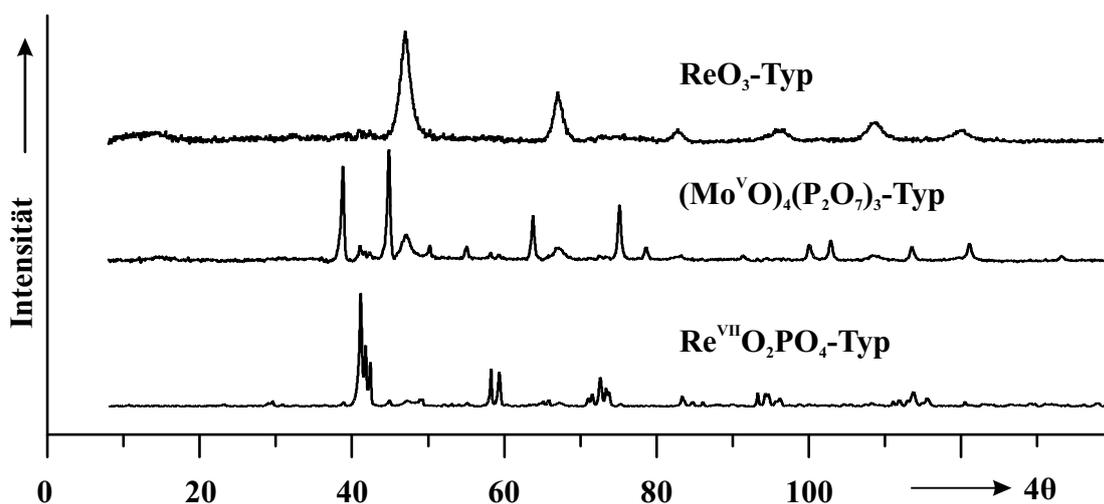


Abbildung 3.21: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Phasen, die über SCS bei einer Brutto Zusammensetzung „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “ gebildet wurden (vgl. von oben Experiment 4 nach 500 °C, Exp. 1 nach 500 °C und Exp. 5 nach 500 °C). Die Zuordnung der Phasen erfolgte durch Vergleich mit Simulationen der Pulverdiffraktogramme von $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[169] und $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{PO}_4$ ^[174].

Die Bildung der unterschiedlichen Phasen (Abb. 3.21) folgt keinem einheitlichen Muster. Es ist möglich ReO_3 -artige Molybdän-wolfram-phosphate guinierrein herzustellen. In einzelnen Synthesen konnte darüber hinaus als Nebenphase, meist als Minoritätsphase, $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[168] beobachtet werden.

[173] B. Deniau, G. Bergeret *et al.*, *Top. Catal.* **2008**, 50, 33.

[174] S. M. Islam, R. Glaum *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2463.

Tabelle 3.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der SCS Experimente für die Zielverbindung „Mo_{0,1}W_{0,4}P_{0,5}O_{2,5+δ}“.

| # | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkt laut Pulver- diffraktogramm |
|---|---------------|--------------|---|
| 1 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 600 | 96 | m-W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ ^{b)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} |
| 2 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | WO ₃ ^{*c)} |
| | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} |
| | 600 | 96 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} |
| 3 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 72 | WO ₃ ^{*c)} |
| 4 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 400 | 48 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 24 | WO ₃ ^{*c)} |
| | 500 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| | 600 | 48 | WO ₃ ^{*c)} |
| 5 | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 500 | 120 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 600 | 24 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |
| | 600 | 72 | WO ₃ ^{*c)} , ReO ₂ PO ₄ -Typ ^{b)} , (MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{d)} |

^{a)} Die Keggin-Verbindung (NH₄)₃PW₁₂O₄₀·9,5H₂O^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

^{b)} Monoklines W₂O₃(PO₄)₂ simuliert nach ^[75]; ReO₂PO₄-Typ^b nach ^[174].

^{c)} WO₃^{*} simuliert basierend auf ReO₃^[59].

^{d)} (MoO)₄(P₂O₇)₃ simuliert nach (MoO)₄(P₂O₇)₃^[169]

Die Bildung einer mit Re^{VII}O₂PO₄^[174] strukturell verwandten Phase mit der Zusammensetzung „Mo_{0,1}W_{0,4}P_{0,5}O_{2,5+δ}“ erschließt sich nicht ohne weiteres. Neben der Verbindung Re^{VII}O₂PO₄ existiert auch ein damit strukturell eng verwandtes Sulfat, Mo^{VI}O₂SO₄^[175].

Eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms und die anschließende Verfeinerung der Gitterparameter in einem LeBail-Fit (Programm FULLPROF^[111]) ergibt die Werte $a = 12,323(6) \text{ \AA}$, $b = 16,868(7) \text{ \AA}$, $c = 8,686(7) \text{ \AA}$, $\beta = 91,32(8)^\circ$ (FoM(Indizierung): 20,0; R_{wp}(LeBail) = 16,7) mit einem Zellvolumen von 1819 Å³. Das Zellvolumen aus der Indizierung entspricht 2/3 des Zellvolumens von Mo^{VI}O₂S^{VI}O₄ mit 2691 Å³. Die

[175] A. F. Christiansen, H. Fjellvåg *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 806.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur

Gitterparameter von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ in der Raumgruppe C_2^2 sind $a = 26,3359(3) \text{ \AA}$, $b = 12,2901(1) \text{ \AA}$, $c = 8,5892(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91,32(8)^\circ$. Beide Strukturen weisen demnach jeweils zwei sehr ähnliche kristallografische Achsen auf, wobei die kristallografische a -Achse in $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ entsprechend um 50 % länger ist als die a -Achse in „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “.

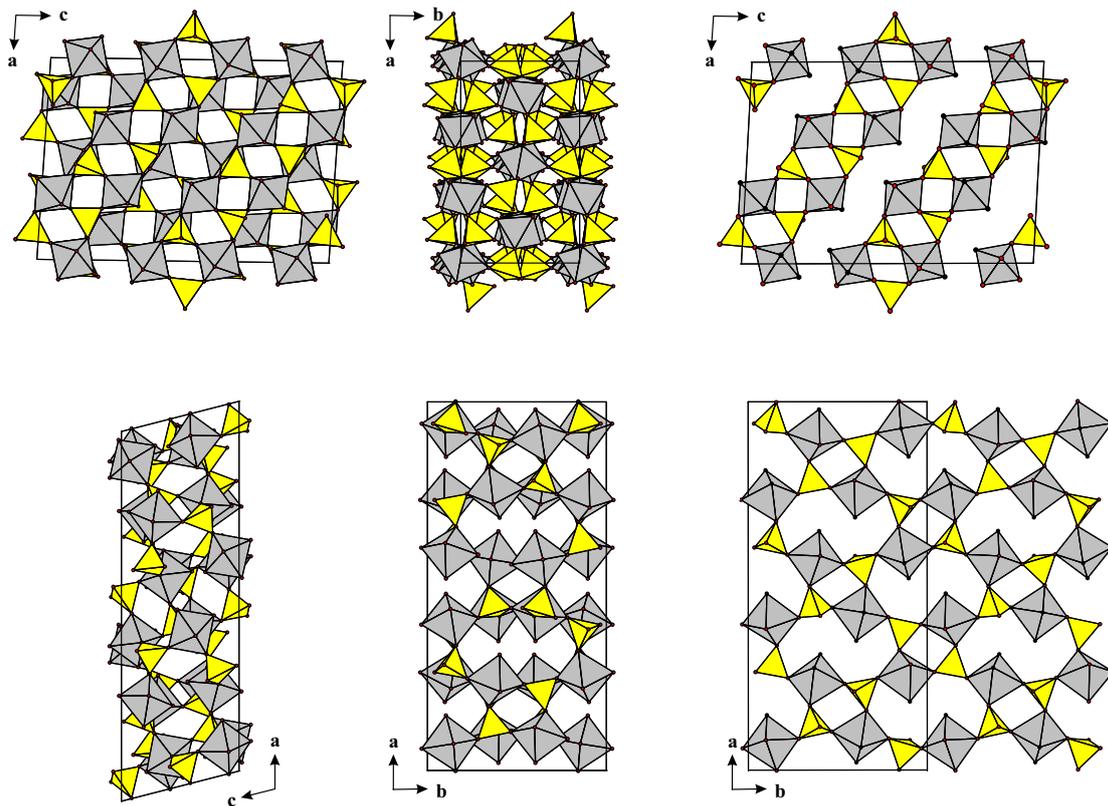


Abbildung 3.22: Abbildungen der Kristallstrukturen von $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4$ [174] (oben; von links: Blickrichtung entlang der kristallografischen b -Achse und c -Achse, sowie ein Ausschnitt einer einzelnen Schicht) und von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ [175] (unten; von links: Blickrichtung entlang der kristallografischen b -Achse und c -Achse, sowie ein Ausschnitt einer einzelnen Schicht). $[\text{Re}/\text{MoO}_6]$ -Oktaeder in grau; $[\text{P}/\text{SO}_4]$ -Tetraeder in gelb; terminale Sauerstoffatome in schwarz.

Die Kristallstrukturen von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ und $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4$ weisen eine Ähnliche Anordnung der MO_6 -Oktaeder bei unterschiedlicher Verknüpfung durch die Tetraeder auf (Bänder in $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4$, Schichten in $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$; Abb. 3.22). Innerhalb der Elementarzelle liegen drei dieser Bänder in jeder Schicht. Durch entfernen jeweils eines dieser Stränge ergibt sich eine Elementarzelle, die $2/3$ der eigentlichen Elementarzelle entspricht. Mit den zuvor bestimmten Gitterparametern und dem modifizierten

Strukturmodell von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (Wolfram und Molybdän statistisch im Verhältnis 4:1 auf den Molybdänlagen und Phosphor auf den Schwefellagen) wurde ein Pulverdiffraktogramm simuliert. Diese Simulation stimmt gut mit dem experimentellen Diffraktogramm überein (Abb. 3.23 und Anhang 9.14).

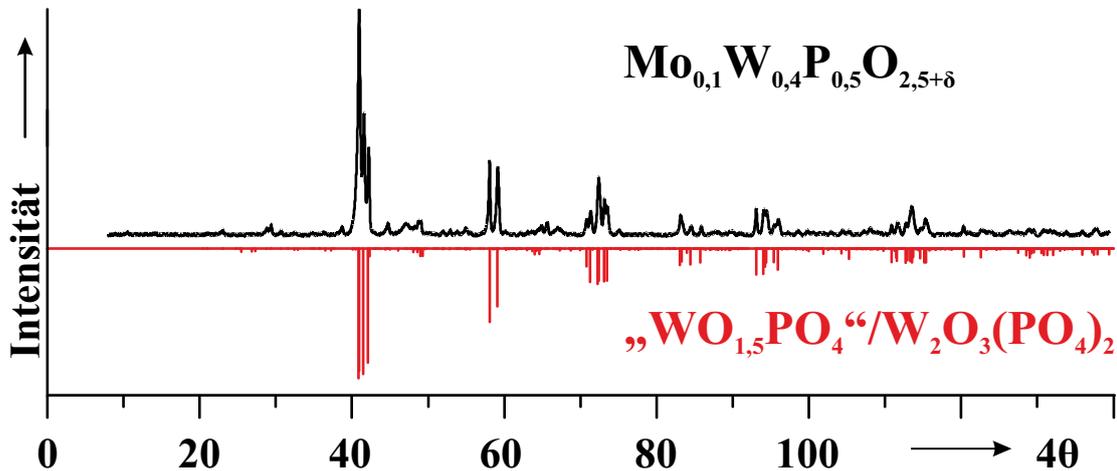


Abbildung 3.23: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “ (vgl. Tab. 3.10, Exp. 2) mit einem Strichdiagramm für ein von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{PO}_4$ abgeleitetes Strukturmodell mit angepassten Gitterparametern (rot).

Das für die Zusammensetzung „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “ beobachtete Pulverdiffraktogramm lässt sich mit dem von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ bzw. $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4$ abgeleiteten Strukturmodell beschreiben. Die Zusammensetzung kann im Rahmen dieses Modell jedoch nicht korrekt beschrieben werden. Sofern die Tetraeder-Position nur von Phosphoratomen besetzt sind, kann die Kompensation der fehlenden Ladungen nur durch ein Sauerstoffdefizit erreicht werden. Somit lässt sich die Summenformel $\text{MO}_{2-x}\text{PO}_4$ aufstellen. Für $M^{\text{VI}} = \text{W}$ oder Mo folgt, dass $x \geq 1$ ist. Für die Struktur ergeben sich dann unterschiedliche Optionen wie dies zu realisieren ist. So könnten Scherflächen auftreten, die eine Kondensation über die terminalen Sauerstoffatome ermöglichen (Abb. 3.24). Dies ist von unter-stöchiometrischem WO_{3-x} bekannt^[71]. Ein alternativer Ansatz würde kein Sauerstoffdefizit sondern ein Phosphatdefizit annehmen, welches sich mit der Summenformel $\text{MO}_2(\text{PO}_4)_{1-x}$ beschreiben lässt. Das Entfernen der Phosphoratome hat nur einen geringen Einfluss auf das Pulverdiffraktogramm, wodurch sich diese Variante nicht ausschließen lässt. Welche Phosphorlagen entfernt werden, spielt nur eine untergeordnete Rolle, da selbst das ohne Phosphoratome simulierte Pulverdiffraktogramm kaum von dem der ursprünglichen Verbindung ReO_2PO_4 abweicht.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur

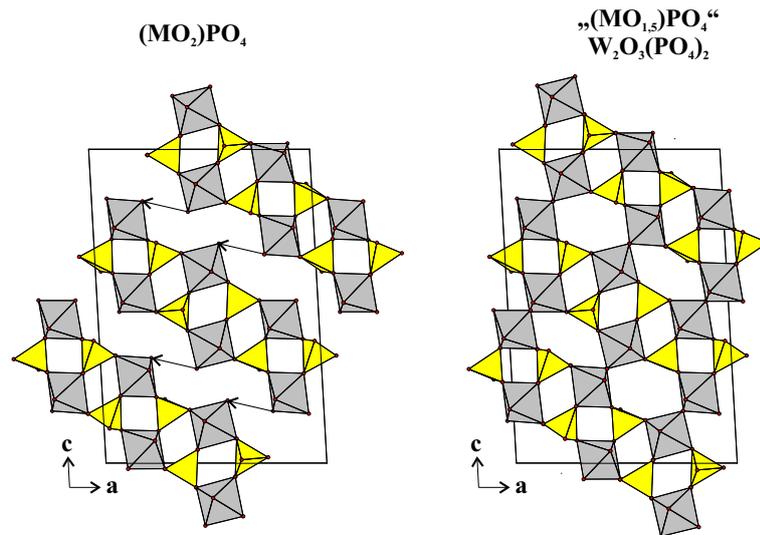


Abbildung 3.24: Eine Schicht aus der Kristallstruktur von $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{PO}_4$ ^[173] (links) im Vergleich zur gescherten Struktur „ $\text{Re}^{\text{V}}\text{OPO}_4$ “. $[\text{ReO}_6]$ -Oktaeder in grau; $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb.

Welche dieser kristallografischen Überlegungen zutreffen, lässt sich anhand des Datenmaterials nicht sagen. Transportexperimente ausgehend von einem Bodenkörper „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “ lieferten nur Kristalle von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$. Der Versuch einer Strukturlösung aus dem Pulver von „ $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5}\text{O}_{2,5+\delta}$ “ war erfolglos.

3.3.6.3 Antimon enthaltende ReO_3 -artige Wolframphosphate und deren Zersetzungsprodukte

Roy^[4] untersuchte die Bildung einer Reihe von Verbindungen $\text{M}_{0,33}\text{W}_{0,67}\text{PO}_{5+\delta}$, die sich über SCS darstellen lassen. Dabei wurde insbesondere der Einbau von dreiwertigen Metallen untersucht und deren Eignung zur Bildung der zu diesem Zeitpunkt neuen Phase $\text{M}^{\text{III}}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Roy konnte zeigen, dass für diese Zusammensetzungen in Abhängigkeit von Reaktionsdauer und Temperaturen zunächst ReO_3 -artige Wolframphosphate, dann Phasen des WOPO_4 -Typs und schließlich die gemischten Pyro-orthophosphate $\text{M}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ entstehen. Bei Experimenten mit Antimon wurde keine Verbindung „ $\text{Sb}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ “ beobachtet. Stattdessen zeigte sich eine unbekannte Phase. Das Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit wiederholt. Dabei wurde ein Pulverdiffraktogramm erhalten, welches weder zur orthorhombischen noch zur monoklinen Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ passt (Abb. 3.25). Eine Indizierung ist anhand der Kristallstruktur von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[176] möglich. Für $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ existiert keine zu $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ isotype Struktur. Dies und die Ergebnisse von EDX-Untersuchungen weisen auf einen Einbau von Antimon hin.

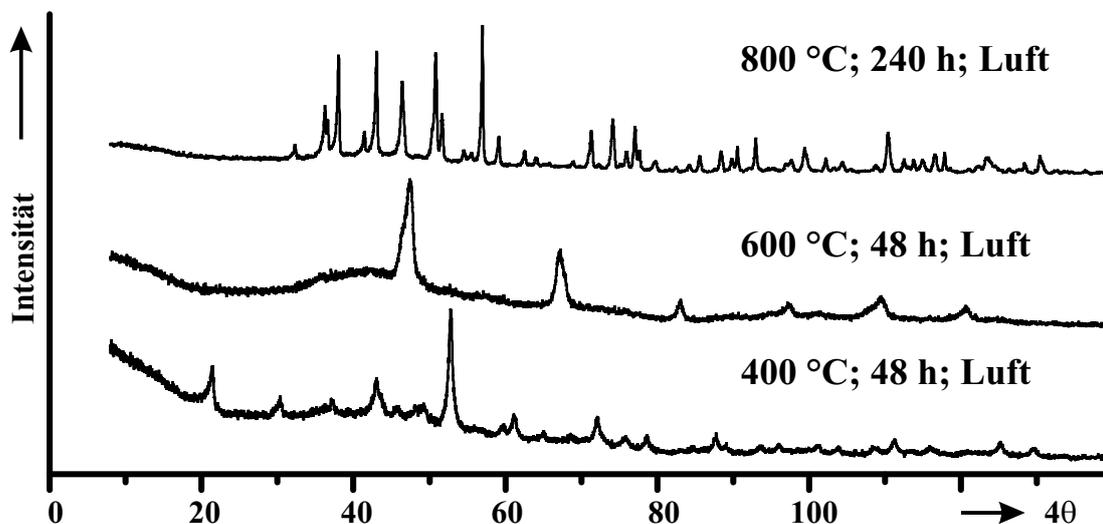


Abbildung 3.25: Pulverdiffraktogramme zur Temperreihe für die Zielverbindung „ $(\text{Sb}_{0,333}\text{W}_{0,67})\text{OPO}_4$ “ nach SCS und Tempern bei 400 °C für 48 Stunden (unten), bei 600 °C für weitere 48 Stunden (mitte) und bei 800 °C für zusätzliche 10 Tage (oben).

[176] S. M. Islam, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1008.

3 Synthese von Phosphaten mit ReO₃-artiger Struktur

Transportexperimente lieferten nur Kristalle von W₂O₃(PO₄)₂. Das beobachtete Beugungsbild von „(Sb_{0,333}W_{0,67})OPO₄“ weist große Ähnlichkeit zum Pulverdiffraktogramm von orthorhombischem W₂O₃(PO₄)₂ auf. Basierend auf der eng damit verwandten Struktur von Re₂O₃(PO₄)₂^[176], konnte die Struktur der unbekannt Phase mittels Rietveldverfeinerung optimiert werden (Abb. 3.26). Die Rietveldverfeinerung wurde unter Berücksichtigung der Nebenphase SbPO₄ durchgeführt. Die Parameter der Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11: (Sb_{0,156}W_{0,844})₂O_{3-δ}(PO₄)₂. Informationen zur Kristallstruktur, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung.

| | |
|---|---|
| I. Kristallstrukturdaten | |
| Summenformel | (Sb _{0,156} W _{0,844}) ₂ O _{3-δ} (PO ₄) ₂ |
| Molmasse (g·mol ⁻¹) | 552,90 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pmcn</i> (Nr.62) |
| <i>a</i> (Å) | 6,26502(4) |
| <i>b</i> (Å) | 7,86528(7) |
| <i>c</i> (Å) | 15,33948(13) |
| <i>V</i> (Å ³) | 755.871(11) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>D_{calc}</i> (g·cm ⁻³) | 1,21457 |
| Farbe | mintgrün |
| II. Datensammlung | |
| 2θ Thetabereich (°) | 4,0302 - 100,0302 |
| Schrittweite 2θ (°) | 0,005 |
| λ (Å) | 1.54056 |
| Zahl der Datenpunkte | 19201 |
| T (K) | 296(2) |
| III. Strukturverfeinerung | |
| Software | FULLPROF ^[111] |
| gemessene Reflexe | 477 |
| Parameter | 45 |
| Restraints | 31 |
| <i>R</i> -Werte(<i>all</i>) ^{a)} | <i>R_P</i> = 0,163, <i>R_{wp}</i> = 0,149, <i>R_{exp}</i> = 0,125 <i>R_B</i> = 0,0579, |
| χ ² | 1,42 |

$$^a) R_P = 100 \cdot \frac{\sum |Y_{0,i} - Y_{c,i}|}{\sum Y_{0,i}}$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i Y_{0,i}^2}}$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum w_i |Y_{0,i} - Y_{c,i}|^2}{\sum w_i Y_{0,i}^2}}$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum |I_k - I_{c,k}|}{\sum I_k}$$

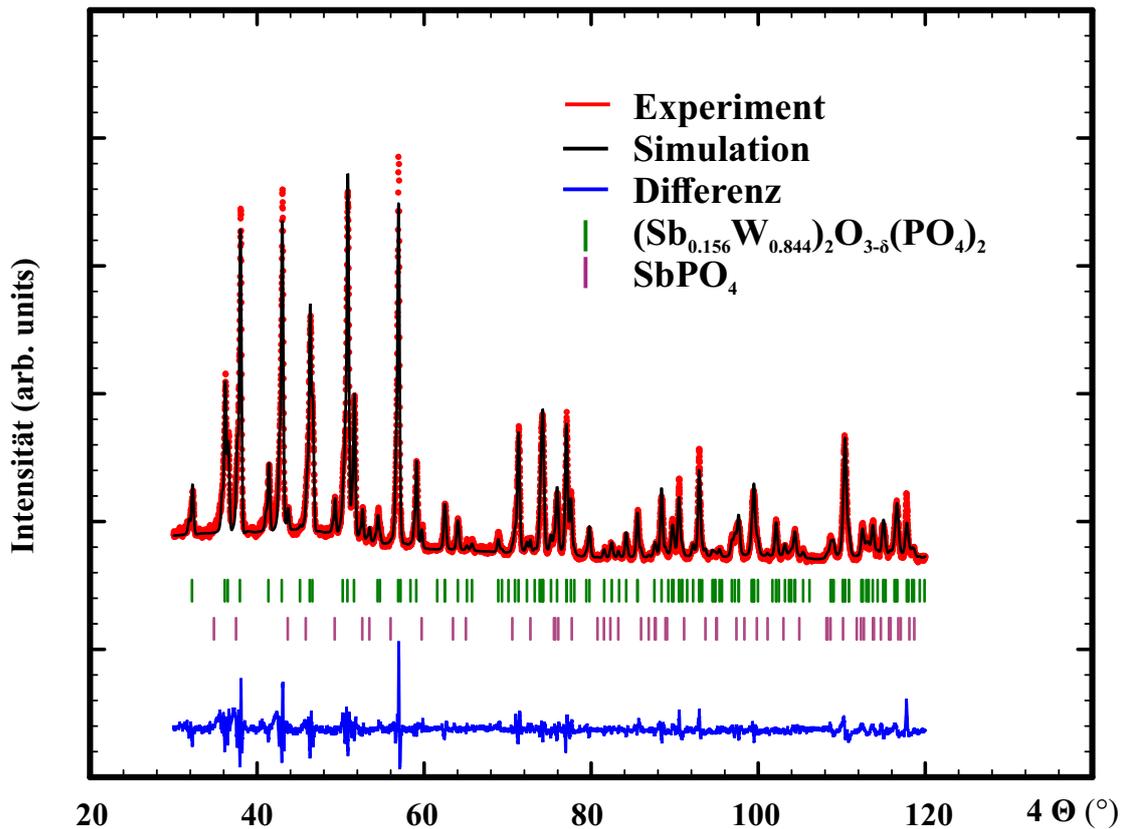


Abbildung 3.26: Rietveld-Plot für die Verfeinerung von $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_4$ mit der Nebenphase SbPO_4 (7,3(1) %). Experimentelles Pulverdiffraktogramm (rot; IP Guinier); Simulation (schwarz); Differenzkurve (blau); Braggreflexe von $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ (grün) und SbPO_4 (lila).

Die Rietveldverfeinerung wurde unter Berücksichtigung der Nebenphase SbPO_4 durchgeführt. Die Verfeinerung ohne die Nebenphase resultierte in einem leicht höheren Antimonanteil, jedoch in deutlich schlechteren Gütefaktoren. Ebenso verhält sich eine Verfeinerung ohne Berücksichtigung des Einbaus von Antimon. Während der Verfeinerung der Nebenphase mussten Abstands-Restraints für $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ verwendet werden, da andernfalls zu kurze Phosphor-Sauerstoff-Abstände auftraten und die Verfeinerung nicht mehr stabil war (Tab. Anhang 9.22). Für die Abstands-Restraints wurde die aus der Struktur-Verfeinerung ohne Nebenphase erhaltene Struktur zu Grunde gelegt. Für die Nebenphase wurden lediglich die Gitterparameter verfeinert. Es ergab sich nach der Rietveldverfeinerung ein Anteil der Nebenphase von 7,3(1) %.

Das so erhaltene Strukturmodell weist einen zu hohen Sauerstoffgehalt auf, da das Datenmaterial nicht ausreichend war, um ein Sauerstoffdefizit zu verfeinern. Hierzu

3 Synthese von Phosphaten mit ReO_3 -artiger Struktur

Tabelle 3.12: $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$. Kristallografische Daten (Wyckofflagen, Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter, Besetzungsfaktoren). Standard-abw. in Klammern.

| Atom | Wyckofflage | x | y | z | U_{eq} | s.o.f. |
|------|-------------|------------|------------|--------------|-----------|---------|
| W1 | 4c | 0,25 | 0,5485(2) | 0,28639(17) | 0,0047(8) | 0,81(1) |
| W2 | 4c | 0,25 | 0,2413(4) | -0,02783(15) | 0,0067(8) | 0,87(1) |
| Sb1 | 4c | 0,25 | 0,5485(2) | 0,28639(17) | 0,0047(8) | 0,19(1) |
| Sb2 | 4c | 0,25 | 0,2413(4) | -0,02783(15) | 0,0067(8) | 0,13(1) |
| P1 | 4c | 0,25 | 0,3780(10) | -0,2375(6) | 0,00633 | 1 |
| P2 | 4c | 0,25 | 0,6345(14) | 0,0690(7) | 0,00633 | 1 |
| O1 | 4c | 0,25 | 0,7560(19) | -0,1681(8) | 0,00633 | 1 |
| O2 | 4c | 0,25 | 0,436(2) | 0,3887(11) | 0,00633 | 1 |
| O3 | 4c | 0,25 | 0,3179(16) | 0,2255(11) | 0,00633 | 1 |
| O4 | 4c | 0,25 | 0,379(3) | -0,1150(11) | 0,00633 | 1 |
| O5 | 4c | 0,25 | 0,120(2) | 0,0701(8) | 0,00633 | 1 |
| O6 | 4c | 0,25 | 0,645(3) | 0,1743(9) | 0,00633 | 1 |
| O7 | 4c | 0,25 | 0,443(2) | 0,0361(12) | 0,00633 | 1 |
| O8 | 8d | 0,4430(12) | 0,4775(14) | -0,2709(10) | 0,00633 | 1 |
| O9 | 8d | 0,0748(12) | 0,734(2) | 0,0366(8) | 0,00633 | 1 |

wären Neutronenbeugungsdaten nötig, die eine Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der leichten Sauerstoffatome neben Schweratomen erlauben. Das Strukturmodell berücksichtigt auch keine geordnete Besetzung der Metalllage durch Antimon und Wolfram. Für beide Lagen ergab die Verfeinerung einen ähnlichen Antimonanteil (19,3 % und 14,3 %). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden lediglich für die Wolfram- und Antimonatome verfeinert. Für die Phosphor- und Sauerstoffatome wurde ein Wert von $B_{iso} = 0,5/U_{eq} = 0,00633$ gewählt (Tab. 3.12).

Die Struktur von $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ ist aus $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern (M: Sb/W) aufgebaut, die über eine Ecke zu Dimeren verknüpft sind (Abb. 3.27). In der kristallografischen bc -Ebene weisen diese Oktaeder-Dimere jeweils ein terminales Sauerstoffatom auf. Eine Phosphatgruppe verknüpft die beiden Oktaeder des Dimers. Über das jeweils vierte Sauerstoffatom in der kristallografischen bc -Ebene erfolgt die Verbrückung mit einer Phosphatgruppe, die wiederum an ein Oktaeder-Dimer gebunden ist. Es ergeben sich Zick-Zack Ketten aus Oktaeder-Dimeren und Phosphat-Gruppen in der kristallografischen bc -Ebene die in c -Richtung verlaufen. In a -Richtung erfolgt die Verknüpfung der Ketten zwischen den Dimeren und Phosphat-Gruppen. Die Phosphat-Gruppe, welche die Oktaeder-Dimere verknüpft, ist etwas stärker verzerrt als in der Struktur von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[176] und weist mit 1,89 Å einen sehr langen Abstand d(P-O) auf. Dieses Sauerstoffatom ist zudem an ein Oktaeder-Dimer gebunden und folglich

der lange Abstand ein Hinweis auf einen größeren Effekt durch den Einbau von Antimon. Aus dem Datenmaterial konnten jedoch keine konkreteren Erkenntnisse gewonnen werden. Die verfeinerte Struktur weist demnach noch einige Ungenauigkeiten auf, stellt aber bereits ein gutes Modell für die Struktur von $(\text{Sb}_{0,167}\text{W}_{0,833})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ dar und erklärt das beobachtete Pulverdiffraktogramm. Die Substitution von Wolfram(VI) durch Antimon(V) wurde unter anderem bereits für KSbWO_6 beobachtet^[177].

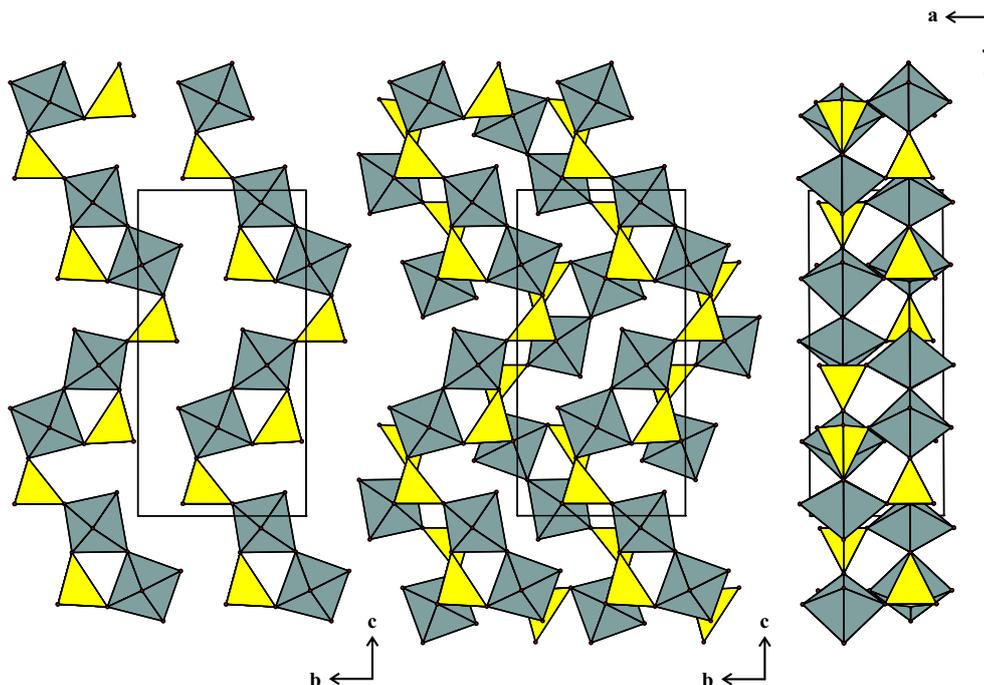


Abbildung 3.27: Kristallstruktur von $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$. Abbildung einer Schicht mit Blickrichtung entlang der a -Achse (oben), zweier Schichten (mitte) und entlang der b -Achse. $[\text{W}/\text{SbO}_6]$ -Oktäeder in grau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Sauerstoffatome in rot.

Zusammenfassung. Für die multinären Systeme $\text{M}_a\text{W}_{1-a-b}\text{P}_b\text{O}_{2,5+\delta}$ ließen sich ebenfalls ReO_3 -artige Phasen bilden. Die Ergebnisse mit Mn, As, Sb, Te, Fe und Mo ergänzen die bereits bekannten Phasen. Darüber hinaus konnte mit Mo eine neue ReO_2PO_4 -verwandte Gleichgewichtsphase gefunden und für diese ein Strukturmodell abgeleitet werden. Mit Sb konnte ebenfalls eine neue Gleichgewichtsphase identifiziert werden, für die sich, über eine Rietveldverfeinerung ausgehend von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, ein Strukturmodell mit einem R_B -Wert von 5,8 % ergab.

[177] S. Mayer, H. Falcón *et al.*, *Crystals* **2018**, 8, 368.

4. Charakterisierung und Modellierung der ReO_3 -artigen Phosphate

4.1 Charakterisierung

Die thermodynamisch metastabilen ReO_3 -artigen Wolframphosphate stellen eine neue Klasse von Materialien für die heterogene Katalyse dar. Besonders interessant an dieser Klasse ist der breite Zusammensetzungsbereich (Verhältnis M:W:P) und die Flexibilität hinsichtlich des Einbaus von weiteren Metallen. Diese beiden Aspekte wurden im vorherigen Kapitel eingehend experimentell untersucht. Neben den bereits beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen an diesen Feststoffen tragen eine Reihe weiterer Untersuchungsmethoden zu deren Charakterisierung bei. Dazu gehören Untersuchungen zum Einbau von Phosphor (NMR, IR, EDX) und zur strukturellen Beschreibung (Dichtemessungen, TEM). Darüber hinaus finden sich im folgenden für die Vanadium-wolfram-phosphate Untersuchungen zur Oxidationsstufe des Vanadiums.

4.1.1 Elektronenbeugung und EDX

Eine strukturanalytische Methode mit höherer lokaler Auflösung als die Röntgenpulverdiffraktometrie ist die Transmissionselektronenmikroskopie. Diese bietet die Möglichkeit, Beugungsexperimente an kleinen Partikeln vorzunehmen. Die Proben zur Untersuchung am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, vorbereitet. Im Elektronenmikroskop wurden hauptsächlich stark agglomerierte Partikel beobachtet (exemplarisch Abb. 4.1 links), die zumeist keine klaren Kristallflächen erkennen ließen. Abbildung 4.1 zeigt ein solches Agglomerat von $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ mit untypisch deutlich sichtbaren Flächen.

Aus der TEM-Aufnahme wurde eine Korngröße der Partikel von ca. 100 nm ermit-

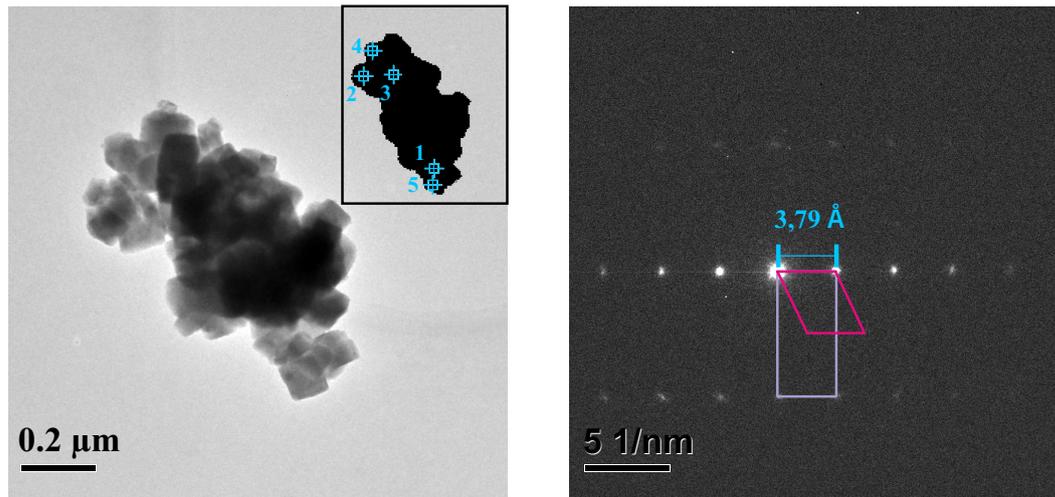


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme (links) mit 13500facher Vergrößerung von Kristalliten des Wolframphosphats ($\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{2,9375}$) (vgl. Tab. 3.1, Exp. 4, 600 °C) und eine Elektronenbeugungsaufnahme mit eingezeichneten Elementarmaschen.

telt. Diese Korngröße liegt in einer Größenordnung, die eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe im Pulverdiffraktogramm zur Folge haben müsste. Basierend auf der Korngröße ergibt sich nach der Scherrer-Gleichung^[178] (Gl. 4.1) eine Linienverbreiterung von $\Delta(2\theta) = 0,17^\circ$ für den ersten und stärksten Reflex bei $23,1^\circ$ in 2θ .

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (4.1)$$

- L mittlere Korngröße [Å]
- K Scherrer Konstante $K = 0,94$ ^[179]
- λ Wellenlänge [Å]
- $\Delta(2\theta)$ Halbwertsbreite in 2θ [Bogenmaß]

Die beobachtete Linienverbreiterung in den Pulverdiffraktogrammen der im TEM untersuchten Probe ($\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{2,9375}$) nach Abzug der instrumentellen Linienverbreiterung (Y_2O_3 -Standard) ist mit durchschnittlich $\Delta(2\theta) = 0,31^\circ$ deutlich größer und entspricht einer Korngröße von ca. 36 nm (Anhang Tab. 9.4). Dies kann damit erklärt werden, dass die Scherrergleichung die kristallinen Domänen beschreibt und nicht zwangsläufig die Korngröße. Darüber hinaus tragen weitere Effekte wie Defekte zur Verbreiterung der Reflexe bei.

[178] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 26, 98, J. Langford, A. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, 11, 102.

Die Elektronenbeugung an einem dieser Partikel (mit 5 in Abb. 4.1 links markiert) liefert ein schwaches Beugungsmuster für das eine Elementarmasche bestimmt wurde, die die Netzebenenabstände $3,79 \text{ \AA}$ und $3,10 \text{ \AA}$ aufweist (pink). Diese Elementarmasche passt zu den Wolfram-Wolfram-Abständen entlang der $[101]$ -Blickrichtung in der tetragonalen Modifikation von WO_3 (P_n^4cc). In lila ist eine alternative Elementarmasche eingezeichnet, die aber sehr kleinen Netzebenenabständen entsprechen würde. An den mit 1 bis 5 markierten Punkten wurde jeweils mittels EDX-Analyse das Verhältnis von Wolfram zu Phosphor bestimmt. Die Probe weist im Mittel ein Verhältnis $n(\text{P}) : n(\text{W}) \approx 1:9$ auf (Tabelle 4.1). Im Rahmen der Genauigkeit der Analyse stimmt dieses Verhältnis gut mit dem theoretischen Verhältnis von $n(\text{P}) : n(\text{W}) = 0,125:0,875$ überein. Durch die Überlappung der Wolfram- und Phosphor-Signale im EDX-Spektrum kann es sein, dass der Phosphoranteil unterschätzt wird, was sich aber nicht mit letzter Sicherheit sagen lässt. Die Probe weist im Rahmen der Standardabweichung eine homogene Verteilung von Phosphor und Wolfram auf. Es wurden keine phosphorfreen Bereiche gefunden.

Tabelle 4.1: EDX-Analyse am TEM von $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$. Für die Quantifizierung wurden die K-Linie des Phosphor und die M-Linie des Wolfram verwendet.

| Spot | W (%) | \pm W (%) | P (%) | \pm P (%) |
|-------|-------|-------------|-------|-------------|
| 1 | 90,09 | 1,19 | 9,91 | 1,46 |
| 2 | 88,09 | 1,79 | 11,81 | 2,29 |
| 3 | 91,94 | 1,14 | 8,06 | 1,39 |
| 4 | 91,11 | 1,47 | 8,89 | 1,81 |
| 5 | 90,03 | 1,47 | 9,97 | 1,82 |
| ⊙ | 90,41 | 1,41 | 9,73 | 1,76 |
| theo. | 87,5 | - | 12,5 | |

4.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchung der ReO_3 -artigen Wolframphosphate

Mit Phosphor weisen die ReO_3 -artigen Wolframphosphate einen Kern auf, der ideal für die Kernspinresonanzspektroskopie geeignet ist. Beim NMR-aktiven Isotop ^{31}P handelt es sich um einen Kern mit $S = \frac{1}{2}$ bei einer natürlichen Häufigkeit von 100 %. Dieser besitzt eine Lamorfrequenz von $f_L = 40,481$ MHz bei einem äußeren Magnetfeld von $B = 4,7$ T. Die isotrope chemische Verschiebung der ^1H -entkoppelten Spektren, die unter „*Magic-Angle-Spinning*“ (MAS) aufgenommen wurden, lässt sich anhand von Referenzverbindungen unterschiedlichen Phosphat-Spezies zuordnen. Man unterscheidet Q^0 -, Q^1 - und Q^2 -verknüpfte Phosphattetraeder (Abb. 4.2). Q^3 -verknüpfte PO_4 -Gruppen liegen in P_4O_{10} und den sogenannten Ultraphosphaten (z.B. $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [180]) vor.

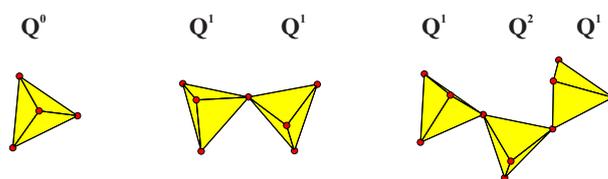


Abbildung 4.2: Konnektivität Q^0 , Q^1 und Q^2 in Orthophosphate, Pyrophosphat und Triphosphat.

Die chemische Verschiebung von Orthophosphatgruppen liegt häufig nahe bei 0 ppm. Ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4) wird als Referenzverbindung verwendet. Die verbrückten Pyro- und Metaphosphate sind relativ dazu ins Tieffeld verschoben. Die chemische Verschiebung wird darüber hinaus noch von den weiteren Atomen in der Nachbarschaft beeinflusst. Handelt es sich dabei um paramagnetische Ionen, wie beispielsweise Vanadium(IV), ist die chemische Verschiebung der Resonanz ins Hochfeld so dramatisch, dass sie nur schwer zu detektieren ist.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der ReO_3 -artigen Wolframphosphate wurden bei 15 kHz aufgenommen und zeigen breite Resonanzen die um eine Chemische Verschiebung von $\delta_{iso} \approx -11,6$ ppm zentriert sind (Abb. 4.3). Die mit knapp 12 ppm sehr große Halbwertsbreite der Resonanzen spricht dafür, dass es sich nicht um eine einzelne Resonanz handelt, sondern mehrere leicht unterschiedliche Resonanzen so dicht beieinander liegen, dass sich auf Grund der unzureichenden Auflösung nur ein einhüllendes Signal ergibt. Kristallografisch bedeutet dies, dass die Phosphatspezies in vielen leicht

[180] R. Glaum, M. Weil *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1839.

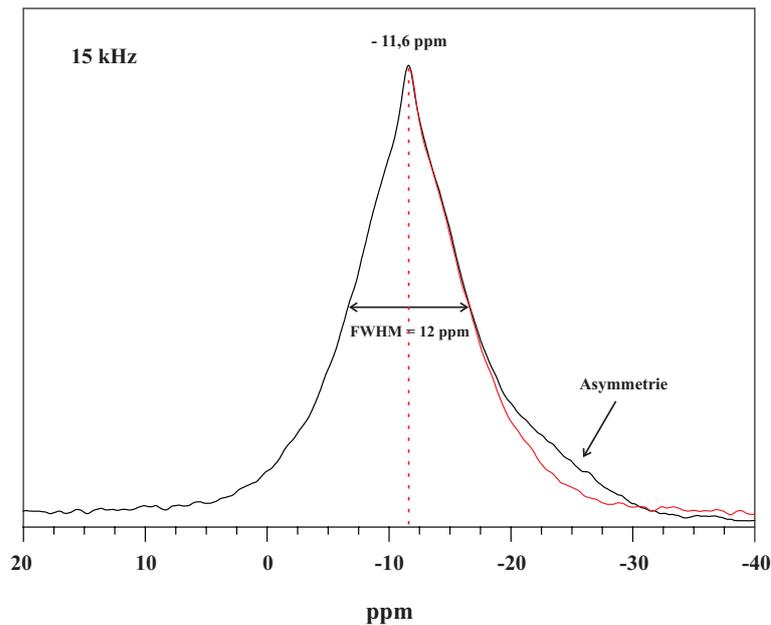


Abbildung 4.3: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, $500\text{ }^\circ\text{C}$) bei 15 kHz mit eingezeichneter Halbwertsbreite (FWHM) und ins Tieffeld gespiegelter Hochfeldflanke der Resonanzbande in rot.

unterschiedlichen Umgebungen vorliegen. Ähnliches wird bei Gläsern beobachtet, die ebenfalls auf Grund der fehlenden Fernordnung deutlich verbreiterte Resonanzen aufweisen^[181]. Die Signale weisen eine schwache Asymmetrie auf und besitzen eine breitere Flanke im Tieffeld. Neben den hauptsächlich vorliegenden Orthophosphatanionen weist dies auf zusätzlich auftretende höher kondensierte Baugruppen hin.

An den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ lässt sich die Phasenbildung gut verfolgen (Abb. 4.4). So zeigen die NMR-Spektren von Proben, die nur bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, neben dem Hauptsignal der ReO_3 -artigen Phase ein Signal bei $\delta_{iso} \approx -14,3\text{ ppm}$, welches sich einem Phosphoratom in einer Keggin-artigen Struktur zuordnen lässt. Diese Resonanz verschwindet bei Proben, die bei höheren Temperaturen getempert wurden. Ab $800\text{ }^\circ\text{C}$ können zwei zusätzliche Resonanzen bei $\delta_{iso} \approx -15,3\text{ ppm}$ und $-17,5\text{ ppm}$ beobachten werden, die sich $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ zuordnen lassen, wie sie sich auch in den Spektren von „ $(\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ “ ($\equiv \text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$) finden. Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von „ $(\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ “ bestätigen darüber hinaus auch die Ergebnisse der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen. Selbst in einer einmalig erhaltenen Probe von „ $(\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ “, welche lediglich Reflexe der ReO_3 -artigen Wolframphosphaten im Pulverdiffraktogramm aufwies, zeigten sich im

[181] M. Blais-Roberge, S. H. Santagneli *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13823.

[182] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema *et al.*, *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 187.

4 Charakterisierung und Modellierung der ReO_3 -artigen Phosphate

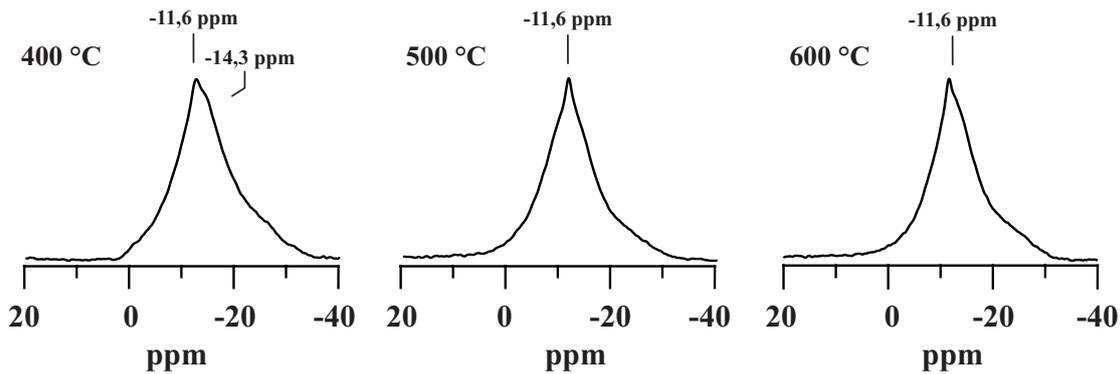


Abbildung 4.4: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b) bei 15 kHz nach Tempern bei 400 °C, 500 °C und 600 °C. Die breite um $\delta_{iso} \approx -11,6$ ppm zentrierte Resonanz kann den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten und die bei $\delta_{iso} \approx -14,3$ ppm Keggin-artigen Verbindungen^[182] zugeordnet werden.

^{31}P -MAS-NMR-Spektrum Resonanzen die zu $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ gehören. Die breite Resonanz der ReO_3 -artigen Wolframphosphate scheint dabei ins Hochfeld verschoben zu sein und ist um $\delta_{iso} \approx -18$ ppm zentriert. Ein einzelnes scharfes Signal tritt bei $\delta_{iso} \approx -11,6$ ppm auf. $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ weist Resonanzen bei $\delta_{iso} \approx -15,8$ ppm und $\delta_{iso} \approx -17,9$ ppm auf, weswegen die scheinbare Verschiebung des Schwerpunktes der Resonanz durch eine Überlagerung der Resonanzen von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten zustande kommen könnte. Die scharfe Resonanz, die bei $\delta_{iso} \approx -11,6$ ppm dem Schwerpunkt der Resonanz für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ auftritt, lässt sich nicht abschließend zuordnen und kann vermutlich auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden.

Die deutlich höhere Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie erlaubt auch eine bessere Bestimmung des maximalen Vanadiumgehalts in Vanadium-wolfram-phosphaten der Zusammensetzung $(\text{V}_a\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$. Die Röntgenpulverdiffraktogramme weisen auch bei einem Vanadiumgehalt von $a \geq 0,25$ für Proben, die lediglich bei tiefen Temperaturen getempert wurden, ausschließlich Reflexe auf, die sich basierend auf ReO_3 indizieren lassen. Aus den NMR-Spektren lassen sich trotz der Anwesenheit paramagnetischer V^{4+} -Ionen zusätzliche Phasen identifizieren, die sich in den Pulverdiffraktogrammen nicht nachweisen lassen (Abb. 4.5). So treten Resonanzen bei $\delta_{iso} \approx -16,4$ ppm und $\delta_{iso} \approx 3,3$ ppm auf, die sich der α - VOPO_4 und $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuordnen lassen. Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren lassen somit eine deutlich genauere Eingrenzung des maximalen Vanadiumgehalts auf $a \leq 0,25$ zu.

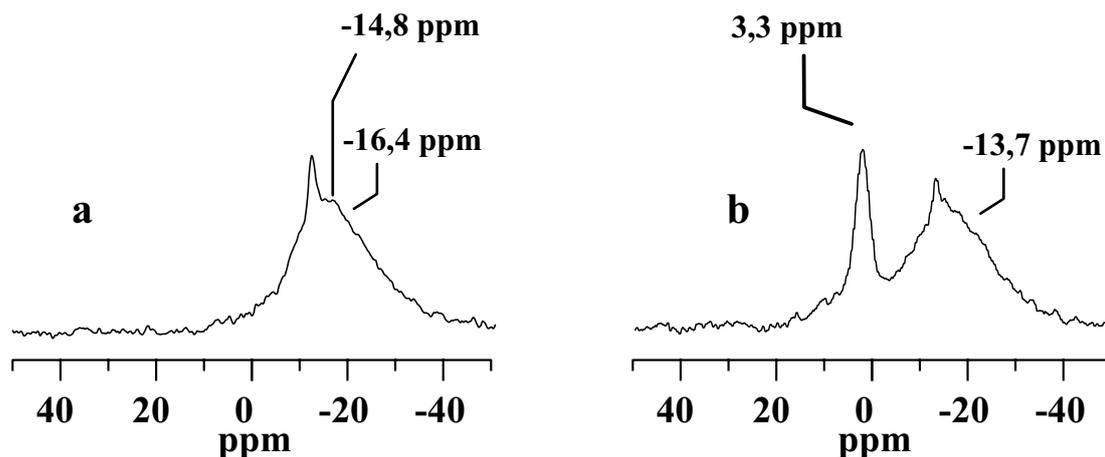


Abbildung 4.5: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren bei 15 kHz von $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ (a) und $(\text{V}_{0,375}\text{W}_{0,125}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ (b) nach Tempern bei 400 °C. Die breite um -11,9 ppm zentrierte Resonanz kann den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten, die Resonanz bei -14,8 ppm Keggin-artigen Verbindungen^[181], die Resonanzen bei -16,4 ppm α - VOPO_4 und die Resonanz bei 3,3 ppm $\text{VOPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden. Das relativ scharfe Signal bei exakt -11,9 ppm geht auf eine unbekannte Verunreinigung zurück.

4.1.3 Pulverremissionsspektroskopische Untersuchungen

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an ReO_3 -artigen Wolframphosphaten erscheinen auf den ersten Blick wenig aussagekräftig, da mit Wolfram(VI) und Phosphor(V) Kationen vorliegen, die keine Valenzelektronen aufweisen. Die mintgrüne Farbe der Pulver der ReO_3 -artigen Wolframphosphate weist aber darauf hin, dass es sich nicht um voll-oxidierte Proben handelt. Das Pulverremissionsspektrum zeigt neben der Bande oberhalb von 22000 cm^{-1} (2,73 eV) noch eine weitere breite Bande bei 7000 cm^{-1} (0,86 eV). Die erste Bande kann dem Ligand-Metal-Charge-Transfer-Übergang (LMCT-Übergang) zugeordnet werden, welcher auch bei WO_3 im Bereich von 2,5-2,8 eV^[183] liegt. Die zweite Bande bei ca. 7000 cm^{-1} wird auch für Pulver von Spark-Plasma gesintertem WO_3 ^[183] beobachtet. Dieses weist ebenfalls eine mintgrüne Farbe auf. In der Literatur^[184] wird diese Bande wiederholt einem Inter-Valenz-Charge-Transfer-Übergang (IVCT-Übergang) zwischen W^{5+} und W^{6+} zugeordnet. Die geometrische Struktur der Koordinationspolyeder $[\text{W}^{\text{V}}\text{O}_6]$ und $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_6]$ unterscheidet sich nur gering und auch die Ionenradien $r(\text{W}^{5+}) = 0,76\text{ \AA}$ und $r(\text{W}^{6+}) = 0,74\text{ \AA}$ ^[163] liegen in oktaedrischen Komplexen nah beieinander, was zu einem IVCT von geringer Energie führt. Untersuchungen von Marie Stockhausen^[158] zeigen, dass durch

[183] Y. Ishida, S. Motono *et al.*, *ACS Omega* **2017**, 2, 5104.

[184] H. Wei, X. Yan *et al.*, *Energy Environ. Focus* **2013**, 2, 112, F. Kaiser, P. Simon *et al.*, *Crystals* **2017**, 7, 271, B. Ohtani, T. Atsumi *et al.*, *Chem. Lett.* **1988**, 295.

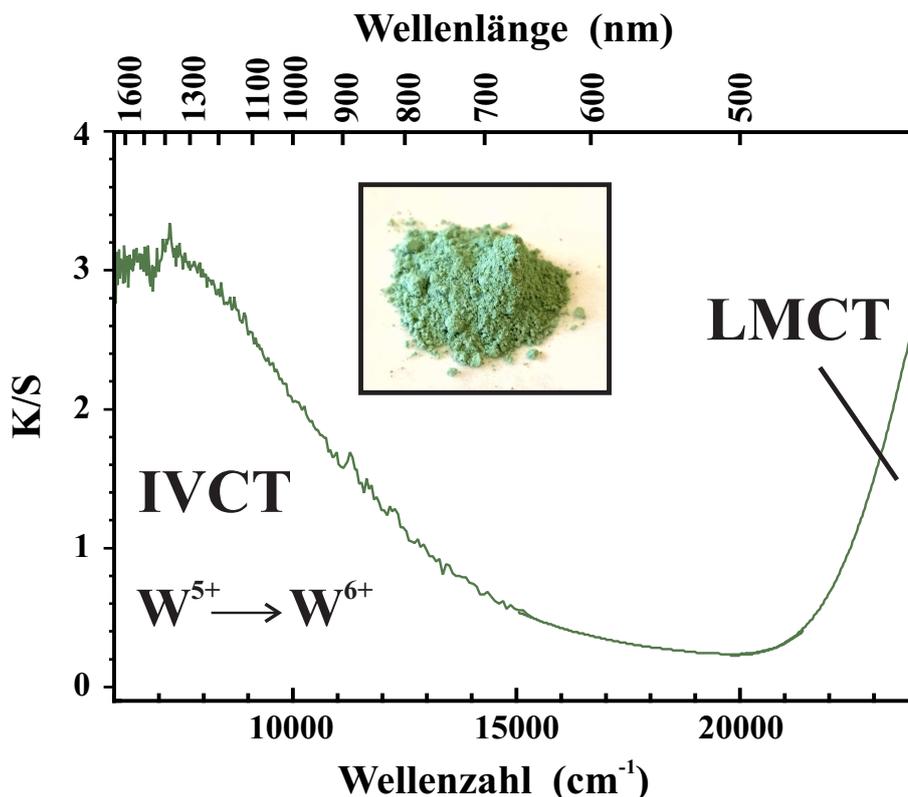


Abbildung 4.6: Pulverremissionsabsorptionsspektrum von $\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C) mit markierten Inter-Valence-Charge-Transfer (IVCT) und Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT) und einem beigefügten Foto der verwendeten Pulverprobe.

thermische Behandlung bei höheren Temperaturen an Luft der Farbton der ReO_3 -artigen Wolframphosphate dunkler wird und einen stärkeren Blauanteil erhält. Zudem wird die IVCT-Bande bei thermisch höher getemperten Proben intensiver.

4.1.4 Infrarot Spektren von ReO_3 -artigen Wolframphosphaten

Die ATR-Infrarotspektren (vgl. Abschnitt 2.3.6.3) der Verbindungen $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ zeigen drei starke Banden bei 1150 cm^{-1} , 950 cm^{-1} und 800 cm^{-1} . Diese lassen sich an Hand der Untersuchungen von Lowry und Corbridge^[185] der asymmetrischen (P-O)-Streckschwingung (1150 cm^{-1}), der symmetrischen (P-O)-Streckschwingung (950 cm^{-1}) und der (W-O)-Streckschwingung (800 cm^{-1}) zuordnen. Neben diesen drei starken Banden treten noch zwei schwache Banden auf, die in der phosphor-ärmeren Probe deutlich schwächer sind. Diese lassen sich mittels der

[185] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1954**, 493.

IR-Spektren von monoklinem $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[186] und durch Untersuchungen an Gläsern^{[187],[188]} der terminalen (W=O)-Streckschwingung (1000 cm^{-1}) und einer terminalen (P=O)-Streckschwingung (1250 cm^{-1}) zuzuordnen, deren Sauerstoffatome keine weiteren Bindungspartner aufweisen.

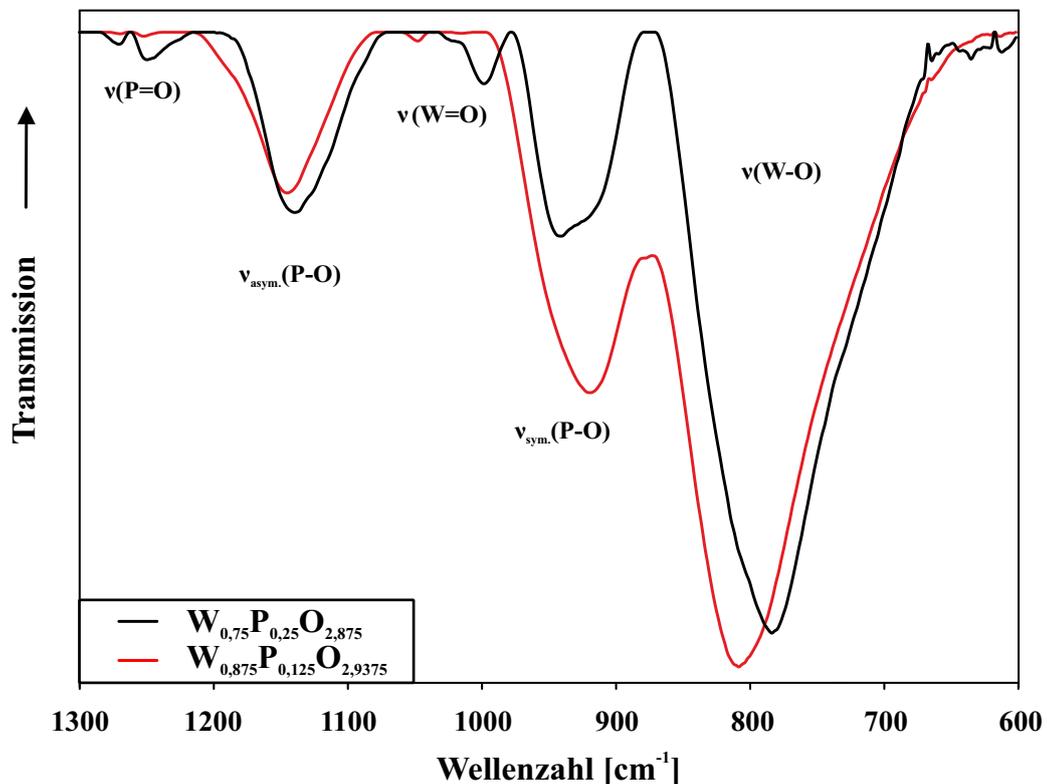


Abbildung 4.7: Infrarot-Spektren von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $(W_{0,875}P_{0,125})O_{2,9375}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 4, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.1.5 Dichtemessungen an ReO_3 -artigen Wolframphosphaten

Die Dichte der ReO_3 -artigen Wolframphosphate wurde mit einem Gaspyknometer entsprechend Abschnitt 2.3.4 bestimmt. Die Ergebnisse finden sich zusammengefasst in Tabelle 4.2. Die röntgenographische Dichte wurde als Vergleichsgröße herangezogen. Für die Vergleichssubstanzen wurde diese aus den kristallografischen Daten berechnet. Für die ReO_3 -artigen Wolframphosphate wurde sie entsprechend der tetragonalen oder

[186] C. Kim, R. Condrate, *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, 45, 1213.

[187] J. Wong, *J. Non-Cryst. Solids* **1976**, 20, 83.

[188] O. Cozar, D. Magdas *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 3121.

kubischen Indizierung dieser Phasen berechnet.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Dichtemessungen an ReO₃-artigen Wolframphosphaten und den Vergleichssubstanzen m-W₂O₃(PO₄)₂^[75] und o-W₂O₃(PO₄)₂^[76] sowie monoklinem WO₃^[67]. Röntgenografische Dichte $\rho_{rntg.}$ und pyknometrische Dichte $\rho_{pyk.}$.

| Verbindung | $\rho_r.$ [g·cm ⁻³] | $\rho_{pyk.}$ [g·cm ⁻³] | $\Delta^a)$ [%] |
|---|------------------------------------|--|--------------------|
| WO ₃ | 7,16 | 7,11 | -0,75 |
| (W _{0,875} P _{0,125})O _{2,9375} | 6,53 | 6,50 | -0,55 |
| (W _{0,75} P _{0,25})O _{2,875} | 5,93 | 5,52 | -6,92 |
| W ₂ O ₃ (PO ₄) _{2-o} | 5,17 | 5,03 | -2,77 |
| W ₂ O ₃ (PO ₄) _{2-m} | 5,31 | 5,31 | +0,14 |
| (V _{0,167} W _{0,5} P _{0,333})O _{2,5+δ} | 4,75 | 4,42 | -6,98 |

$$^a) \Delta = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{exp.}}{\rho_{rntg.}}\right)$$

Der Vergleich der röntgenografischen und der experimentellen Dichten weist für die beiden ReO₃-artigen Wolframphosphate mit hohem Phosphorgehalt, (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875} und (V_{0,167}W_{0,5}P_{0,333})O_{2,5+ δ} , eine signifikante Abweichung von etwa 7 % auf. Dies weist auf die Bildung von höheren Defektkonzentrationen innerhalb der Struktur hin, was zu einer geringeren Dichte führt. Für WO₃, monoklines W₂O₃(PO₄)₂ und das Wolframphosphat (W_{0,875}P_{0,125})O_{2,9375} mit ReO₃-artiger Struktur liegt die Abweichung bei weniger als einem Prozent und damit im Rahmen des Messfehlers. Die Dichte des gemessenen orthorhombischen W₂O₃(PO₄)₂ ist etwas geringer als erwartet. Die Probe war zwar nach Ausweis des Pulverdiffraktogramms guinierrein, wurde aber aus einem SCS Experiment zur Synthese von (W_{0,5}P_{0,5})O_{2,75} erhalten. Möglicherweise lagen noch amorphe Anteile mit einer geringeren Dichte vor, die sich mittels Röntgenbeugung nicht erkennen ließen oder die Struktur war noch nicht vollständig geordnet.

4.1.6 Bestimmung der Oxidationsstufe von Vanadium in ReO₃-artigen Vanadium-wolfram-phosphaten

Insbesondere für die Verwendung als Katalysatoren spielt die Oxidationsstufe des redoxaktiven Metalls Vanadium eine entscheidende Rolle. Untersuchungen zur Stabilität der ReO₃-artigen Vanadium-wolfram-phosphate unter verschiedenen Gasatmosphären zeigten für die Verbindung (V_{0,167}W_{0,5}P_{0,333})O_{2,5+ δ} keine signifikanten Änderungen des Pulverdiffraktogramms, unabhängig davon, ob das Tempern für 24 Stunden bei 400 °C in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre erfolgte. Der aus einer kubischen Indizierung erhaltene Gitterparameter ändert sich durch Tempern unter Wasserstoff

ausgehend von 3,7678(3) Å zu 3,7644(4) Å nur leicht. Das zuvor braune Pulver ändert seine Farbe jedoch nach schwarzblau. Beides spricht für eine Reduktion sowohl des Vanadiums als auch eines Teils der Wolframatome und einen Ausbau von Sauerstoff. Das reduzierte Pulver wurde im Anschluss im Sauerstoffstrom getempert, wodurch die braune Farbe wieder auftrat und der Gitterparameter wieder etwas größer wurde $a = 3,7684(4)$ Å und minimal größer ist als der ursprüngliche Wert.

Die Bestimmung der Oxidationsstufe des Vanadiums über manganometrische Titration ergab für frisch hergestelltes $(V_{0,167}W_{0,5}P_{0,333})O_{2,5+\delta}$ (Tempern an Luft bei 600 °C) den Wert $Ox.(V) = 4,7$. Für $(V_{0,167}W_{0,333}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ (Tempern an Luft bei 600 °C; via Manganometrie) und $(V_{0,2}W_{0,3}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ (Tempern an Luft bei 600 °C; via Cerimetrie^[189]) wurden ebenfalls die Oxidationsstufen des Vanadiums bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Oxidationsstufen des Vanadiums in $(V_{0,167}W_{0,333}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ mit $Ox.(V) = 4,6$ und in $(V_{0,2}W_{0,3}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ mit $Ox.(V) = 4,5$ nur minimal unterschiedliche sind. Der schwache Trend, dass mit zunehmendem Vanadiumgehalt relativ zum Wolframgehalt die Oxidationsstufe des Vanadium abnimmt, ist kaum aussagekräftig und liegt im Bereich des Fehlers der Messung. Es lässt sich nur festhalten, dass die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums in den ReO_3 -artigen Vanadium-wolfram-phosphaten nach Tempern an Luft bei $Ox.(V) = 4,6(1)$ liegt.

[189] S. Umlauf, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2016.

4.2 Modellierung

4.2.1 Grundlagen

Zur Nahordnung in den metastabilen Wolframphosphaten $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ lässt sich an Hand der Pulverdiffraktogramme keine Aussage treffen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktion und die spektroskopischen Ergebnisse weisen Ähnlichkeit zu Beobachtungen auf, wie sie bei der Untersuchung von Gläsern und nanokristallinen Materialien gemacht werden. Die deutliche Verbreiterung der NMR-Resonanzen und die nicht auftretenden Überstrukturreflexe zusammen mit der deutlichen Verbreiterung der Bragg-Reflexe sprechen für eine stark gestörte Fernordnung in der Struktur, wie sie auch in Gläsern und nanokristallinen Materialien auftritt. Die kubisch und tetragonal indizierten Pulverdiffraktogramme von ReO_3 -artigen Wolframphosphaten mit und ohne Vanadium, bzw. das Auftreten von Reflexen der tetragonalen Modifikation bei kleinen Vanadiumgehalten deutet auf eine unterschiedlich starke Störung der Fernordnung hin. Der Einbau von Phosphor hebt die Anisotropie in eigentlich monoklinem WO_3 nicht vollständig auf. Durch den Einbau weiterer Kationen wird die Ordnung noch stärker gestört, sodass die Anisotropie vollständig verloren geht. Letzteres resultiert in einer im mittel kubischen Struktur.

Ausgehend von kristallografischen Überlegungen lassen sich einige Aussagen zur Struktur der ReO_3 -artigen Wolframphosphate treffen, die grundlegend für alle im weiteren entwickelten Strukturmodelle sind. Die Substitution von Wolfram durch Phosphor in WO_3 hat zwei direkte Konsequenzen auf die Wirtstruktur. Diese betreffen zum einen die Ladungsbilanz und zum anderen die unterschiedlichen Koordinationspolyeder für W^{6+} und P^{5+} . Der Einfluss des Austauschs von W^{6+} (WO_3) gegen P^{5+} ($\text{PO}_{2,5}$) wurde bereits in den zuvor verwendeten Summenformeln berücksichtigt. Pro eingebautem Phosphorkation fehlt ein halbes Oxidion. Durch den Einbau von Phosphor entsteht ein Sauerstoffdefizit im Anionengitter. Der zweite Aspekt betrifft die bevorzugte Koordinationsphäre von Phosphor und Wolfram. In WO_3 liegen nur $[\text{WO}_6]$ -Oktaeder vor, Phosphor hingegen tritt ausschließlich in tetraedrischer Umgebung durch Sauerstoff auf. Dies führt dazu, dass zwei Sauerstoffatome weniger in der Koordinationsphäre von Phosphor benötigt werden. Diese gehen eine stärkere Bindung zum benachbarten Wolframatom ein, was durch das Auftreten von Banden terminaler Metall-Sauerstoff-Bindungen im IR-Spektrum (vgl. 4.1.4) bestätigt wird. Für beide Aspekte gibt es grundlegende Überlegungen aus Arbeiten zu ReO_2PO_4 ^[174] und den Phosphat-

Wolframbronzen^[190].

Die Entwicklung plausibler Strukturmodelle stellt eine große Herausforderung für

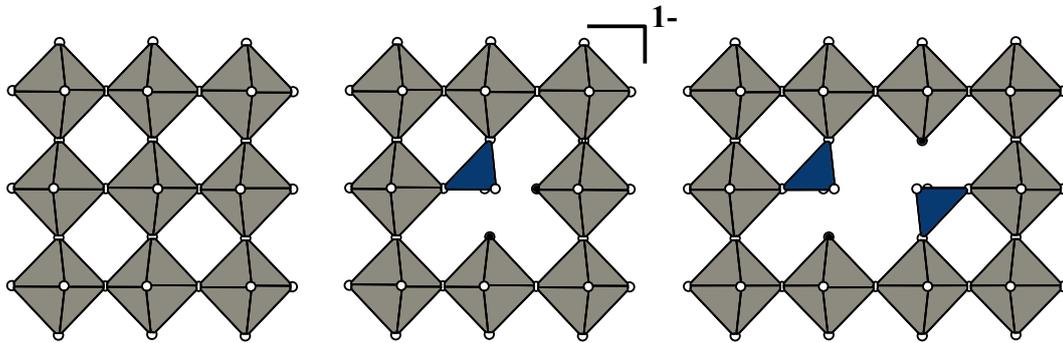


Abbildung 4.8: Modell für den Einbau von Phosphor in tetragonales WO_3 ^[60] (links) als anionischer Punktdefekt (mitte) und als Defektkluster (rechts). WO_6 -Oktaeder in grau, PO_4 -Tetraeder in blau, Sauerstoffatome in weiß und terminale Sauerstoffatome in schwarz.

die Mischkristallreihe $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ dar. Die Strukturlösung im Realraum bietet eine Möglichkeit, ausgehend von einem bekannten Pulverdiffraktogramm für eine Verbindung mit bekannter Zusammensetzung ein Strukturmodell zu erhalten. Mit dem Programm ENDEAVOUR^[124] lassen sich zusätzlich zu den Informationen aus der Röntgenbeugung auch energetische Betrachtungen bei der Auswahl bzw. Anpassung von Strukturmodellen berücksichtigen. Das ist insbesondere bei den ReO_3 -artigen Phosphaten von Vorteil.

Ein alternativer Ansatz zur Strukturlösung stellt die Untersuchung der lokalen Struktur mittels der Paarverteilungsfunktion dar. Diese wird auch für Gläser und Nanomaterialien verwendet, um in Kombination mit Simulationsrechnungen weitere Aufschlüsse über die Struktur zu erhalten.

4.2.2 Strukturlösung im Realraum für ReO_3 -artige Wolframphosphate

Die Strukturlösung im Realraum erfordert eine ganzzahlige Besetzung aller Atomlagen in einem Strukturmodell. Hierdurch ergeben sich Einschränkungen für geeigneten Zusammensetzungen. Die kleine ReO_3 -Zelle eignet sich demnach nicht für die Strukturlösung und auch die Elementarzelle von tetragonalem WO_3 (P_n^4cc) bietet noch keine ausreichende Größe. Aus diesem Grund wurden für die Strukturlösung Superzellen

[190] P. Roussel, O. Pérez *et al.*, *Acta Crystallogr.* **2001**, B57, 603.

4 Charakterisierung und Modellierung der ReO_3 -artigen Phosphate

dieser Strukturen verwendet.

Die Verbindung $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ eignet sich von den untersuchten für eine Strukturlösung im Realraum, da bereits eine $1 \times 1 \times 2$ Superzelle ausreicht, um für die tetragonale WO_3 -Zelle ($Z = 4$) nur ganzzahlige Besetzungen zu erlauben ($\text{W}_6\text{P}_2\text{O}_{23}$). Für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ wurde in einem ersten Schritt das Pulverdiffraktogramm mit dem Programm Dicvol^[116], enthalten im Programmpaket FULLPROF^[111], indiziert. Dies führte zu den Gitterparametern $a = 5,285(3) \text{ \AA}$ und $c = 7,679(6) \text{ \AA}$ einer tetragonalen Elementarzelle. Durch einen LeBail-Fit mit FULLPROF wurden die Gitterparameter zu $a = 5,2893(1) \text{ \AA}$ und $c = 7,667(2) \text{ \AA}$ verfeinert und die integrierten Intensitäten der Reflexe extrahiert.

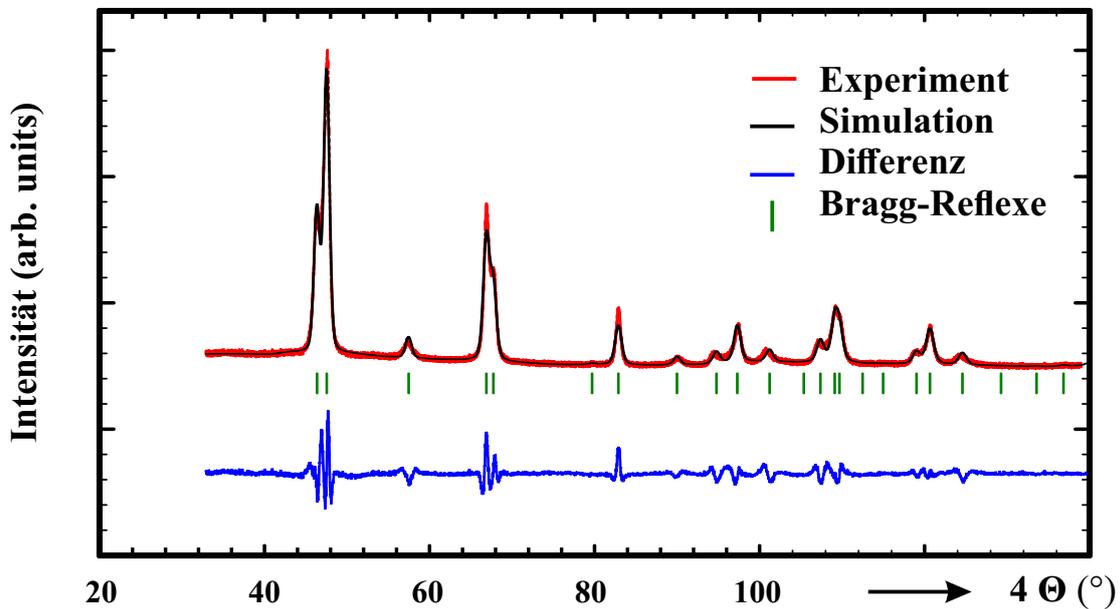


Abbildung 4.9: LeBail-Fit des Pulverdiffraktogramms von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$.

Mit den integrierten Intensitäten, den Gitterparametern und der Zusammensetzung wurde ein Versuch zur Strukturlösung im Realraum mit Hilfe des Programms ENDEAVOUR^[124] durchgeführt. Zur Strukturlösung in der Raumgruppe $P1$ wurde eine $2 \times 2 \times 2$ Superzelle der tetragonalen Zelle ($10,5786 \times 10,5786 \times 15,3348 \text{ \AA}^3$, 24 W-, 8 P-, 92 O-Atome, $Z = 32$ bezogen auf ReO_3) für die Strukturlösung in ENDEAVOUR verwendet. Alle Atome wurden zunächst frei und ohne Verwendung von Molekülen verfeinert. Bei dieser wurden das Pulverdiffraktogramm und die Energie des Systems im Sinne der Optimierung gleich gewichtet ($\alpha = 0,5$) und ein Wolframatom im Ursprung fixiert. Das Ergebnis der Strukturlösung ($R = 0,51$) weist für die beobachteten Reflexe bereits eine gute Übereinstimmung mit der Strukturlösung auf, wobei noch viele weitere Reflexe simuliert werden (Abb. 4.10). Die Kationenstruktur ist nahezu identisch mit WO_3 und weist für unterschiedliche Lösungen verschiedene Anordnungen der Wolfram- und Phosphoratome auf den Kationenlagen auf. Die Wolfram und Phosphoratome sind unregelmäßig von Sauerstoffatomen umgeben und bilden nur vereinzelt Phosphatgruppen. Der Einfluss der Sauerstoffatome auf das Beugungsexperiment ist begrenzt, was sich in deren schlechter Lokalisierung zeigt. Für dieses Strukturmodell (Abb. 4.11) war keine weitere Verfeinerung möglich.

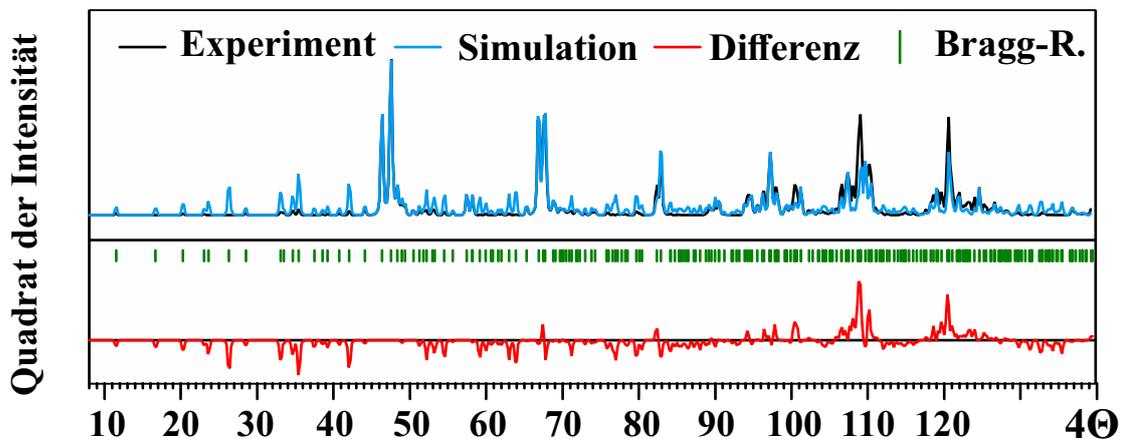


Abbildung 4.10: Ergebnis der Strukturlösung im Realraum von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit ENDEAVOUR.

Die Sauerstoffatome konnten durch eine verfeinerte Strategie zur Strukturlösung besser angepasst werden. Dazu wurden an Stelle unabhängiger P^{5+} - und O^{2-} -Ionen Molekül-Fragmente, $[\text{PO}_3]^-$, verwendet. Im ersten Schritt wurden 12 einfach geladene Wolframatom, 4 $[\text{PO}_3]^-$ -Fragmente und 4 Sauerstoffanionen (O^{2-}) in einer $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ -Superzelle der tetragonalen Zelle ($7,4822 \times 7,4822 \times 15,3348 \text{ \AA}^3$, 12 W-, 4 P-, 46 O-Atome, $Z = 16$ bezogen auf ReO_3) verfeinert unter ausschließlicher Berücksichtigung

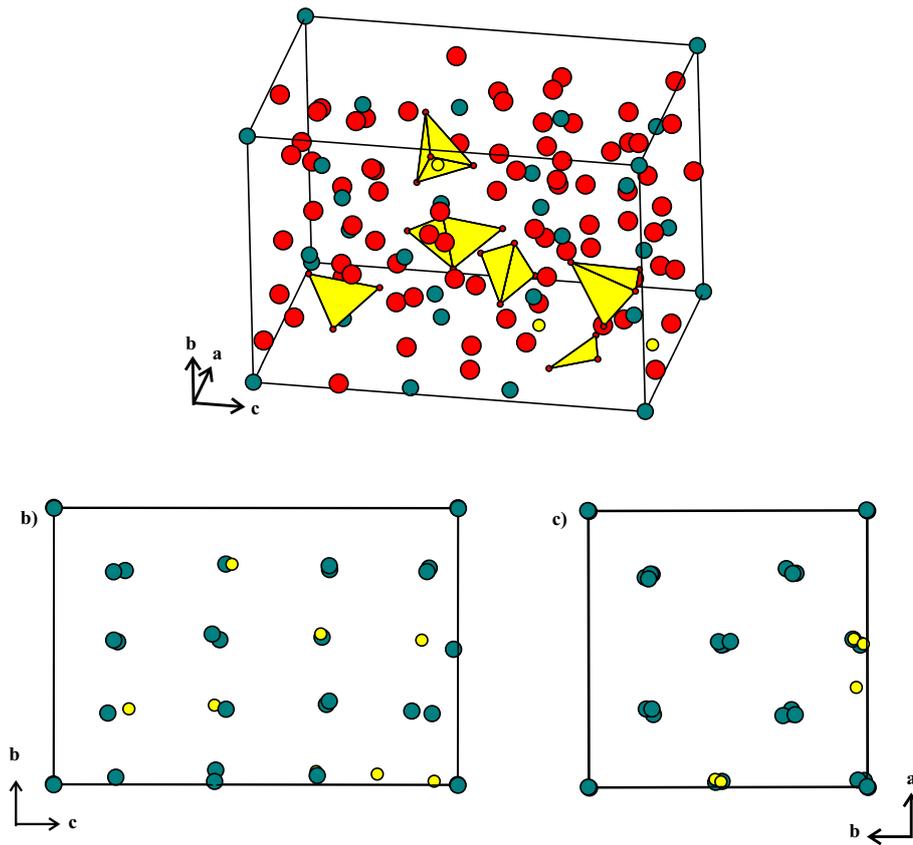


Abbildung 4.11: Strukturmodell aus der Strukturlösung von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit ENDEAVOUR. a) Mit Sauerstoffatomen (rot); b) und c) nur Phosphor- (gelb) und Wolframatome (petrol).

des Pulverdiffraktogramms. Die $[\text{PO}_3]^-$ -Fragmente besetzten die unbesetzten Positionen im Wolfram-Kationengitter. Die Sauerstoffatome vervollständigten teilweise die Phosphatgruppen oder kamen am Ende der Verfeinerung zwischen Wolframatomen zu liegen (Abb. 4.12 unten). Im letzten Schritt wurden die noch fehlenden Sauerstoffatome ergänzt, die Ladung der Wolframatome auf 6+ gesetzt und die Struktur unter Berücksichtigung der potentiellen Energie mit 10 % ($\alpha = 90$) verfeinert. Das finale Strukturmodell wies noch eine Reihe von Sauerstoffatomen auf, die keine ideale Umgebung besaßen. Diese konnten teilweise manuell angepasst werden. Durch die Anordnung der Polyeder zueinander (unverknüpfte ortho-Phosphatgruppen nebeneinander) traten teilweise terminale nicht an ein weiteres Atom gebundene Sauerstoffatome am Phosphor auf. Dadurch fehlte Sauerstoff an anderen Stellen in der Struktur und es kam zur Ausbildung von WO_5 -Polyedern in Form einer quadratischen Pyramide.

Ein dritter Ansatz unter Verwendung einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle der tetragonalen Zelle ($10,5786 \times 10,5786 \times 15,3348 \text{ \AA}^3$, 24 W-, 8 P-, 92 O-Atome, $Z = 32$ bezogen auf ReO_3)

und leicht geänderter Strategie führte zu einem vergleichbaren Ergebnis. Im ersten Schritt wurden die $[\text{PO}_3]^-$ -Fragmente, Sauerstoffatome und einfach positiv geladenen Wolframatomatome verwendet. Bereits in diesem ersten Schritt wurde die potentielle Energie mit 10 % ($\alpha = 0,9$) berücksichtigt. Im zweiten Schritt wurden die fehlenden Sauerstoffatome ergänzt und die Ladung der Wolframatomatome auf 6+ gesetzt. Die zweite Verfeinerung wurde mit 90 % Gewichtung der Energie ($\alpha = 0,1$) durchgeführt. Auch in diesem Modell mussten die Sauerstoffatome teils manuell korrigiert werden (Abb. 4.13).

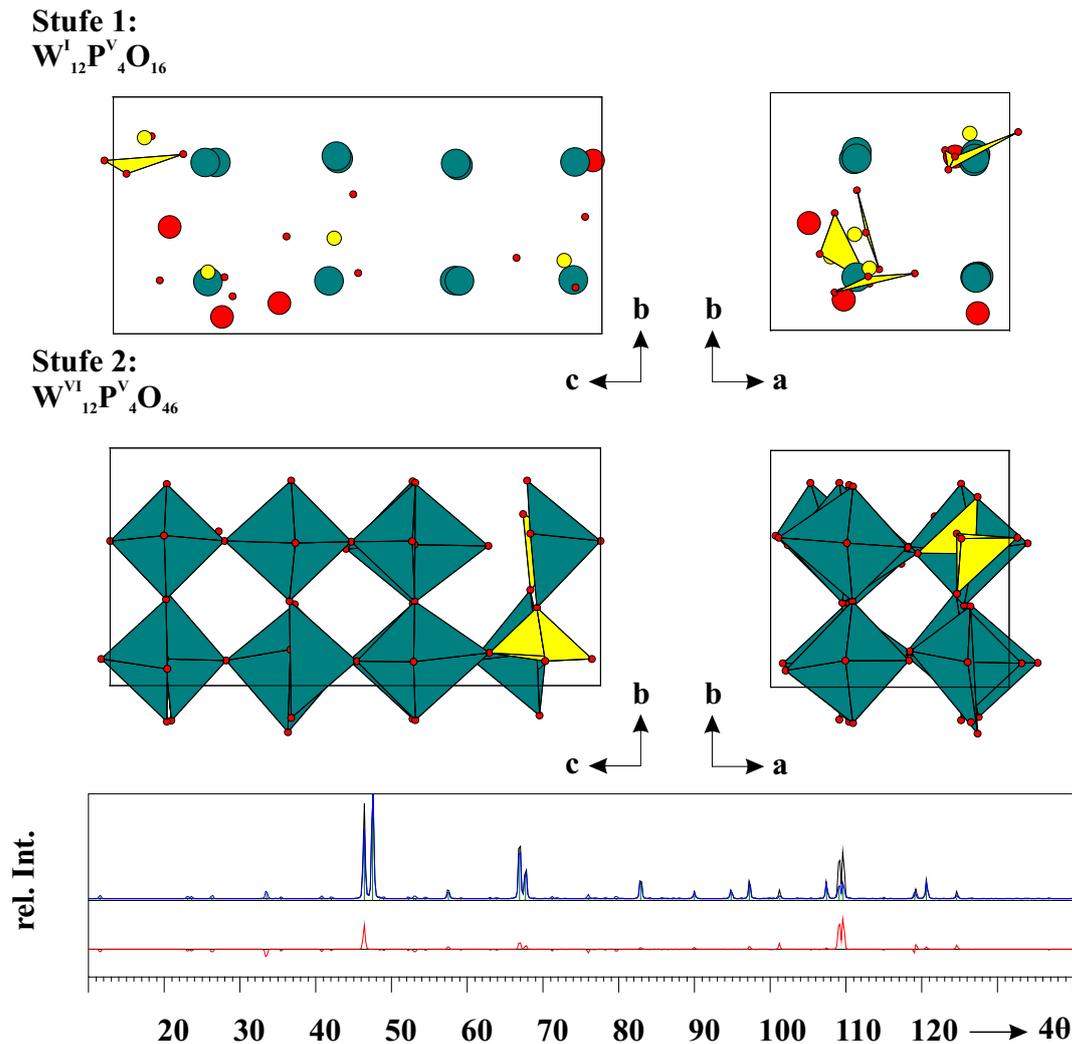


Abbildung 4.12: Ergebnisse des zweiten ENDEAVOUR Modells. Strukturmodell nach erstem Schritt (oben) mit $[\text{PO}_3]^-$ -Fragmenten (gelb), Sauerstoffatomen (rot) und einfach positiv geladenen Wolframatomen (grün) und nach zweitem Schritt und der Ergänzung der restlichen Sauerstoffatome (unten). Vergleich des Pulverdiffraktogramms des finalen Strukturmodells (blau) mit dem experimentellen (schwarz); Differenzkurve in rot.

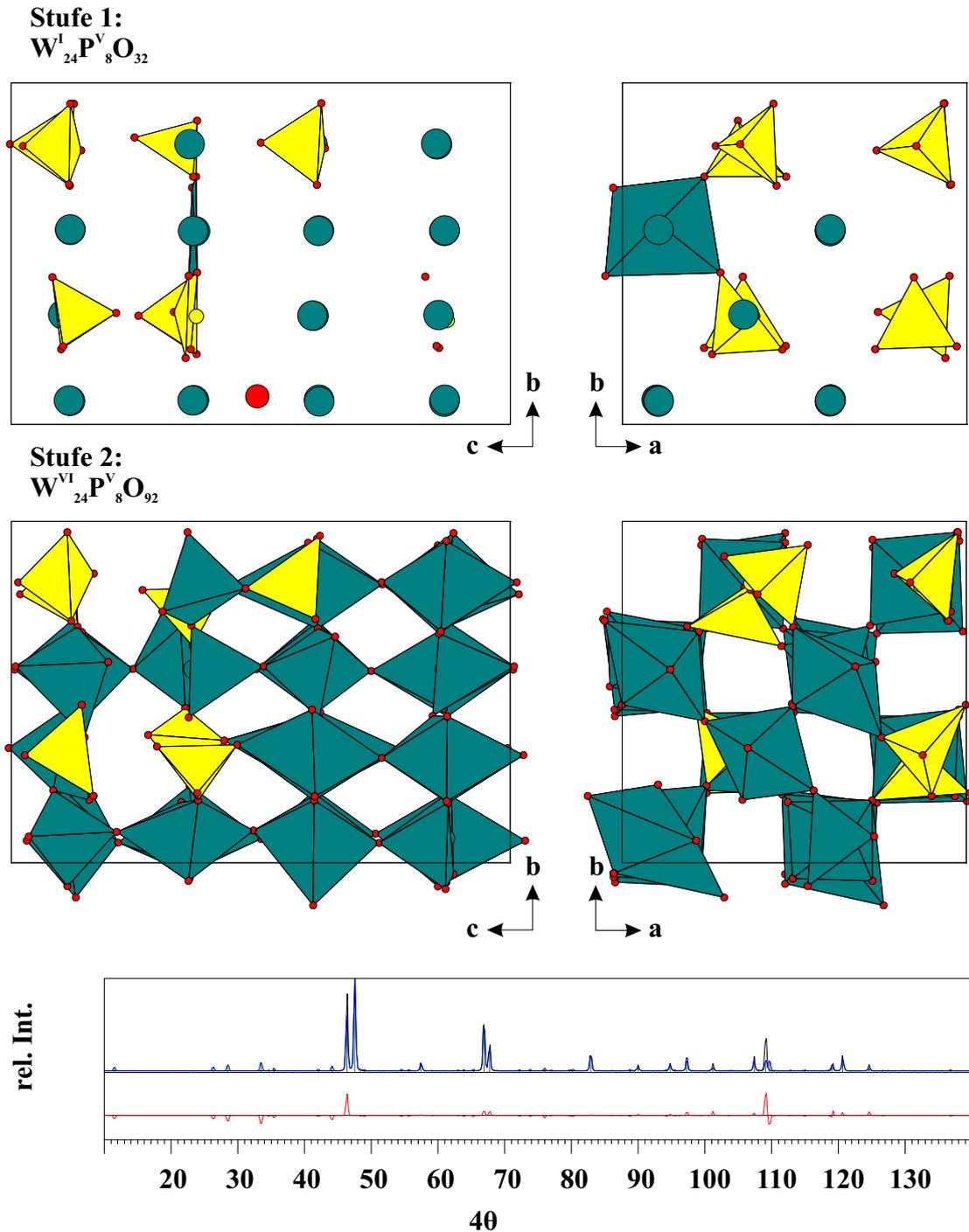


Abbildung 4.13: Ergebnisse des dritten ENDEAVOUR Modells. Strukturmodell nach dem ersten Schritt mit $[PO_3]^-$ -Fragmenten, Sauerstoffatomen und einfach positiv geladenen Wolframatomen (oben) und nach dem zweiten Schritt und der Ergänzung der Sauerstoffatome (mitte). Ein Sauerstoffatom wurde aus einer $[PO_5]$ -Gruppe manuell entfernt und auf eine leere Koordinationsstelle einer $[PO_3]$ -Gruppe korrigiert. Vergleich des Pulverdiffraktogramms des finalen Strukturmodells (blau) mit dem experimentellen Strukturmodell (schwarz); Differenzkurve in rot.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Strukturlösung im Realraum

Die Ergebnisse der Strukturlösung im Realraum stehen mit den kristallografischen Überlegungen im Einklang. Dabei weisen die Pulverdiffraktogramme der Strukturmodelle noch eine Reihe schwacher Zusatzreflexe auf, die jedoch kaum über das Rauschen der experimentellen Diffraktogramme hinausragen. Die Strukturmodelle weisen neben Orthophosphatgruppen teilweise auch Q^1 - und Q^2 -Phosphatgruppen auf. Durch die Segmentierung der Verfeinerung in einzelne Schritte wird bei der Wahl der Startverbindungen für alle Schritte bis auf den ersten eine Voraussetzung geschaffen, die das spätere Ergebnis beeinflusst. Die Lösungen sind nicht voraussetzungsfrei, wobei der letzte und erste Ansatz deutlich weniger stark davon betroffen sind. Der Einfluss der Sauerstoffatome auf das Beugungsmuster ist marginal, was eine Verfeinerung der Sauerstoffpositionen schwierig macht. Trotz hauptsächlicher Verfeinerung gegen das Potential lassen sich nicht alle Sauerstoffatome auf kristallografisch sinnvolle Positionen verfeinern. Demnach lassen sich nur begrenzt Aussagen zur lokalen Struktur treffen. Neben noch teilweise unzureichenden Koordinationssphären treten stark verzerrte Polyeder auf. Die Strukturlösung stellt gegenüber den vorher getroffenen Überlegungen eine zusätzliche Visualisierung dar und gibt Anhaltspunkte welche weitergehenden Überlegungen berücksichtigt werden müssen. Je größer die Zellen sind, desto geringer ist der Einfluss der Randbedingungen, was wiederum die Intensität der Zusatzreflexe verringert. Die Zellen welche sich mit ENDEAVOUR noch verwenden lassen bzw. die Zahl der Atome ist limitiert durch zumutbare Rechenzeiten. Trotz der Vergleichsweise kleinen Überstrukturzelle, die für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ eine Modellierung mit ganzzahligem Zellinhalt ($\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{46}$) erlaubt, werden dabei schon die Grenzen der gegenwärtigen Rechenmöglichkeiten mit ENDEAVOUR erreicht. Zudem ist die Energieoptimierung als der Kostenfunktion in ENDEAVOUR, das im Jahr 2000 zuerst veröffentlicht wurde, nicht mehr auf dem neuesten Stand. Die Nutzung schnellerer Großrechner mit aktueller Software zur Strukturoptimierung sollte weiter verbesserte Strukturmodelle hervorbringen.

4.2.3 Analyse der reduzierten radialen Paarverteilungsfunktion

Wie in den beiden vorherigen Kapiteln gezeigt, lässt sich durch einfache Beugungsexperimente nur eine Aussage über die mittlere Struktur der neuen, metastabilen Wolframphosphate treffen. Durch die Analyse der reduzierten radialen Paarverteilungsfunktion (PDF) (vgl. Kapitel 2.3.1.6) lassen sich Informationen über die lokale Umgebung der Atome in den Wolframphosphaten $(W_{1-b}P_b)O_{3-\frac{b}{2}}$ gewinnen. Um hoch aufgelöste Paarverteilungsfunktionen zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsexperimente an der Beamline ID22 des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Die verwendete Röntgenstrahlung wurde mit $\lambda = 0,178608$ Å so gewählt, dass sie knapp über der Wellenlänge der K-Absorptionskante von Wolfram $\lambda_{W\text{ abs.}} = 0,1783$ Å lag. Abbildung 4.14 zeigt links das Pulverdiffraktogramm und rechts die daraus durch Fouriertransformation erhaltene radiale Paarverteilungsfunktion für $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C). Für die Fouriertransformation wurde eine untere Grenze von $Q_{\min} = 0,043$ Å⁻¹ und eine obere Grenze von $Q_{\max} = 28$ Å⁻¹ verwendet.

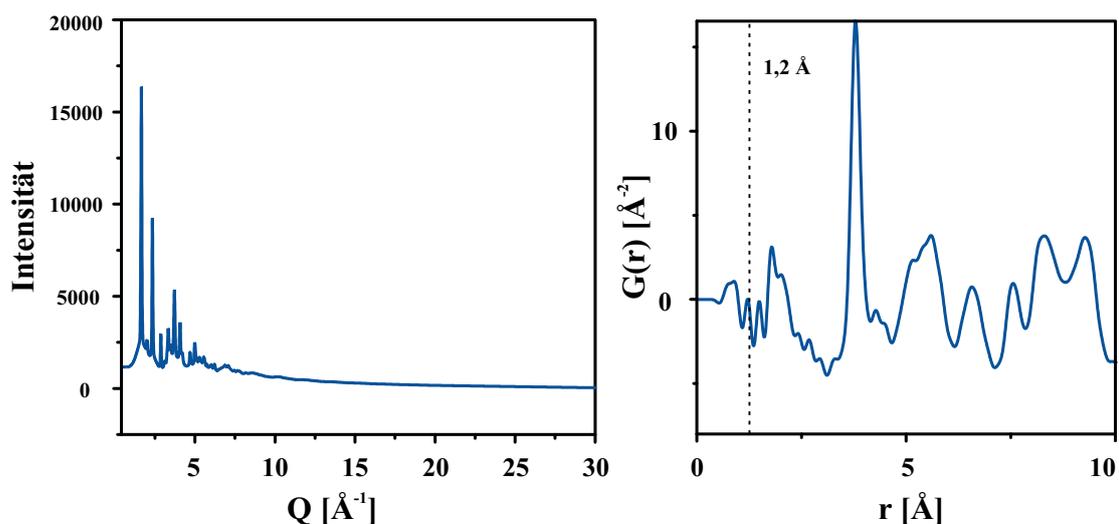


Abbildung 4.14: Pulverdiffraktogramm (links) von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C) aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,178608$ Å) und durch Fouriertransformation mit pdfgetx3^[136] berechnete radiale Paarverteilungsfunktion (rechts).

Aus der Paarverteilungsfunktion lassen sich die interatomaren Abstände direkt ablesen. Tabelle 4.3 fasst die ermittelten Abstände zusammen. Die beobachteten Maxima in der PDF unterhalb von 1,2 Å sind Artefakte auf Grund von Abbrucheffekten, die durch die endliche obere Grenze in der Fouriertransformation zustande kommen. Anhand bekannter Kristallstrukturen (hier: orthorhombisches $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[76] $WO_{2,72}$ ^[71] und

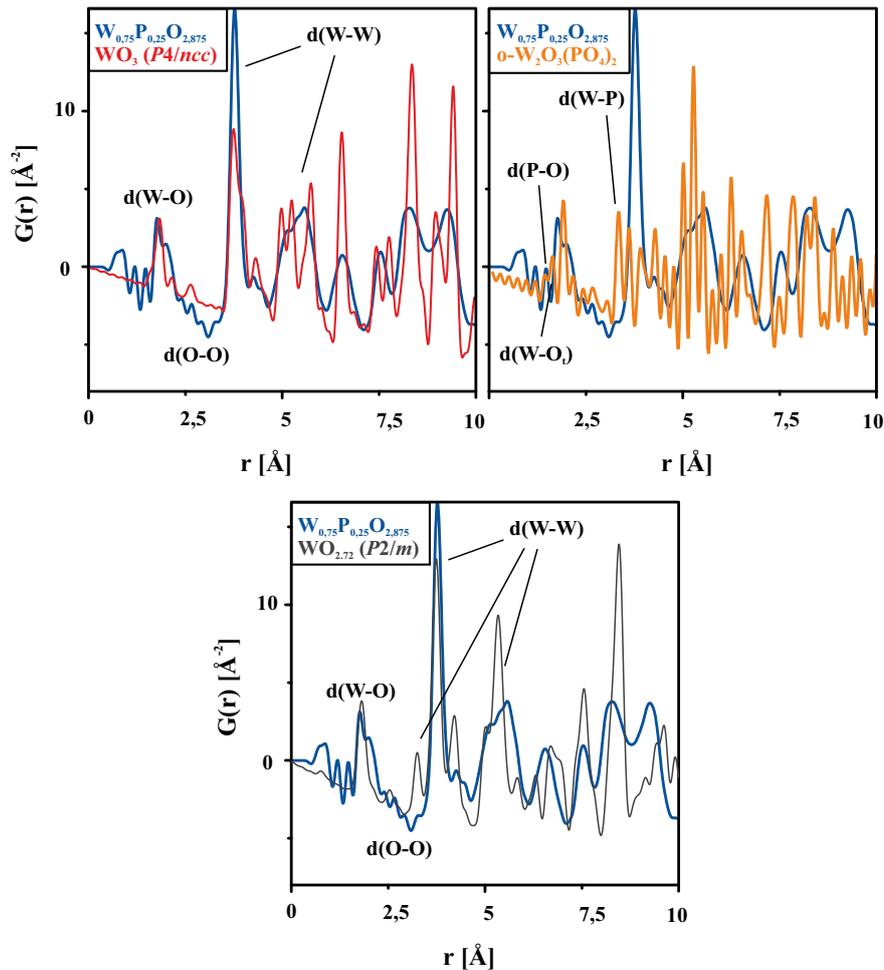


Abbildung 4.15: Vergleich der PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit simulierten PDF von tetragonalem WO_3 ^[27] (rot), orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[24] (orange) und $\text{WO}_{2,72}$ ^[25] (grau). Die Simulationen wurden mit dem Programm PDFgui^[125] erstellt.

WO_3 ^{[67],[60]}) lassen sich den gemessenen Abständen Atompaaare zuordnen, die entsprechende Abstände zueinander zeigen. Im tetragonalen WO_3 tritt nur eine minimale Verzerrung der Oktaeder auf. Die PDF ist dadurch noch vergleichsweise einfach (vgl. Abb. 4.15 rot). Die PDF von orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ ist schon deutlich komplexer (vgl. Abb. 4.15 orange) und weist einige deutliche Unterschiede zur PDF des tetragonalen WO_3 auf. So kommen die Abstände zwischen Phosphor und Sauerstoff, Phosphor und Wolfram und Wolfram und terminalem Sauerstoff hinzu. Die Struktur von $\text{WO}_{2,72}$ weist darüber hinaus mit $d(\text{W-W}) = 2,60 \text{ Å}$ und $d(\text{W-W}) = 3,30 \text{ Å}$ kürzere Wolfram-Wolfram-Abstände bei kantenverknüpften Oktaedern auf (vgl. Abb. 4.15 grau). Durch den Vergleich der unterschiedlichen PDF kann der dominante Abstand in der PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ bei $r = 3,79 \text{ Å}$ dem Abstand zwischen zwei Wolframa-

tomen zugeordnet werden und ist damit etwas größer als der Abstand im $W_2O_3(PO_4)_2$ von $d(W-W) \approx 3,61 \text{ \AA}$ und liegt zwischen den Wolfram-Wolfram-Abständen von $d(W-W) = 3,77 \text{ \AA}$ und $d(W-W) = 3,92 \text{ \AA}$ im tetragonalen WO_3 . Die Abstände zwischen $r = 1,79 \text{ \AA}$ und $r = 2,01 \text{ \AA}$ lassen sich an Hand der drei Referenzstrukturen den kürzesten Wolfram-Sauerstoff-Abständen zuordnen. Die Auflösung ist unzureichend, um eine genaue Aussage über auftretende terminale Wolfram-Sauerstoff-Bindungen ($d(W=O_t) = 1,676 \text{ \AA}$ in $W_2O_3(PO_4)_2$) zu treffen. Der Abstand bei $r \approx 1,49 \text{ \AA}$ kann Sauerstoff-Phosphor Bindungen zugeordnet werden und ist damit nur minimal kürzer als im orthorhombischen $W_2O_3(PO_4)_2$ mit $d(P-O) = 1,52 \text{ \AA}$. Zwischen den Wolfram-Sauerstoff und Wolfram-Wolfram Abständen finden sich die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände und ein Abstand bei $r = 3,30 \text{ \AA}$ der im tetragonalen WO_3 nicht auftritt, wohl aber in $W_2O_3(PO_4)_2$ bei $d(W-P) = 3,23 \text{ \AA}$ und dem Abstand zwischen benachbarten Wolfram- und Phosphoratomen entspricht. Dieser Abstand kann beim Vergleich mit der Struktur von $WO_{2,72}$ auch einem Wolfram-Wolfram-Abstand bei kantenvernüpften Oktaedern entsprechen. Informationen über die mittleren Koordinationszahlen der Atome lassen sich aus der vorliegenden Messung nicht erhalten.

Tabelle 4.3: Vergleich der Atomabstände in $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (PDF), orthorhombischem $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[76], WO_3 ^[67] und $WO_{2,72}$ ^[136].

| Atompaar | $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ | $W_2O_3(PO_4)_2$ -o | WO_3 | $WO_{2,72}$ |
|----------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------------|
| d(P-O) | 1,49 Å | 1,52 Å | - | - |
| d(W-O _t) | - | 1,676 Å | - | - |
| d(W-O) | 1,79 Å - 2,01 Å | 1,8 Å - 2,1 Å | 1,71 Å - 2,21 Å | 1,78 Å - 2,25 Å |
| d(O-O) | 2,41 Å - 2,93 Å | 2,72 Å | 2,65 Å - 2,73 Å | 2,49 Å - 3,17 Å |
| d(P-W) | 3,30 Å | 3,23 Å | - | - |
| d(W-W) | 3,79 Å | 3,61 Å | 3,77 Å, 3,92 Å | 2,60 Å, 3,30 Å, 3,65 - 3,96 Å, |

4.2.4 Modellierung der PDF

Neben den direkten Aussagen über die Abstände, die aus der gemessenen PDF von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ gewonnen werden können, ist es durch eine Verfeinerung des Strukturmodells im Rahmen eines „small-box“-Modells möglich, weitere Informationen über die Struktur zu erhalten. Dabei werden für einfache Modelle die PDF berechnet und an die experimentelle PDF angepasst. Die verwendeten Modelle beruhen auf Strukturen, deren lokale Umgebungen als Fragmente verwendet werden. Die Eingrenzung des verfeinerten Abstandsbereichs auf die lokale Umgebung hat zur Folge, dass die Gesamtstruktur teilweise stark verzerrt wird. Im Rahmen eines solchen „small-

4 Charakterisierung und Modellierung der ReO₃-artigen Phosphate

box“-Modells lassen sich primär Aussagen über die lokale Struktur und auftretende Struktur motive erhalten. Tabelle 4.4 fasst die Ergebnisse zusammen, die mit Hilfe des Programms PDFgui generiert wurden.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der mit PDFgui^[125] simulierten Modelle für die Struktur von (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}.

| # | Startkonfig. | Modifikationen | Ergebnis |
|---|---|--|---|
| 1 | WO ₃ (P_n^4cc) | W-Lagen mit 25 % P 1x1x2 Superzelle | - nur gute Anpassung der Nahordnung ($R_w = 36,96 \%$) - Struktur stark verzerrt - ohne Sauerstoffdefizit |
| 2 | WO ₃ (P_n^4cc) | Substitution von einem W-Atom durch Phosphor | - gute Anpassung der Nahordnung mittlere Abstände schwächer ($R_w = 18,28 \%$) - Phosphatgruppe stark verzerrt - ohne Sauerstoffdefizit |
| 3 | W ₈ P ₄ O ₃₂ (MPTB m = 6) | ohne Verfeinerung der O-Lagen | - Anpassung der PDF mit stärkeren Abweichungen $R_w = 28,06 \%$ - physikalisch sinnvolle Abstände |
| | | mit Verfeinerung der O-Lagen | - gute Anpassung der PDF $R_w = 11,66 \%$ zu kurze W-O-Abstände (1,49 Å) |
| 4 | WO ₃ (P_n^{21}) W ₈ P ₄ O ₃₂ (MPTB m = 4) | Zweiphasen Modell ohne Verfeinerung der O-Lagen | - gute Anpassung der PDF ($R_w = 17,53 \%$) - Annähernd korrekte Summenformel (W _{0,77} P _{0,23})O _{2,77} physik. sinnvolle Abstände - Sauerstoffdefizit zu groß (W ^V) |
| | | mit Verfeinerung der O-Lagen | - noch bessere Anpassung der PDF ($R_w = 10,87 \%$) zu kurze W-O-Abstände (1,52 Å) |

Modell Nr.1

Ausgehend von einer Mischbesetzung der vier Wolframlagen in tetragonalem WO₃ mit 25 % Phosphor konnte ein Modell (Nr. 1) entwickelt werden, dessen simulierte PDF ($R_w = 36,96 \%$) im Bereich der Nahordnung nur wenig von der PDF von (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875} abweicht (Abb. 4.16). Tabelle 4.5 fasst die Ergebnisse der Verfeinerung zusammen. Alle charakteristischen Abstände der experimentellen PDF von (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875} finden sich in der Simulation. Die Struktur, die dieser Simulation zu Grunde liegt, weist stärker verzerrte Oktaeder auf als die Startkonfiguration. Eine Verdopplung der kristallografischen c-Achse führt dazu, dass die starke Verzerrung der Oktaeder abnimmt und die simulierte PDF besser an die PDF von (W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875} angepasst werden kann. Die Verdopplung der kristallografischen c-Achse sorgt zudem dafür, dass die Zahl der Formeleinheiten auf $Z = 8$ erhöht wird, wodurch das Sauerstoffdefizit bei einem Zellinhalt von W₆P₂O₂₃ im Vergleich zu WO₃ ein Atom be-

trägt. In der Struktur treten erwartete kurze Wolfram-Sauerstoff-Abstände von 1,44 Å, 1,49 Å, 1,54 Å und 1,57 Å auf, die eher einem Phosphor-Sauerstoffabstand zugeordnet werden können. Diese kurzen Abstände liegen alle parallel zur kristallografischen c-Achse und treten jeweils nur einmal pro Zentralatom auf. Eine Verfeinerung der lokalen Struktur mit dem Ziel die Umgebung der entsprechenden Wolframatome so zu ändern, dass eine Phosphatgruppe entsteht, führte zu keinem Erfolg. Die Entfernung eines beliebigen axialen Sauerstoffatoms (entlang der c-Achse) führt in der weiteren Verfeinerung zu einer starken Verzerrung der Oktaeder. Die Metallatome wandern aus der Basisfläche der entstandenen quadratischen Pyramide heraus in die verwaiste Lücke und bilden keine Koordinationspolyeder mehr. Das Modell Nr. 1 erlaubt keine weiterführende Aussage über die lokale Struktur und bestätigt lediglich die bereits vorher direkt aus der PDF abgelesene Informationen hinsichtlich der Abstände.

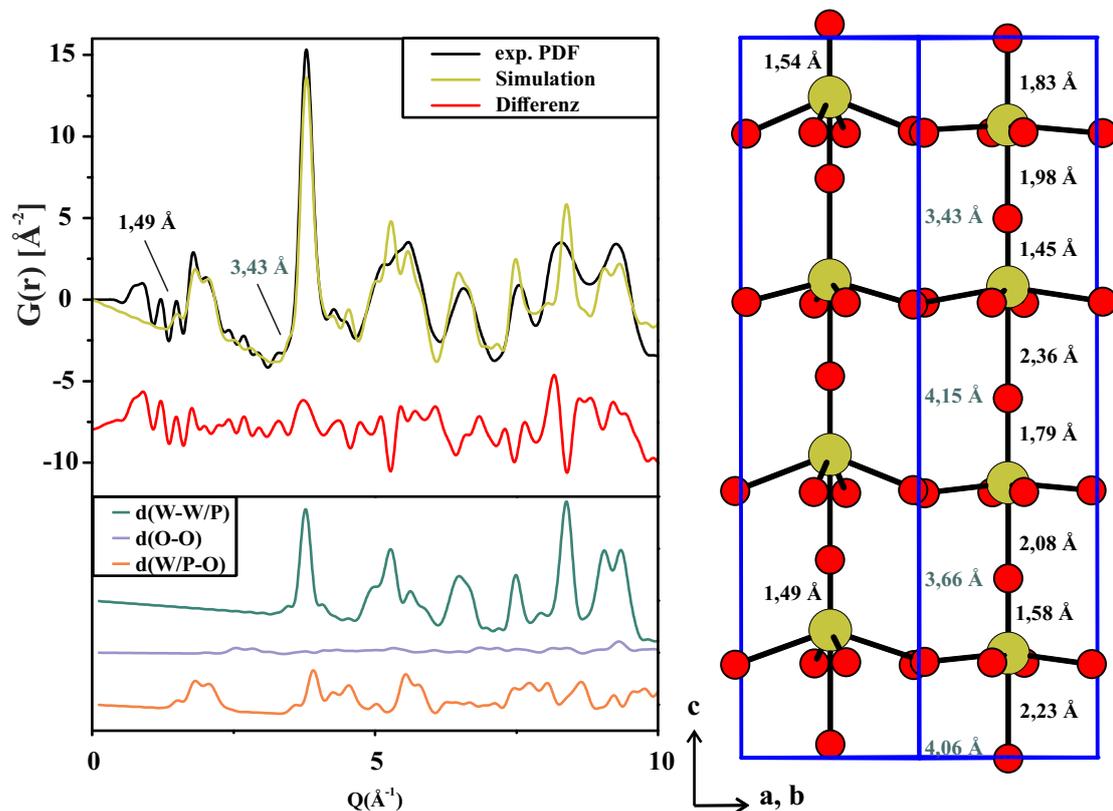


Abbildung 4.16: Verfeinertes Strukturmodell für $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (rechts) und Vergleich der simulierten PDF (gold) des abgeleiteten Strukturmodells Nr.1 und partielle PDF für die W-W/P-, O-O und W/P-O-Abstände (links) mit der experimentellen PDF. Wolfram/ Phosphoratome im Strukturmodell als goldene Kugeln; Sauerstoffatome als rote Kugeln; Wolfram-Sauerstoffabstände entlang der c-Achse in schwarz und Wolfram-Wolfram-Abstände in grau.

Tabelle 4.5: Angaben zur Verfeinerung der PDF von Modell Nr.1 mit *PDFgui*.

| | |
|------------------------|--|
| Gitterparameter, Start | $a = 5,2885(5) \text{ \AA}$ $c = 15,725(2) \text{ \AA}$ |
| Gitterparameter, Final | $a = 5,295(2) \text{ \AA}$ $c = 15,24(2) \text{ \AA}$ |
| χ^2 | 1,1556 |
| R_w | 36,96 % |
| Verfeinerter Bereich | 0,1 \AA - 10 \AA |
| Parameter | 51 |
| Constraints | 112 |

Modell Nr.2

Für das Modell Nr. 2 wurde an Stelle des statistischen Einbaus von Phosphor auf der Wolframlage ein geordnetes Modell gewählt in dem ein Wolframatom in der tetragonalen Modifikation von WO_3 ($P\frac{4}{n}cc$) durch Phosphor ersetzt wurde. Dabei spielt es keine Rolle, welches der vier Wolframatom in der Elementarzelle ersetzt wird, da alle symmetrieabhängig sind. Aus Modell Nr. 1 ist ersichtlich, dass die Anpassung der PDF im Bereich $r > 7 \text{ \AA}$ schwierig ist und nur die Nahordnung gut beschrieben werden kann. Aus diesem Grund wurde der anzupassende Abstandsbereich im Vergleich zum Modell Nr. 1 auf $1,18 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA}$ geändert. Die untere Grenze liegt immer noch unterhalb der kürzesten physikalisch sinnvollen Abstände in Wolframphosphaten. Für

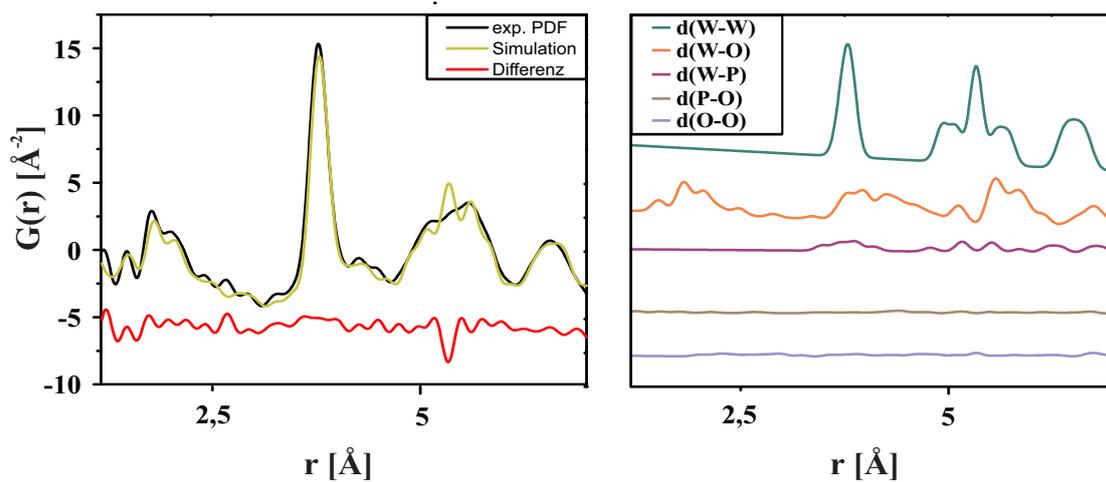


Abbildung 4.17: Vergleich der experimentellen PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.2 (links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts).

diesen kleineren Bereich der experimentellen PDF lässt sich die simulierte Kurve (Abb. 4.17) deutlich besser anpassen $R_w = 18,28 \%$. Die Angaben zur Verfeinerung finden sich in Tabelle 4.6. Bei $5,34 \text{ \AA}$ zeigt sich eine stärkere Abweichung der simulierten von der experimentellen PDF, die sich durch die partielle PDF einem Abstand zweier Wolframatome voneinander zuordnen lässt. Dieses deutlich zu starke Maximum in der simulierten PDF ist auf die Größe der Elementarzelle zurückzuführen und kann auch bei der Simulation für das Strukturmodell Nr. 1 beobachtet werden. Der Gitterparameter a beträgt $5,34 \text{ \AA}$, wodurch dieser Abstand überproportional häufig auftritt. Die partiellen PDF weisen für den Abstand Phosphor-Sauerstoff und die Abstände der Sauerstoffatome untereinander keinen signifikanten Beitrag zur gesamt PDF auf. Die partielle PDF für das Atompaar Wolfram-Sauerstoff weist ein erstes Maximum bereits bei $r = 1,49 \text{ \AA}$ auf, was selbst für eine terminale Wolfram-Sauerstoff-Bindung sehr kurz ist. Das Strukturmodell (Abb. 4.18) weist um das Phosphoratom eine Viererkoordination auf, wie es für eine Phosphatgruppe erwartet wird. Die Phosphatgruppe ist stark verzerrt und weist mit $d(\text{P-O}) = 1,24 \text{ \AA}$ einen sehr kurzen Abstand auf. Die nächst längere Bindung ist mit $d(\text{P-O}) = 1,53 \text{ \AA}$ typisch für Phosphatgruppen. Die beiden weiteren Phosphor-Sauerstoffabstände sind mit $d(\text{P-O}) = 1,77 \text{ \AA}$ und $2,14 \text{ \AA}$ deutlich zu lang. Der Koordinationspolyeder ist stark verzerrt und das Phosphoratom aus diesem herausgerückt. Die zwei aus der Koordinationssphäre entfernten Sauerstoffatome befinden sich in einem Abstand $2,61 \text{ \AA}$ und $2,74 \text{ \AA}$ zum Phosphoratom. Beide sind als terminale Sauerstoffatome an zwei Wolframatome mit $d(\text{W-O}) = 1,48 \text{ \AA}$ und $1,80 \text{ \AA}$ gebunden. Der Abstand von $1,48 \text{ \AA}$ ist selbst für eine terminale Bindung $(\text{W}\equiv\text{O})^{4+}$ zu kurz. Darüber hinaus findet sich noch eine mit $1,54 \text{ \AA}$ deutlich zu kurze Wolfram-Sauerstoffbindung am verbliebenen Wolframatom. Insgesamt liegen demnach vier kurze Bindungen vor, die, wenn sie alle am Phosphor gebunden wären, eine komplette Phosphatgruppe beschreiben. Dies würde der Erwartung für die experimentelle Zusam-

Tabelle 4.6: Angaben zur Verfeinerung der PDF von Modell Nr. 2 mit *PDFgui*.

| | |
|------------------------|--|
| Gitterparameter, Start | $a = 5,2885(5) \text{ \AA}$ $c = 7,8626(8) \text{ \AA}$ |
| Gitterparameter, Final | $a = 5,34(1) \text{ \AA}$ $c = 7,50(4) \text{ \AA}$ |
| χ^2 | 0,4044 |
| R_w | 18,28 % |
| Verfeinerter Bereich | $1,18 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA}$ |
| Parameter | 54 |
| Constraints | 55 |

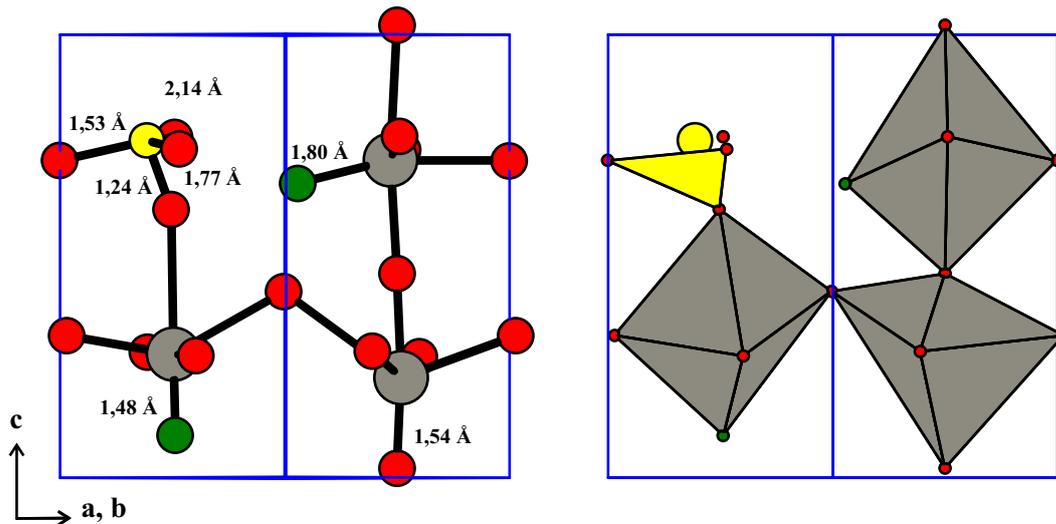


Abbildung 4.18: Verfeinertes Strukturmodell Nr. 2 für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit Bindungslängen für die terminalen W-O-Bindungen, die kürzeste nicht terminale W-O-Bindung und die Bindungen in der Phosphatgruppe. Wolframatome als graue Kugeln; Phosphoratome als gelbe Kugeln; verbrückende Sauerstoffatome als rote Kugeln; terminale Sauerstoffatome als grüne Kugeln; Wolfram-Sauerstoffabstände entlang der c-Achse in schwarz und Wolfram-Wolfram-Abstände in grau.

mensetzung entsprechen. Das verwendete Strukturmodell für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ lässt sich mit der Summenformel $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_3$ beschreiben und weist demnach noch zu viele Sauerstoffatome auf. Die Entfernung von Sauerstoffatomen aus der $1 \times 1 \times 1$ Zelle würde zu einem Sauerstoffdefizit führen. Eine statistische Entfernung von Sauerstoff durch Reduzierung der Besetzungsfaktoren der Sauerstoffatome lässt sich auf Grund der Datenqualität nicht verfeinern. Um den Sauerstoffunterschuss zu realisieren, kann aus einer $1 \times 2 \times 2$ Superzelle ein einzelnes Sauerstoffatom entfernt werden, wodurch sich eine Sauerstofffehlstelle bildet. Bereits die Verwendung einer $1 \times 1 \times 2$ Superzelle wie im ersten Strukturmodell resultiert in Strukturmodellen, die keine klaren Koordinationspolyeder mehr aufweisen und deutlich schlechter die PDF beschreiben als das einfache Modell, weswegen die Verwendung größerer Superzellen des Strukturmodells Nr. 2 nicht in Betracht gezogen wurden. Der Grund dafür ist die zu hohe Zahl an freien Variablen und die nicht mögliche Verfeinerung der mittleren und langen Abstände ($r > 7 \text{ \AA}$).

Modell Nr.3

Weder der statistische (Nr. 1) noch der geordnete (Nr. 2) Einbau von Phosphor in die tetragonale Modifikation von WO_3 lieferten ein Strukturmodell, das die Phosphatgruppen korrekt beschreibt. In einem dritten Strukturmodell wurden die Phosphatgruppen durch die Monophosphat-Wolframbronze $\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{44}$ ^[191] $((\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 6$), die das korrekte Verhältnis zwischen Wolfram und Phosphor aufweist, vorgegeben. Der Vergleich der experimentellen PDF (schwarz) mit der simulierten PDF für die Struktur von $\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{44}$ (grau) in Abbildung 4.19 zeigt zunächst, dass lediglich das Maximum, welches den Wolfram-Wolfram-Abstand beschreibt, gut reproduziert wird. Die Häufigkeit der anderen Abstände wird mit Ausnahme des Abstands bei $r = 1,50 \text{ \AA}$ überschätzt. Der Abstand bei $r = 1,50 \text{ \AA}$ wird deutlich unterschätzt, das Maximum ist in der Simulation aber leicht verbreitert. Die Verfeinerung des Strukturmodells konvergiert für eine Anpassung im Bereich von $1,18 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA}$ auf $R_w = 28,06 \%$ (Abb. 4.19 oben), ohne dass die Sauerstofflagen verfeinert werden, und auf $R_w = 11,66 \%$ durch Verfeinerung der Sauerstofflagen (Abb. 4.19 unten). Im ersten Fall wird insbesondere der Abstand bei $r = 1,5 \text{ \AA}$ schlecht angepasst und ist in der Simulation deutlich zu schwach. In den partiellen PDF lässt sich erkennen, dass der gesamte Beitrag zu diesem Abstand auf die kürzesten P-O-Abstände zurückgeht und diese anders als in den vorherigen Modellen einen signifikanten Beitrag zur PDF leisten. Die Phosphor-Sauerstoffabstände weisen mit $1,54 \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,60 \text{ \AA}$ nur geringe Unterschiede auf, was zu einem schmalen Maximum führt. Nach der Verfeinerung der Sauerstofflagen liegen die Phosphor-Sauerstoffabstände bei $1,55 \text{ \AA}$ und $2,14 \text{ \AA}$ und die partielle PDF weist ein so breites Maximum auf, dass der Beitrag der Phosphor-Sauerstoff-Abstände relativ zu den anderen Beiträgen vernachlässigbar gering ist. Dass die PDF insgesamt trotzdem besser angepasst wird, ist auf die Änderungen in den Wolfram-Sauerstoff-Abständen zurückzuführen. Die mit $d(\text{W-O}) = 1,62 \text{ \AA}$ bereits relativ kurzen Wolfram-Sauerstoff-Abstände, die an vier der Wolframatome auftreten, werden noch weiter verkürzt ($1,50 \text{ \AA}$; weiße Bindungen in Abb. 4.20 rechts). Mit $1,50 \text{ \AA}$ ist dieser Abstand deutlich zu kurz für eine Wolfram-Sauerstoffbindung. Entsprechend einer $[1+4+1]$ -Koordination wie sie häufig bei Metallylbindungen $(\text{M}\equiv\text{O})^{n+}$ beobachtet wird ist das diesem kurzen Abstand entgegengesetzte Sauerstoffatom im Oktaeder in einem deutlich vergrößerten Abstand von $2,44 \text{ \AA}$ zu finden. Die acht weiteren Oktaeder sind deutlich weniger verzerrt und weisen Wolfram-Sauerstoff-Abstände zwischen $1,78 \text{ \AA}$ und $2,31 \text{ \AA}$ auf, wobei der lange Wolfram-Sauerstoffabstand zu dem Sauerstoffatom gehört, welches auch

[191] P. H. Labbe, M. Goreaud *et al.*, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 324.

4 Charakterisierung und Modellierung der ReO₃-artigen Phosphate

den Abstand von 1,50 Å aufweist. Insgesamt sind die übrigen Wolfram-Sauerstoff-Abstände ähnlich denen im Modell ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (vgl. Abb. 4.20). Die Gitterparameter des Modells ändern sich im Rahmen der Verfeinerung in der Form, dass die *a* und *c* Achsen kleiner werden und die *b* Achse deutlich größer wird. Dies kommt dadurch zustande, dass die zuvor nur leicht gegeneinander verkipp-ten Oktaeder in folge der Verfeinerung stärker gegeneinander verkippt werden. Ein Grund dafür kann die Verkürzung der eigentlich längeren und im Modell zu kurz erhaltenen Wolfram-Sauerstoffabstände von 1,50 Å sein.

Tabelle 4.7: Angaben zur Verfeinerung der PDF von Modell Nr.3 mit *PDFgui*.

| Sauerstofflage verfeinert | nein | ja |
|---------------------------|--|---|
| Gitterparameter, Start | | $a = 5,2927(7) \text{ \AA}$ $b = 6,5604(5) \text{ \AA}$ $c = 23,549(3) \text{ \AA}$ |
| Gitterparameter, Final | $a = 5,279(5) \text{ \AA}$ $b = 7,053(8) \text{ \AA}$ $c = 23,43(5) \text{ \AA}$ | $a = 5,29(3) \text{ \AA}$ $b = 7,08(3) \text{ \AA}$ $c = 23,5(3) \text{ \AA}$ |
| χ^2 | 0,8988 | 0,1649 |
| R_w | 28,06 % | 11,66 % |
| Verfeinerter Bereich | | 1,18 Å - 7 Å |
| Parameter | 22 | 55 |
| Constraints | 235 | 367 |

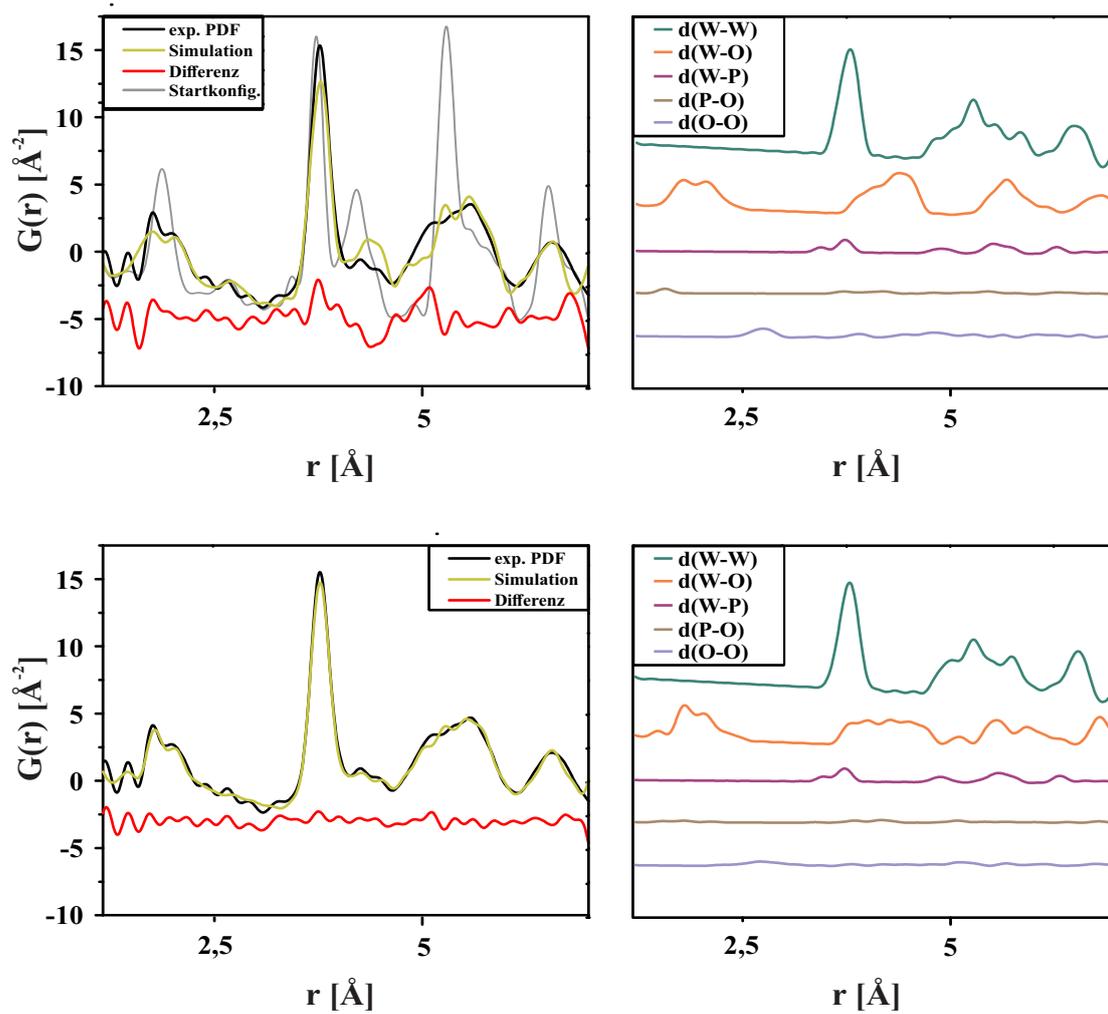


Abbildung 4.19: Vergleich der experimentellen PDF von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ und jeweils einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr. 3 (links) und der dazugehörigen partiellen PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts) ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (oben) und mit Verfeinerung der Sauerstofflagen (unten). Im Vergleich der PDF ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen ist in grau die PDF der Startkonfiguration $W_{12}P_4O_{44}$ eingezeichnet.

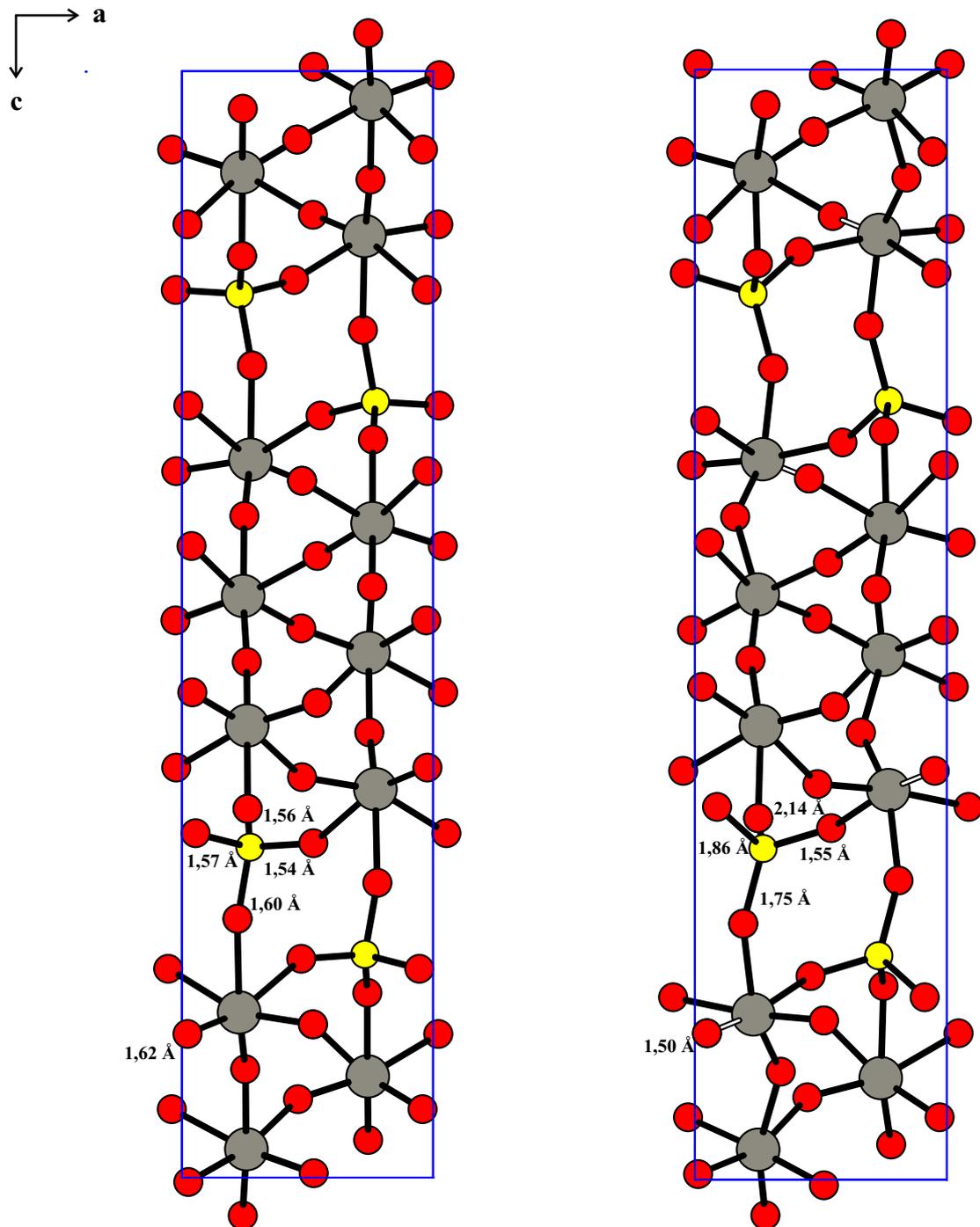


Abbildung 4.20: Von der Struktur von $\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{44}$ abgeleitetes Strukturmodell Nr. 3 für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und mit verfeinerten Sauerstofflagen (rechts). Blickrichtung entlang der b -Achse. Wolframatomte im Strukturmodell als graue Kugeln; Phosphoratomte als gelbe Kugeln; Sauerstoffatomte als rote Kugeln; kürzeste Wolfram-Sauerstoff-Bindungen in weiß.

Modell Nr.4

Zur Beschreibung der PDF einer Struktur ist nicht zwingend ein einphasiges Strukturmodell notwendig, da sich alle auftretenden interatomaren Abstände überlagern und zur PDF beitragen, unabhängig davon, ob sie derselben oder unterschiedlichen Phasen angehören. Das Strukturmodell Nr. 4 geht von einem Zweiphasen-Modell aus. Dabei werden die monokline Raumtemperaturmodifikation von WO_3 und die Struktur der Monophosphat-Wolframbronze $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ $((\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 4$) als Startkonfigurationen verwendet. Die Elementarzelle der monoklinen Modifikation von WO_3 weist eine doppelt so große Elementarzelle auf wie die tetragonale Modifikation, wodurch zusammen mit der niedrigeren Symmetrie mehr Freiheitsgrade für das System zur Verfügung stehen. Darüber hinaus kann durch die größere Elementarzelle die für die ersten beiden Strukturmodelle beobachtet überproportionale Häufung des dem Gitterparameter entsprechenden W-W-Abstands (bei 5,34 Å) vermieden werden. Die Monophosphat-Wolframbronze $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ $((\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 4$) enthält mehr Phosphor als das Wolframphosphat $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$, wodurch durch eine Kombination mit WO_3 ein dem Experiment entsprechendes Wolfram-Phosphor-Verhältnis generiert werden kann. Wie auch bereits für das Modell Nr. 2 und Nr. 3 wurde der anzupassende Bereich auf 1,18 Å - 7 Å reduziert (Angaben zur Verfeinerung in Tab. 4.9). Die Anpassung der PDF (Abb. 4.21) gelingt auch ohne die Verfeinerung der Sauerstofflagen mit $R_w = 17,53$ % ähnlich gut wie für das Strukturmodell Nr. 2 ($R_w =$

Tabelle 4.8: Angaben zur Verfeinerung der PDF von Modell Nr.4 mit *PDFgui* ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen.

| | WO_3 | $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ |
|------------------------|---|--|
| Gitterparameter, Start | $a = 7,33271(2)$ Å $b = 7,5644(2)$ Å $c = 7,7274(3)$ Å $90,488(3)^\circ$ | $a = 5,294(1)$ Å $b = 6,591(2)$ Å $c = 17,415(16)$ Å |
| Gitterparameter, Final | $a = 7,33(2)$ Å $b = 7,63(1)$ Å $c = 7,59(2)$ Å $94,9(1)^\circ$ | $a = 5,525(8)$ Å $b = 6,342(8)$ Å $c = 18,78(4)$ Å |
| Phasenverhältnis | 40 % | 60 % |
| χ^2 | | 0,3460 |
| R_w | | 17,53 % |
| Verfeinerter Bereich | | 1,18 Å - 7 Å |
| Parameter/Constraints | | 29/74 |

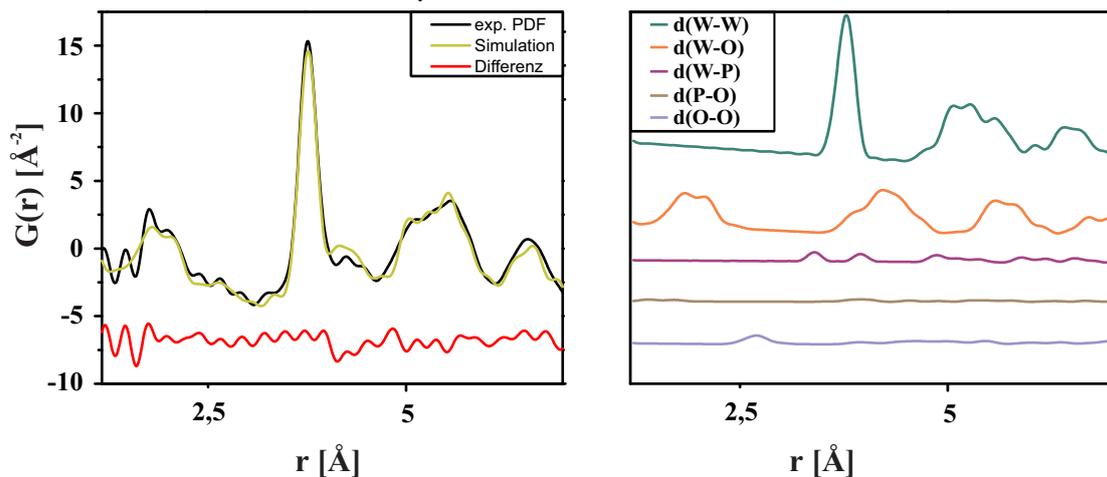


Abbildung 4.21: Vergleich der experimentellen PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.4 ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts).

18,28 %) und besser als für das Strukturmodell Nr. 3 ($R_w = 28,06 \%$). Aus der freien Verfeinerung der Skalierungsfaktoren beider Phasen ergibt sich ein Atomverhältnis für WO_3 ($Z = 8$) und $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ ($Z = 1$) von 4:6. Mit den unterschiedlichen Zellinhalten ergibt sich für das Atomverhältnis eine Summenformel von $(\text{W}_{0,77}\text{P}_{0,23})\text{O}_{2,77}$ in der das $n(\text{W}):n(\text{P})$ Verhältnis annähernd der experimentellen Zusammensetzung $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ entspricht. Die MPTB weist teilweise reduzierte Wolframatome auf, wodurch das zweiphasige Modell im Gesamten zu wenig Sauerstoff beinhaltet. Die partiellen PDF zeigen, dass auch im Rahmen dieses Modells die Wolfram-Wolfram Abstände die PDF dominieren und die Phosphor-Sauerstoff-Abstände kaum ins Gewicht fallen, was auch in der relativ schlechten Anpassung des Maximums bei $1,49 \text{ \AA}$ zu sehen ist. Eine bessere Anpassung dieses Maximums und der gesamten PDF mit $R_w = 10,74\%$ kann durch Verfeinerung der Sauerstofflagen erreicht werden (Abbildung 4.22). Dies führt, wie bereits für Modell Nr. 3 beobachtet, zu einer Verkleinerung bei vier der acht Wolfram-Sauerstoff-Oktäeder in $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ der bereits sehr kurzen Wolfram-Sauerstoff-Abstände von $d(\text{W-O}) = 1,58 \text{ \AA}$ auf $1,52 \text{ \AA}$ (Abb. 4.23). Außer der besseren Anpassung an die experimentelle PDF führt die Verfeinerung der Sauerstofflagen zu keiner besseren Beschreibung der Struktur und auch das Atomverhältnis von 4:6 und damit die Summenformel des Modells ändert sich nicht. Daraus lässt sich schließen, dass der Einfluss des Phosphor-Wolfram-Abstands bei $d(\text{W-P}) = 3,4 \text{ \AA}$ sich deutlich stärker auf den Skalierungsfaktor und damit auf das Phasenverhältnis zwischen $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ und WO_3 auswirkt als der kurze Abstand bei $r = 1,5 \text{ \AA}$. Die Struktur

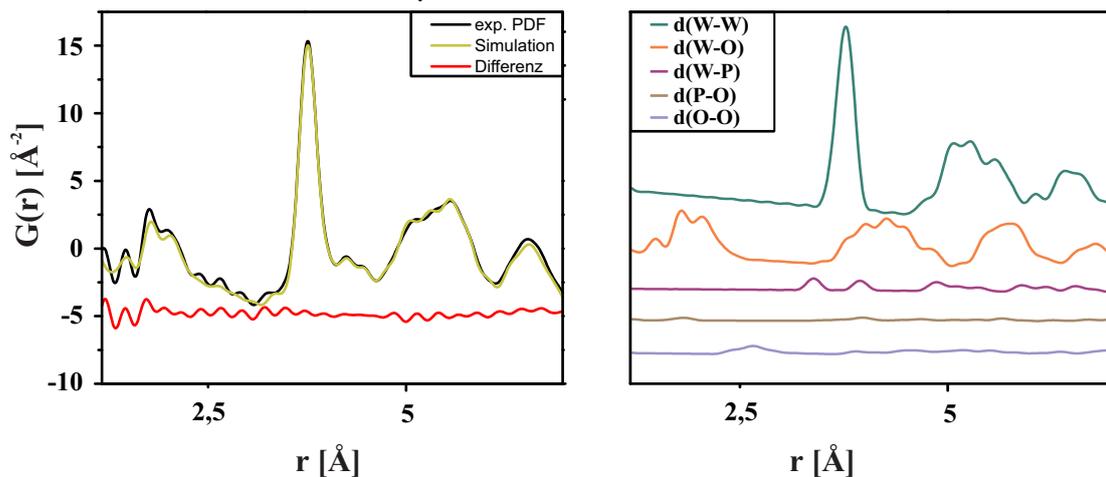


Abbildung 4.22: Vergleich der experimentellen PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.4 mit Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts).

des monoklinen WO_3 erfährt auch durch die Verfeinerung der Sauerstofflagen keine größeren Verzerrungen, wohingegen die Struktur von $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ stärker verzerrt wird. Insbesondere die Phosphatgruppe unterscheidet sich mit $1,18 \text{ \AA}$, $1,73 \text{ \AA}$ und $(2 \times) 1,87 \text{ \AA}$ deutlich von der Ausgangskonfiguration und den typischen Bindungslängen in einer Phosphatgruppe. Im Laufe der Verfeinerung nehmen der b und c Gitterparameter ab, wohingegen der a Wert zunimmt. Die deutliche Zunahme des c Wertes kann auf die Vergrößerung insbesondere der Phosphor-Sauerstoff-Abstände zurückgeführt werden, die parallel zur kristallografischen c -Achse liegen.

4 Charakterisierung und Modellierung der ReO₃-artigen Phosphate

Tabelle 4.9: Angaben zur Verfeinerung der PDF von Modell Nr.4 mit *PDFgui* mit Verfeinerung der Sauerstofflagen.

| | WO ₃ | W ₈ P ₄ O ₃₂ |
|------------------------|--|--|
| Gitterparameter, Start | $a = 7,33271(2) \text{ \AA}$ $b = 7,5644(2) \text{ \AA}$ $c = 7,7274(3) \text{ \AA}$ 90,488(3)° | $a = 5,294(1) \text{ \AA}$ $b = 6,591(2) \text{ \AA}$ $c = 17,415(16) \text{ \AA}$ |
| Gitterparameter, Final | $a = 7,32(8) \text{ \AA}$ $b = 7,63(9) \text{ \AA}$ $c = 7,60(8) \text{ \AA}$ 94,8(1)° | $a = 5,519(7) \text{ \AA}$ $b = 6,348(8) \text{ \AA}$ $c = 18,73(3) \text{ \AA}$ |
| Phasenverhältnis | 40 % | 60 % |
| χ^2 | | 0,1394 |
| R_w | | 10,74 % |
| Verfeinerter Bereich | | 1,18 Å - 7 Å |
| Parameter/Constraints | | 71/242 |

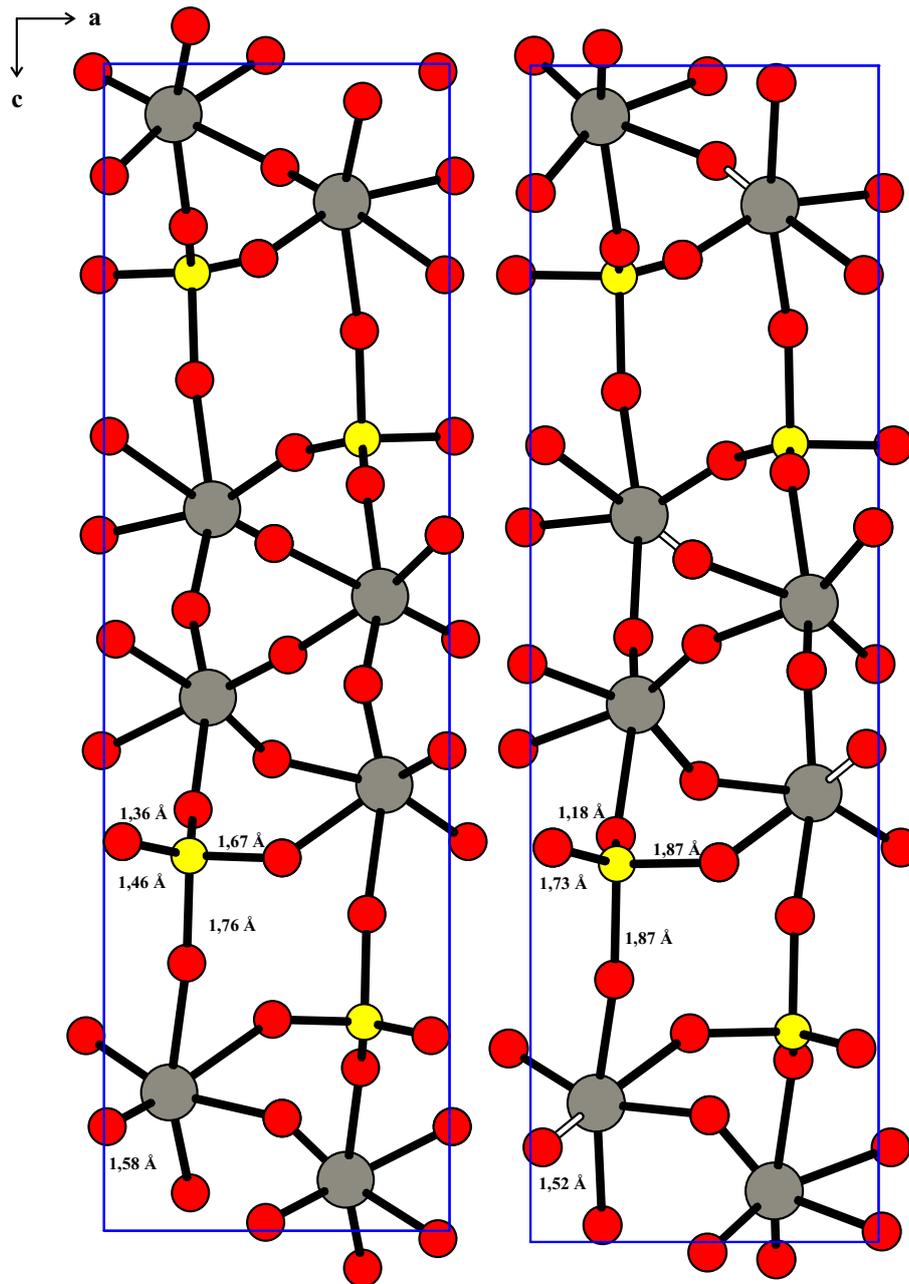


Abbildung 4.23: Von der Struktur von $W_8P_4O_{32}$ abgeleitetes Strukturmodell Nr. 4 für $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und mit verfeinerten Sauerstofflagen (rechts). Blickrichtung entlang der b -Achse. Wolframotope im Strukturmodell als graue Kugeln; Phosphorotope als gelbe Kugeln; Sauerstoffatome als rote Kugeln; kürzeste Wolfram-Sauerstoff-Bindungen in weiß.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellierung

Die Entwicklung von Strukturmodellen basierend auf den Simulationen der Paarverteilungsfunktionen des Wolframphosphats ($\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_{2,875}$) zeigt, dass der Einfluss der Wolframatomatome sehr dominant ist. Im Rahmen der Modellierung ergeben sich Strukturmodelle, die versuchen durch Anpassung der Wolfram-Sauerstoff-Abstände sämtliche Abstände in der PDF anzupassen. Die regulären Wolfram-Sauerstoff-Abstände zeigen eine Anisotropie, die der tetragonalen Modifikation von WO_3 (P_n^4cc) entspricht (vgl. Modell Nr.3). Ähnliche Ergebnisse ergeben sich für die Simulation der PDF von nanoskaligem WO_3 ^[192]. Mehrphasen-Modelle erlauben eine bessere Beschreibung der experimentellen PDF, wie das Modell Nr. 4 zeigt. Mit einfachen Small-Box-Simulationen ist es nicht möglich, eine sinnvolle Beschreibung der Strukturen zu erreichen. Die beste Beschreibung der lokalen Struktur gelingt mit $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (MPTB mit $m = 4$) und monoklinem WO_3 . Dabei fällt auf, dass die W-O-Abstände deutlich anisotroper sind als in der Startkonfiguration von monoklinem WO_3 und in der Intensität den kurzen und langen Abständen von tetragonalem WO_3 ähneln. In den Modellen wurden keine höher kondensierten Phosphatgruppen oder Kantenverknüpfungen von $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern berücksichtigt. Letztere lieferten als Basis in Form von $\text{WO}_{2,72}$ für eine Modellierung keine verwertbaren Ergebnisse. Die Auflösung der PDF lässt eine genauere Differenzierung nicht zu.

[192] D. Saha, K. M. Ø. Jensen *et al.*, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 3741.

5. Perowskit-artige Silber-wolfram-phosphate

5.1 Einleitung

Die Struktur der ReO_3 -artigen Wolframphosphate wie auch die Struktur von ReO_3 können als leere Perowskit-Strukturen beschrieben werden. Dabei bleibt die Position des A-Kations eines Perowskits ABO_3 leer. Diese Lücke kann auch in den ReO_3 -artigen Wolframphosphaten besetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob sich Perowskit-artige Wolframphosphate bilden lassen. Insbesondere bei ReO_3 -artigen Wolframphosphaten, die Kationen wie Silber und Natrium aufweisen, ist eine Besetzung der Zentralen A-Lücke naheliegend. Für die Substitution von B-Kationen durch Phosphor lassen sich in der Literatur Beispiele, wie $\text{SrCo}_{0,91}\text{P}_{0,085}\text{O}_{2,57}$, finden^[193].

Die Perowskit-Struktur ($Pm\bar{3}m$) weist eine Vielzahl von Vertretern auf (SrTiO_3 ^[194], BaTiO_3 ^[195], KMnF_3 ^[196]) und geht auf das namensgebende Mineral CaTiO_3 zurück, welches selbst aber eine verzerrte Struktur besitzt ($Pbnm$ ^[197]). In der Perowskitstruktur ABO_3 besetzen die B-Kationen die Ecken der Elementarzelle und die Sauerstoffatome liegen mittig auf den Kanten der Elementarzelle. Die A-Kationen nehmen die zentrale Position $1/2, 1/2, 1/2$ ein. Dadurch ergibt sich für das B-Kation ein oktaedrischer Koordinationspolyeder durch sechs und für die A-Kationen ein kuboktaedrischer Koordinationspolyeder durch zwölf Sauerstoffatome. Ob eine Verbindung ABO_3 im Perowskit-Strukturtyp kristallisiert, lässt sich nach der Goldschmidt-Regel (Gl. 5.1)

[193] C. Hancock, R. Slade *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2972.

[194] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson *et al.*, *Acta Crystallogr.* **1995**, *B51*, 942.

[195] R. H. Buttner, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr.* **1992**, *B48*, 764.

[196] S. Asbrink, A. Waskowska, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 747.

[197] R. H. Buttner, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr.* **1992**, *48*, 644.

über die Ionenradien (r_A , r_B , r_O) und den Toleranzfaktor t bestimmen^[198].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{r_B + r_O}} \quad (5.1)$$

Weist der Toleranzfaktor t einen Wert zwischen 0,8 und 1,1 auf, kristallisiert die Verbindung im Perowskit-Strukturtyp. Für die ReO_3 -artigen Wolframphosphate mit Silber ($r_{\text{Ag}} = 1,42$ bei K.Z. 8) und Natrium ($r_{\text{Na}} = 1,53$ bei K.Z. 12) ergeben sich Toleranzfaktoren von $t_{\text{Ag}} = 0,99$ und $t_{\text{Na}} = 1,03$. Dabei wurden die Ionenradien von Wolfram ($r_{\text{W}} = 0,74$ bei K.Z. 6) und Phosphor ($r_{\text{P}} = 0,52$ bei K.Z. 6) für die B-Kationen im Verhältnis 2:1 gemittelt. Der verwendete Ionenradius für Sauerstoff liegt bei $r_O = 1,21$ für K.Z. (O^{2-}) = 2. Entsprechend der Toleranzfaktoren ist für Wolframphosphate mit Ag^+ und Na^+ die Perowskit-Struktur denkbar. Eine neuere Beschreibung der Perowskit-Struktur stammt von Scheffler, der basierend auf einer SISSO (sure independence screening and sparsifying operator) Datenanalyse von bekannten Perowskit-Strukturen eine genauere Formulierung des Toleranzfaktors entwickelt hat (Gl. 5.2)^[199]. Diese berücksichtigt die Oxidationsstufe des Kations A n_A . Der nach Scheffler berechnete Toleranzfaktor weist eine 94 %ige Wahrscheinlichkeit auf, eine Perowskit-Struktur vorherzusagen, wohingegen die Goldschmidt-Formel lediglich in 74 % der Fälle zu einer korrekten Vorhersage führt.

$$t = \frac{r_O}{r_B} - n_A \cdot \left(n_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln \frac{r_A}{r_B}} \right) \quad (5.2)$$

Betrachtet man die Ladungsverteilung in Oxiden mit Perowskitstrukturen, finden sich die einfachen Verbindungen $A^{II}B^{IV}\text{O}_3$, $A^I B^V \text{O}_3$ und $A^{III} B^{III} \text{O}_3$. Zusammengenommen mit der ReO_3 -Struktur, welche entsprechend $B^{VI}\text{O}_3$ wäre, kann entsprechend Gleichung 5.3 davon ausgegangen werden, dass im System A-W-P-O (A: Na, Ag) Perowskit-Strukturen ohne Sauerstoffdefizite entlang des quasi binären Schnittes WO_3 - APO_3 auftreten sollten ($x + y = 1$).



Zu Beginn der Arbeit war mit $\text{Ag}_{2,58}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ^[200] nur eine quarternäre Verbindung im System Ag-W-P-O bekannt. Aus den Experimenten ergab sich das neue Phosphat AgWO_2PO_4 , welches isotyp zu $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$, NaWO_2PO_4 und $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ ist.

[198] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477.

[199] C. J. Bartel, C. Sutton *et al.*, **2018**.

[200] D. Mucha, L. Matachowski *et al.*, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 1276.

5.2 Experimente zur Synthese von Natrium- und Silber-wolfram-phosphaten

Mit Silber und Natrium lassen sich tatsächlich perowskit-artige Wolframphosphate durch SCS darstellen (Abb. 5.1 schwarz). Neben den zuvor beschriebenen und verwendeten Ausgangsverbindungen wurden Silbernitrat und Natriumphosphat eingesetzt. Die Synthese erfolgte, wie bereits in Kapitel 3 beschrieben. Dabei zeigten sich für die Synthesen mit Silber nur Reflexe die an Hand des Beugungsmusters von tetragonalem $\text{WO}_3^{[60]}$ indiziert werden konnten. Dieses Beugungsmuster weicht von dem der Perowskite ab, wobei der Anteil an A-Kationen (Ag) deutlich kleiner als in den eigentlichen Perowskiten ist. Die Beimischung einer definierten Menge Silber zum Pulver zeigt, dass der Silbergehalt ausreichend wäre, um bei Vorliegen von elementarem Silber deutliche Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu zeigen (Abb. 5.1 blau). Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse der Synthesen zusammen. Alle erhaltenen Proben weisen eine blassgrüne Farbe auf. Das aus katalytischer Sicht interessantere System mit Silber wurde eingehender untersucht.

Ein orientierendes Experiment mit Natrium zeigt, dass die Bildung von perowskit-artigen Wolframphosphaten für die Zusammensetzung $\text{Na}_{0,05}(\text{W}_{0,79}\text{P}_{0,21})\text{O}_{2,92}\square_{0,08}$.

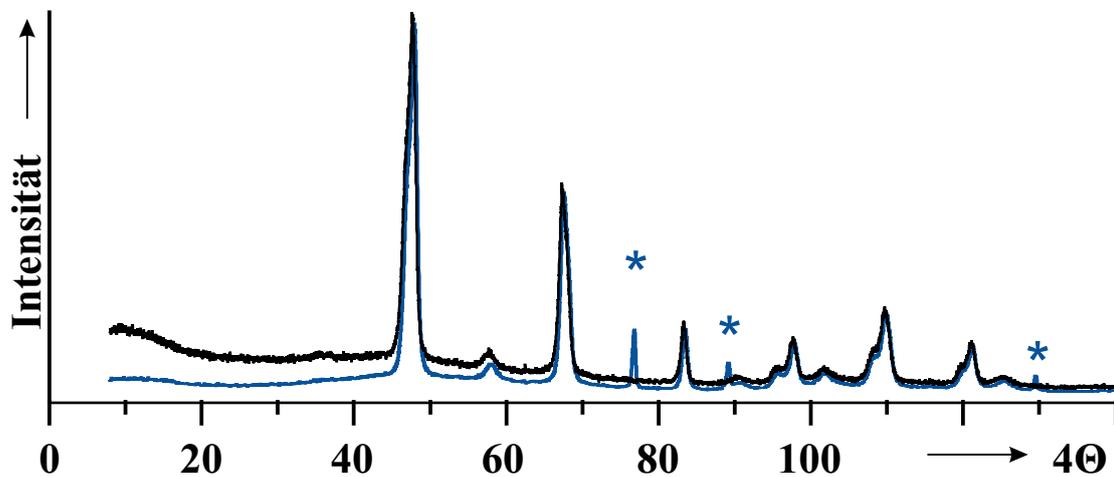


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramm des perowskit-artigen Wolframphosphates mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_{0,05}(\text{W}_{0,79}\text{P}_{0,21})\text{O}_{2,92}\square_{0,08}$ getempert bei 600 °C für 72 Stunden. Beimischung von $0,05\text{ at\%}$ Silber (blau).

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Experimente zum Verlauf der Phasenbildung bei Silber-wolfram-phosphaten. Die Formulierung der Zielverbindung bezieht sich auf die Schreibweise bei Perowskiten, alternativ wird die Zusammensetzung im Einwaage-Dreieck wiedergegeben.

| Zusammensetzung | Temp. (°C) | Dauer (h) | Produkt laut Pulver- diffraktogramm |
|---|---------------|--------------|--|
| $\text{Ag}_{0,05}(\text{W}_{0,79}\text{P}_{0,21})\text{O}_{2,92}\square_{0,08}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,05}\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,20}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 48 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 72 | tetr. $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 700 | 48 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, o- $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2^{b)}$, ht- $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{d)}$ |
| $\text{Ag}_{0,11}(\text{W}_{0,67}\text{P}_{0,33})\text{O}_{2,89}\square_{0,11}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,7}\text{P}_{0,2}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 48 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 72 | tetr. $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | | | |
| $\text{Ag}_{0,11}(\text{W}_{0,56}\text{P}_{0,44})\text{O}_{2,83}\square_{0,17}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,4}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 48 | tetr. $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| $\text{Ag}_{0,18}(\text{W}_{0,82}\text{P}_{0,18})\text{O}_3$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,15}\text{W}_{0,7}\text{P}_{0,15}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 48 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, AgWO_2PO_4 |
| | | | |
| $\text{Ag}_{0,18}(\text{W}_{0,71}\text{P}_{0,29})\text{O}_{2,94}\square_{0,06}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,15}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,25}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 48 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, AgWO_2PO_4 |
| | | | |
| $\text{Ag}_{0,25}(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_3$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,2}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,2}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 24 | Keggin ^{a)} , $\text{WO}_3^{*c)}$ |
| | 600 | 24 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, AgWO_2PO_4 |
| | | | |
| $\text{Ag}_{0,33}(\text{W}_{0,67}\text{P}_{0,33})\text{O}_3$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,25}\text{W}_{0,50}\text{P}_{0,25}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, AgWO_2PO_4 |
| | 600 | 48 | monokl. $\text{WO}_3^{c)}$, AgWO_2PO_4 |
| | | | |

Fortsetzung Tabelle 5.1.

| | | | |
|---|-----|-----|--|
| $\text{Ag}_{0,5}(\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{O}_3/$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,33}\text{W}_{0,34}\text{P}_{0,33}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | AgWO_2PO_4 |
| | 600 | 48 | AgWO_2PO_4 |
| $\text{Ag}_{1,33}(\text{W}_{0,33}\text{P}_{0,67})\text{O}_{3,33}$ | 400 | 0,2 | Keggin ^{a)} |
| $\text{Ag}_{0,57}\text{W}_{0,14}\text{P}_{0,29}$ | 400 | 24 | Keggin ^{a)} |
| | 500 | 96 | $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{\text{d)}$, AgWO_2PO_4 |
| | 600 | 48 | $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{\text{d)}$, AgWO_2PO_4 |

a) Die Keggin-Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ ^[157] wurde zur Simulation des Vergleichsdiffraktogramms verwendet.

b) Monoklines $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ simuliert nach ^[75]; orthorhombisches nach ^[76].

c) Monoklines WO_3 simuliert nach ^[67]; tetragonales WO_3^* basierend auf ^[60].

d) Ag_3PO_4 simuliert nach^[201]; .

5.3 Phasenbeziehungen im System $\text{AgO}_{0,5}/\text{WO}_3/\text{PO}_{2,5}$

Der Einbau von Silber erlaubt die Bildung von perowskit-artigen Wolframphosphaten. Die Beugungsbilder weisen ein Muster auf, das sich basierend auf tetragonalem WO_3 ^[60] indizieren lässt. Auffällig ist der kleinere Zusammensetzungsbereich in dem sich diese Phasen erhalten lassen verglichen mit den Ergebnissen für die Vanadiumwolframphosphate (vgl. Abschnitt 3.3.5). Bereits für Silbergehalte von 15 at% und mehr wird die Bildung einer kristallinen Nebenphase beobachtet (Abb. 5.2). In vielen Fällen trat die Verbindung AgWO_2PO_4 als Nebenphase auf, deren Kristallstruktur im Rahmen dieser Arbeit verfeinert werden konnte (vgl. 5.4.1). Diese Verbindung steht mit der monoklinen Raumtemperatur Modifikation von WO_3 ($P_{\frac{21}{n}}$) im Gleichgewicht und tritt bereits bei 500 °C auf. Sie liegt auf dem quasibinären Schnitt AgPO_3 - WO_3 , auf welchen Perowskit-Strukturen ohne Sauerstoffdefizit zu erwarten wären.

Bei Experimente mit geringem Silberanteil und dementsprechend einem Sauerstoffdefizit in der Perowskit-Struktur $\text{Ag}_{x-y}(\text{W}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_{3-y}$, wie $\text{Ag}_{0,05}(\text{W}_{0,79}\text{P}_{0,21})\text{O}_{2,92}\square_{0,08}$, $\text{Ag}_{0,11}(\text{W}_{0,56}\text{P}_{0,44})\text{O}_{2,83}\square_{0,17}$ und $\text{Ag}_{0,11}(\text{W}_{0,56}\text{P}_{0,44})\text{O}_{2,83}\square_{0,17}$ lassen sich bei 600 °C Reflexe identifizieren, die sich den perowskit-artigen Wolframphosphaten zuordnen lassen. Für ideale Perowskit-Zusammensetzungen $\text{Ag}_x(\text{W}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_3$ werden AgWO_2PO_4 und WO_3 beobachtet.

[201] J. Newsam, A. Cheetham *et al.*, *Solid State Ion.* **1980**, 1, 377.

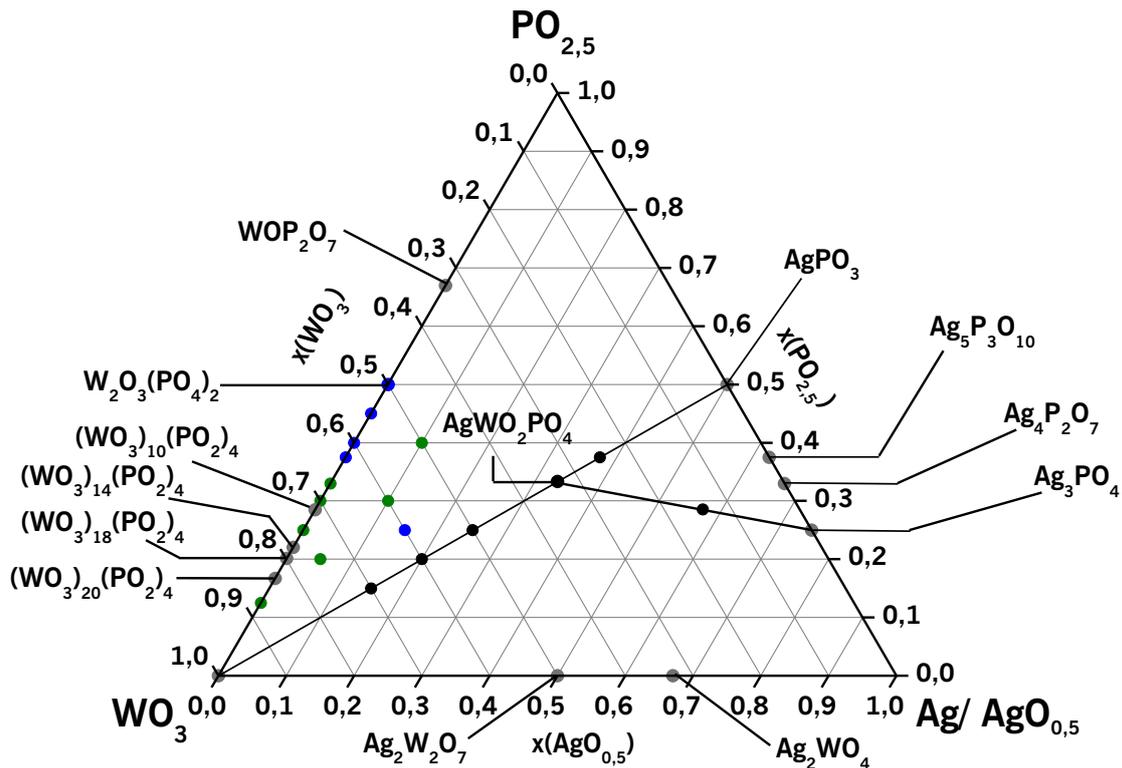


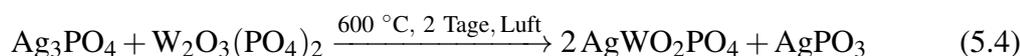
Abbildung 5.2: Phasenbildung im quasi-ternären System $\text{AgO}_{0,5}\text{-PO}_{2,5}\text{-WO}_3$. Grüne Punkte markieren Experimente, bei denen einphasige perowskit-artige Wolframphosphate erhalten wurden; blaue Punkte markieren Experimente mit perowskit-artigen Wolframphosphaten und Nebenphasen; graue Punkte zeigen Verbindungen, die bereits vor Beginn dieser Arbeit in der Literatur bekannt waren. Die schwarzen Punkte und Linien stellen Untersuchungen der Gleichgewichtsbeziehungen von AgWO_2PO_4 mit WO_3 und den Silberphosphaten dar.

5.4 AgWO_2PO_4 und NaWO_2PO_4

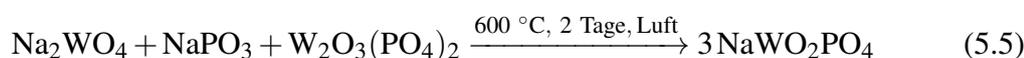
Seit mehr als 40 Jahren sind in der Literatur bereits die Verbindungen $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$, NaWO_2PO_4 und $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ bekannt^[202]. Es ist somit umso überraschender, dass AgWO_2PO_4 bisher noch nicht beschrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit trat diese Verbindung als Nebenphase bei SCS Experimenten im System $\text{AgO}_{0,5}/\text{WO}_3/\text{PO}_{2,5}$ auf (vgl. Abschnitt 5.3). Die Festkörperreaktion zwischen Ag_3PO_4 und $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Gl. 5.4) lieferte ein guinierreines Produkt nach Ausweis des Pulverdiffraktogramms. Das weitere Produkt (vgl. Gl. 5.4) AgPO_3 konnte nicht beobachtet werden, da dieses bei

[202] P. Kierkegaard, S. Holmen, *Ark. Kemi* **1965**, 23, 213, P. Kierkegaard, *Ark Kemi* **1962**, 18, 553.

600 °C als Schmelze vorliegt und beim Abkühlen glasartig erstarrt.



An Hand des Vergleiches des Pulverdiffraktogramms des Produkts mit jenem der Natriumverbindung NaWO₂PO₄ konnte AgWO₂PO₄ identifiziert werden (Gl. 5.3). Die Herstellung von einphasigen Pulverproben von AgWO₂PO₄ erfolgte im Anschluss über SCS. Einkristalle von AgWO₂PO₄ und NaWO₂PO₄ konnten durch langsames Abkühlen der jeweiligen Schmelzen gewonnen werden. Zunächst wurden über SCS eine pulverförmige Proben von AgWO₂PO₄ und mittels einer Festkörperreaktion von NaWO₂PO₄ (Gl. 5.5) hergestellt.



Mittels Differenzthermoanalyse der Natriumverbindung (Abb. 9.15) konnte ein Temperaturverlauf zur Kristallisation von Einkristallen aus der Schmelze abgeleitet werden. NaWO₂PO₄ schmilzt bei 868 °C. AgWO₂PO₄ liegt bei 900 °C ebenfalls als Schmelze vor. Schnelles Abkühlen der Schmelzen beider Zusammensetzungen führt dazu, dass sie glasartig erstarren. In der Literatur finden sich mehrere Arbeiten zur Untersuchung von Phosphatgläsern mit Natrium und Silber. Langsames Abkühlen mit 1 K·h⁻¹ von 900 °C auf 840 °C, führte zur Rekristallisation der erstarrten Schmelze. Aus dieser ließen sich Einkristalle entnehmen und für eine Röntgenstrukturanalyse verwenden. Die Kristallite beider Verbindungen sind farblos mit einem leichten Gelbstich.

5.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturen von AgWO₂PO₄ und NaWO₂PO₄ konnten mit dem Programm SHELXS-97^[132] gelöst und mit dem Programm SHELXL-2014^[134] verfeinert werden. Beide Programme sind im Softwarepaket WinGX^[133] enthalten. Die Datensätze wurden mit einem Bruker Apex-II CCD Diffraktometer aufgenommen, welches über die Bruker APEX2 Software gesteuert wird und mit einer Molybdän-Röntgenquelle ausgestattet war. Die Zellbestimmung und die Datenreduktion erfolgten mittels der Software Bruker SAINT. Informationen zur Datensammlung und zur Kristallstrukturverfeinerung von AgWO₂PO₄ und NaWO₂PO₄ finden sich zusammengefasst in Tabelle 5.2.

5 Perowskit-artige Silber-wolfram-phosphate

Tabelle 5.2: Informationen zur Datensammlung und zur Kristallstrukturverfeinerung von AgWO_2PO_4 und NaWO_2PO_4 . Am Pulver verfeinerte Gitterparameter von NaWO_2PO_4 in eckigen Klammern.

| | | |
|--|--|--|
| Summenformel | AgWPO_6 | NaWPO_6 |
| Strukturformel | AgWO_2PO_4 | NaWO_2PO_4 |
| Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 418,69 | 333,81 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | $Pnma$ | $P\frac{2_1}{n}$ |
| T (K) | 296(2) | 296(2) |
| λ (Å) | 0,71073 | 0,71073 |
| a (Å) | 11,7838(4) | 6,3468(4) [6,340(7)] |
| b (Å) | 6,3436(2) | 11,8686(7) [11,820(15)] |
| c (Å) | 12,1378(4) | 12,0562(8) [12,049(12)] |
| β | | 90,680(4) [91,21(5)] |
| V (Å ³) | 907,32(5) | 907,91(10) |
| Z | 8 | 8 |
| D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 6,1298 | 4,8839 |
| μ (mm^{-1}) | 29,95 | 25,83 |
| Kristallgröße (mm^3) | 0,10x0,10x0,08 | 0,12x0,10x0,08 |
| Kristallfarbe | farblos | farblos |
| F(0 0 0) | 1472 | 1184 |
| Gemessene Reflexe | 8883 | 9858 |
| Unabhängige Reflexe | 2356 | 4452 |
| Absorptionskorrektur | empirisch | empirisch |
| Parameter | 110 | 164 |
| Thetabereich (°) | 2,41 - 36,24 | 3,38 - 36,34 |
| Millerindizes | $-19 \leq h \leq 18;$ $-10 \leq k \leq 10;$ $-13 \leq l \leq 20$ | $-10 \leq h \leq 10;$ $-19 \leq k \leq 19;$ $-20 \leq l \leq 20$ |
| GooF | 1,176 | 1,074 |
| BASF | - | 0,46722 |
| R_{int} | 0,05 | 0,0555 |
| R-Werte ^{a)} [I > 2 θ (I)]: R_1 ; wR_2 | 0,025; 0,057 | 0,0752; 0,2104 |

$$^a) R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

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

5.4.1.1 AgWO₂PO₄

Die Strukturlösung von AgWO₂PO₄ gelang mittels der Patterson-Methode in der Raumgruppe *Pnma*. Aus der Strukturlösung wurde eine Wolframlage, zwei Silber- und vier Phosphorlagen erhalten, aus denen sich im Laufe der Verfeinerung je zwei Wolfram-, Silber- und Phosphorlagen, sowie zehn Sauerstofflagen ergaben. Die Wolfram- und Phosphoratome liegen auf der Wyckofflage 4c. Die Silberatome ließen sich auf der Wyckofflage 8c mit einem Split-Modell, jeweils Halbbesetzung, verfeinern, da ansonsten stark anisotrope, zigarrenförmige Auslenkungsparameter auftraten. Eine Zwillingsverfeinerung ergab kein besseres Strukturmodell als das Split-Modell. Die in der Literatur bekannten Verbindungen AgMoO₂PO₄, NaWO₂PO₄ und NaMoO₂PO₄ [202] sind alle in der Raumgruppe $P\frac{2_1}{n}$ verfeinert worden. Die monokline Raumgruppe führte im Fall von AgWO₂PO₄ zu NPD's (Nicht-positiv-definierten Auslenkungsparametern), die physikalisch ausgeschlossen sind. Dies spricht gegen eine Verfeinerung in der Raumgruppe $P\frac{2_1}{n}$. Die Restelektronendichte ist mit 3,32 e/Å³ (0,44 Å von W2 entfernt) und -2,36 e/Å³ (0,56 Å von W2 entfernt) gering.

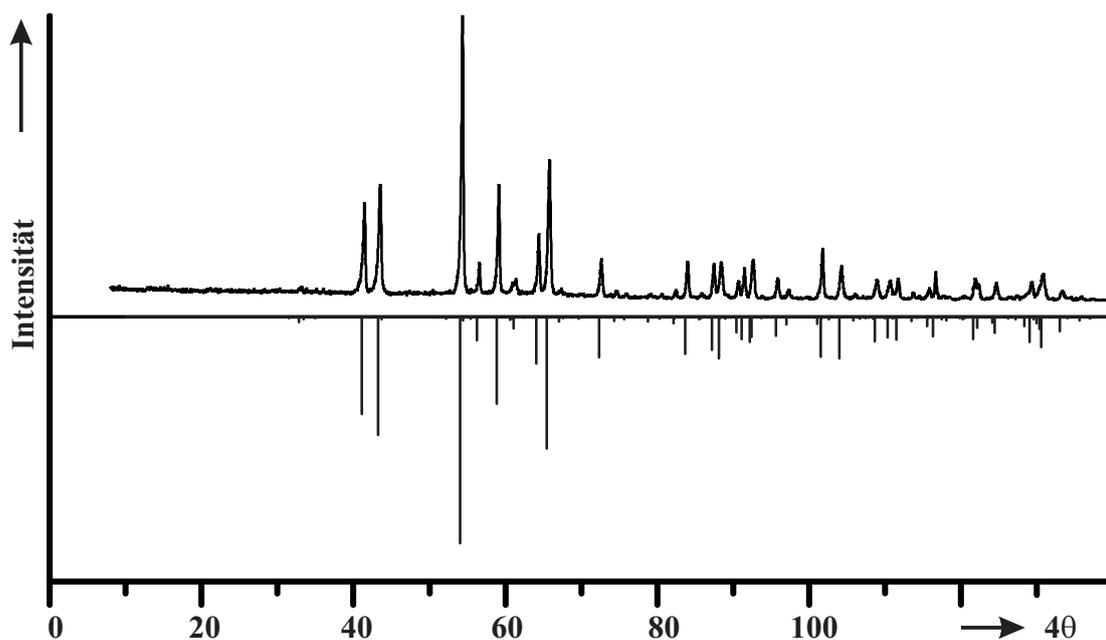


Abbildung 5.3: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von AgWO₂PO₄ mit einer Simulation basierend auf der aus der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen gewonnenen Kristallstruktur von AgWO₂PO₄.

5.4.1.2 NaWO₂PO₄

Die Struktur von NaWO₂PO₄ wurde bereits von P. Kierkegaard^[203] aus der Patterson-Synthese gelöst und mit einem R -Wert von $R_1 = 0,2$ und den Gitterparametern $a = 12,10(1) \text{ \AA}$, $b = 11,96(1) \text{ \AA}$, $c = 6,364(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,75(3)$ in der Raumgruppe P_n^{21} im Jahr 1962 publiziert. Die Raumgruppe der von Kierkegaard publizierten Struktur P_n^{21} unterscheidet sich, wie bereits zuvor erwähnt, von der Raumgruppe $Pnma$ der Silberverbindung AgWO₂PO₄. Die Synthese und Züchtung der Einkristalle von NaWO₂PO₄ wurde durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch eine Verfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe möglich wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur ebenfalls an Hand der Patterson-Methode

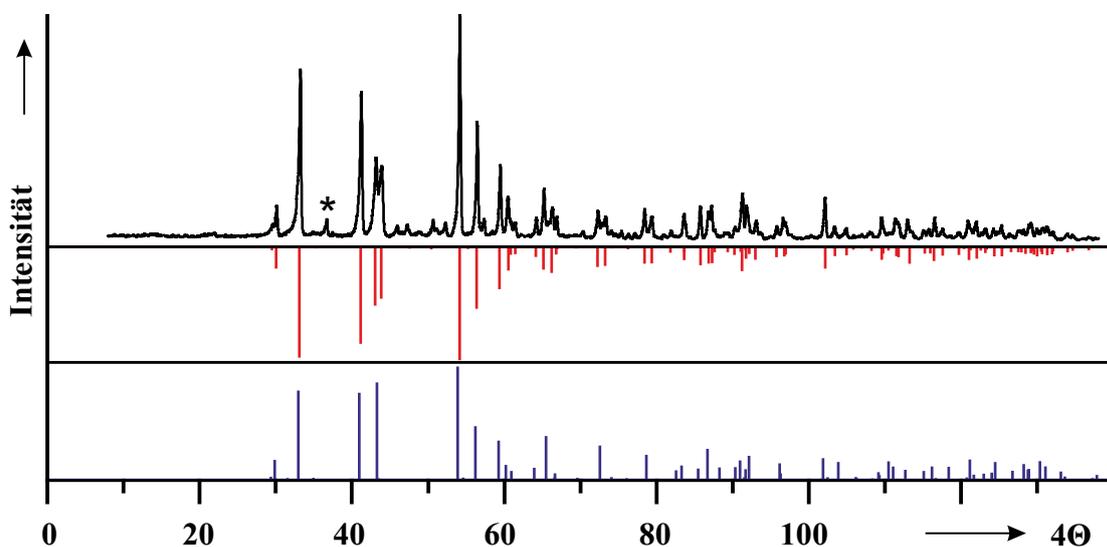


Abbildung 5.4: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von NaWO₂PO₄, hergestellt nach Gl. 5.5, mit Simulationen basierend auf der Einkristallstrukturanalyse von NaWO₂PO₄ (rot) und von AgWO₂PO₄ mit Substitution der Silber Atome durch Na und angepassten Gitterparametern (lila). Die nicht simulierten Reflexe (stärkster mit * markiert) können dem Edukt W₂O₃(PO₄)₂ zugeordnet werden.

in der Raumgruppe P_n^{21} gelöst werden, woraus sich zwei Wolframlagen, eine Phosphorlage und zwanzig Sauerstofflagen erhalten ließen. Die Verfeinerung ergab jeweils zwei Wolfram-, Natrium- und Phosphorlagen, sowie zwölf Sauerstofflagen. Bei dem gemessenen Kristall handelt es sich um einen Zwilling mit einer Größe der Zwillings-Domänen von 46,7 % und 53,3 %, die sich in einer Zwillingsverfeinerung mit der Zwillings-Matrix $(1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1)$ verfeinern ließen. Die Restelektronendichte ist trotz der Zwillingsverfeinerung mit $9,26\ e/\text{\AA}^3$ ($0,65\ \text{\AA}$ von W2 entfernt) und $-2,42$

[203] P. Kierkegaard, *Ark Kemi* **1962**, 18, 553.

$e/\text{\AA}^3$ (1,18 \AA von O3 entfernt) noch relativ hoch und die Intensität einiger schwacher Reflexe wird nicht korrekt wiedergegeben ($F_c^2/F_{c,max}^2 = 0,0$; $K = \bar{F}_o^2/\bar{F}_c^2 = 3,0$; $\text{GooF} = 1,4$). Dies deutet auf weitere Zwillingsdomänen hin, die sich jedoch nicht bestimmen ließen. Die beiden alternativen Zwillings-Matrizen der bereits verwendeten Zwillings-Matrix erlaubten keine bessere Verfeinerung. Alle Versuche der Verfeinerung als höhere Mehrlinge resultierten in einer großen Anzahl negativer, physikalisch sinnloser, anisotroper Auslenkungsparameter. Eine Verfeinerung analog zu AgWO_2PO_4 in der Raumgruppe $Pnma$ (vgl. Abb. 5.4) führte auch nicht zu einem besseren Strukturmodell, sondern ebenfalls zu unsinnigen Auslenkungsparametern. Der Vergleich einer Simulation des Pulverdiffraktogramms basierend auf der im Rahmen dieser Arbeit verfeinerten Kristallstruktur mit einem experimentellen Pulverdiffraktogramm (Abb. 5.4) zeigt, dass eine gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Die Unterschiede zur Verfeinerung von Kierkegaard sind jedoch nicht dramatisch, da die Schweratome (W, P, Na) bereits gut bestimmt worden waren.

5.4.2 Struktur

5.4.2.1 AgWO_2PO_4

Die Struktur von AgWO_2PO_4 (Abb. 5.5) ist aus $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die alternierend in Anionischen-Ketten angeordnet sind, die in der ac -Ebene liegen. Dabei liegen die beiden terminal an das Wolframatom gebundenen Sauerstoffatome in der ac -Ebene und weisen in Richtung der Silberkationen, die sich in den in b -Richtung verlaufenden Lücken zwischen den Ketten befinden und Säulen formen. Die einzelnen Ketten sind in b -Richtung miteinander verbunden und lassen sich durch ein Inversionszentrum in $1/2, 1/2, 1/2$ ineinander überführen. Die Sauerstoff-Wolfram-Abstände liegen im Bereich von $1,715(4) \text{ \AA} \leq d(\text{W-O}) \leq 2,173(4) \text{ \AA}$, wobei der Oktaeder um das Wolframatom W1 weniger stark verzerrt ist. Die *ortho*-Phosphatgruppen weisen mit $1,507(4) \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,541(3) \text{ \AA}$ typische Abstände für Q^0 -Baugruppen auf. Die kristallografischen Daten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst, die Anisotropenauslenkungsparameter in Tabelle 5.4, Atom-Atom-Abständen und -Winkel finden sich im Anhang in den Tabellen 9.18 und 9.18.

Tabelle 5.3: AgWO_2PO_4 . Kristallografische Daten (Wyckofflagen, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktor und isotrope Auslenkungsparameter). Standardabweichung in Klammern.

| Atom | Wyckofflage | x | y | z | $s.o.f.$ | U_{eq} |
|------|-------------|-------------|------------|------------|----------|------------|
| W1 | 4c | 0,10019(1) | 1/4 | 0,12991(1) | | 0,00544(6) |
| W2 | 4c | -0,09885(1) | 3/4 | 0,38404(2) | | 0,00610(6) |
| Ag1 | 8d | 0,2259(1) | 0,5246(3) | 0,3721(2) | 0,5 | 0,0198(2) |
| Ag2 | 8d | 0,2558(2) | 0,4923(4) | 0,3692(2) | 0,5 | 0,0518(6) |
| P1 | 4c | -0,1115(1) | 1/4 | -0,0656(1) | | 0,0071(2) |
| P2 | 4c | 0,0411(1) | 3/4 | 0,6232(1) | | 0,0061(2) |
| O1 | 8d | 0,0783(3) | -0,0564(5) | 0,1341(2) | | 0,0172(6) |
| O2 | 4c | -0,0227(3) | 1/4 | 0,2535(3) | | 0,0120(6) |
| O3 | 4c | -0,0539(4) | 1/4 | 0,0453(4) | | 0,0220(9) |
| O4 | 4c | 0,3254(3) | 3/4 | 0,5063(3) | | 0,0145(7) |
| O5 | 8d | -0,1117(2) | 0,0560(4) | 0,4108(2) | | 0,0110(4) |
| O6 | 4c | -0,1591(4) | 3/4 | 0,2538(3) | | 0,0164(7) |
| O7 | 4c | 0,0446(3) | 3/4 | 0,3605(4) | | 0,0144(7) |
| O8 | 4c | -0,0714(3) | 3/4 | 0,5611(3) | | 0,0100(6) |
| O9 | 4c | -0,2385(3) | 1/4 | -0,0398(4) | | 0,0152(7) |
| O10 | 4c | 0,2067(3) | 1/4 | 0,2295(3) | | 0,0158(7) |

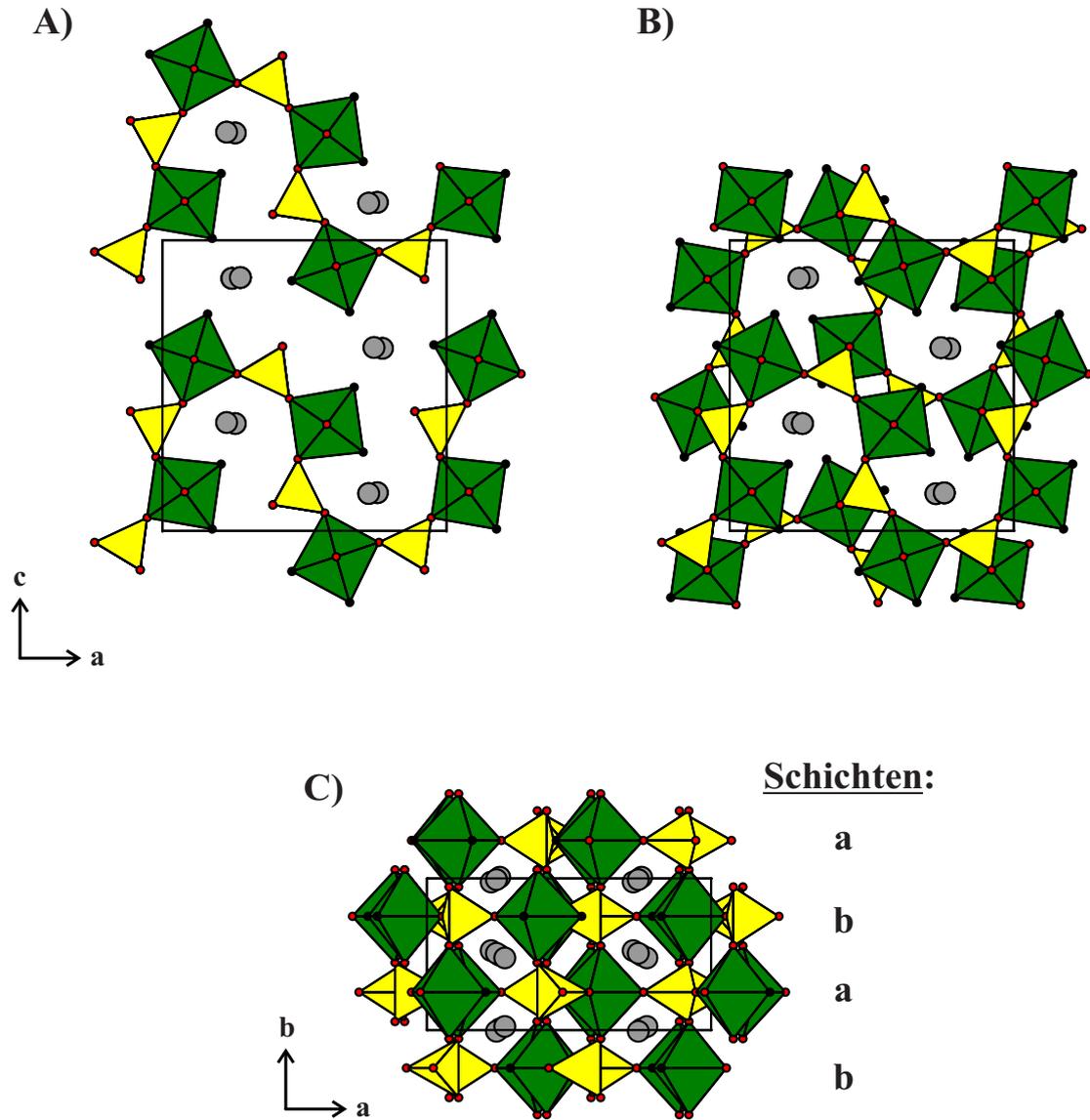


Abbildung 5.5: Kristallstruktur von AgWO_2PO_4 mit Blickrichtung entlang der b -Achse (A, B) und der c -Achse (C). Die Darstellung A) zeigt eine a -Schicht ($-0,06 \leq y \leq 0,56$) der Struktur und B) die vollständige Struktur. $[\text{WO}_6]$ -Oktaeder dargestellt in grün, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb, Silberatome als graue Kugeln, Sauerstoffatome als rote Kugeln und terminale Sauerstoffatome als schwarze Kugeln.

5 Perowskit-artige Silber-wolfram-phosphate

Tabelle 5.4: AgWO_2PO_4 . Anisotrope Auslenkungsparameter. Standardabweichung in Klammern.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{12} | U_{13} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| W1 | 0,00574(8) | 0,00542(8) | 0,00516(8) | 0 | 0,00000(5) | 0 |
| W2 | 0,00590(8) | 0,00580(8) | 0,00660(9) | 0 | 0,00019(5) | 0 |
| Ag1 | 0,0223(4) | 0,0205(5) | 0,0167(4) | -0,00778(3) | 0,0003(3) | 0,0007(3) |
| Ag2 | 0,105(2) | 0,0265(8) | 0,0235(7) | -0,0340(1) | -0,029(1) | 0,0109(5) |
| P1 | 0,0077(5) | 0,0072(5) | 0,0064(5) | 0 | -0,0004(4) | 0 |
| P2 | 0,0066(5) | 0,0071(4) | 0,0046(5) | 0 | -0,000(3) | 0 |
| O1 | 0,029(2) | 0,008(1) | 0,015(1) | -0,002(1) | 0,012(1) | -0,0024(9) |
| O2 | 0,011(2) | 0,017(2) | 0,008(1) | 0 | 0,001(1) | 0 |
| O3 | 0,014(2) | 0,042(3) | 0,010(2) | 0 | -0,004(1) | 0 |
| O4 | 0,015(2) | 0,018(2) | 0,010(2) | 0 | -0,005(1) | 0 |
| O5 | 0,015(1) | 0,006(1) | 0,012(1) | -0,0020(8) | 0,0025(9) | 0,0012(8) |
| O6 | 0,022(2) | 0,017(2) | 0,010(2) | 0 | -0,004(1) | 0 |
| O7 | 0,009(2) | 0,017(2) | 0,017(2) | 0 | 0,003(1) | 0 |
| O8 | 0,009(1) | 0,015(2) | 0,006(1) | 0 | -0,002(1) | 0 |
| O9 | 0,009(2) | 0,018(2) | 0,018(2) | 0 | -0,001(1) | 0 |
| O10 | 0,012(2) | 0,025(2) | 0,011(2) | 0 | -0,002(1) | 0 |

5.4.2.2 NaWO_2PO_4

Die Struktur von NaWO_2PO_4 (Abb. 5.6) ist der Struktur von AgWO_2PO_4 sehr ähnlich und weist ein beinahe identisches Gerüst aus $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern auf. Die Natriumionen liegen in entlang der b-Blickrichtung verlaufenden Kanälen. Im Unterschied zu den Silberionen in AgWO_2PO_4 finden sich die Natriumionen nicht im Zentrum der Lücke, sondern sind alternierend aus dieser Herausgerückt, sodass sich ein Zick-Zack-Muster in b-Blickrichtung verlaufend ergibt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die geringer Größe der Natriumionen, wodurch diese die Lücke unvollständig ausfüllen.

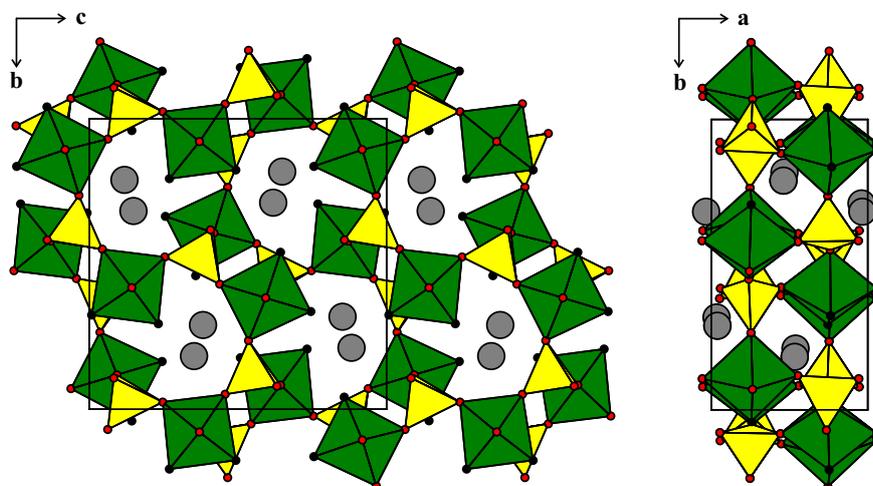


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von NaWO_2PO_4 mit Blickrichtung entlang der a-Achse (links) und der b-Achse (rechts). $[\text{WO}_6]$ -Oktaeder dargestellt in grün, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb, Natriumatome als graue Kugeln, Sauerstoffatome als rote Kugeln und terminale Sauerstoffatome als schwarze Kugeln.

Die Symmetrie der Struktur wird durch die Anordnung der Natriumatome gebrochen. Die Sauerstoff-Wolfram-Abstände liegen im Bereich von $1,722(9) \text{ \AA} \leq d(\text{W-O}) \leq 2,155(8) \text{ \AA}$, wobei der Oktaeder um das Wolframatom W1 weniger stark verzerrt ist. Die *ortho*-Phosphatgruppen weisen mit $1,504(8) \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,580(15) \text{ \AA}$ typische Abstände für Q^0 -Baugruppen auf. Sowohl die $[\text{WO}_6]$ -Oktaeder als auch die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind im Vergleich zu AgWO_2PO_4 etwas verzerrter. Die kristallografischen Daten sind in Tabelle 5.5 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die interatomaren Abstände und Winkel finden sich im Anhang in den Tabellen 9.20 und 9.21. Die Struktur von NaWO_2PO_4 weist mit $908,1 \text{ \AA}^3$ ein Zellvolumen auf, welches um 13 \AA^3 kleiner ist als das der ursprünglich von Kierkegaard veröffentlichten Struktur mit $920,9 \text{ \AA}^3$.

5 Perowskit-artige Silber-wolfram-phosphate

Tabelle 5.5: NaWO₂PO₄. Kristallografische Daten (Wyckofflagen, Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter). Standardabweichung in Klammern.

| Atom | Wyckofflage | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U_{eq}</i> |
|------|-------------|--------------|------------|------------|-----------------------|
| W1 | 4e | -0,24319(10) | 0,10153(3) | 0,88592(4) | 0,0246(1) |
| W2 | 4e | 0,24833(8) | 0,39674(3) | 0,86911(3) | 0,0240(1) |
| Na1 | 4e | -0,461(1) | -0,2110(6) | 0,8821(7) | 0,0421(1) |
| Na2 | 4e | -0,534(1) | 0,1824(7) | 0,6481(7) | 0,049(2) |
| P1 | 4e | -0,2568(5) | -0,0412(2) | 0,1223(2) | 0,0232(5) |
| P2 | 4e | 0,2507(7) | 0,6126(2) | 0,0653(2) | 0,0251(5) |
| O1 | 4e | 0,237(2) | 0,3238(7) | 0,9923(8) | 0,033(2) |
| O2 | 4e | 0,255(3) | 0,2934(7) | 0,7688(7) | 0,034(2) |
| O3 | 4e | -0,057(2) | -0,1068(9) | 0,0820(13) | 0,028(3) |
| O4 | 4e | -0,264(2) | 0,0699(6) | 0,0619(6) | 0,024(1) |
| O5 | 4e | -0,059(2) | 0,4175(9) | 0,8576(16) | 0,030(3) |
| O6 | 4e | -0,231(2) | 0,1641(8) | 0,7557(8) | 0,032(2) |
| O7 | 4e | -0,254(2) | 0,2644(6) | 0,9647(6) | 0,029(2) |
| O8 | 4e | -0,446(2) | -0,1174(7) | 0,0927(11) | 0,022(2) |
| O9 | 4e | 0,554(2) | 0,4211(11) | 0,8698(18) | 0,035(3) |
| O10 | 4e | -0,256(2) | -0,0407(7) | 0,8573(7) | 0,030(2) |
| O11 | 4e | 0,239(2) | 0,5508(7) | 0,9564(7) | 0,035(2) |
| O12 | 4e | -0,257(2) | -0,0242(6) | 0,2464(6) | 0,027(1) |

Tabelle 5.6: NaWO₂PO₄. Anisotrope Auslenkungsparameter. Standardabweichung in Klammern.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₂ | U ₁₃ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| W1 | 0,0281(2) | 0,0214(2) | 0,0245(2) | -0,0002(1) | 0,0026(4) | -0,0000(2) |
| W2 | 0,0278(2) | 0,0210(2) | 0,0232(2) | -0,0000(1) | 0,0048(5) | 0,0002(2) |
| P1 | 0,0251(12) | 0,0211(10) | 0,0237(10) | 0,0000(1) | 0,008(2) | 0,000(1) |
| P2 | 0,0249(15) | 0,0228(10) | 0,0232(10) | -0,0000(1) | -0,001(2) | -0,002(1) |
| Na1 | 0,039(3) | 0,039(3) | 0,049(4) | 0,000(3) | 0,004(3) | 0,003(3) |
| Na2 | 0,044(4) | 0,060(5) | 0,043(4) | -0,010(3) | 0,001(3) | 0,004(3) |
| O1 | 0,039(5) | 0,028(3) | 0,033(4) | -0,002(3) | 0,016(5) | -0,017(5) |
| O2 | 0,045(5) | 0,024(3) | 0,034(4) | 0,003(2) | 0,012(7) | -0,001(5) |
| O3 | 0,019(3) | 0,039(5) | 0,026(5) | 0,003(4) | -0,007(4) | 0,003(3) |
| O4 | 0,026(4) | 0,022(3) | 0,024(3) | 0,000(2) | -0,001(4) | 0,001(3) |
| O5 | 0,015(3) | 0,028(4) | 0,047(10) | -0,005(5) | 0,006(4) | 0,001(3) |
| O6 | 0,031(5) | 0,032(4) | 0,033(4) | 0,002(3) | 0,005(5) | -0,005(4) |
| O7 | 0,034(4) | 0,024(3) | 0,030(3) | 0,001(2) | 0,008(6) | -0,005(4) |
| O8 | 0,022(3) | 0,014(3) | 0,030(6) | -0,001(3) | -0,002(3) | 0,002(2) |
| O9 | 0,019(4) | 0,054(6) | 0,031(6) | 0,014(6) | -0,002(4) | 0,005(4) |
| O10 | 0,031(4) | 0,027(3) | 0,033(3) | -0,003(2) | 0,014(5) | 0,004(4) |
| O11 | 0,052(6) | 0,026(3) | 0,028(3) | -0,002(3) | -0,012(6) | 0,004(5) |
| O12 | 0,031(4) | 0,023(3) | 0,026(3) | -0,002(2) | 0,004(5) | -0,002(4) |

5.5 ^{31}P -MAS-NMR Untersuchungen an Silber-wolfram-phosphaten

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der Silber-wolfram-phosphate werden durch ^{31}P -MAS-NMR Spektren unterstützt (Abb. 5.7). Diese zeigen für Experimente bei denen AgWO_2PO_4 als Produkt identifiziert wurde (Abb. 5.7a)) zwei scharfe Resonanzen bei -2,5 ppm und -3,4 ppm, was für die zwei unabhängigen Phosphorlagen eines ortho-Phosphats (Q^0) zu erwarten ist. Darüber hinaus findet sich bei der Zusammensetzung $(\text{Ag}_{0,15}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5}$ (Abb. 5.7c)), welche sowohl AgWO_2PO_4 als auch perowskit-artige Wolframphosphate aufweist, noch eine sehr breite Resonanz (FWHM ≈ 8 ppm), deren Maximum bei -13,3 ppm liegt. Diese kann den perowskit-artigen Wolframphosphaten zugeordnet werden und weist eine deutliche Asymmetrie im Tieffeld auf. Bei der Zusammensetzung $(\text{Ag}_{0,05}\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,20})\text{O}_{2,775}$ (Abb. 5.7b)) zeigt sich neben der breiten Resonanz bei -13 ppm eine weitere breite Resonanz (FWHM ≈ 8 ppm) bei -21,9 ppm. Diese ist nur minimal stärker Tieffeld verschoben als die Resonanz von reinem AgPO_3 mit -19,1 ppm, was auf das Auftreten von Metaphosphat-Gruppen schließen lässt. Das Spektrum von $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,4})\text{O}_{2,55}$ (Abb. 5.7d)) zeigt lediglich eine Resonanz, die den perowskit-artigen Wolframphosphaten zugeordnet werden kann. Diese Resonanz ist nur wenig ins Tieffeld verschoben gegenüber der Resonanz (-12,4 ppm) des ReO_3 -artigen Wolframphosphat $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (vgl. Abschnitt 4.1.2).

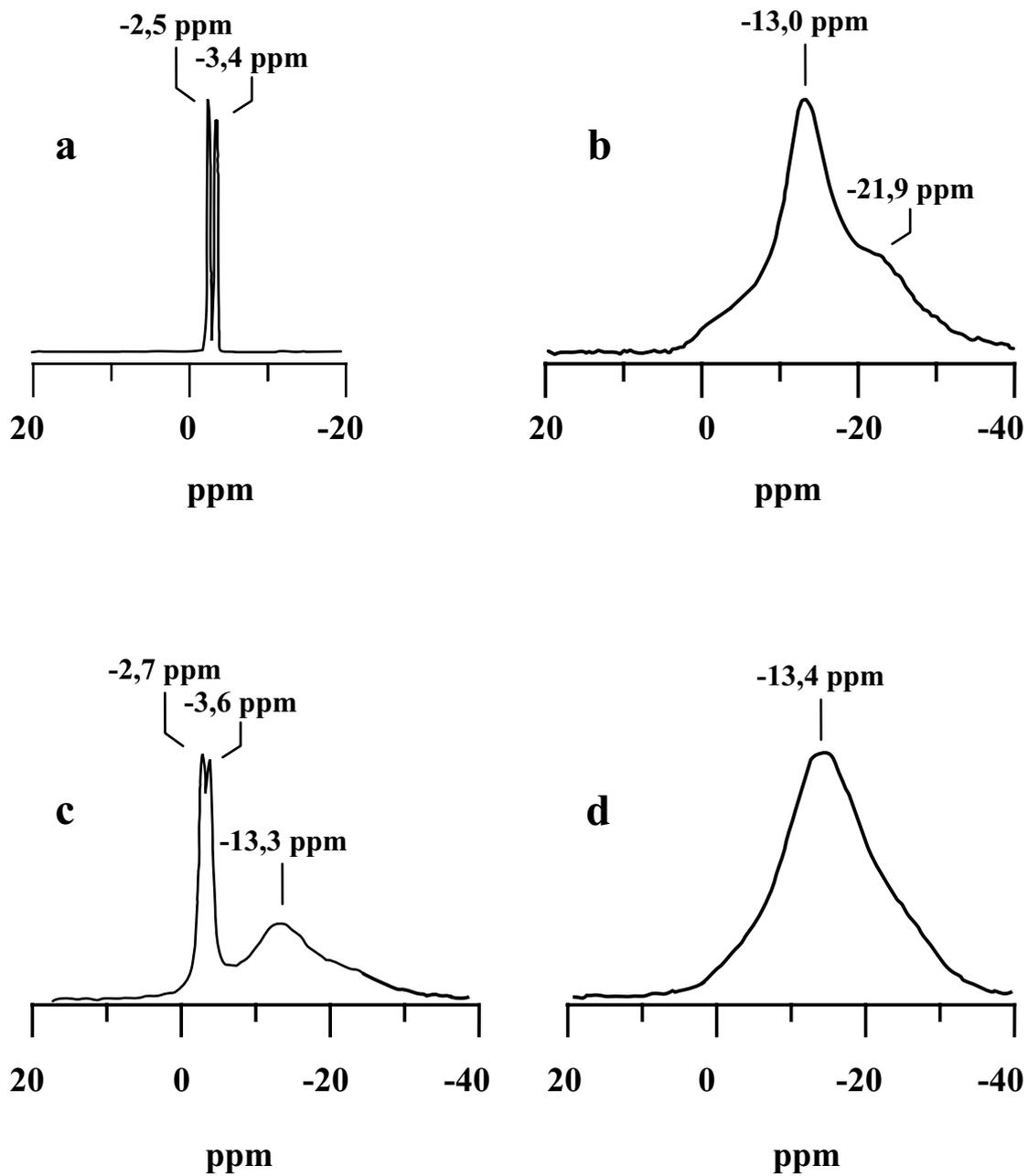


Abbildung 5.7: ^{31}P -MAS-NMR Spektren von Silber-Wolfram-Phosphaten: **A** AgWO_2PO_4 , **B** $(\text{Ag}_{0,05}\text{W}_{0,7}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,775}$, **C** $(\text{Ag}_{0,15}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5}$ und **D** $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,4})\text{O}_{2,55}$. Chemische Verschiebungen bestimmt gegen H_3PO_4 als Standard (0 ppm).

5.6 Untersuchungen der PDF von Silber-wolframphosphaten

Die Pulverdiffraktogramme (vgl. Abb. 5.1) deuten bereits auf die Bildung von perowskit-artigen Wolframphosphaten mit Silber hin, da Silberreflexe im Diffraktogramm, trotz nennenswerter Mengen in der Probe, nicht beobachtet wurde. Es bleibt die Frage, auf welcher Position Silber eingebaut wird. Der Vergleich der PDF eines Silber Wolframphosphates, $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,6}$, mit der PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ zeigt nur im Bereich von $r = 3,3 \text{ \AA}$ einen größeren Unterschied (rote Kreis Abb. 5.8).

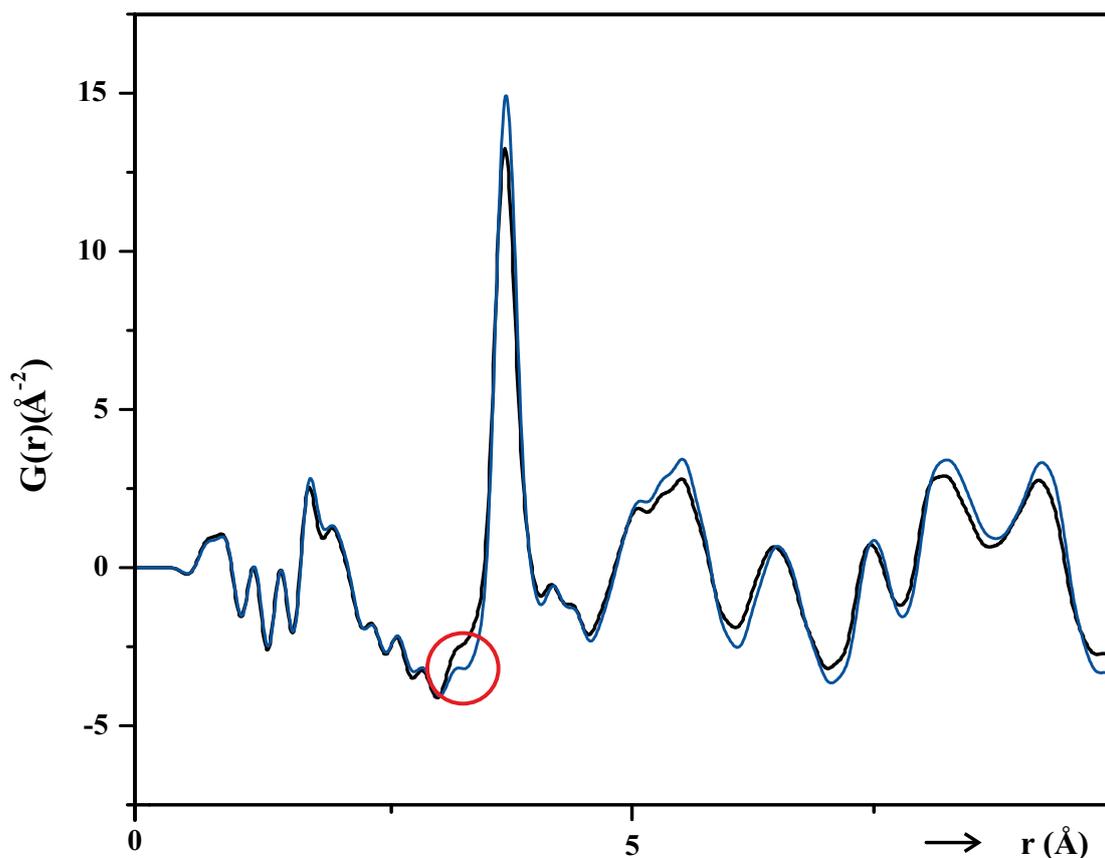


Abbildung 5.8: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen von $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,6}$ (schwarz) und $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (blau). Der rote Kreis markiert den deutlichsten Unterschied der beiden Kurven bei $r \approx 3,3 \text{ \AA}$.

Für die Wolfram-phosphate (vgl. 4.2.3) konnte dieser Abstand der Distanz zwischen einem Wolfram- und einem Phosphoratom $d(\text{W-P}) = 3,3 \text{ \AA}$ zugeordnet werden. Die Untersuchungen der reinen Wolframphosphate zeigten, dass sich dieses Signal für unterschiedliche Phosphorgehalte kaum ändert. Das deutlich stärkere Signal in der Kurve von $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,6}$ deutet auf einen Zusammenhang mit dem Silbereinbau hin.

Aus der Perowskit-Struktur lässt sich der theoretische Abstand zwischen Wolfram und Silber berechnen, wenn letzteres die A Position $1/2, 1/2, 1/2$ einnimmt (Abb. 5.9).

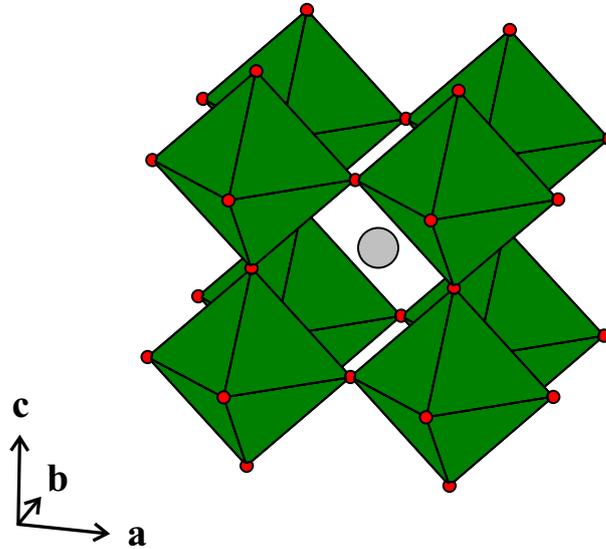


Abbildung 5.9: Strukturmodell für „AgWO₃“. [WO₆]-Oktaeder in grün, Sauerstoffatome in rot und Silberatome in grau.

Der Wolfram-Wolfram-Abstand von $3,79 \text{ \AA}$ entspricht in der kubischen Struktur dem Gitterparameter a . Nach Gleichung 5.6 - 5.9 kann der Abstand zwischen Silber und Wolfram entsprechend der halben Raumdiagonalen D_R der Elementarzelle, über die Flächendiagonale $D_{(100)}$ der (100)-Fläche zu $3,28 \text{ \AA}$ berechnet werden.

$$D_{(100)} = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2}|a| \quad (5.6)$$

$$D = \sqrt{D_{(100)}^2 + a^2} = \sqrt{2a^2 + a^2} = \sqrt{3}a \quad (5.7)$$

$$r(W - W) = a = 3,79 \quad (5.8)$$

$$r(Ag - W) = \frac{\sqrt{3}}{2}a = 0,867a = 3,28 \quad (5.9)$$

Durch den Einbau von Silber auf der A-Position ergibt sich ein Abstand zwischen Sauerstoff und Silber von $r(Ag - O) \approx 2,68 \text{ \AA}$ was im Bereich der typischen Silber-Sauerstoff-Abstände liegt. Diese geometrischen Überlegungen stellen die Grundlage für Simulationen der PDF dar. Im Rahmen der Verfeinerung wurden unterschiedliche Modelle ausprobiert. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Modell aus drei

Basisstrukturen, „AgWO₃“, WO₃ und WOPO₄, (Abb. 5.10). Dabei stellt die Struktur „AgWO₃“ eine hypothetische Perowskitstruktur dar mit Silber auf der A Position entsprechend Abbildung 5.9. Die beobachtete PDF stimmt gut mit der simulierten PDF überein. Das Modell weist jedoch noch Schwächen insbesondere im Bereich kurzer Abstände auf. Das Signal bei einem Abstand von $r(\text{Ag-W}) = 3,28 \text{ \AA}$, welches die größte Abweichung zu der PDF der ReO₃-artigen Wolfrumphosphate aufweist, lässt gut anpassen.

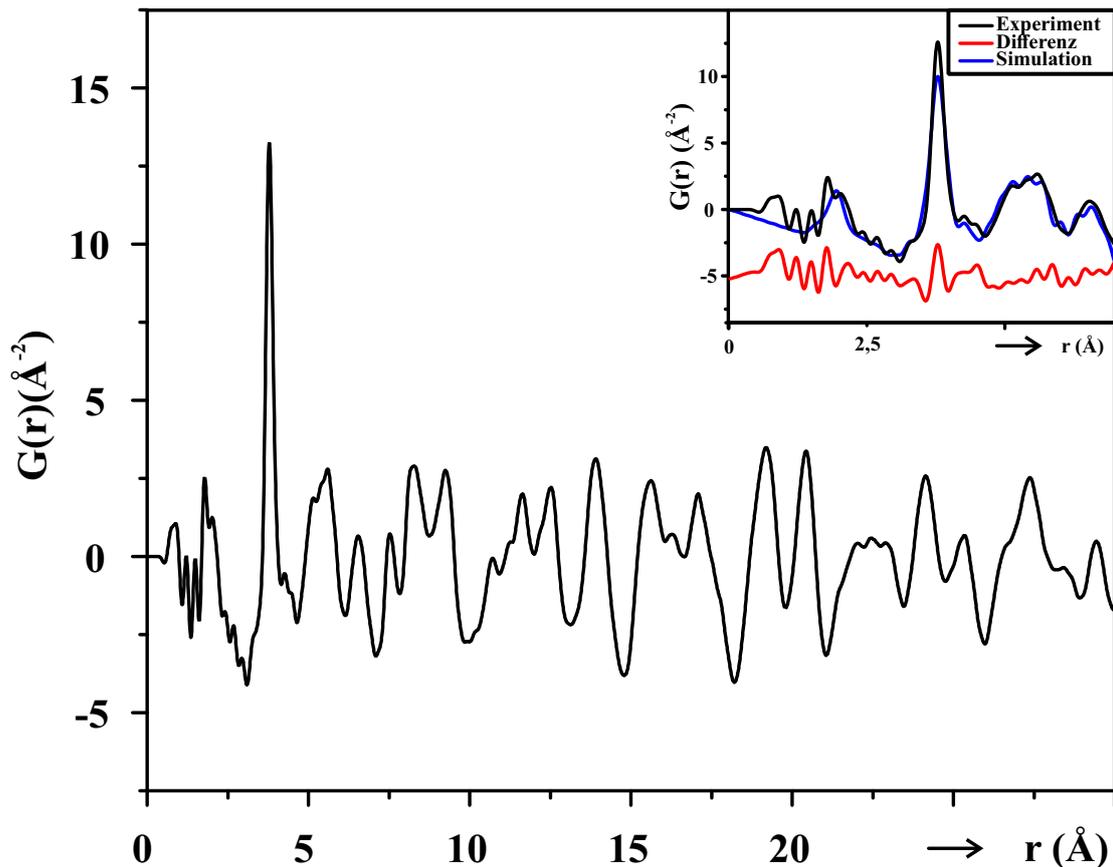


Abbildung 5.10: Vergleich der PDF (schwarz) von $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,6}$ mit einer Simulation (blau) basierend auf einem dreiphasigen Modell von AgWO₃, WO₃ und WOPO₄; Differenzkurve in rot.

6. Die $(V\equiv O)^{2+}$ -Gruppe in $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$

6.1 Einleitung

Das System Ag/V/P/O wurde auf der Suche nach Katalysatoren für die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid bereits im Vorfeld dieser Arbeit ausgiebig untersucht. Die bereits bekannten quarternären Phasen weisen eine große strukturelle Vielfalt auf. In der Literatur werden zwei Verbindungen mit Vanadium in der Oxidationsstufe +III beschrieben, $AgV^{III}(P_2O_7)^{[204]}$ und $AgV_2^{III}(PO_4)(P_2O_7)^{[205]}$. Zudem sind drei Verbindungen mit Vanadium in höheren Oxidationsstufe in der Literatur bekannt. Das gemischtvalente $Ag(V^{IV}O)(V^VO)(PO_4)_2^{[206]}$, sowie $Ag_2(V^{IV}O)(P_2O_7)^{[207]}$ mit Vanadium(IV) und $Ag_2(V^VO_2)(PO_4)^{[208]}$ mit Vanadium(V).

Die bekannten quarternären Phasen wurden bereits von Karpov et al.^[209] als Materialien für die Selektiv-Oxidation von n-Butan untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass $Ag_2(V^{IV}O)(P_2O_7)$ inaktiv ist. Der Verwendung von sowohl $Ag_2(V^VO_2)(PO_4)$ als auch $Ag(V^{IV}O)(V^VO)(PO_4)_2$ führte zur Totaloxidation von n-Butan zu CO_2 . Darüber hinaus lieferten die Untersuchungen Hinweise auf eine katalytisch aktive und für die Bildung von Maleinsäureanhydrid selektive Phase mit der empirischen Zusammensetzung $Ag_2V^{IV,V}P_{1,6}O_{7+\delta}$ ($0 \leq \delta < 0.5$)^[210]. Vorangehende Untersuchungen im Rahmen meiner Bachelorarbeit^[211] konnten zeigen, dass in dieser katalytisch aktiven Phase als Hauptkomponente das gemischte Ortho-pyrophosphat $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ vor-

[204] M. Onoda, T. Sakamoto, *J. Solid State Chem.* **2014**, 220, 132.

[205] A. Grandin, A. Leclaire et al., *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 521.

[206] A. Grandin, J. Chardon et al., *J. Solid State Chem.* **1993**, 104, 226.

[207] A. Daidouh, M. Veiga et al., *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 28.

[208] H.-Y. Kang, S.-L. Wang et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1525.

[209] A. Karpov, C.-K. Dobner et al., *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 1697.

[210] R. Glaum, C. Welker-Nieuwoudt et al., *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84, 1766.

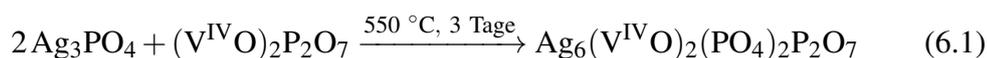
[211] K. Wittich, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2012**.

liegt. Dieses konnte guinierrein hergestellt und dessen Struktur an einem Einkristall aufgeklärt werden^[212]. Eine einphasige Probe erwies sich jedoch als katalytisch inaktiv.

Obwohl die Verbindung $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ katalytisch inaktiv ist, ergeben sich eine Reihe interessanter Fragestellungen, die zu dieser Verbindung betrachtet werden können. $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ weist nur eine unabhängige Vanadiumlage auf und bietet damit die Möglichkeit die elektronische Struktur der $(V \equiv O)^{2+}$ -Gruppe genauer zu untersuchen. Die Vanadylgruppe spielt in allen Postulierten Mechanismen^[37] eine entscheidende Rolle. Die elektronische Struktur und die Stärke der Vanadylbindung hat somit direkten Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Materials.

6.2 Darstellung, Kristallisation und Kristallstruktur

Zur Darstellung von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ wurde eine Festkörperreaktion zwischen Ag_3PO_4 und $(V^{IV}O)_2P_2O_7$ verwendet (Gl. 6.1), statt der Reduktion eines Präkursors, wie in der vorhergehenden Arbeit^[211]. Hierzu werden die beiden Edukte im molaren Verhältnis von $n(Ag_3PO_4) : n((V^{IV}O)_2P_2O_7) = 2:1$ innig vermischt, in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen und für 3 Tage bei 550 °C zur Reaktion gebracht.



Im Anschluss lässt sich der Ampulle ein grünes Pulver entnehmen, welches über eine Guinieraufnahme als einphasiges $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ identifiziert wurde (Abb. 6.1). Bei der zuvor verwendeten Synthese zeigte das Pulver eine Braunfärbung, was auf eine röntgenographisch nicht erkennbare Verunreinigung mit V_2O_5 hingewiesen hatte (siehe Abschnitt 6.3.1 und 6.3.2).

Die Kristallisation von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ gelingt aus der Schmelze. Thermogravimetrische Untersuchungen an $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck (Argonstrom; $p(O_2) = 10$ ppm) (Abb. 9.16) ergaben einen Schmelzpunkt von 673,9 °C. Beim Erhitzen einer fein zermahlenden, mikrokristallinen Probe von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ auf 700 °C (evakuierte Kieselglasampulle; Heizrampe: 50 K · h⁻¹) schmilzt das Pulver kongruent. Langsames Abkühlen mit einer Ab-

[212] K. Wittich, Y. NejatyJahromy *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 424.

kühlgeschwindigkeit von $1 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Abschrecken der Ampulle liefert grün-gelbe, dichroitische Kristalle, die aus der erstarrten Schmelze isoliert werden können. Gemahlene Kristalle wurden über eine Guinieraufnahme als $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ identifiziert.

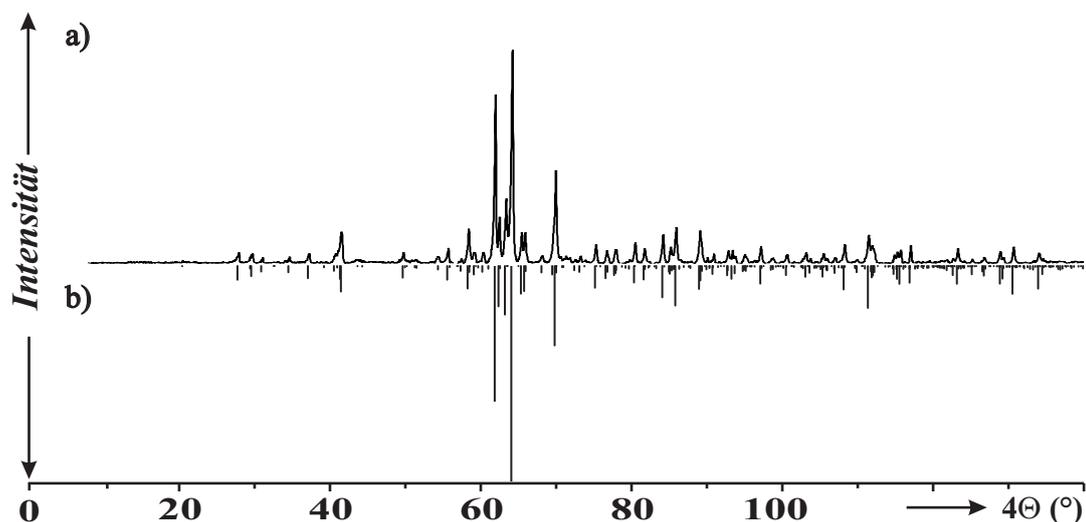


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm (IP, Guinier-Methode, $\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Strichdiagramm(b) nach dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Das gemischte Ortho-pyrophosphat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterparametern aus der Einkristallstrukturanalyse $a = 12,759(3) \text{ \AA}$, $b = 17,340(4) \text{ \AA}$ und $c = 6,418(1) \text{ \AA}$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist aus anionischen Schichten $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]^{6-}$ aufgebaut, die in der kristallographischen ab -Ebene liegen (Abb. 6.2). Diese Schichten sind durch Silberionen miteinander verbunden, wobei sich nur $2/3$ der Silberionen zwischen den Schichten finden. Weitere Silberionen liegen in Kanälen innerhalb der Schichten.

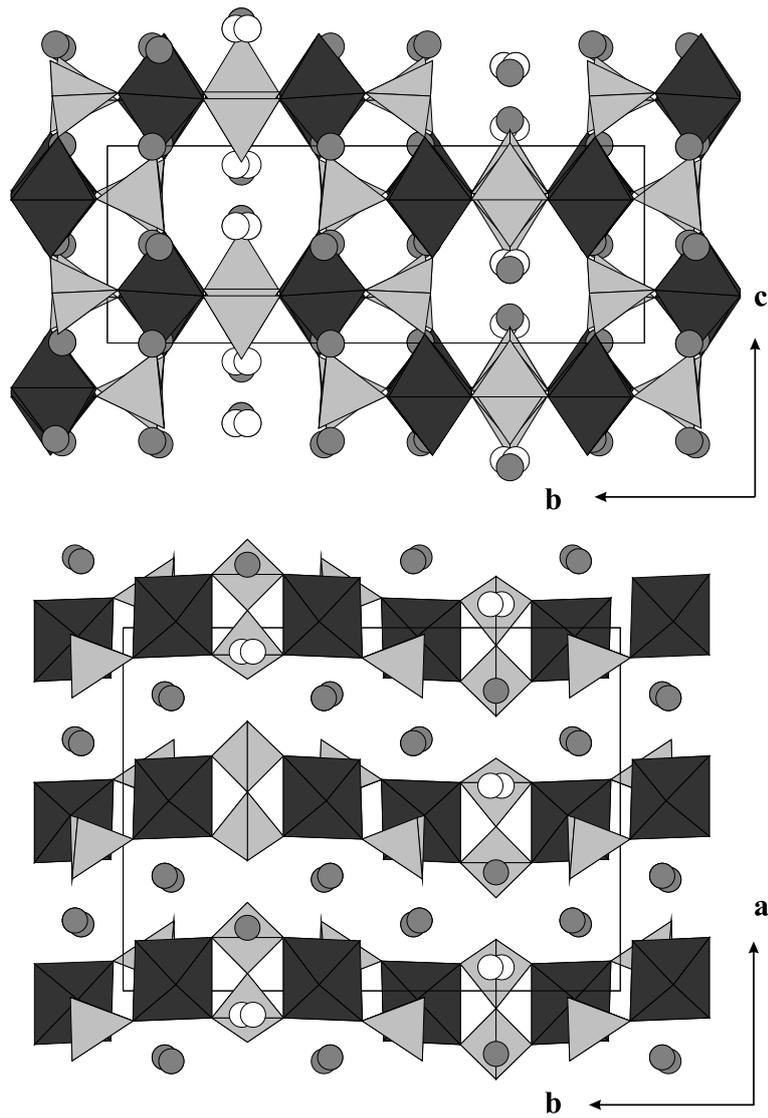


Abbildung 6.2: Kristallstruktur von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$. Oktaeder $[(V\equiv O)O_5]$ in dunkelgrau, Tetraeder in $[P1P2O_7]$ und $[P3O_4]$ in hellgrau, Ag1, Ag2 und Ag4: graue Kreise, Ag3: weiße Kreise.

6.3 Die elektronische Struktur des [(V≡O)O₅]-Chromophors in Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇

In der Elementarzelle von Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇ findet sich nur eine kristallografisch unabhängige Lage für Vanadium, das sechsfach von Sauerstoff koordiniert ist. Der oktaedrische Koordinationspolyeder weist axial einen für eine Vanadyl-Gruppe typischen, kurzen Abstand d(V-O₈) = 1,609 Å und einen dazu trans-ständigen langen Abstand d(V-O₉) = 2,193 Å auf. Die vier äquatorialen Abstände liegen bei d(V-O_{eq}) ≈ 2,00 Å und sind damit nur wenig länger als typische Vanadium-Sauerstoff-Abstände in den Vanadiumoxiden. Die Sauerstoffatome in der Äquatorebene weisen untereinander mit drei kleineren Winkeln ∠(O,V,O) ≈ 86° und einem größeren ∠(O,V,O) = 95,8° eine angulare Verzerrung auf und sind zudem leicht entgegen der Vanadyl-gruppe verschoben („Regenschirmeffekt“). Trotz dessen angularer Verzerrung lässt sich das Ligandenfeld des [(V≡O)O₅]-Chromophors in erster Näherung mit der Punktgruppe C_{4v} beschreiben. Die vierzähligen Achsen (4₁ und 4₃, wie auch die zweizählige Achse) liegen entlang der Vanadyl-gruppe, die Spiegelebenen entlang der äquatorialen Bindungen (σ_v) und auf den Winkelhalbierenden in der Äquatorebene (σ_d). Aus der Charaktertafel zu C_{4v} (Tab. 6.1) ergeben sich zwei entartete d-Orbitale d_{xz} und d_{yz}, sowie drei nicht entartete d-Orbitale d_{z²}, d_{xy} und d_{x²-y²}.

Tabelle 6.1: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{4v} [143].

| C _{4v} , 4mm | E | C2 | 2C4 | 2σ _v | 2σ _d | h=8 | |
|-----------------------|---|----|-----|-----------------|-----------------|---|------------------------------------|
| A ₁ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, z ² , x ² + y ² | R _z |
| A ₂ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| B ₁ | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x ² - y ² | (R _x , R _y) |
| B ₂ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | xy | |
| E | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | (x, y), (xz, yz) | |

Im Rahmen der Ligandenfeldtheorie kann die Abfolge der d-Orbitale vom unverzerrten Oktaeder (Punktgruppe O_h) abgeleitet werden. Bei einer symmetrischen axialen Verzerrung ändert sich die Punktgruppensymmetrie des Ligandenfelds zu D_{4h}, bei einer asymmetrischen Verzerrung, wie sie in Vanadyl-Komplexen vorkommt, zu C_{4v}. Eine rein symmetrische, axiale Verzerrung eines oktaedrischen Ligandenfelds kann entweder eine Anhebung (gestauchter Oktaeder) oder Absenkung (gestreckter Oktaeder) der d-Orbitale mit axialem Anteil, namentlich d_{xz}, d_{yz} und d_{z²}, zur Folge haben (Abb. 6.3). Im Falle einer asymmetrischen axialen Verzerrung kann dies nicht generell vorherge-

sagt werden. Für eine Vanadyl-gruppe kann jedoch eine Orbitalabfolge, wie sie für gestauchte Oktaeder beobachtet wird, angenommen werden^[213].

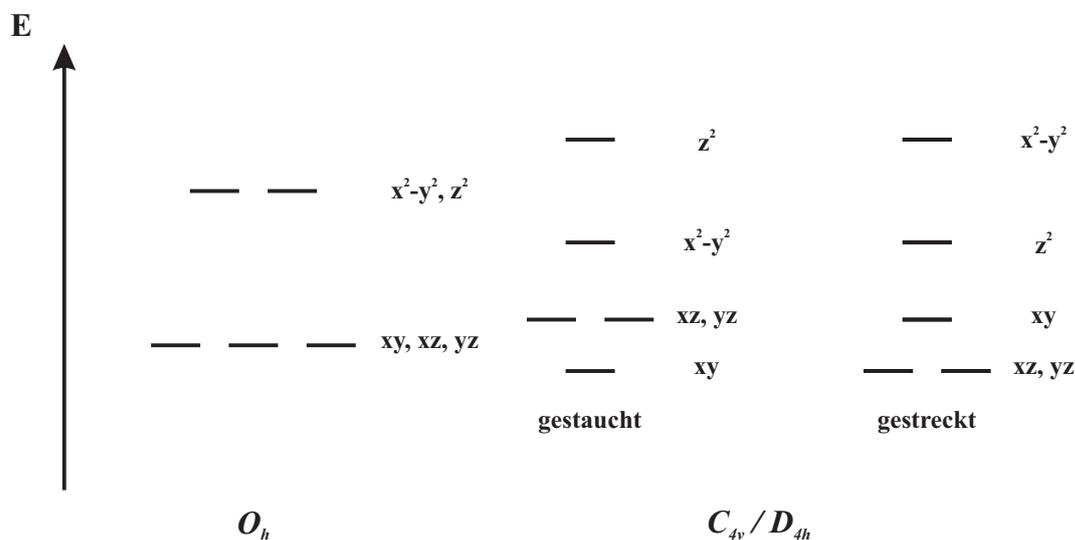


Abbildung 6.3: Aufspaltung des Ligandenfelds für Chromophore mit O_h - und C_{4v} - bzw. D_{4h} -Symmetrie

Die Sauerstoffliganden gehören, mit Ausnahme des terminalen Sauerstoffatoms der Vanadyl-gruppe, zu Phosphatgruppen. Dabei handelt es sich um je eine chelatartig koordinierende Pyrophosphatgruppe und drei Orthophosphatgruppen (Abb. 6.4).

[213] J. R. Winkler, H. B. Gray in *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes I*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**, S. 17–28, G. Gliemann, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1985**, 89, 99, M. A. Hitchman, R. L. Belford, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 958, C. J. Ballhausen, B. F. Djurinskij *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3305.

6.3 Die elektronische Struktur des Vanadyl(IV)-Chromophor

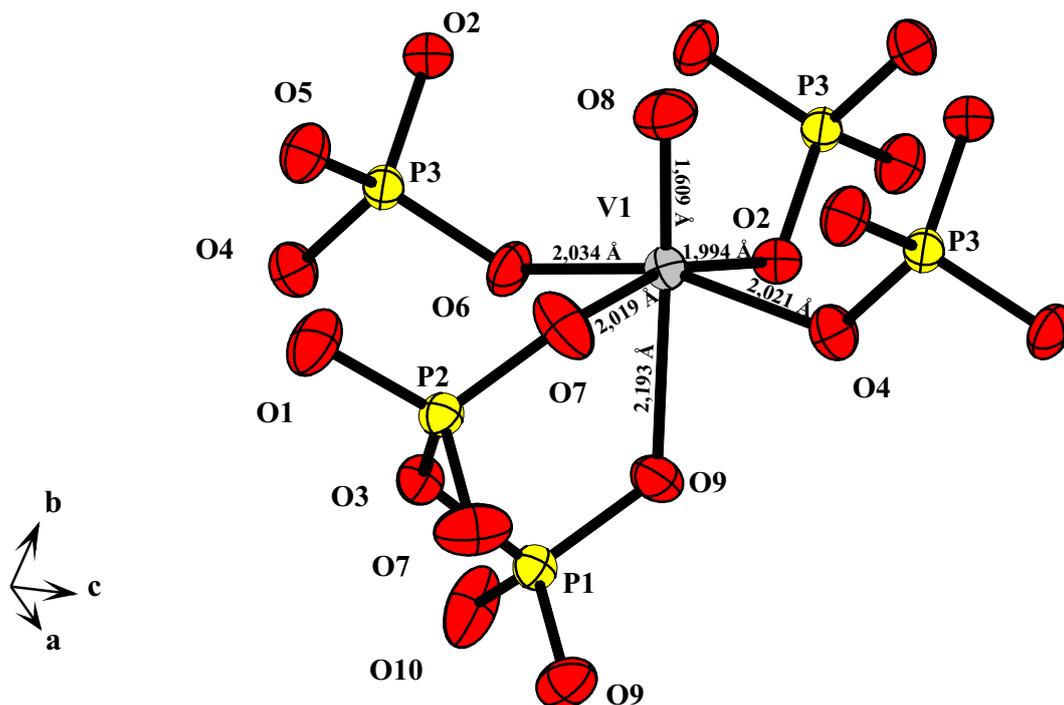


Abbildung 6.4: ORTEP-Darstellung und interatomare Abstände des [(V≡O)O₅]-Chromophor in Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇ mit zweiter Koordinationssphäre.

6.3.1 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung

Remissionsmessungen an Pulvern von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ weisen zwei Übergänge bei $\tilde{\nu}_1 = 9450 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 14750 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 6.5). Dabei unterscheiden sich die Spektren der Remissionsmessungen von braunen Pulverproben, die über die Reduktion eines Präkursors (Abschnitt 6.2) hergestellt wurden, gegenüber den grünen Pulverproben dadurch, dass nur die Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_1 = 9500 \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu sehen ist (Abb. 6.5; braun), die zweite Absorptionsbande wird lediglich angedeutet. Darüber hinaus zeigt das Spektrum eine scharfe Absorptionskante bei $\tilde{\nu}_2 \approx 18500 \text{ cm}^{-1}$ (2,3 eV), die sich gut mit der optischen Bandlücke von V_2O_5 erklären lässt. Diese Ergebnisse erklären den unterschiedlichen Farbton in Abhängigkeit von der Syntheseroute. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Synthese von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ mittels der Reduktion eines Präkursors durch Vanadiummetall auch V_2O_5 als Produkt in geringen Mengen aufweist. Bereits geringe, nicht kristalline Mengen von V_2O_5 reichen aus, um den grünen Farbton von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ zu überlagern. Für die alternative Erklärung, dass der braune Farbton durch eine partielle Oxidation der Verbindung (Gl. 6.2) entsteht, ließen sich keine Belege finden.

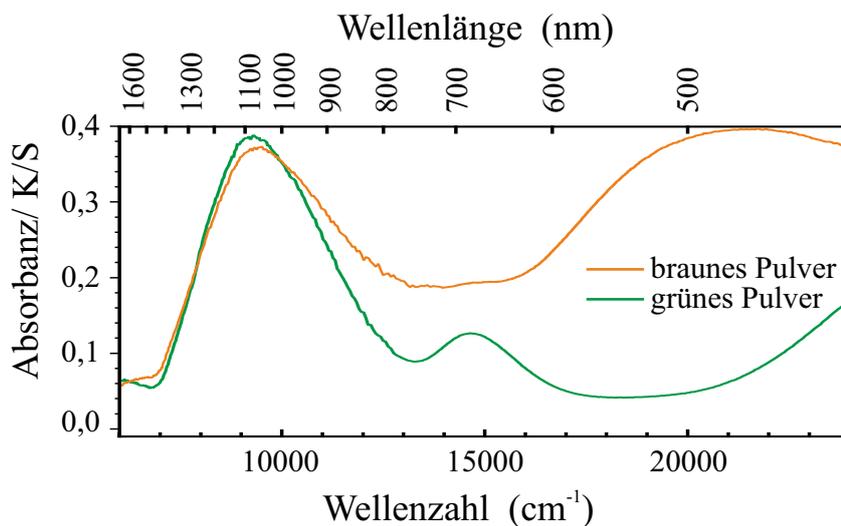


Abbildung 6.5: Remissionsspektren von grünem, pulverförmigem $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ aus einer Festkörperreaktion und braunem Pulver aus Reduktion eines Präkursors. Verdünnung beider Pulver 1:1 mit $BaSO_4$.

6.3 Die elektronische Struktur des Vanadyl(IV)-Chromophor

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurde ein plättchenförmiger Einkristall mit einer Dicke von $d \sim 0,2$ mm Dicke verwendet. In den Spektren (Abb. 6.6) lassen sich für zwei orthogonale Polarisationsrichtungen jeweils zwei Übergänge im Bereich zwischen 5800 cm^{-1} und 36000 cm^{-1} erkennen. Die erste beobachtete Absorptionsbande liegt abhängig von der Polarisationsrichtung bei $\tilde{\nu}_{1a} = 9450\text{ cm}^{-1}$ (vpol) oder $\tilde{\nu}_{1b} = 9950\text{ cm}^{-1}$ (hpol). Die Polarisationsrichtung wurden über eine Flächenindizierung des Kristalls bestimmt, sodass die Polarisationsrichtung vpol parallel zur kristallografischen c -Achse liegt und der hpol parallel zur kristallografischen b -Achse. Die leichte Verschiebung der Absorptionsbande in Abhängigkeit

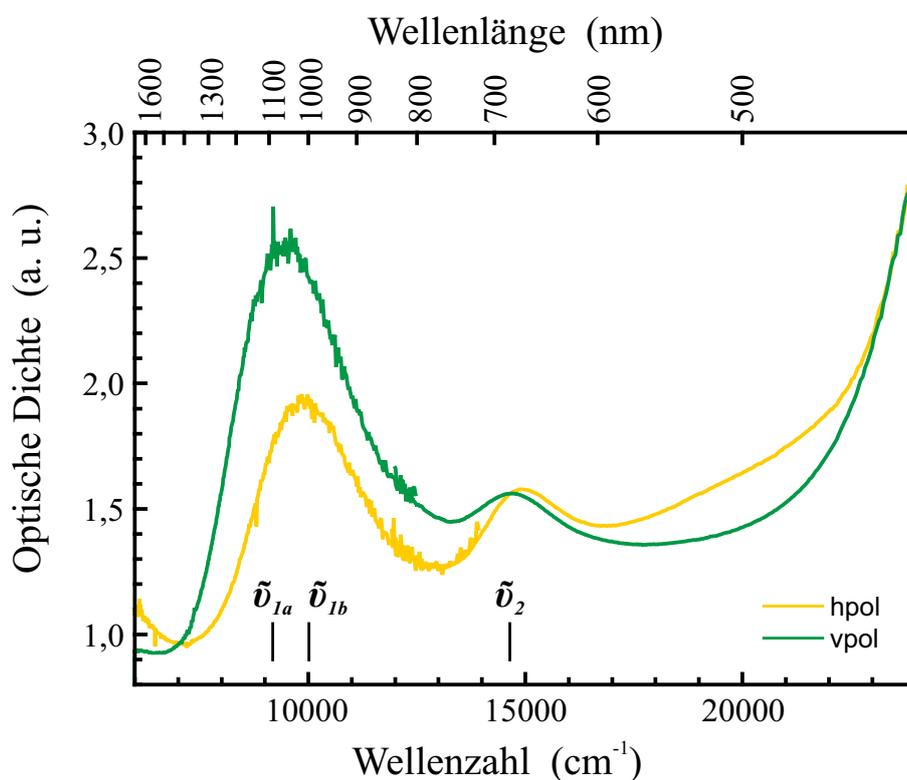


Abbildung 6.6: Polarisiertes Absorptionsspektrum eines grüngelben Kristalls (vpol: parallel zur kristallografischen c -Achse; hpol parallel zur kristallografischen b -Achse) von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit orthogonaler Polarisationsrichtung. Berechnete Übergänge (vgl. Abschn. 6.4) sind durch Striche markiert.

von der Polarisationsrichtung ist verantwortlich für den Dichroismus der Kristalle. Sie erscheinen entweder grün oder gelb-grün. Die zweite Absorptionsbande liegt in beiden Polarisationsrichtungen bei $\tilde{\nu}_2 = 14750\text{ cm}^{-1}$. Oberhalb von 22000 cm^{-1} werden Ligand-to-Metal-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) beobachtet, welche den $d-d$ Übergang $\tilde{\nu}_3$ überdecken. Die $d-d$ Übergänge im Absorptionsspektrum können mit Hilfe des in Abschnitt 6.3 beschriebenen $[(\text{V}\equiv\text{O})\text{O}_5]$ -Chromophors erklärt werden.

Die ersten beiden Absorptionsbanden $\tilde{\nu}_{1a}$ und $\tilde{\nu}_{1b}$ lassen sich bei Annahme von C_{4v} -Symmetrie, dem Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ zuordnen (Abb. 6.7). Die leichte Aufspaltung resultiert aus nieder-symmetrischen Komponenten des Ligandenfelds als Folge der angularen Verzerrung des Chromophors. Eine alternative Abfolge der Zustände und damit auch der Zuordnung der Übergänge aus einem 2E -Grundzustand (vgl. Abb. 6.3 gestreckter Oktaeder) kann ausgeschlossen werden, weil keine Aufspaltung von $\tilde{\nu}_w$ beobachtet wird. Die Absorptionsbande $\tilde{\nu}_2$ lässt sich demnach dem Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ zuordnen. Die für einen Chromophor mit C_{4v} -Symmetrie erwartete dritte Absorptionsbande für den Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ wird durch die LMCT-Übergänge überlagert. Unter Berücksichtigung der Charaktertafel für ein Molekül mit C_{4v} -Symmetrie (Abb.

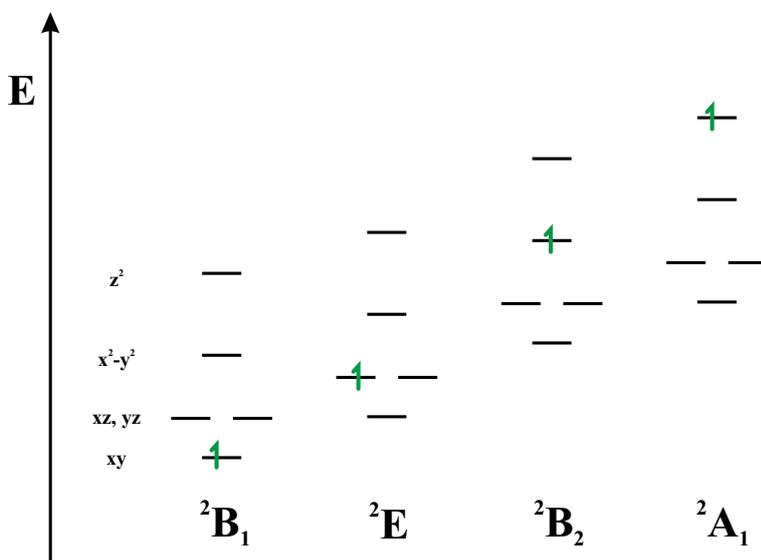


Abbildung 6.7: Elektronenkonfiguration für den 2B_2 Grundzustand und die angeregten Zustände 2E , 2B_1 und 2A_1 des V^{4+} -Ions im Ligandenfeld eines gestauchten Oktaeders mit C_{4v} -Symmetrie.

6.1) kann die unterschiedlich starke Absorption der beiden beobachteten Übergänge erklärt werden. Der Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ ist Laporte-erlaubt, der Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ -verboten^[214]. Entsprechend *Figgis und Hitchman*^[144] kann für Spin- und Laporte-erlaubte d-d-Übergänge ein zehnmal höherer Extinktionskoeffizient in optischen Spektren erwartet werden wie für Spin-erlaubte und Laporte-verbotene d-d Übergänge.

[214] B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 755.

6.3.2 Magnetisches Verhalten

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ gehen auf dessen einzigen paramagnetischen Kern Vanadium(IV) zurück, der als d^1 -System ein ungepaartes Elektron aufweist. Die Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur zeigt einen Anstieg mit zunehmender Temperatur unterhalb von 3,6 K (Abb. 6.8).

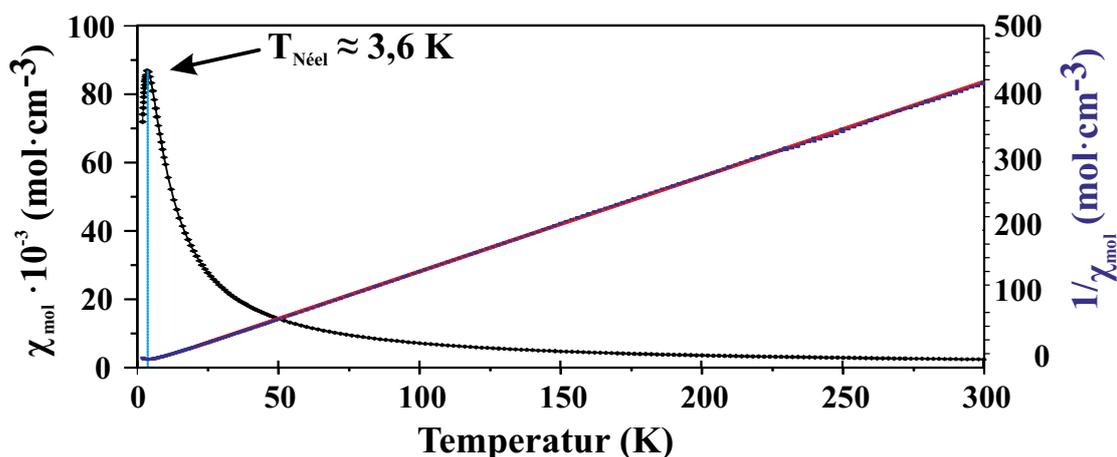


Abbildung 6.8: Auftragung der gemessenen molaren Suszeptibilität (χ_{mol} ; schwarz) und der gemessenen, reziproken, molaren Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1} ; violett) nach diamagnetischer Korrektur gegen die Temperatur (T) und Regressionsgerade für den Temperaturbereich von 20 K bis 300 K (rot): $\chi_{mol}^{-1} = 1,3764 \cdot T + 2,3722$ ($R^2 = 0,999$).

Oberhalb von 3,6 K nimmt die Suszeptibilität mit zunehmender Temperatur ab. Entsprechend des Kurvenverlaufs kann ein schwacher Antiferromagnetismus unterhalb der Néel-Temperatur von $T_{\text{Néel}} = 3,6$ K vermutet werden, der oberhalb dieser Temperatur in den erwarteten Paramagnetismus übergeht. Eine Auftragung der gemessenen, reziproken, molaren Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}) gegen die Temperatur (T) weist zwischen 20 K und 300 K einen linearen Verlauf auf, wie er für paramagnetische Substanzen erwartet würde. Aus einer linearen Regression der Messwerte kann unter Berücksichtigung des Curie-Weiss-Gesetzes die Curie-Konstante (C) und die paramagnetische Curie-Temperatur Θ_P ermittelt werden (Gl. 6.3).

$$\frac{1}{\chi_{mol}} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta_P}{C} \quad (6.3)$$

Für $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergibt sich eine Curie-Temperatur von $\Theta_P = -1,7$ K. Aus der Curie-Konstanten (C) kann nach Gl. 6.4 ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von $\mu = 1,71\mu_B$ ($\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$) ermittelt werden. Dieser Wert

stimmt gut mit dem im Rahmen der spin-only Näherung für d^1 -Systeme vorhergesagten Wert von $1,73 \mu_B$ überein.

$$C = \mu_0 \cdot n \cdot \frac{\mu^2}{3k_B} \quad (6.4)$$

- μ_0 Permeabilität des Vakuums: $4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{A^2}$
- n Stoffmenge der Probe [Mol]
- μ magnetisches Moment [$A \cdot m^2$]
- k_B Boltzmann-Konstante: $1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

6.3.3 ESR-Messungen an Pulvern

Der Landé-Faktor (g -Tensor) für $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ wurde aus cw-ESR Messungen an Pulvern bestimmt (vgl. Abschnitt 2.3.6.4). Das ESR-Spektrum weist für $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ eine Profilform auf, die durch einen orthorhombischen g -Tensor mit $g_1 \neq g_2 \neq g_3$ beschrieben werden kann (Abb. 6.9a), der nahe einer axialen Anisotropie mit $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ liegt. Die Aufspaltung der Komponenten des g -Tensors von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ ist im X-Band Spektrum (9,397 GHz) nur schwach, weswegen Spektren mit höheren Frequenzen zur Bestimmung der Tensorkomponenten verwendet wurden. Aus dem Q-Band Spektrum (33,2 GHz) wurden nach Kalibrierung mit Mangan(II)-dotiertem Magnesiumoxid ($MgO:Mn^{2+}$) die Komponenten des g -Tensors zu $g_1 = 1,9445(3)$, $g_2 = 1,9521(3)$, and $g_3 = 1,9695(3)$ bestimmt (Abb. 6.9b). Diese Werte beschreiben den g -Tensor des Kristalls, dessen tatsächliche Orientierung relativ zu den kristallografischen Achsen nicht am Pulver bestimmt werden kann. An Hand der ESR-Spektren von zwei unterschiedlich gefärbten Proben von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ lässt sich bestätigen, dass es sich bei diesen, um eine saubere und eine verunreinigte Probe handelt. Untersuchungen des mit V_2O_5 verunreinigten braunen Pulvers (vgl. Abschnitt 6.2) zeigten bei $T = 5,3$ K im X-Band Spektrum geringe Unterschiede im Vergleich zu Messungen an grünem Pulver von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ (Abb. 6.10. Neben dem starken Hauptsignal wies die verunreinigte Probe noch zusätzliche schwache Signale auf. Für das eigentlich diamagnetische V_2O_5 zeigen Untersuchungen, dass häufig eine sehr geringe Nichtstöchiometrie auftritt, die zu geringen paramagnetischen Defekten führt. Diese könnten wiederum für die zusätzlichen Signale im X-Band Spektrum verantwortlich sein.

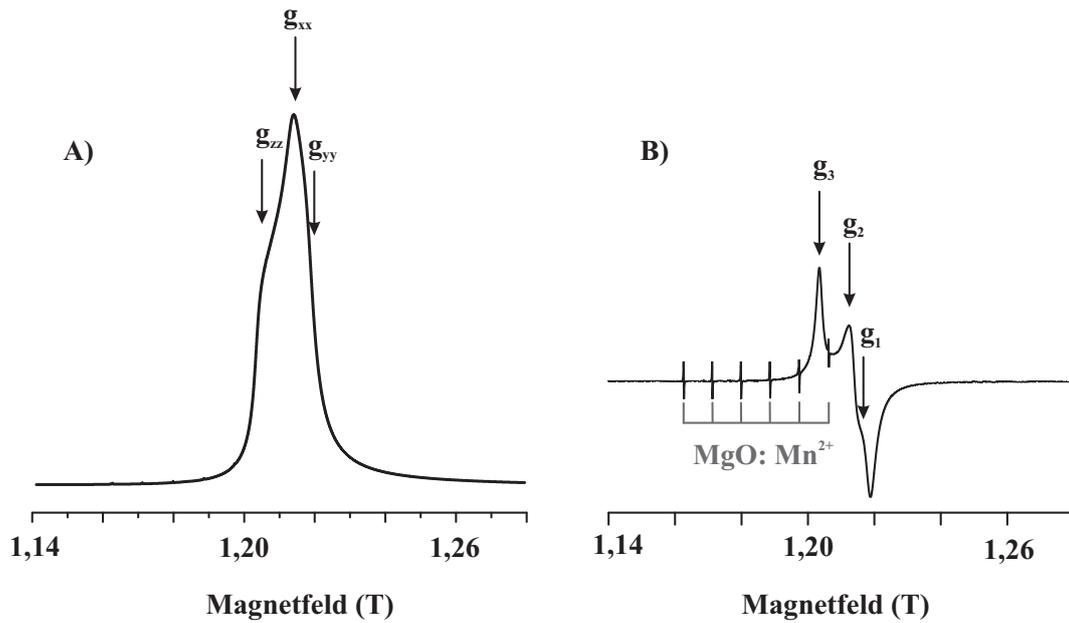


Abbildung 6.9: Bei 33,2 GHz (Q-Band) an Pulvern gemessene cw-ESR-Spektren (Absorption (A) und 1. Ableitung(B)) von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$, mit eingezeichneter Anisotropie $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ (A) und aus Simulationen ermittelten Komponenten des g-Tensors (B).

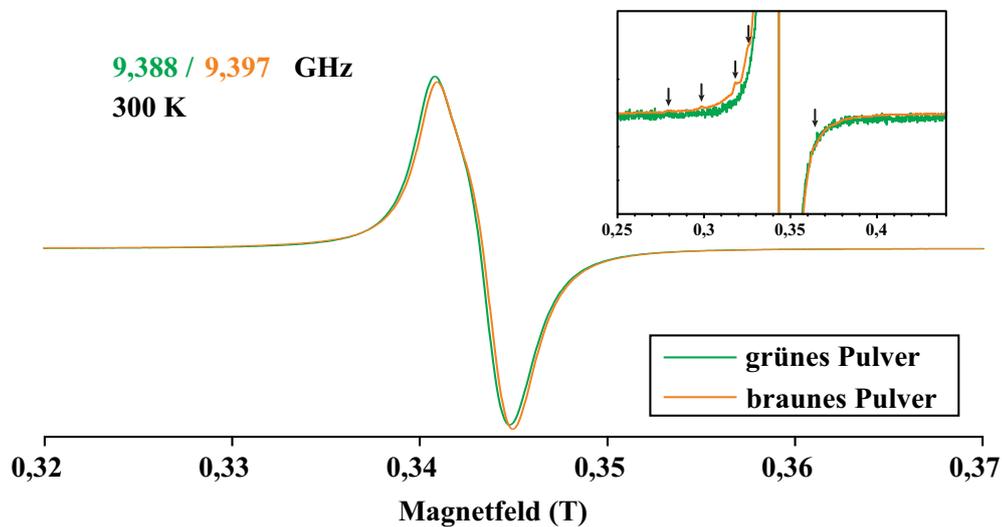


Abbildung 6.10: Bei 9,388 GHz bzw. 9,397 GHz (X-Band) an grünen und braunen Pulvern gemessene cw-ESR-Spektren von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$. Der Ausschnitt zeigt in einer Vergrößerung des Untergrundes die zusätzlichen Signale (Pfeile) im Spektrum des braunen Pulvers.

6.3.4 ESR-Messungen am Einkristall

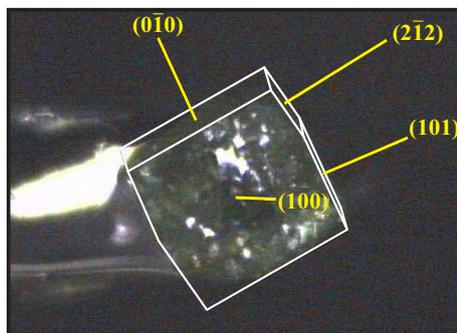


Abbildung 6.11: Flächenindizierung eines orthorhombischen Einkristalls von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$.

Die relative Orientierung des g-Tensor von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ kann durch die Aufnahme von richtungsabhängigen cw-ESR-Spektren eines Einkristalls bestimmt werden. An einem plättchenförmigen Einkristall wurden röntgendiffraktometrisch die Kristallflächen (hkl) bestimmt (Abb. 6.11). Die Gittervektoren $\langle uvw \rangle$ stehen in orthorhombischen Kristallsystemen senkrecht auf den Gitterebenen. Zwei Serien von Spektren (Abb. 6.12), bei denen der Kristall einmal um den $\langle 001 \rangle$ Gittervektor und einmal um den $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ Gittervektor rotiert wurde, zeigen im ersten Fall nur eine schwache Variation des ESR-Signals, im zweiten eine deutliche.

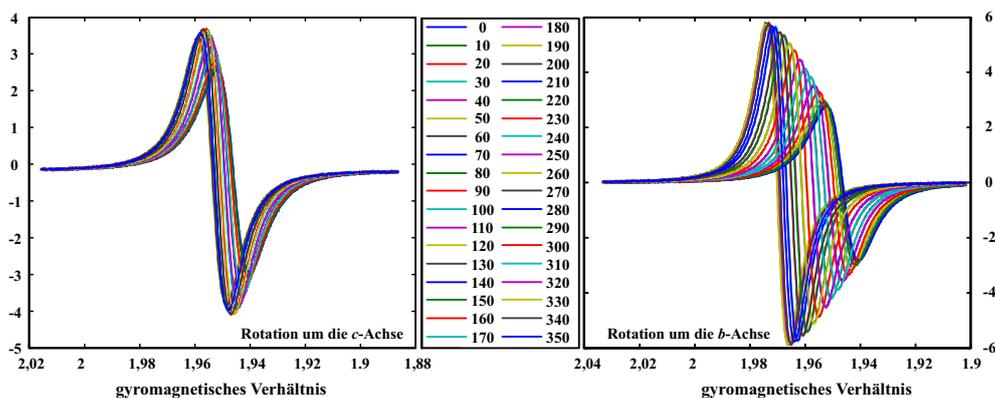


Abbildung 6.12: An einem Einkristall (Abb. 6.11) gemessene ESR-Spektren von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$, aufgenommen bei 9,397 GHz (X-Band). Der plättchenförmige Kristall wurde um den $\langle 001 \rangle$ Gittervektor (links; entspricht einer Rotation um die c -Achse) und um den $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ Gittervektor (rechts; entspricht einer Rotation um die b -Achse) gedreht.

6.3 Die elektronische Struktur des Vanadyl(IV)-Chromophor

Der bereits an Pulvern bestimmte orthorhombische g-Tensor ($g_1 = 1,9445(3)$, $g_2 = 1,9521(3)$ und $g_3 = 1,9695(3)$) wurde entsprechend der Variation des ESR-Signals in Abhängigkeit von der Rotation zugeordnet. Die Winkel zwischen den kristallografischen Achsen a , b und c und den drei Komponente des g-Tensors liegen sowohl für a und g_1 wie auch für b und g_2 bei $19(10)^\circ$, für die c -Achse und g_3 bei $9(5)^\circ$. Die mit 5° und 10° relativ großen Unsicherheiten resultieren aus der Schwierigkeit den Kristall exakt zu montieren und die Rotation „auf einer Kristallfläche“ (Rotationswinkel 0°) zu starten. Durch die nahezu parallele Orientierung des g-Tensors mit den kristallografischen Achsen können dessen Komponenten im weiteren wie folgt beschrieben werden.

$$g_1 \parallel a = g_a$$

$$g_2 \parallel b = g_b$$

$$g_3 \parallel c = g_c$$

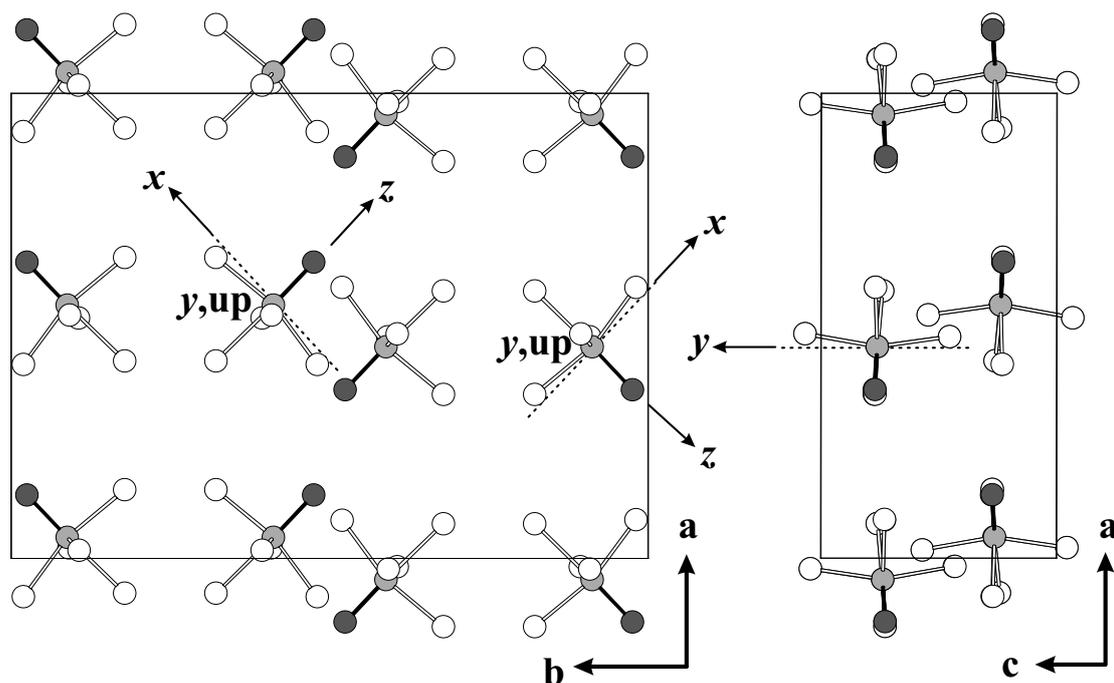


Abbildung 6.13: Orientierung der Chromophore in $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Blickrichtung entlang der c - und b -Achse.

Die Werte g_a , g_b und g_c beschreiben die Komponenten des g-Tensors des Kristalls. Sie entsprechen nicht den Komponenten des molekularen g-Tensors eines einzelnen Chromophor, da sich innerhalb der Elementarzelle acht zwar identische aber unterschiedlich

orientierte Chromophore überlagern (Abb. 6.13). Unter Berücksichtigung der Kristallstruktur ist die äquatoriale Komponente des molekularen g-Tensors gleichzusetzen mit $g_c = 1,9695(3)$, da alle Vanadyl-Gruppen in der ab -Ebene liegen. Die äquatoriale und die axiale Komponente des molekularen g-Tensors überlagern sich in der ab -Ebene. Unter der Annahme einer ungestörten Überlagerung beider Komponenten kann nach Gleichung 6.5 auf die äquatoriale Komponente als Resultat der Überlagerung von g_a und g_b in der Flächendiagonale zurückgeschlossen werden. Demnach ergibt sich g_{\parallel} zu 1,9269. Beide Werte liegen im Bereich der Werte des g-Tensors von Literatur bekannten Referenzverbindungen $[(V^{IV}\equiv O)(H_2O)_5]^{2+}$ ($g_{\perp} = 1,981$, $g_{\parallel} = 1,933$)^[215] and $[(V^{IV}\equiv O)F_5]^{3-}$ ($g_{\perp} = 1,968$, $g_{\parallel} = 1,939$)^[216].

$$g_{\parallel} \approx \sqrt{g_a^2 + g_b^2 - g_{\perp}^2} \quad (6.5)$$

[215] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1422, D. E. Richardson, *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 372, E. Larsen, G. N. LaMar, *J. Chem. Ed.* **1974**, 51, 633, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Struc. Bonding.* **2012**, 142, 17.

[216] H. Werner, T. Ngo-Khac *et al.*, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 322.

6.4 Angular-Overlap-Modelling

Basierend auf den Einkristallabsorptionsspektren (vgl. Abschnitt 6.3.1) und der magnetischen Messung (vgl. Abschnitt 6.3.2) lässt sich die elektronische Struktur der Vanadylgruppe in $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Rahmen des Angular-Overlap-Modells^[217] (AOM) mit dem Programm CAMMAG^[218] beschreiben. Die Einkristallstrukturanalyse liefert die geometrische Umgebung des Vanadylchromophors (Abbildung 6.4), wie sie zum Erstellen der SETUP-Datei (Anhang Abbildung 9.17) benötigt wird. Das Referenzkoordinatensystem wurde so gewählt, dass die z-Achse durch die Vanadylgruppe geht. Bei Vanadium(IV) handelt es sich um ein d^1 -System. Dem entsprechend ergibt sich für die Konfiguration (CONF) als d-Block Element eine 2 und eine 1 für die Zahl der Elektronen. Die einzige Basis eines d^1 -Systems ist eine 2D Konfiguration.

Die RUN-Datei (Anhang Abb. 9.18) für den $[(\text{V}\equiv\text{O})\text{O}_5]$ -Chromophor erfordert neben den σ - und π -Wechselwirkungen der Liganden mit dem Zentralatom noch Werte für den Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor^[219] k und die Spin-Bahn-Kopplung $\lambda(\text{V}^{4+})$, nicht aber Racah-Parameter, da in d^1 -Systemen keine interelektronischen Wechselwirkungen der Valenzelektronen auftreten können. Die Spin-Bahn-Kopplung für freies V^{4+} ist $\lambda_0(\text{V}^{4+}) = 250 \text{ cm}^{-1}$ ^[144] und muss noch mit dem Stevens-Orbital Reduktionsfaktor multipliziert werden. Der Stevens-Orbital Reduktionsfaktor kann an Hand des aus der ESR-Spektroskopie erhaltenen g-Tensors (g_{\parallel} und g_{\perp}) und der Elektronischen Übergänge unter Berücksichtigung von $g_0 = 2,002$ nach den Gleichungen 6.6 und 6.7 bestimmt werden^[144].

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{(g_0 - g_{\parallel}) \cdot E(2B_2 \rightarrow 2B_1)}{8\lambda_0}} \quad (6.6)$$

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{(g_0 - g_{\perp}) \cdot E(2B_2 \rightarrow 2E)}{2\lambda_0}} \quad (6.7)$$

Um die Zahl der Parameter zu verringern, können die σ - und π -Wechselwirkungen der Liganden mit den d-Orbitalen des Zentralatoms in Abhängigkeit zueinander gesetzt werden. Die σ -Wechselwirkungen lassen sich nach $e_{\sigma} \sim d(\text{L-M})^{-5}$ über die Bindungslängen im Chromophor verknüpfen^[144], sodass durch einen Wert alle σ -Wechsel-

[217] T. Schönherr in *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, **1997**, S. 87–152.

[218] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand-Field Analysis*, Cambridge University Press, **2008**, 608 S., M. Gerloch, R. F. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2443, M. J. Riley, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 268, 55.

[219] K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc.* **1954**, A219, 542.

Tabelle 6.2: Wechselwirkungsenergien e_σ und e_π zwischen den Sauerstoff-Liganden und dem zentralen Vanadiumatom.

| Bindung | e_σ [cm^{-1}] | $e_{\pi,x}$ [cm^{-1}] | $e_{\pi,y}$ [cm^{-1}] |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| (V-O2) | 7696,0 | 1924,0 | 1924,0 |
| (V-O4) | 7744,1 | 1948,1 | 1948,1 |
| (V-O6) | 8225,1 | 2068,3 | 2068,3 |
| (V-O7) | 7455,5 | 1851,9 | 1851,9 |
| (V \equiv O8) | 24050,0 | 11303,5 | 11303,5 |
| (V-O9) | 5122,7 | 1274,7 | 1274,7 |

Tabelle 6.3: Vergleich der relativen Energieniveaus, die im Rahmen des AOM ermittelt wurden mit den Werten aus den Absorptionsspektren von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$.

| Elektronischer Zustand | AOM | Experimentell |
|------------------------|-------|---------------|
| 2A_1 | 28735 | - |
| 2B_1 | 14770 | 14750 |
| 2E | 10014 | 9950 |
| | 9158 | 9450 |
| 2B_2 | 0 | 0 |

wirkungen beschrieben werden. Die π -Wechselwirkungen lassen sich in erster Näherung mit $e_\pi = \frac{1}{4}e_\sigma$ beschreiben, wobei diese Annahme auf die π -Wechselwirkungen der Vanadylbindung nicht zutrifft. Diese ist deutlich stärker und wird im Rahmen des Modells mit $e_\pi(V \equiv O) = 0,47e_\sigma$ beschrieben. Für die Wechselwirkungsenergie $e_\sigma(V \approx O)$ des kürzesten Abstands bzw. des Vanadylabstands ergibt sich für die beste Anpassung an das beobachtete Spektrum eine Energie von 24050 cm^{-1} . Die weiteren Energien finden sich in Tabelle 6.2.

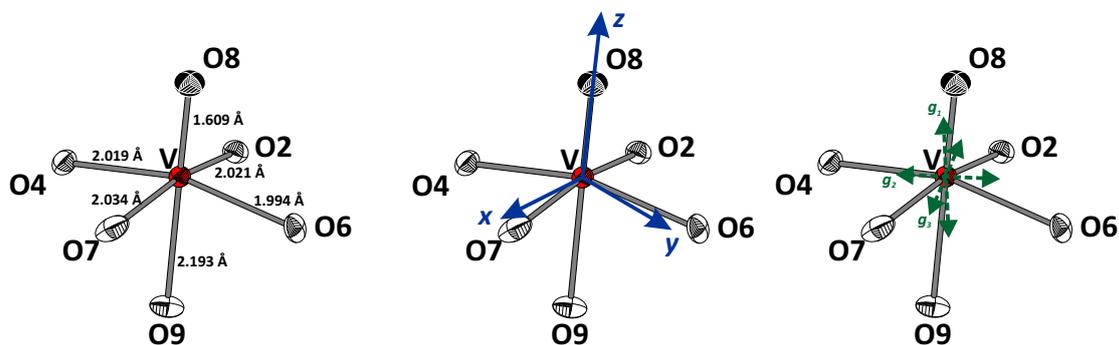


Abbildung 6.14: $[(V\equiv O)O_5]$ -Chromophor aus $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ mit Bindungslängen (links), dem Referenzkoordinatensystem (mitte) und der Richtung der Komponenten des g-Tensors.

Tabelle 6.4: Im Rahmen des AOM zu $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ermittelte Komponenten des g-Tensors und deren Ausrichtung relativ zum Referenzkoordinatensystem.

| # | g-Tensor | \angle x-Achse [°] | \angle y-Achse [°] | \angle z-Achse [°] |
|-------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| g_1 | 1,9160 | 98,22 | 89,34 | 8,24 |
| g_2 | 1,9673 | 140,87 | 128,48 | 96,01 |
| g_3 | 1,9726 | 127,93 | 38,49 | 95,62 |

Für die gewählten Parameter ergeben sich elektronische Übergänge und ein magnetisches Moment, welche sich mit den experimentellen Werten gut vergleichen lassen (Tabelle 6.3). Das magnetische Moment μ , welches im Rahmen des AOM ermittelt wurde, liegt bei $\mu_{AOM} = 1,708 \mu_B$ und stimmt mit dem gemessenen magnetischen Moment von $\mu_{exp.} = 1,71$ Bohrschen Magnetonen überein. Neben dem magnetischen Moment lassen sich auch die Komponenten des g-Tensors zu $g_1 = 1,9160$ und $g_2 = 1,9673$ und $g_3 = 1,9726$ ermitteln. Die erhaltenen Komponenten des g-Tensors sind nicht genau parallel zu den Achsen des Referenzkoordinatensystems ausgerichtet. Die Komponente g_1 ist nahezu parallel zur Vanadylbindung ausgerichtet ($\angle = 8^\circ$). Die beiden anderen Komponenten liegen in der Äquatorebene zwischen den x und y -Achsen des Referenzkoordinatensystems (Tab. 6.4 Abb. 6.14). Die erhaltenen Werte der Komponenten weichen nur minimal von den aus den ESR-Messungen ermittelten werten $g_{\perp} = 1,9695$ und $g_{\perp} = 1,9269$ ab.

7. Katalytische Testmessungen

7.1 Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Feststoffen als Katalysatoren für die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid getestet. Die katalytischen Tests wurden am BasCat Institut in Berlin an einer kommerziellen Testanlage der hte GmbH durchgeführt, welche acht Rohr-Reaktoren für simultane Testmessungen aufweist. Die Anlage besteht aus einer Gasdosiereinheit, dem Reaktor und der angeschlossenen Analytik (GC/MS) zur Produktkontrolle. Für alle Tests wurde ein Katalysatorvolumen von 1 mL verwendet, welches in die Mitte des Rohr-Reaktors zwischen Schichten aus inertem Korund gefüllt wurde. Die Tests wurden mit einer konstanten Raumgeschwindigkeit (engl. *gas-hourly-space-velocity*; GHSV) von $GHSV = 2000 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Jeweils acht Katalysatormaterialien wurden in vier Schritten getestet:

1. Aufheizen auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ unter $5 \text{ } \%$ O_2 in N_2 .
2. Wechsel der Gasatmosphäre zu $2 \text{ } \%$ n-Butan, $20 \text{ } \%$ O_2 , 3% H_2O , $3 \text{ } \%$ Ar in N_2 .
3. Schrittweises Aufheizen auf $375 \text{ }^\circ\text{C}$ und dann $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in $25 \text{ }^\circ\text{C}$ Schritten.
4. Abkühlen auf Raumtemperatur in $5 \text{ } \%$ O_2 in N_2 .

Während der zweiten Heizperiode auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden bei jedem Schritt Proben für die gaschromatographische Produktkontrolle entnommen. Die Ausbauproben der Katalysatoren wurden nach der Testmessung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um zu prüfen, ob die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen stabil sind.

Die Qualität eines Katalysators kann generell anhand seiner Aktivität, der Selektivität für das Zielprodukt und der Stabilität bzw. Lebensdauer gemessen werden. Dabei beschreibt die Aktivität wie schnell die eingesetzten Edukte umgesetzt werden

7 Katalytische Testmessungen

und kann dabei in unterschiedlicher Art und Weise (Raumzeitausbeute, Turn-Over-Number(TON), Reaktionsrate, etc.) berechnet und angegeben werden^[6]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Aktivitäten als Umsatz (X) entsprechend Gleichung 7.1 für Batch-Reaktoren angegeben als Quotient aus umgesetzter Stoffmenge und Ausgangsstoffmenge.

$$X_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad (7.1)$$

- X_A Umsatz (engl. Conversion) von Edukt A [%]
 $n_{A,0}$ Stoffmenge von Edukt A am Reaktoreingang [mol]
 n_A Stoffmenge von Edukt A am Reaktorausgang [mol]

Die Selektivität für das Zielprodukt (S_P) drückt aus wie viel des umgesetzten Edukts zum gewünschten Produkt (P) reagiert hat und kann nach Gleichung 7.2 unter Berücksichtigung der Stöchiometrie berechnet werden.

$$S_P = \frac{n_P/v_P}{(n_{A,0} - n_A)/|v_A|} = \frac{n_P/v_A}{(n_{A,0} - n_A)/v_P} \quad (7.2)$$

- S_P Selektivität für Produkt P [%]
 n_P Stoffmenge von Produkt P am Reaktorausgang [mol]
 v_A Stöchiometrischer Faktor des Edukts A
 v_P Stöchiometrischer Faktor des Produkts P

Zusammengenommen lässt sich aus der Selektivität und dem Umsatz die Ausbeute als Produkt beider berechnen.

Die Stabilität eines Katalysators kann nicht konkret mit einem Wert beschrieben werden. Unterschiedliche Aspekte spielen eine Rolle. Primär muss ein Katalysator unter den Reaktionsbedingungen stabil sein und darf sich nicht irreversibel in andere ungewünschte Phasen umwandeln. Unabhängig von der Stabilität der Phase spielt die Lebensdauer unter Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle, da die Aktivität eines Katalysators mit zunehmender Lebensdauer abnimmt. Für die Deaktivierung des Katalysators können unterschiedliche Effekte verantwortlich sein. So kann durch Zusammensintern der Partikel die Oberfläche stark reduziert werden, was eine deutliche ir-

reversible Verringerung der Aktivität nach sich zieht. Eine weitere irreversible Deaktivierung kann durch den Verlust des Katalysators durch die physische Belastung und den Austrag von Katalysatormaterial auftreten.

Darüber hinaus kann es durch die unvollständige Verbrennung von organischen Edukten zur Ablagerung von Koks auf der Oberfläche kommen. Die Verkokung hat zu Folge, dass die aktiven Zentren auf der Oberfläche blockiert werden. Diese lassen sich durch Abbrennen des Koks mit Sauerstoff häufig regenerieren.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

An Hand der Ergebnisse der GC/MS-Analyse wurde der Umsatz an n-Butan (Abb. 7.1 oben) wie auch die Menge an entstandenem Maleinsäureanhydrid (Abb. 7.1 unten) für eine Reihe unterschiedlicher Zusammensetzungen von ReO_3 -artigen Wolframphosphaten bestimmt. Der Umsatz (X) ist bei höheren Temperaturen deutlich erhöht, was aber insbesondere einer höheren Aktivität geschuldet ist. Die Selektivität (S) ist nahezu konstant und nimmt bei höheren Temperaturen eher noch ab, wobei die hohen Selektivitäten bei geringen Temperaturen auf Grund der geringen Aktivität sehr fehlerhaft sind. Tabelle 7.1 fasst die Ergebnisse, für im Rahmen dieser Arbeit getesteter Verbindungen, zusammen und vergleicht sie mit dem state-of-the-art Katalysator^[6] und mit von Roy^[4] hergestellten Verbindungen. Aus den katalytischen Tests von

Tabelle 7.1: Ergebnisse der katalytischen Testmessung (Aktivität und Selektivität) bei 450 °C. Alle Katalysatoren sind unter den Reaktionsbedingungen stabil.

| Katalysator | Umsatz X [%] | Selektivität S [%] | Quelle |
|--|----------------|----------------------|--------------|
| VPP | 85,0 | 60,0 | [2] |
| $(\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 5,0 | 31,5 | [4] |
| $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,333}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 21,9 | 28,8 | [4] |
| $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 38,8 | 39,0 | [4] |
| $(\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 28,4 | 49,2 | [4] |
| $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 30,1 | 52,1 | diese Arbeit |
| $(\text{Sb}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ | 7,1 | 69,0 | diese Arbeit |
| $(\text{W}_{0,85}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ | 4,0 | 0 | diese Arbeit |
| $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ | 5,0 | 0 | diese Arbeit |

$(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ ist ersichtlich, dass ReO_3 -artige Wolframphosphate ohne ein unter den Reaktionsbedingungen redoxaktives Metall so gut wie keine Aktivität zeigen. Der sukzessive Einbau von Vanadium bei gleichbleiben-

7 Katalytische Testmessungen

dem Phosphorgehalt ($V_xW_{0,5-x}P_{0,5}O_{2,5+\delta}$) sorgt für einen höheren Umsatz, wobei die Selektivität mit höherem Vanadiumgehalt abnimmt. Der Vergleich der katalytischen Ergebnisse von ($V_{0,167}W_{0,333}P_{0,5}O_{2,5+\delta}$) und ($V_{0,167}W_{0,5}P_{0,333}O_{2,5+\delta}$) zeigt einen positiven Einfluss durch einen geringeren Phosphorgehalt. Ähnliche Selektivitäten werden auch durch den Einbau von Eisen und Antimon erreicht, wobei letzteres zwar zur höchsten Selektivität führt, aber nahezu keine Aktivität mehr aufweist. Insgesamt liegen alle Ergebnisse deutlich unter dem kommerziellen VPP-Katalysator.

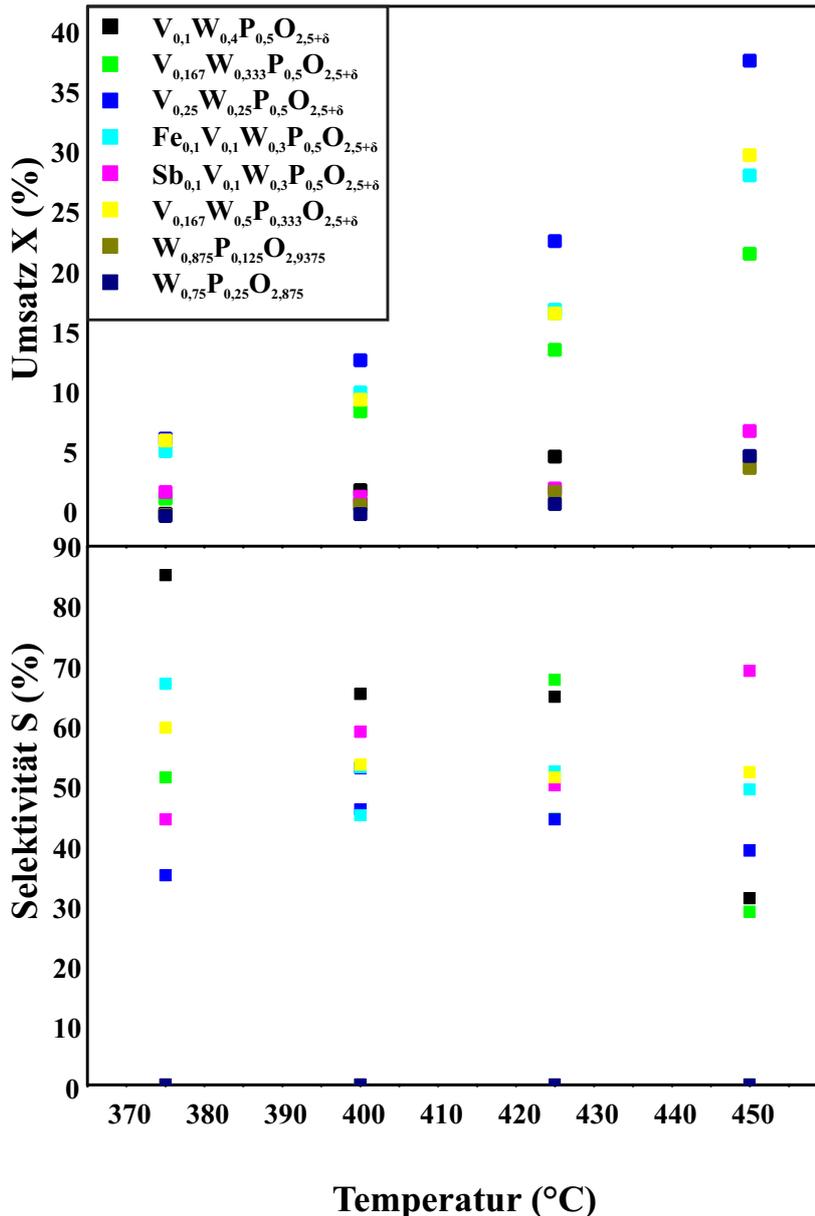


Abbildung 7.1: Vergleich der Umsätze von n-Butan (oben) und Selektivitäten zu Mal-einsäure (unten) bei unterschiedlichen Temperaturen.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Materialien für die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid. Dabei stehen insbesondere Feststoffe im Fokus, die sich über die *Solution Combustion Synthesis* darstellen lassen. Die hergestellten Verbindungen können in der Mehrheit den Wolframphosphaten mit Pulverdiffraktogrammen von ReO_3 -artigen Strukturen zugeordnet werden. Über diese Klasse von Verbindungen war bisher wenig bekannt. Insbesondere deren strukturelle Eigenschaften waren bisher kaum untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufbauend auf Ergebnissen von Roy^[4] die Bildung der ReO_3 -artigen Wolframphosphate in den Systemen W-P-O und V-W-P-O näher untersucht.

ReO_3 -artige Wolframphosphate mit der allgemeinen Summenformel $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ lassen sich für Phosphorgehalte von $0,1 \leq b \leq 0,33$ erhalten. Dabei nimmt die thermische Stabilität mit steigendem Phosphorgehalt ab. Die ReO_3 -artigen Wolframphosphate wandeln sich bei Gleichgewichtseinstellung in monoklines WO_3 und monoklines $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ um. Die Phasenbildung verläuft nach der SCS ausgehend von einer amorphen Phase mit kleinen Anteilen einer keggin-artigen Verbindung, über die Bildung der ReO_3 -artigen Wolframphosphate bis hin zur Zersetzung selbiger und der Bildung der thermodynamischen Gleichgewichtsphasen. Bevor sich die thermodynamisch stabile, monokline Modifikation von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ bildet, wird die metastabile orthorhombische Modifikation beobachtet. Die Pulverdiffraktogramme der ReO_3 -artigen Wolframphosphate zeigen Beugungsmuster, welche sich basierend auf der tetragonalen Hochtemperatur Modifikation von WO_3 indizieren lassen und geben keinerlei Aufschluss über die strukturellen Konsequenzen des Einbaus von Phosphor in die Strukturen („Nahordnung“). Dieser Einbau wurde über die Bildung von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ bei hohen Temperaturen, das Auftreten von terminalen ($\text{W}\equiv\text{O}$)-Bindungen im IR-Spektrum, als Folge der unterschiedlichen Koordinationssphären, wie auch durch die Beobachtung von Wolfram-Phosphor-Abständen in den am Synchrotron gemessenen Paarverteilungsfunktionen unzweifelhaft belegt. Zusammen mit den ^{31}P -MAS-NMR Spektren zeigen

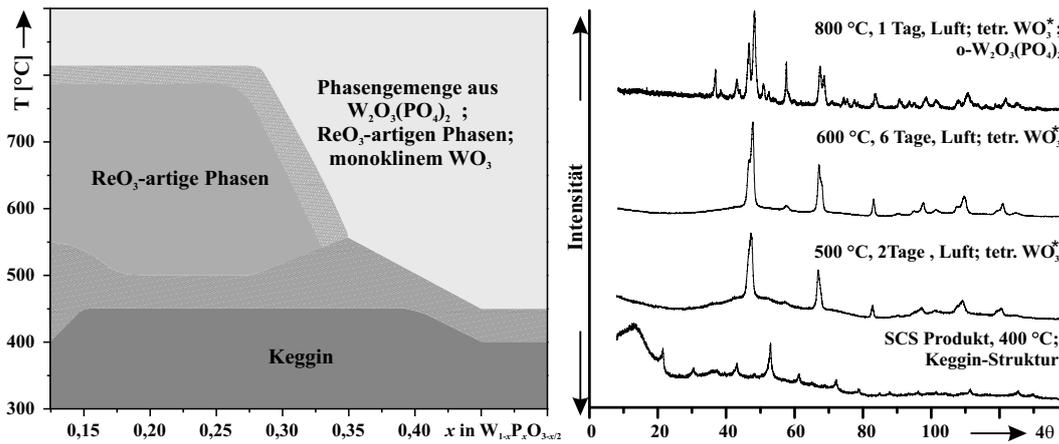


Abbildung 8.1: Kinetisch kontrollierte Phasenbildung der Wolfrumphosphate mit ReO_3 -artigen Strukturen (links; vgl. Abb. 3.3) und Pulverdiffraktogramme zur Phasenbildung von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (rechts; vgl. Abb. 3.1).

diese Ergebnisse, dass die Strukturen keinerlei Fernordnung aufweisen und typische Charakteristika von glasartigen Strukturen zeigen. Der Einbau von Phosphor hebt die Anisotropie des monoklinen WO_3 auf. Die gemittelte, fehlgeordnete Struktur zeigt ein kubisches oder tetragonales Beugungsdiagramm. Aus kristallografischen Überlegungen lässt sich ein einfaches Modell für den Einbau von Phosphor entwickeln. Die Substitution eines Wolframatoms durch Phosphor hat zur Folge, dass die Koordinationszahl von 6 auf 4 abnimmt und eine negative Ladung bzw. ein halbes Sauerstoffatom nicht kompensiert werden kann. Analog zu Überlegungen für Monophosphat-Wolframbronzen ergibt sich ein einfaches Punktdefekt- oder Defektcluster-Modell. Strukturlösungen aus dem Pulver im Realraum mittels ENDEAVOUR und die Untersuchung der lokalen Umgebung an Hand von am Synchrotron gemessenen Paarverteilungsfunktionen unterstützen dieses Modell. Die in der experimentellen PDF beobachteten Abstände konnten den interatomaren Abständen zugeordnet werden. Unter Verwendung von monoklinem WO_3 und $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (MPTB; $m = 4$) als Komponenten in Small-Box-Simulationen konnte die beste Modellierung der PDF erreicht werden. Dies zeigt, dass die lokale Struktur eine enge Verwandtschaft zu bekannten, kristallographisch wohldefinierten Wolfrumphosphaten, namentlich den Monophosphat-Wolframbronzen, aufweist.

Im Systemen **V-W-P-O** erlaubt der Einbau von Vanadium die kinetisch kontrollierte Synthese von ReO_3 -artigen Wolfrumphosphaten mit höherem Phosphorgehalt als in $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$. Die obere Grenze des Phosphoreinbaus kann hier bis zu einem An-

teil von $b = 0,5$ erhöht werden. Die höhere atomare Durchmischung mag ein Grund dafür sein. Diese zeigt sich auch in den Pulverdiffraktogrammen. Die ReO_3 -artigen Vanadium-wolfram-phosphate zeigen Pulverdiffraktogramme, die sich kubisch indizieren lassen. Lediglich Phasen mit einem geringen Vanadiumgehalt weisen Reflexe auf, die sich auf der Basis der Elementarzelle von tetragonalem WO_3 indizieren lassen. Mit steigendem Vanadiumanteil wird die Anisotropie des monoklinen WO_3 demnach weiter als in $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ aufgehoben. Die Obergrenze für den Einbau von Vanadium in Phosphaten ($\text{V}_a\text{W}_{1-a-b}\text{P}_b\text{O}_{2,5+\delta}$) wurde bei $a = 0,25$ ermittelt. Die Beziehungen zu den Nachbarphasen sind deutlich komplexer und hängen unter anderem vom Zündverhalten und dem Verbrennungsprozess ab. Insbesondere die Synthese größerer Probenmengen bereitet Schwierigkeiten, weil durch höhere Reaktionswärme, bei dem nahezu adiabatischen Verhalten der Mischung lokal sehr hohe Temperaturen entstehen, die bereits bei der Verbrennungsreaktion zur Ausbildung der Gleichgewichtsphasen führen.

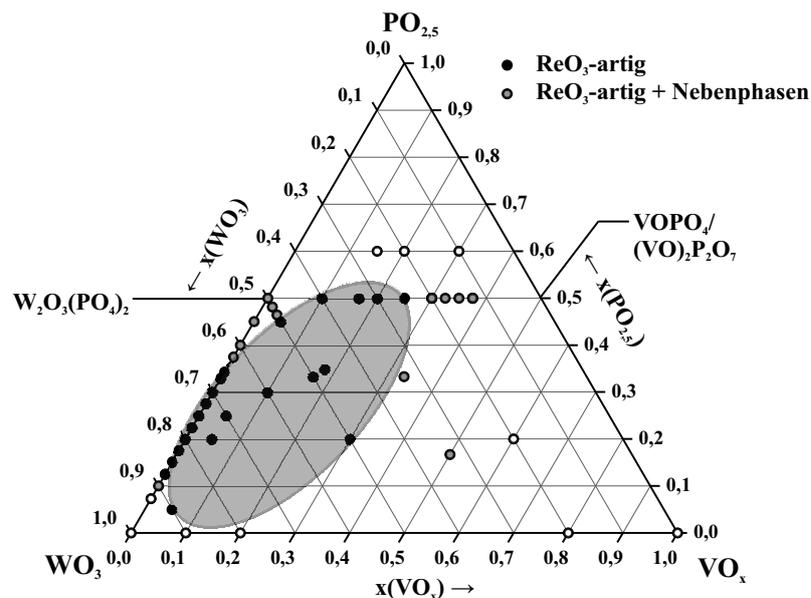


Abbildung 8.2: Zusammensetzungsbereich der kinetisch kontrollierten Phasenbildung (graue Ellipse) im quasiternären System $\text{WO}_3\text{-VO}_x\text{-PO}_{2,5}$ (vgl. Abb. 3.19).

Bei höheren Temperaturen bilden sich vermehrt Wolframbronzen mit Vanadium auf der Wolfram-Position. Diese Erkenntnis ist nicht neu^[4], aber bisher relativ wenig systematisch untersucht worden und bietet Potential für weitere Untersuchungen.

Die **multinären ReO_3 -artigen Wolframphosphate** in Systemen M-(V)-W-P-O, zeigen eine hohe Flexibilität bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, was insbe-

sondere für die heterogene Katalyse viel Potential bietet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ReO_3 -artige Wolframphosphate mit Sb, As, Mo, Mn, Fe und Te erhalten. Dabei ist der Einbau von Arsen besonders interessant, da er einerseits zeigt, dass nur mit Phosphor in den tetraedrischen Baugruppen Netzwerkstrukturen aus Oktaedern und Tetraedern entstehen, die ReO_3 -artige Beugungsdiagramme zeigen. Zusätzlich wird für die Zusammensetzung $(\text{As}_{0,25}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,5+\delta}$ der Einbau von Arsen auf den W-Plätzen beobachtet. Die Synthesen mit Molybdän zeigen eine große Diversität an Nebenphasen, die sich basierend auf ReO_2PO_4 ^[174] und $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[169] indizieren lassen. Für die Bildung einer zu $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{PO}_4$ verwandten Phase wurde ein $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_{1,5}\text{PO}_4$ -Modell entwickelt. Experimente mit Antimon zeigen, dass sich bei hohen Temperaturen eine $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ verwandte Struktur bilden lässt. Über eine Rietveldverfeinerung ($R_P = 0,16$, $R_{wp} = 0,15$, $R_B = 0,058$) kann ein Strukturmodell mit der finalen Summenformel $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_2$ erhalten werden.

Die Bildung von **perowskit-artigen Wolframphosphaten** durch den Einbau der einwertigen Kationen $\text{A} = \text{Ag}^+$ und Na^+ ist ebenfalls über SCS möglich. Dabei kann der Einbau von Silber über den Vergleich mit Beimischungen von Silber gezeigt werden. Über die Paarverteilungsfunktion von $(\text{Ag}_{0,1}\text{W}_{0,6}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,6}$ wurde zusätzlich gezeigt, dass die Silberkationen die A Position in der Perowskit-Struktur ABO_3 einnehmen, auch wenn die Pulverdiffraktogramme lediglich ein Beugungsmuster zeigen, dass sich tetragonal indizieren lässt. Neben den perowskit-artigen Wolframphosphaten findet sich im Ag-W-P-O System mit **AgWO_2PO_4** eine neue Verbindung. Die Kristallisation aus der Schmelze erlaubt für AgWO_2PO_4 wie auch für die entsprechende Natriumverbindung NaWO_2PO_4 die Zucht von Einkristallen. Für die Natriumverbindung konnte das Literatur-bekanntes Strukturmodell^[203] durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt und verbessert werden. Die Verbindung AgWO_2PO_4 war bisher noch nicht bekannt und ließ sich im Gegensatz zur Natriumverbindung ($P_{\frac{21}{n}}$) und den isotypen Molybdänverbindungen in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ verfeinern ($R_1 = 0,025$, $wR_2 = 0,057$). Die Verbindung AgWO_2PO_4 steht im Gleichgewicht mit WO_3 und AgPO_3 und verringert durch ihre Stabilität den Bildungsbereich der perowskit-artigen Silber-wolframphosphate.

Die **elektronische Struktur der $(\text{V}\equiv\text{O})$ -Gruppe in $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$** wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgiebig untersucht. Im Rahmen des Angular-Overlap-Modells lässt sich diese beschreiben und mit den Ergebnissen von ESR- und UV/Vis-Messungen an Einkristallen vergleichen. Die Ergebnisse geben ein kongruentes Bild

und zeigen, dass die π Wechselwirkung in $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ überproportional stark ist und nicht mit der häufig verwendeten Relation $E_\pi = \frac{1}{4}E_\sigma$ beschrieben werden kann. Eine gute Beschreibung der elektronischen Struktur der $(\text{V}\equiv\text{O})$ -Gruppe ist wichtig, da diese entscheidend für die katalytische Umsetzung von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid ist.

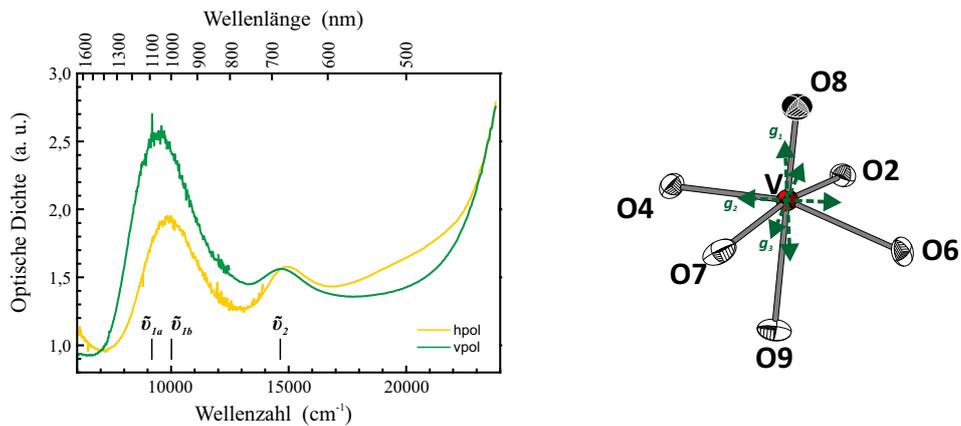


Abbildung 8.3: Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (links; vgl. Abb. 6.6) $[(\text{V}\equiv\text{O})\text{O}_5]$ -Chromophor aus $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (rechts; vgl. Abb. 6.14).

9. Anhang

9.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 9.1: Im Rahmen diese Arbeit verwendete Chemikalien.

| Verbindung | Hersteller | Reinheit |
|---|-------------------------|-----------------|
| Aceton | Merck, Darmstadt | 99 % |
| Antimon(III)-oxid, Sb_2O_3 | Arbeitsgruppenbestand | guinierrein |
| Ammoniumheptamolybdat Hydrat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Alfa Aesar, Karlsruhe | p.A. |
| Ammoniummetawolframat Hydrat, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot 4,8/9,6\text{H}_2\text{O}$ | Alfa Aesar, Karlsruhe | p.A. |
| Ammoniumvanadat, $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ | Chempur, Karlsruhe | p.A. |
| Argon | Praxair, Dublin | 99,996 % |
| Arsen(III)-oxid, As_2O_3 | Arbeitsgruppenbestand | guinierrein |
| Bariumsulfat, BaSO_4 | Merck, Darmstadt | p.A. |
| Diammoniumhydrogenphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | Riedel de Haen, Seelze | p.A. |
| Eisen(III)-phosphat, FePO_4 | Arbeitsgruppenbestand | guinierrein |
| Glycin | Grüssing, Filsum | 99,5 % |
| Salpetersäure, HNO_3 | Riedel de Haen | p.A. |
| Sauerstoff | Praxair, Hürth | 99,9 % |
| Silbernitrat, AgNO_3 | Grüssing, Filsum | 99,5 % |
| Tellursäure, $\text{Te}(\text{OH})_6$ | TCI, Eschborn | 99 % |
| Tiefquarz, $\alpha\text{-SiO}_2$ | Merck, Darmstadt | p.A. |
| Wasserstoff | Air products, Hattingen | 99,9 % |

9.2 Pulverdiffraktogramme

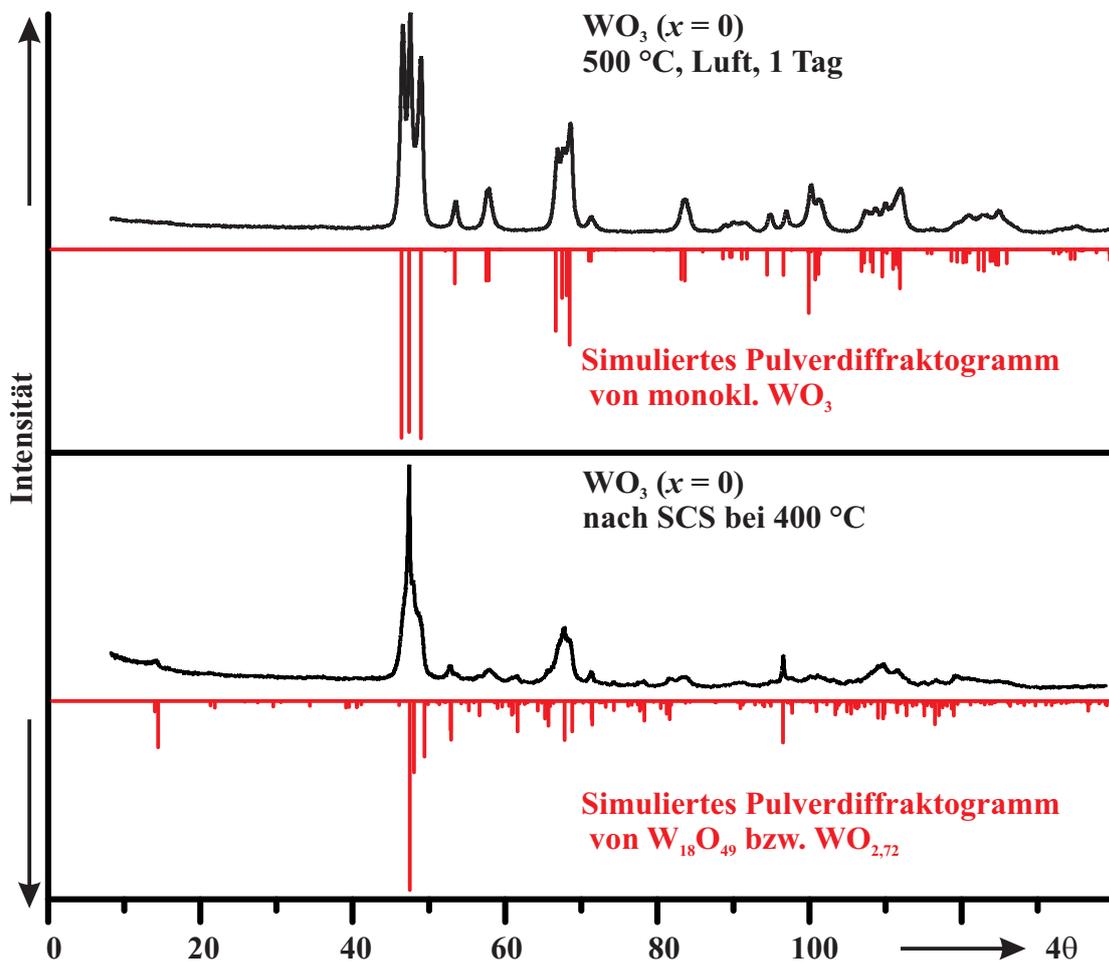


Abbildung 9.1: Pulverdiffraktogramme von mittels SCS hergestelltem WO_3 , nach der Zündung (schwarz; unten) und nach einem Tag bei 500 °C (schwarz; oben) und gegenübergestellt die simulierten Strichdiagramme von $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{WO}_{2,72}$ und monoklinem WO_3

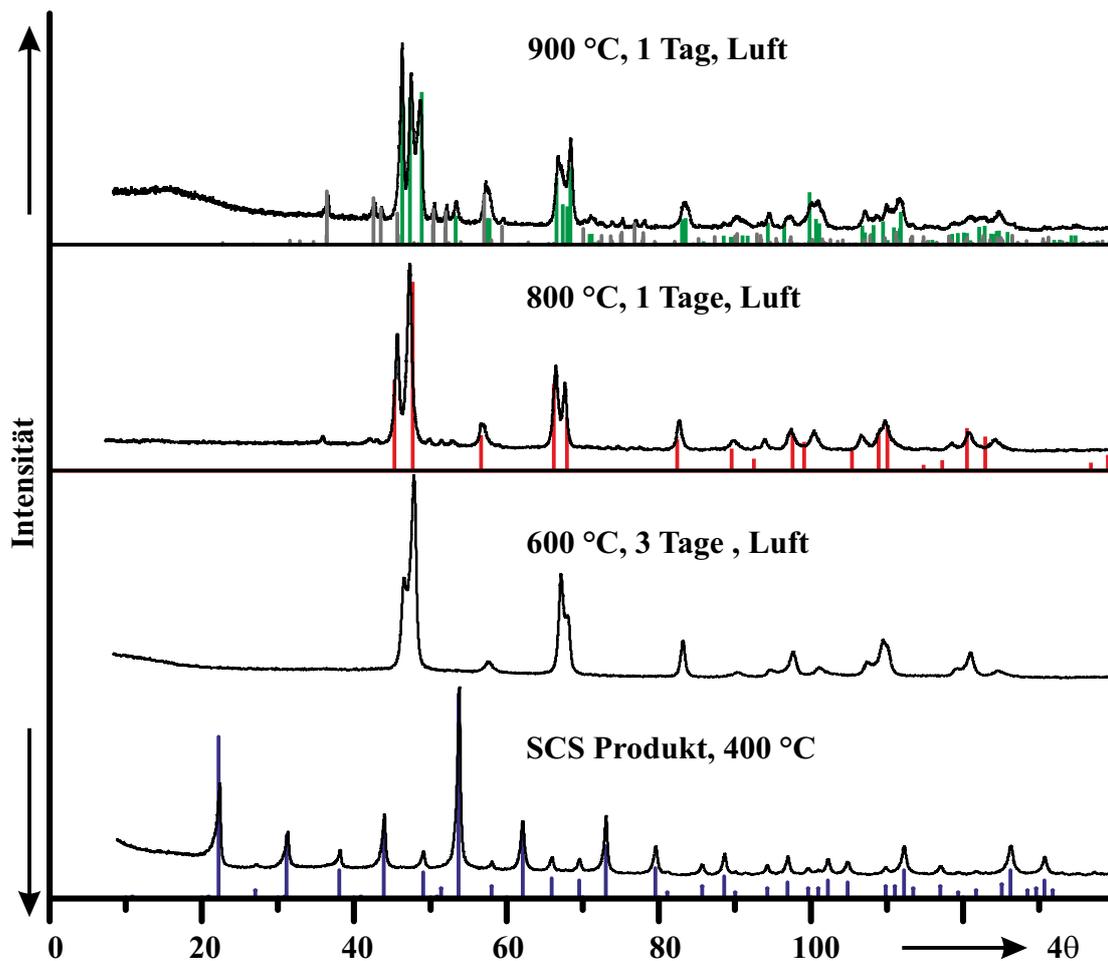


Abbildung 9.2: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0.875}P_{0.125})O_{2.9375}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C, 800 °C und 900 °C. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von monoklinem WO_3 (grün), $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[164] (grau), $(NH_4)_3PW_{12}O_{40} \cdot 9.5H_2O$ ^[157] (lila) und WO_3 (rot)

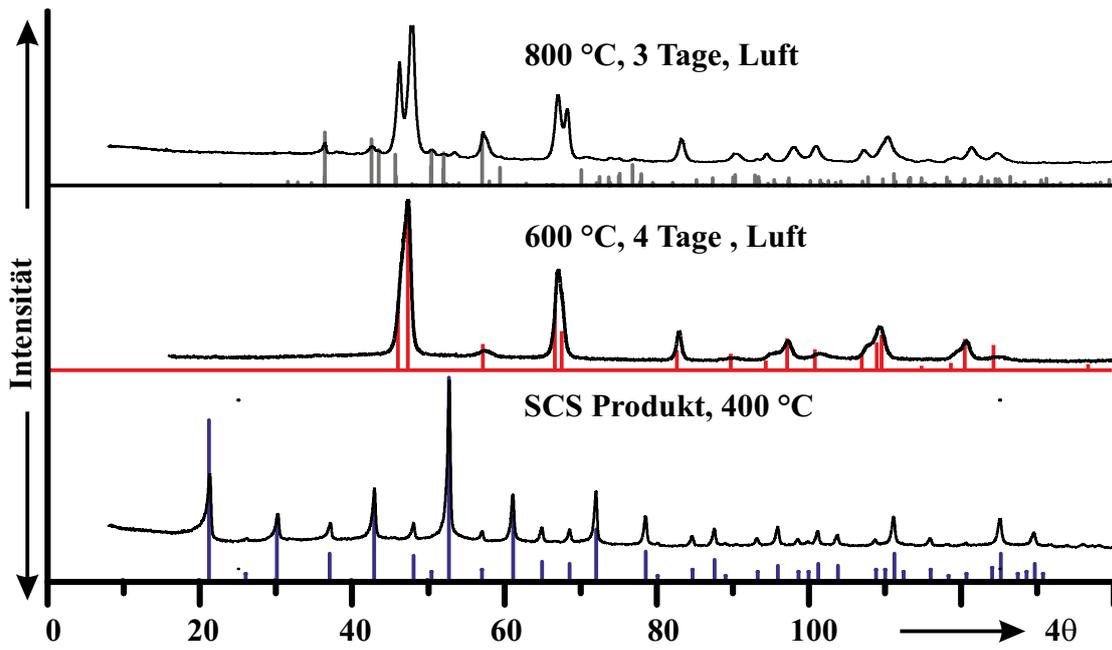


Abbildung 9.3: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0.85}P_{0.15})O_{2.925}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 800 °C. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[7] (grau), $(NH_4)_3PW_{12}O_{40} \cdot 9.5H_2O$ ^[8] (lila) und WO_3 ^[9] (rot)

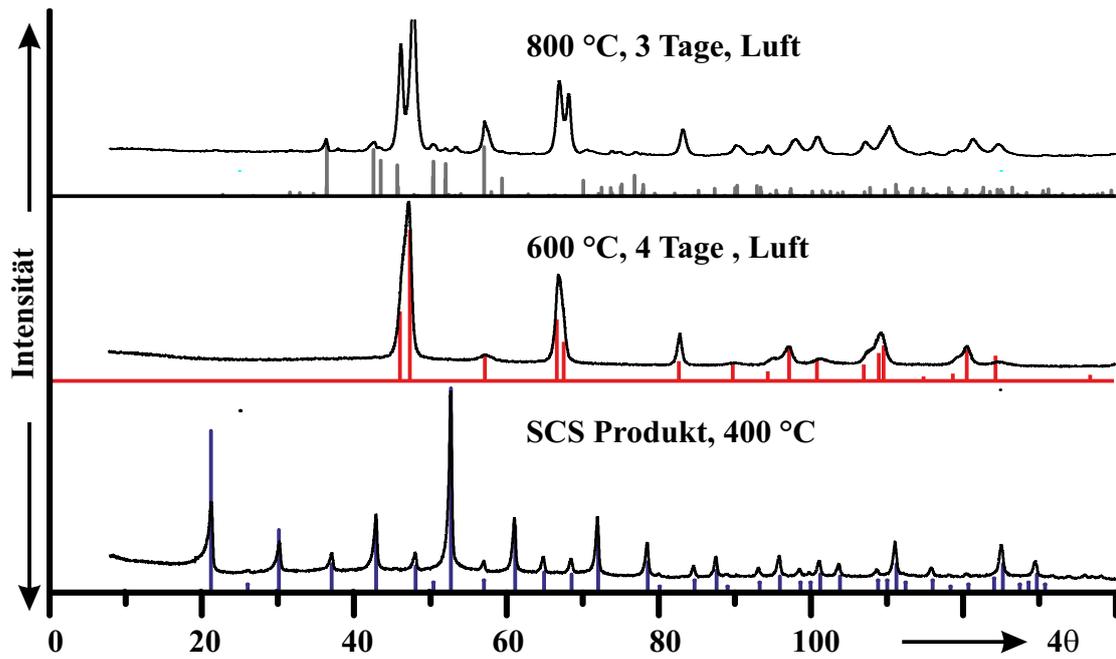


Abbildung 9.4: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,825}P_{0,175})O_{2,9125}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 800 °C. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von $W_2O_3(PO_4)_2$ ^[164] (grau), $(NH_4)_3PW_{12}O_{40} \cdot 9,5H_2O$ ^[157] (lila) und WO_3 ^[60] (rot)

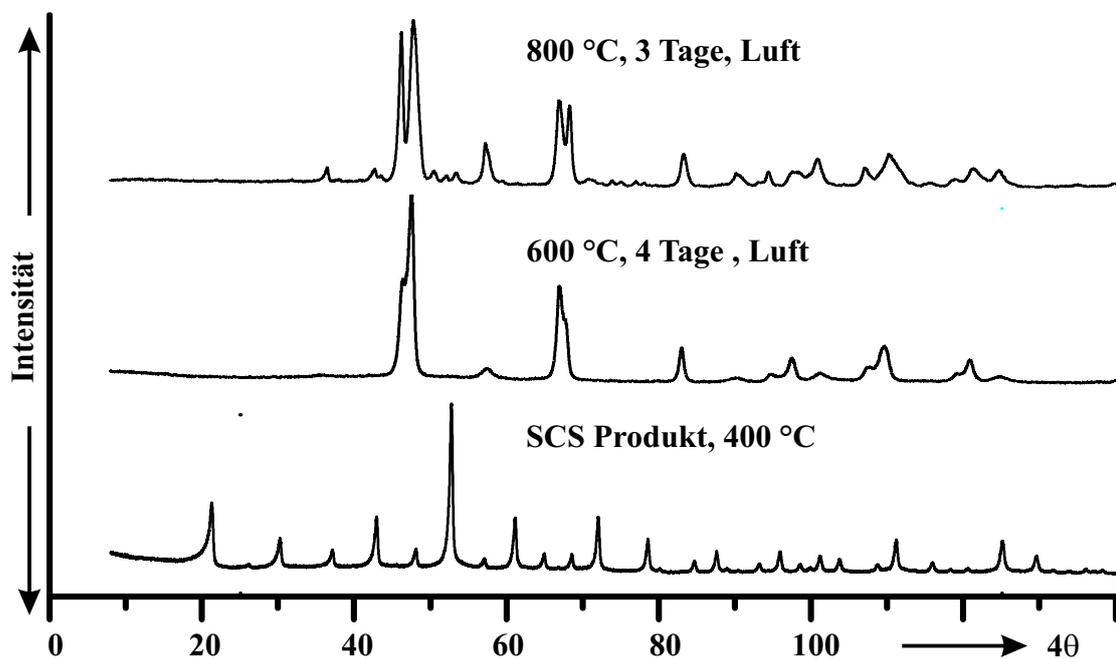


Abbildung 9.5: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,8}P_{0,2})O_{2,9}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 800 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3

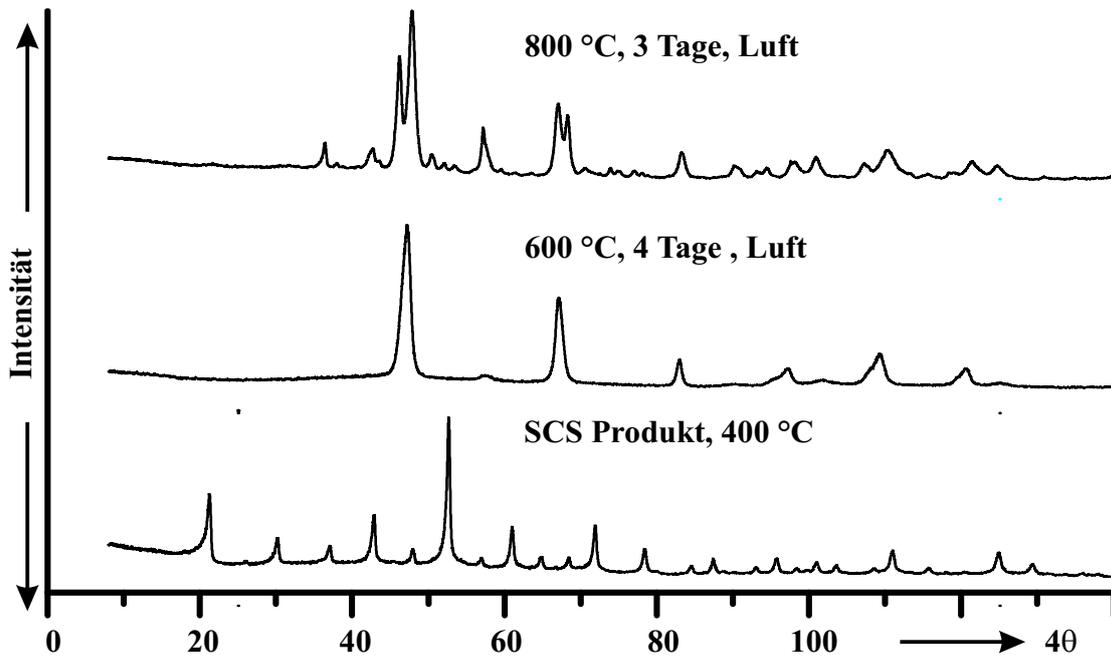


Abbildung 9.6: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,775}P_{0,225})O_{2,8875}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 800 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

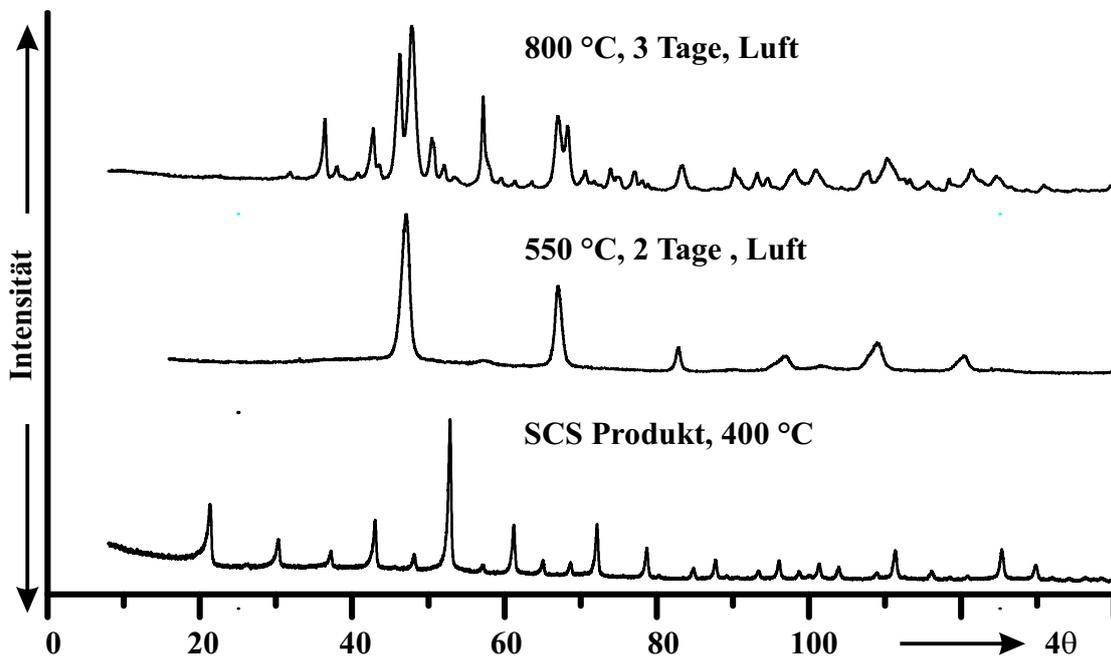


Abbildung 9.7: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,725}P_{0,275})O_{2,8625}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 550 °C und 800 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

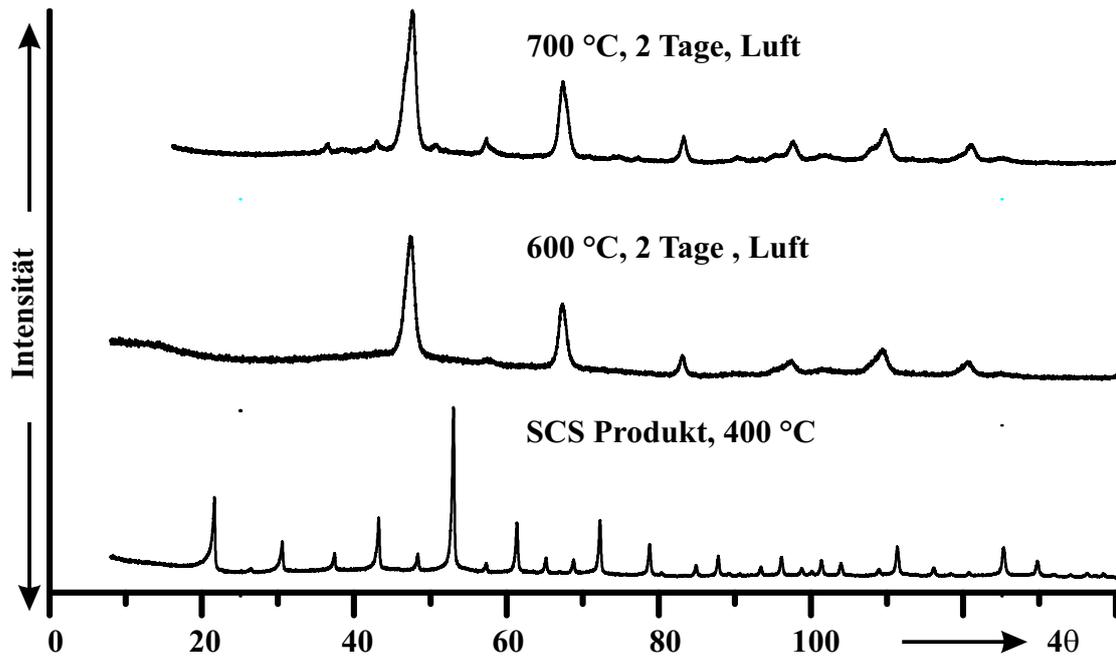


Abbildung 9.8: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,7}P_{0,3})O_{2,85}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 700 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

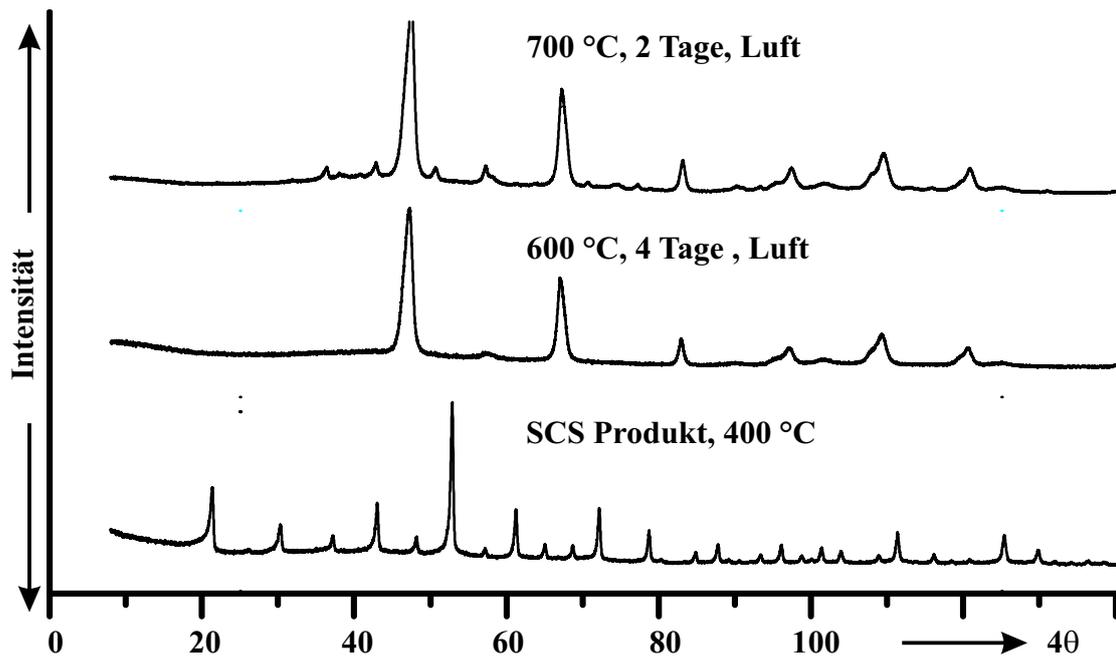


Abbildung 9.9: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,675}P_{0,325})O_{2,8375}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 700 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

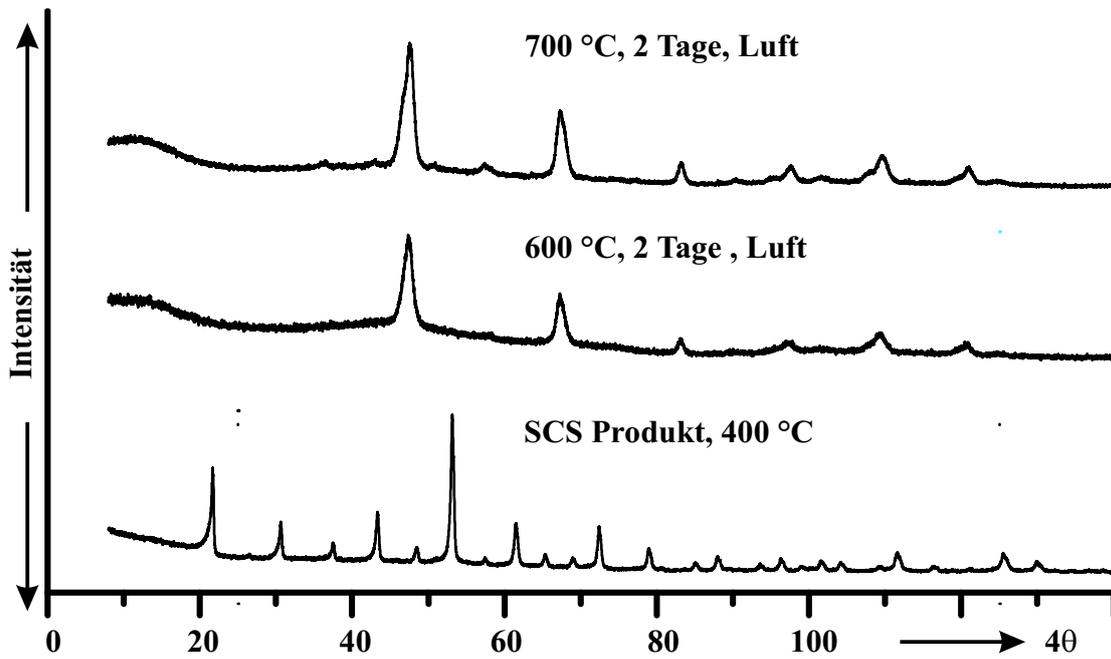


Abbildung 9.10: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,67}P_{0,33})O_{2,835}$ nach der Zündung bei 400 °C, nach Tempern bei 600 °C und 700 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

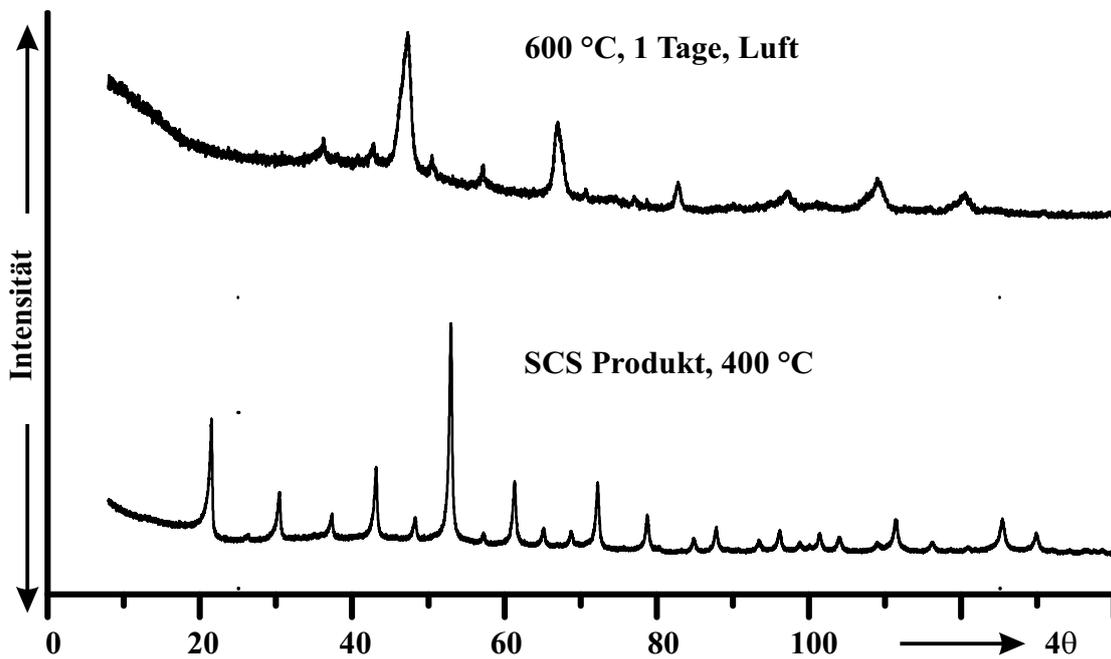


Abbildung 9.11: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,625}P_{0,375})O_{2,8125}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 600 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3

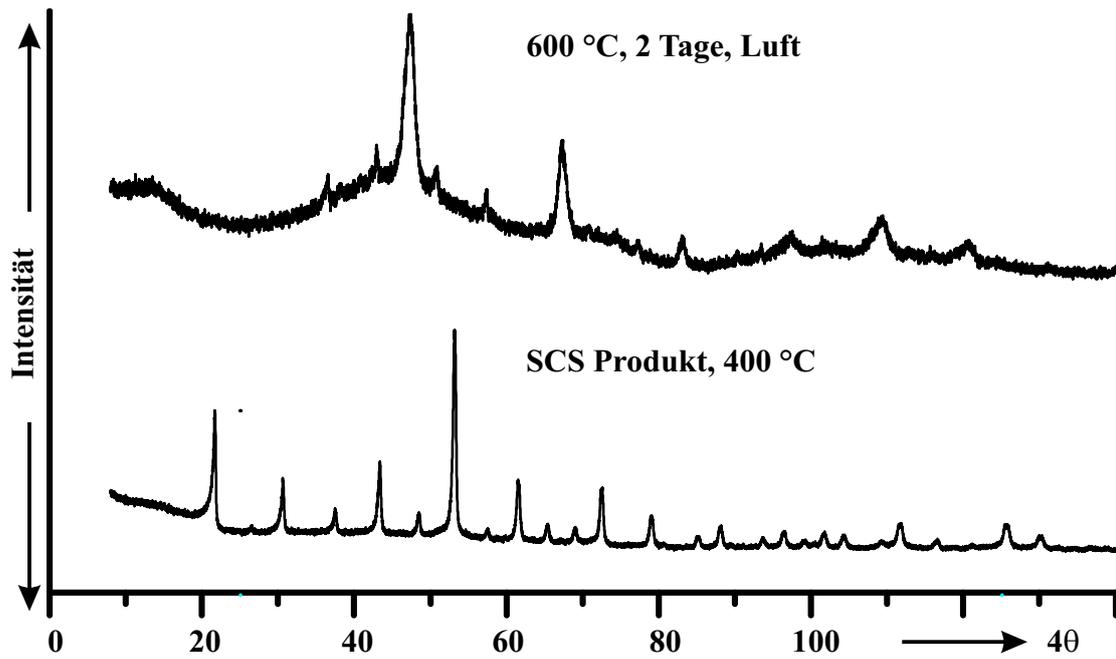


Abbildung 9.12: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,6}P_{0,4})O_{2,8}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 600 °C . Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

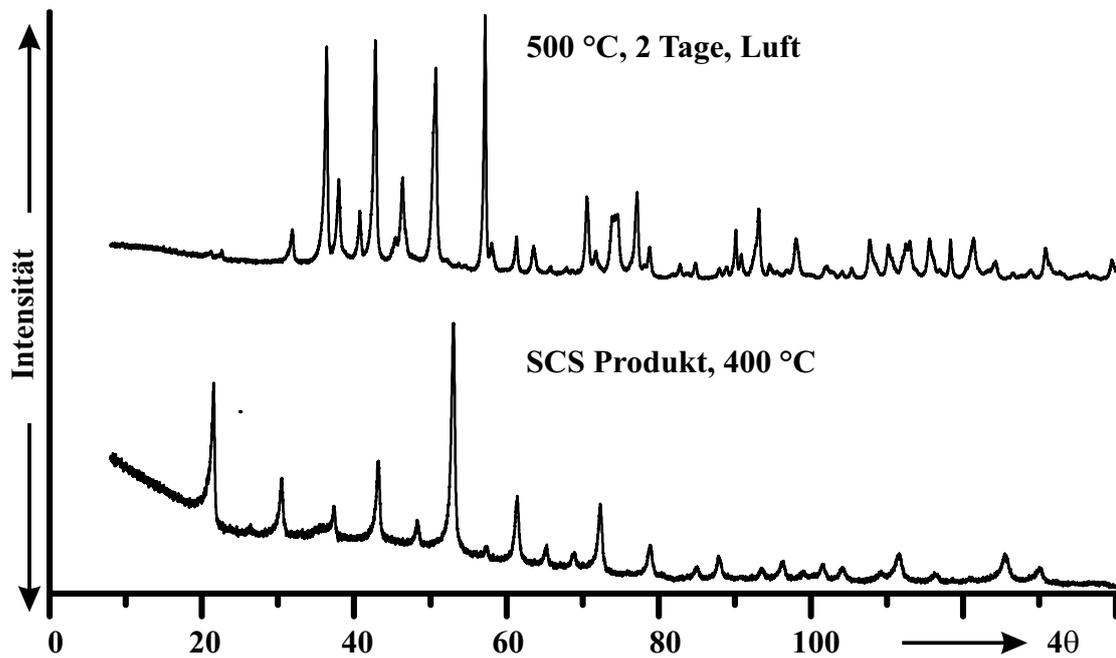


Abbildung 9.13: Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,5}P_{0,5})O_{2,75}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 500 °C . Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3.

9.3 Tabellen zur Indizierungen der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 9.2: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,875}P_{0,125})O_{2,9375}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,289(2)$ Å, $c = 7,697(4)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | Δ^a |
|------------|------------------|-------------------|------------|
| 0 0 2 | 46,179 | 46,090 | 0,15 |
| 1 1 0 | 47,542 | 47,405 | 0,24 |
| 1 0 2 | 57,321 | 57,198 | 0,26 |
| 1 1 2 | 66,756 | 66,776 | 0,05 |
| 2 0 0 | 67,735 | 67,623 | 0,27 |
| 2 0 2 | 82,781 | 82,706 | 0,21 |
| 2 1 2 | 89,887 | 89,949 | 0,19 |
| 0 0 4 | 94,380 | 94,268 | 0,36 |
| 2 2 0 | 97,299 | 97,279 | 0,07 |
| 1 1 4 | 107,013 | 107,055 | 0,15 |
| 2 2 2 | 109,021 | 109,129 | 0,38 |
| 2 0 4 | 118,686 | 118,820 | 0,51 |
| 3 1 2 | 120,566 | 120,513 | 0,20 |

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

Tabelle 9.3: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,875}P_{0,125})O_{2,9375}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,266(4)$ Å, $c = 7,72(1)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | Δ^a |
|------------|------------------|-------------------|------------|
| 0 0 2 | 46,042 | 46,064 | 0,04 |
| 1 1 0 | 47,757 | 47,682 | 0,13 |
| 1 0 2 | 57,300 | 57,170 | 0,27 |
| 1 1 2 | 66,817 | 66,836 | 0,05 |
| 2 0 0 | 68,046 | 68,014 | 0,08 |
| 2 0 2 | 82,962 | 83,027 | 0,19 |

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

9.3 Tabellen zur Indizierungen der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 9.4: Profilanalyse von $(W_{0,875}P_{0,125})O_{2,9375}$ mittels der Scherrer-Gleichung. Die hkl -Werte beziehen sich auf die tetragonale Modifikation von WO_3 (P_n^4cc).

| hkl | Reflexlage (4θ) | $\Delta(4\theta)$ | $\Delta(2\theta)$ | L (nm) |
|-------|--------------------------|-------------------|-------------------|--------|
| 002 | 46,20° | 0,58° | 0,29° | 30 |
| 110 | 47,50° | 0,30° | 0,15° | 56 |
| 102 | 57,42° | 0,92° | 0,46° | 18 |
| 112 | 66,90° | 0,40° | 0,20° | 44 |
| 200 | 67,72° | 0,28° | 0,14° | 60 |
| 202 | 82,88° | 0,28° | 0,14° | 63 |
| 212 | 90,08° | 1,04° | 0,52° | 17 |
| 004 | 94,66° | 0,78° | 0,39° | 23 |
| 220 | 97,36° | 0,58° | 0,29° | 30 |
| 104 | 101,10° | 1,06° | 0,53° | 17 |
| ∅ | | | 0,31° | 36 |

Tabelle 9.5: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,85}P_{0,15})O_{2,9375}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,294(4)$ Å, $c = 7,645(6)$ Å).

| hkl | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | Δ^a |
|-------|------------------|-------------------|------------|
| 1 1 0 | 47,499 | 47,318 | 0,32 |
| 1 0 2 | 57,564 | 57,500 | 0,13 |
| 1 1 2 | 66,952 | 67,161 | 0,50 |
| 2 0 2 | 82,917 | 82,987 | 0,20 |
| 0 0 4 | 95,060 | 94,960 | 0,32 |
| 2 2 0 | 97,207 | 97,354 | 0,48 |
| 1 0 4 | 101,477 | 101,444 | 0,11 |
| 1 1 4 | 107,612 | 107,668 | 0,20 |
| 3 1 2 | 120,610 | 120,713 | 0,39 |

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

Tabelle 9.6: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,85}P_{0,15})O_{2,925}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , $P_n^{\pm}cc$, $a = 5,268(2)$ Å, $c = 7,703(5)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,143 | 45,987 | 0,27 |
| 1 1 0 | 47,735 | 47,706 | 0,05 |
| 1 0 2 | 57,373 | 57,136 | 0,50 |
| 1 1 2 | 66,872 | 66,824 | 0,12 |
| 2 0 0 | 68,015 | 68,062 | 0,12 |
| 2 0 2 | 82,995 | 83,097 | 0,30 |
| 2 2 0 | 97,715 | 97,767 | 0,17 |
| 1 0 4 | 100,816 | 100,740 | 0,26 |
| 1 1 4 | 107,038 | 107,145 | 0,37 |
| 3 1 2 | 120,999 | 121,027 | 0,11 |

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

Tabelle 9.7: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,825}P_{0,175})O_{2,9125}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , $P_n^{\pm}cc$, $a = 5,294(3)$ Å, $c = 7,654(4)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,446 | 46,619 | 0,30 |
| 1 1 0 | 47,491 | 47,418 | 0,13 |
| 1 0 2 | 57,519 | 57,380 | 0,29 |
| 1 1 2 | 66,910 | 67,001 | 0,22 |
| 2 0 0 | 67,661 | 67,620 | 0,10 |
| 2 0 2 | 82,877 | 82,967 | 0,26 |
| 2 1 2 | 89,963 | 89,971 | 0,03 |
| 0 0 4 | 94,951 | 94,960 | 0,03 |
| 2 2 0 | 97,190 | 97,374 | 0,60 |
| 1 0 4 | 101,371 | 101,264 | 0,36 |
| 1 1 4 | 107,508 | 107,668 | 0,56 |
| 3 1 0 | 109,559 | 109,383 | 0,63 |

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

9.3 Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 9.8: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,825}P_{0,175})O_{2,9125}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,267(2)$ Å, $c = 7,710(4)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,100 | 46,067 | 0,06 |
| 1 1 0 | 47,746 | 47,706 | 0,07 |
| 1 0 2 | 57,343 | 57,136 | 0,43 |
| 1 1 2 | 66,850 | 66,844 | 0,01 |
| 2 0 0 | 68,030 | 68,082 | 0,13 |
| 2 0 2 | 82,983 | 83,037 | 0,16 |
| 2 2 0 | 97,738 | 97,827 | 0,29 |
| 1 0 4 | 100,733 | 100,700 | 0,11 |
| 1 1 4 | 106,961 | 107,005 | 0,16 |
| 3 1 2 | 121,004 | 121,047 | 0,16 |

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

Tabelle 9.9: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,8}P_{0,2})O_{2,9}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,284(3)$ Å, $c = 7,685(5)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,256 | 46,260 | 0,01 |
| 1 1 0 | 47,586 | 47,558 | 0,05 |
| 1 0 2 | 57,402 | 57,360 | 0,09 |
| 1 1 2 | 66,843 | 66,921 | 0,19 |
| 2 0 0 | 67,798 | 67,740 | 0,14 |
| 2 0 2 | 82,880 | 82,967 | 0,25 |
| 2 1 2 | 89,992 | 90,231 | 0,74 |
| 0 0 4 | 94,543 | 94,461 | 0,26 |
| 2 2 0 | 97,394 | 97,454 | 0,19 |
| 1 0 4 | 101,007 | 101,144 | 0,46 |
| 1 1 4 | 107,184 | 107,049 | 0,47 |
| 3 1 0 | 109,794 | 109,643 | 0,54 |

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

Tabelle 9.10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,8}P_{0,2})O_{2,9}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,266(3)$ Å, $c = 7,711(7)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,095 | 46,067 | 0,05 |
| 1 1 0 | 47,751 | 47,666 | 0,15 |
| 1 0 2 | 57,341 | 57,136 | 0,43 |
| 1 1 2 | 66,850 | 66,804 | 0,11 |
| 2 0 0 | 68,038 | 68,082 | 0,11 |
| 2 0 2 | 82,987 | 83,117 | 0,38 |
| 1 0 4 | 100,724 | 100,720 | 0,01 |
| 1 1 4 | 106,954 | 106,925 | 0,10 |
| 3 1 2 | 121,015 | 121,187 | 0,65 |

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

Tabelle 9.11: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,775}P_{0,225})O_{2,8875}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,300(3)$ Å, $c = 7,641(8)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 1 1 0 | 47,438 | 47,278 | 0,28 |
| 1 0 2 | 57,560 | 57,420 | 0,29 |
| 1 1 2 | 66,926 | 67,001 | 0,18 |
| 2 0 2 | 82,859 | 82,927 | 0,20 |
| 2 1 2 | 89,930 | 89,971 | 0,13 |
| 0 0 4 | 95,117 | 95,079 | 0,12 |
| 2 2 0 | 97,076 | 97,214 | 0,45 |
| 3 1 0 | 109,429 | 109,224 | 0,73 |
| 3 1 2 | 120,481 | 120,554 | 0,28 |

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

Tabelle 9.12: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,775}P_{0,225})O_{2,8875}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,266(4)$ Å, $c = 7,704(9)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,140 | 46,087 | 0,09 |
| 1 1 0 | 47,757 | 47,745 | 0,02 |
| 1 0 2 | 57,380 | 57,056 | 0,68 |
| 1 1 2 | 66,886 | 66,884 | 0,01 |
| 2 0 0 | 68,046 | 68,142 | 0,23 |
| 2 0 2 | 83,020 | 83,117 | 0,28 |
| 1 0 4 | 100,816 | 100,660 | 0,52 |
| 1 1 4 | 107,044 | 107,185 | 0,50 |
| 3 1 2 | 121,048 | 121,207 | 0,60 |

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

9.3 Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 9.13: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,286(2)$ Å, $c = 7,685(3)$ Å) und integrierten Intensitäten aus einem nachfolgenden LeBail-Fit.

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ | Integrierte Intensität |
|------------|------------------|-------------------|-------------|------------------------|
| 0 0 2 | 46,256 | 46,331 | 0,13 | 1479,2 |
| 1 1 0 | 47,572 | 47,475 | 0,17 | 2958,6 |
| 1 0 2 | 57,397 | 57,343 | 0,11 | 231,1 |
| 1 1 2 | 66,834 | 66,828 | 0,01 | 1395,0 |
| 2 0 2 | 82,864 | 82,785 | 0,23 | 489,8 |
| 2 1 2 | 89,973 | 90,062 | 0,27 | 106,5 |
| 0 0 4 | 94,544 | 94,548 | 0,01 | 157,3 |
| 2 2 0 | 97,366 | 97,297 | 0,23 | 493,4 |
| 1 0 4 | 101,005 | 100,935 | 0,24 | 167,7 |
| 1 1 4 | 107,178 | 107,152 | 0,09 | 304,4 |
| 2 2 2 | 109,119 | 109,267 | 0,52 | 559,1 |
| 2 0 4 | 118,855 | 118,949 | 0,35 | 177,8 |
| 3 1 2 | 120,672 | 120,598 | 0,28 | 529,4 |

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

Tabelle 9.14: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ bei 800 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,269(6)$ Å, $c = 7,69(1)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,242 | 46,044 | 0,34 |
| 1 1 0 | 47,721 | 47,562 | 0,28 |
| 1 0 2 | 57,448 | 57,510 | 0,13 |
| 1 1 2 | 66,933 | 66,936 | 0,01 |
| 2 0 0 | 67,994 | 67,954 | 0,10 |
| 2 0 2 | 83,037 | 83,107 | 0,20 |

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

Tabelle 9.15: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,725}P_{0,275})O_{2,8625}$ bei 700 °C (tetr. WO_3 , P_n^4cc , $a = 5,300(3)$ Å, $c = 7,66(1)$ Å).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 1 1 0 | 47,440 | 47,298 | 0,25 |
| 1 0 2 | 57,465 | 57,340 | 0,26 |
| 1 1 2 | 66,844 | 67,081 | 0,57 |
| 2 0 2 | 82,792 | 82,848 | 0,16 |
| 0 0 4 | 94,866 | 94,800 | 0,21 |
| 2 2 0 | 97,081 | 97,154 | 0,24 |
| 3 1 0 | 109,434 | 109,244 | 0,68 |
| 3 1 2 | 120,433 | 120,534 | 0,38 |

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

Tabelle 9.16: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,725}P_{0,275})O_{2,8625}$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ (tetr. WO_3 , $P\frac{4}{n}cc$, $a = 5,267(3)\text{ \AA}$, $c = 7,698(7)\text{ \AA}$).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 0 2 | 46,173 | 46,107 | 0,11 |
| 1 1 0 | 47,747 | 47,706 | 0,07 |
| 1 0 2 | 57,403 | 57,036 | 0,77 |
| 1 1 2 | 66,902 | 66,824 | 0,19 |
| 2 0 0 | 68,031 | 68,122 | 0,22 |
| 2 0 2 | 83,027 | 83,017 | 0,03 |
| 2 2 0 | 97,740 | 97,867 | 0,42 |
| 1 0 4 | 100,881 | 100,760 | 0,41 |
| 1 1 4 | 107,103 | 107,285 | 0,64 |
| 3 1 2 | 121,039 | 121,087 | 0,18 |

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

9.3 Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 9.17: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,275})\text{O}_{2,8625}$ bei 600 °C (Exp. Nr.1 Tab. 3.10; ReO_2PO_4 -Typ, C_c^2 , $a = 12,304(3)$ Å, $b = 16,866(4)$ Å, $c = 8,674(3)$ Å $\beta = 91,30(2)^\circ$).

| <i>hkl</i> | $4\theta_{obs.}$ | $4\theta_{calc.}$ | $\Delta^a)$ |
|------------|------------------|-------------------|-------------|
| 0 1 1 | 22,938 | 22,938 | 0 |
| 2 0 0 | 28,782 | 28,79 | 0,008 |
| 0 2 1 | 29,278 | 29,29 | 0,012 |
| 2 1 0 | 30,68 | 30,654 | 0,026 |
| 1 2 1 | 32,456 | 32,45 | 0,006 |
| 1 3 0 | 34,716 | 34,668 | 0,048 |
| 0 0 2 | 40,86 | 40,94 | 0,08 |
| 2 2 1 | 41,492 | 41,504 | 0,014 |
| 0 4 0 | 42,114 | 42,116 | 0 |
| 3 2 0 | 48,228 | 48,242 | 0,014 |
| 1 2 2 | 48,65 | 48,626 | 0,022 |
| 1 4 1 | 48,95 | 48,962 | 0,014 |
| 0 3 2 | 51,932 | 51,868 | 0,064 |
| 0 5 0 | 52,836 | 52,812 | 0,024 |
| 3 3 0 | 53,74 | 53,794 | 0,054 |
| 1 5 0 | 54,884 | 54,8 | 0,084 |
| 2 4 1 | 55,456 | 55,486 | 0,028 |
| 3 3 1 | 57,982 | 58,022 | 0,038 |
| 0 4 2 | 59,058 | 59,062 | 0,004 |
| 2 3 2 | 59,998 | 60,028 | 0,03 |
| 4 0 1 | 62,106 | 62,112 | 0,004 |
| 3 2 2 | 63,04 | 63,012 | 0,03 |
| 0 6 0 | 63,582 | 63,628 | 0,044 |
| 1 1 3 | 64,818 | 64,782 | 0,036 |
| 0 2 3 | 65,522 | 65,454 | 0,068 |
| 4 0 -2 | 70,732 | 70,752 | 0,02 |
| 2 2 -3 | 71,25 | 71,238 | 0,01 |
| 3 5 1 | 72,326 | 72,244 | 0,082 |
| 2 5 -2 | 73,08 | 73,13 | 0,05 |
| 2 6 1 | 73,436 | 73,434 | 0,002 |
| 4 4 -2 | 83,08 | 83,058 | 0,022 |
| 4 4 2 | 84,474 | 84,444 | 0,03 |

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

9.4 Tabellen Kristallstrukturen

9.4.1 AgWO_2PO_4

Tabelle 9.18: AgWO_2PO_4 . Interatomare Abstände (Å) d(W-O) und Winkel (O,W,O) in den Koordinationspolyedern $[\text{WO}_6]$. Standardabw. in Klammern.

| | | | | | | |
|--------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| W1 | O4 ^{XII} | O10 | O1 ^V | O1 | O2 | O3 |
| O4 ^{XII} | 1,738(4) | | | | | |
| O10 | 103,6(2) | 1,742(4) | | | | |
| O1 ^V | 95,1(1) | 94,4(1) | 1,961(3) | | | |
| O1 | 95,1(1) | 94,4(1) | 164,6(2) | 1,961(3) | | |
| O2 | 166,3(2) | 90,1(2) | 83,7(8) | 83,7(1) | 2,085(4) | |
| O3 | 90,8(2) | 165,6(2) | 84,2(1) | 84,2(1) | 75,5(2) | 2,086(4) |
| W2 | O7 | O6 | O5 | O5 ^{XIV} | O9 ^{XVII} | O8 |
| O7 | 1,715(4) | | | | | |
| O6 | 104,6(2) | 1,733(4) | | | | |
| O5 | 95,9(1) | 96,8(1) | 1,974(3) | | | |
| O5 ^{XIV} | 95,9(1) | 96,8(1) | 159,1(2) | 1,974(3) | | |
| O9 ^{XVII} | 163,9(2) | 91,6(2) | 81,9(1) | 81,9(1) | 2,128(4) | |
| O8 | 91,0(2) | 164,4(2) | 81,3(1) | 81,3(1) | 72,8(2) | 2,173(4) |

Symmetrieoperatoren: (V) $x, -y+1/2, z$; (XII) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (XIV) $x, -y-1/2, z$; (XVII) $-x-1/2, -y, z+1/2$

Tabelle 9.19: AgWO_2PO_4 . Interatomare Abstände (Å) d(P-O) und Winkel (O,P,O) in den Koordinationspolyedern $[\text{PO}_4]$. Standardabw. in Klammern.

| | | | | |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|
| P1 | O3 | O9 | O1 ^{IX} | O1 ^{XI} |
| O3 | 1,507(4) | | | |
| O9 | 104,9(2) | 1,529(4) | | |
| O1 ^{IX} | 111,7(2) | 111,1(2) | 1,534(3) | |
| O1 ^{XI} | 111,7(2) | 111,1(2) | 106,4(2) | 1,534(3) |
| P2 | O2 ^X | O8 | O5 ^X | O5 ^{XIII} |
| O2 ^X | 1,513(4) | | | |
| O8 | 111,4(2) | 1,526(4) | | |
| O5 ^X | 110,0(1) | 109,7(1) | 1,541(3) | |
| O5 ^{XIII} | 110,0(1) | 109,7(1) | 106,0(2) | 1,541(3) |

Symmetrieoperatoren: (IX) $-x, -y, -z$; (X) $-x, -y, -z+1$; (XI) $-x, y+1/2, -z$; (XIII) $-x, y-1/2, -z+1$

9.4.2 NaWO₂PO₄**Tabelle 9.20:** NaWO₂PO₄. Interatomare Abstände (Å) d(W-O) und Winkel (O,W,O) in den Koordinationspolyedern [WO₆]. Standardabw. in Klammern.

| | | | | | | |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| W1 | O10 | O6 | O3 ^{II} | O8 ^I | O7 | O4 |
| O10 | 1,724(8) | | | | | |
| O6 | 103,9(4) | 1,739(9) | | | | |
| O3 ^{II} | 96,7(5) | 96,4(6) | 1,939(9) | | | |
| O8 ^I | 94,2(4) | 97,6(6) | 159,7(4) | 2,000(10) | | |
| O7 | 164,6(4) | 91,0(4) | 85,3(5) | 79,8 (4) | 2,155(8) | |
| O4 | 91,3(3) | 164,7(4) | 83,1(6) | 79,6 (5) | 73,8 (3) | 2,159(8) |
| | | | | | | |
| W2 | O1 | O2 | O9 | O5 | O11 | O12 ^{XIV} |
| O1 | 1,722(9) | | | | | |
| O2 | 104,41(4) | 1,724(9) | | | | |
| O9 | 96,93(7) | 94,43(8) | 1,963(10) | | | |
| O5 | 94,18(7) | 94,02(7) | 163,91(5) | 1,968(9) | | |
| O11 | 90,22(4) | 165,34(4) | 84,48(6) | 83,88(6) | 2,111(8) | |
| O12 ^{XIV} | 164,25(4) | 91,05(4) | 84,63(6) | 81,56(5) | 74,29(3) | 2,115(7) |

Symmetrieoperatoren: (I) -x-1,-y,-z+2; (II) -x,-y,-z+2; (XIV) x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Tabelle 9.21: NaWO₂PO₄. Interatomare Abstände (Å) d(P-O) und Winkel (O,P,O) in den Koordinationspolyedern [WO₆]. Standardabw. in Klammern.

| | | | | |
|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| P1 | O4 | O12 | O8 | O3 |
| O4 | 1,508(8) | | | |
| O12 | 111,2 (4) | 1,510(8) | | |
| O8 | 112,5 (6) | 107,3(7) | 1,542(9) | |
| O3 | 107,6 (7) | 112,6(7) | 105,6(5) | 1,571(12) |
| | | | | |
| P2 | O7 ^V | O11 | O9 ^{VI} | O5 ^V |
| O7 ^V | 1,504(8) | | | |
| O11 | 105,3(5) | 1,505(9) | | |
| O9 ^{VI} | 111,6(7) | 110,8(9) | 1,510(12) | |
| O5 ^V | 111,9(6) | 111,9(8) | 105,6(6) | 1,581(15) |

Symmetrieoperatoren: (V) -x, -y+1, -z+2; (VI) -x+1, -y+1, -z+2

9.4.3 $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_4$ **Tabelle 9.22:** $(\text{Sb}_{0,156}\text{W}_{0,844})_2\text{O}_{3-\delta}(\text{PO}_4)_4$. Softrestraints (Atompaare und Integernummer, Translation T1, T2 und T3, Distanz d und Standardabweichung von d).

| Atom 1 | Atom 2 | ITnum | T1 | T2 | T3 | d [Å] | σ |
|--------|--------|-------|------|-----|------|---------|----------|
| W1 | O1 | 2 | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 1,78590 | 0,03080 |
| W1 | O2 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8036 | 0,0286 |
| W1 | O3 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,0735 | 0,0239 |
| W1 | O6 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,9179 | 0,0296 |
| W1 | O8 | 4 | -0,5 | 1,0 | 0,0 | 1,9632 | 0,0188 |
| W2 | O2 | 2 | 0,5 | 0,5 | -0,5 | 1,9253 | 0,0301 |
| W2 | O4 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8012 | 0,0312 |
| W2 | O5 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8356 | 0,0277 |
| W2 | O7 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8549 | 0,0301 |
| W2 | O9 | 4 | 0,5 | 1,0 | 0,0 | 2,0600 | 0,0189 |
| Sb1 | O1 | 2 | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 1,7859 | 0,0308 |
| Sb1 | O2 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8036 | 0,0286 |
| Sb1 | O3 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,0735 | 0,0239 |
| Sb1 | O6 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,9179 | 0,0296 |
| Sb1 | O8 | 4 | -0,5 | 1,0 | 0,0 | 1,9632 | 0,0188 |
| Sb2 | O2 | 2 | 0,5 | 0,5 | -0,5 | 1,9253 | 0,0301 |
| Sb2 | O4 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8012 | 0,0312 |
| Sb2 | O5 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8356 | 0,0277 |
| Sb2 | O7 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8549 | 0,0301 |
| Sb2 | O9 | 4 | 0,5 | 1,0 | 0,0 | 2,0600 | 0,0189 |
| P1 | O3 | 2 | 0,5 | 0,5 | -0,5 | 1,6344 | 0,0267 |
| P1 | O4 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,8888 | 0,0336 |
| P1 | O8 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,5430 | 0,0196 |
| P2 | O6 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,5916 | 0,0349 |
| P2 | O7 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6395 | 0,0348 |
| P2 | O9 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,4272 | 0,0225 |
| O1 | O6 | 2 | 0,5 | 1,5 | -0,5 | 2,4906 | 0,0393 |
| O4 | O7 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,3507 | 0,0403 |
| O6 | O9 | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,4700 | 0,0324 |
| O8 | O8 | -4 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 2,4057 | 0,0266 |
| O9 | O9 | -4 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 2,1802 | 0,0266 |

9.5 Strukturmodelle

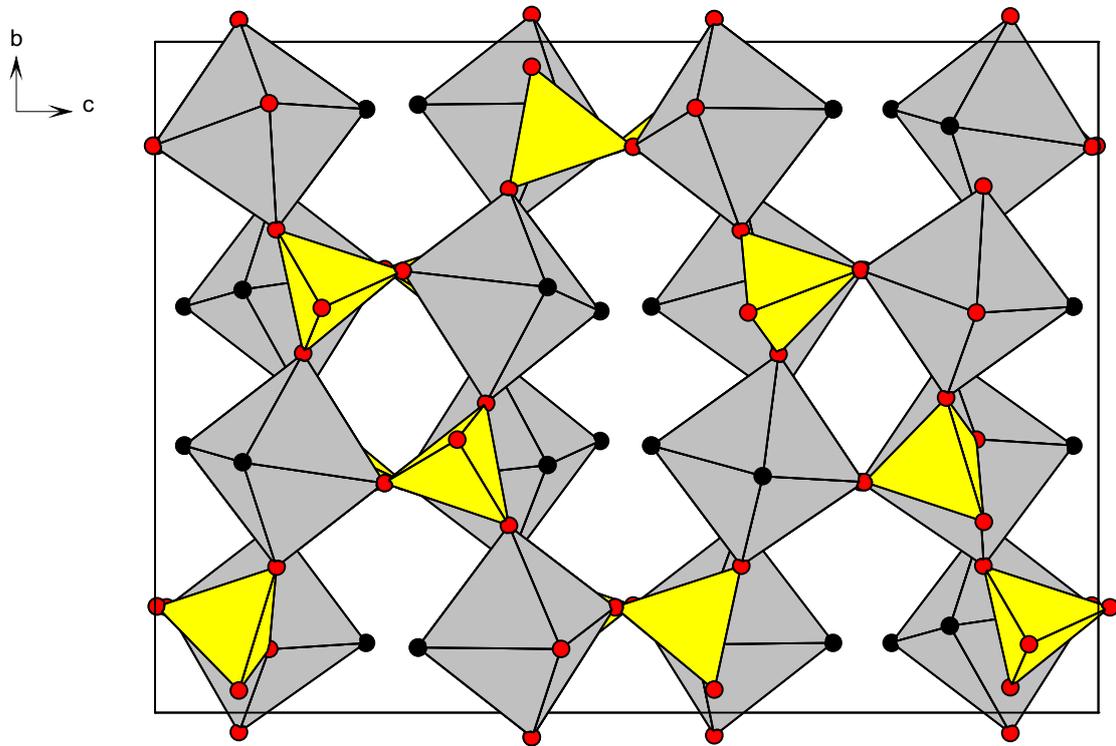


Abbildung 9.14: Modifiziertes Strukturmodell für $(\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,4}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ basierend auf MoO_2SO_4 und einer Verkleinerung der ursprünglichen kristallographischen c -Achse.

9.6 Differenzthermoanalyse mit gekoppelter Thermogravimetrie

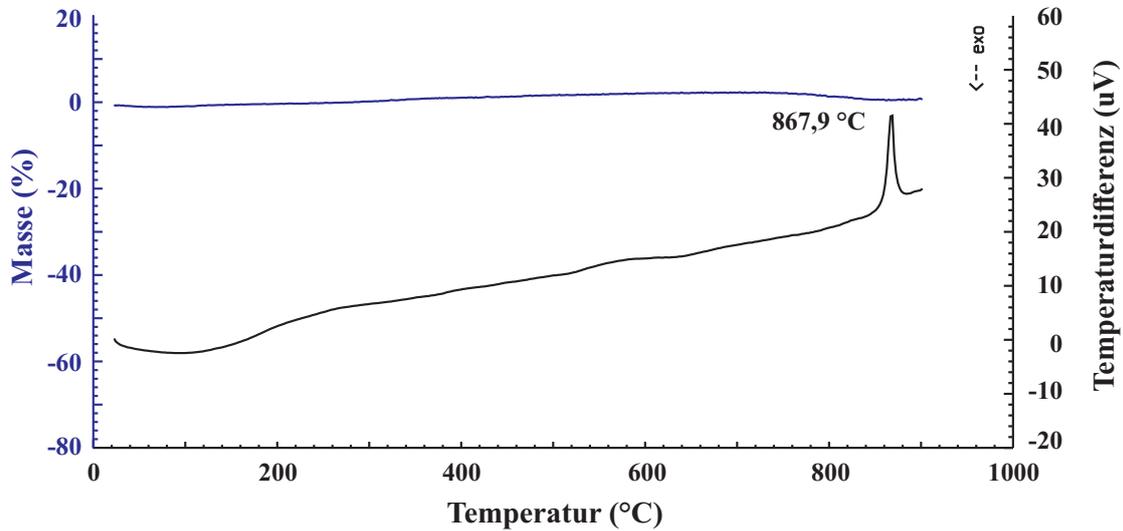


Abbildung 9.15: Differenzthermoanalyse (schwarz) mit gekoppelter Thermogravimetrie (blau) von NaWP₂PO₄ im Temperaturbereich Raumtemperatur bis 900 °C.

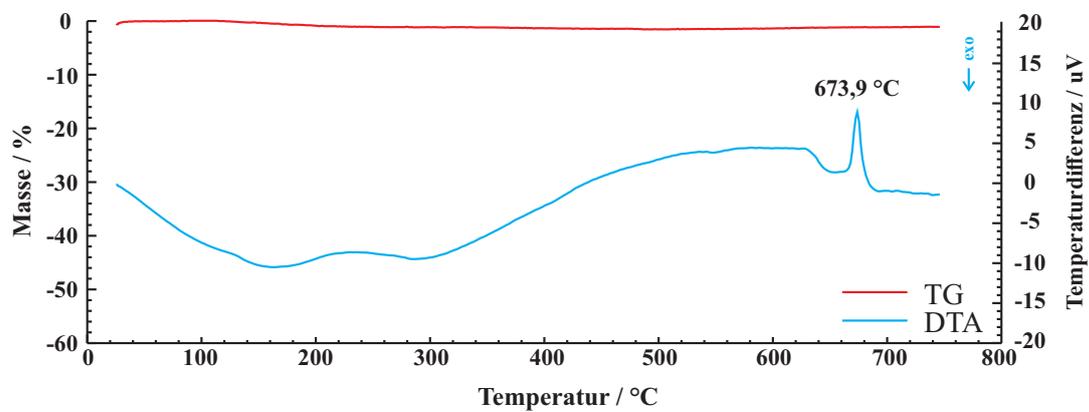


Abbildung 9.16: Differenzthermoanalyse (DTA; blau) und Thermogravimetrie (TG; rot) von mikrokristallinem Ag₆(V^{IV}O)₂(PO₄)₂P₂O₇.

9.7 Angular Overlap Modelling

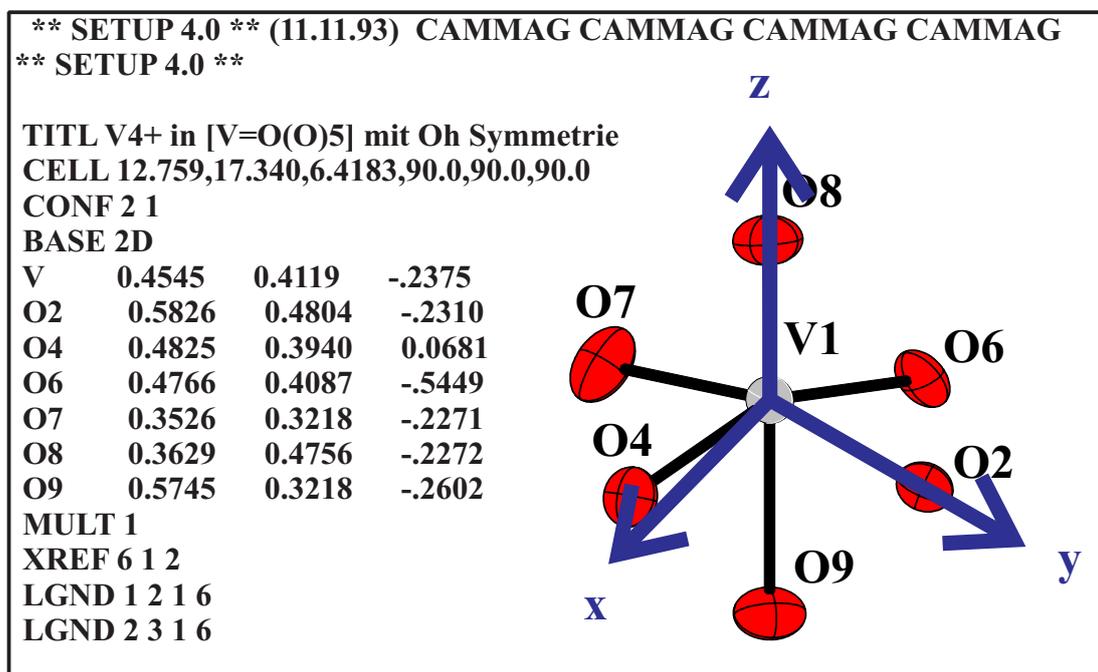


Abbildung 9.17: SETUP Eingabedatei für den $[(V\equiv O)O_5]$ -Chromophor aus $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ mit eingezeichnetem Referenzkoordinatensystem (lila) des Angular-Overlap-Modells.

```
** RUN 4.0 (18.01.95) ** CAMMAG CAMMAG CAMMAG CAMMAG **
RUN 4.0 **
SETUP: V4+ in [V=O(O)5] mit Oh Symmetrie
INPUT DATA for RUN :
TITL V4+ in [V=O(O)5] mit Oh Symmetrie)
CALC 3
LATT 2
ZETA 195
LIST 1 1 0 0 0 1 1 0 0 0 0
KX 0.79
KY 0.79
KZ 0.75
ESIG 1 0
EPIX 1 0
EPIY 1 0
ESIG 2 0
EPIX 2 0
EPIY 2 0
ESIG 3 0
EPIX 3 0
EPIY 3 0
ESIG 4 0
EPIX 4 0
EPIY 4 0
ESIG 5 24050
EPIX 5 0
EPIY 5 0
ESIG 6 0
EPIX 6 0
EPIY 6 0
LINK 8 28 0.320 0.0
LINK 9 28 0.080 0.0
LINK 10 28 0.080 0.0
LINK 13 28 0.322 0.0
LINK 14 28 0.081 0.0
LINK 15 28 0.081 0.0
LINK 18 28 0.342 0.0
LINK 19 28 0.086 0.0
LINK 20 28 0.086 0.0
LINK 23 28 0.310 0.0
LINK 24 28 0.077 0.0
LINK 25 28 0.077 0.0
LINK 29 28 0.470 0.0
```

Abbildung 9.18: RUN Eingabedatei für die AOM-Rechnung von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Schematische Darstellung eines katalytischen Zyklus. | 2 |
| 1.2 | Struktur von $(V^{IV}O)_2P_2O_7$ (VPO) mit Blickrichtung entlang a (links) und b | 7 |
| 1.3 | Schematischer Ablauf des ROA-Mechanismus nach Cheng und Goddard. | 11 |
| 1.4 | Darstellung der ineinander überführbaren Polymorphe von WO_3 mit Angabe der Verdrehung der Oktaeder in Glazer Notation und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der Symmetrie der Modifikationen. | 15 |
| 1.5 | Phasendreieck WO_2 - WO_3 - $PO_{2,5}$, entnommen dem Phasendreieck von W-P-O. Die Monophosphat-Wolframbronzen (MPTB) $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ sind mit den entsprechenden Werten für m angegeben. | 18 |
| 1.6 | Kristallstrukturen der Monophosphat-Wolframbronzen $W_8P_4O_{32}$ (oben; $m = 4$) und $Na_{1,7}W_{12}P_4O_{44}$ (unten; $m = 6$). | 19 |
| 2.1 | Schematische Zeichnung einer Vakuumapparatur mit vier Anschlüssen. | 25 |
| 2.2 | Schematischer Ablauf einer <i>solution combustion synthesis</i> (SCS). | 29 |
| 2.3 | Schematischer Aufbau des Strahlengangs einer Röntgenkamera mit Guiniergeometrie. | 34 |
| 2.4 | Ewaldkonstruktion zur Veranschaulichung der Reflexionsbedingung | 41 |
| 2.5 | Schematische Darstellung eines Heliumpyknometers. | 48 |
| 3.1 | Exemplarische Pulverdiffraktogramme zur Phasenbildung und zum Zerfall des metastabilen Wolframphosphats $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$. Produkt nach Zündung bei 310 °C und nach schrittweisem weiterem Tempern bei 500 °C, 600 °C und 800 °C. | 60 |
| 3.2 | Vergleich eines Pulverdiffraktogramms von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ mit einer Simulation basierend auf der tetragonalen Modifikation von WO_3 | 65 |
| 3.3 | Kinetisch kontrollierte Phasenbildung der Wolframphosphate mit ReO_3 -artigen Strukturen über <i>solution combustion synthesis</i> | 66 |
| 3.4 | Beziehung der ReO_3 Elementarzelle (lila) zur Zelle der tetragonalen Modifikation von WO_3 ($P\frac{4}{n}cc$). | 68 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------|---|----|
| 3.5 | Entwicklung der Gitterparameter der ReO_3 -artigen Wolframphosphate $(\text{W}_{1-b}\text{P}_b)\text{O}_{3-\frac{b}{2}}$ in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt b nach Abschrecken auf Raumtemperatur der bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz) und $800\text{ }^\circ\text{C}$ (rot) getemperten Proben. | 69 |
| 3.6 | Übersicht zu den Experimenten im quasi-ternären System $\text{WO}_3\text{-VO}_x\text{-PO}_{2,5}$ | 71 |
| 3.7 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Proben mit den Zusammensetzungen $(\text{V}_a\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit $a = 0,02; 0,04; 0,05; 0,167$ und $0,3$ | 74 |
| 3.8 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Verbindungen $(\text{V}_a\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,5-a})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit $a = 0,05; 0,167$ und $0,3$ | 75 |
| 3.9 | Phasenbildung bei $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$. Pulverdiffraktogramme nach SCS und Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 Stunden und bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 Stunden. | 76 |
| 3.10 | Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $(\text{V}_{0,05}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,45})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Diagramm von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (oben) und der Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,333})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Diagrammen für $\text{W}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (grün) und einer Simulation für die Zusammensetzung $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ mit angepassten Gitterparametern. | 77 |
| 3.11 | Kristallstrukturmodell für $(\text{V}_{0,167}\text{W}_{0,833}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ mit Blickrichtung entlang der a - (links) und b -Achse (rechts) | 78 |
| 3.12 | Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,5+\delta}$ nach Tempern bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Diagramm von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{P}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4)_2$ nach $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (rot); Reflexe von WO_3^* mit Raute markiert | 78 |
| 3.13 | Schichten aus den Kristallstrukturen von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Blickrichtung entlang der a -Achse, orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und monoklinem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Blickrichtung entlang der b -Achse. | 79 |
| 3.14 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme von „ $(\text{V}_{0,375}\text{W}_{0,125}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ nach Tempern bei $680\text{ }^\circ\text{C}$ und „ $(\text{V}_{0,35}\text{W}_{0,15}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ “ nach Tempern bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem simulierten Strichdiagramm von $\alpha_{II}\text{-}(\text{V}_{0,74}\text{W}_{0,26})\text{OPO}_4$ (lila). | 82 |
| 3.15 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $(\text{V}_a\text{W}_{0,5-a}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ mit $a = 0,1; 0,167; 0,2; 0,25; 0,3; 0,325; 0,35$ und $0,375$. Die den Pulverdiffraktogrammen zu Grunde liegenden Proben mit $0,1 \leq b \leq 0,25$ wurden zuvor bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, die Proben mit $a = 0,1$ und $0,2$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und die Probe mit $a = 0,167$ bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Das Pulverdiffraktogramm der Probe $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,3}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ wurde mit Scotch-Tape aufgenommen. Simuliertes Strichdiagramm von $(\text{V}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ (lila) basierend auf ReO_3 mit angepasstem kubischen Gitterparameter $a = 3,77(2)\text{ \AA}$. Die grünen gepunkteten Linien geben Reflexe an, die $\omega\text{-VOPO}_4$ zugeordnet werden können. | 83 |
| 3.16 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $(\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,6})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{V}_{0,2}\text{W}_{0,8})_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ mit simulierten Strichdiagrammen für $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ | 84 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.17 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der bei 550 °C getemperten Verbindungen „(V _{0,3} W _{0,1} P _{0,6})O _{2,5+δ} “, „(V _{0,2} W _{0,2} P _{0,6})O _{2,5+δ} “ und „(V _{0,15} W _{0,25} P _{0,6})O _{2,5+δ} “ mit Strichdiagrammen von WP ₂ O ₇ (violett), VO(PO ₃) ₂ (grün) und ω-VOPO ₄ (rot). | 88 |
| 3.18 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme (500 °C) von „(V _{0,6} W _{0,2} P _{0,2})O _{2,5+δ} “, „(V _{0,5} W _{0,333} P _{0,167})O _{2,5+δ} “, „(V _{0,333} W _{0,334} P _{0,333})O _{2,5+δ} “ und „(V _{0,25} W _{0,417} P _{0,333})O _{2,5+δ} “ mit simulierten Strichdiagrammen von β-VOPO ₄ (violett), V ₂ O ₅ (rot) und VOPO ₄ ·2H ₂ O (grün). | 89 |
| 3.19 | Kinetisch kontrollierte Phasenbildung im quasi-ternären System WO ₃ -VO _x -PO _{2,5} | 91 |
| 3.20 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme von bei 600 °C und 700 °C getempertem (As _{0,25} W _{0,5} P _{0,25})O _{2,5+δ} und „As _{0,25} W _{0,75} O _{2,875} “ mit Simulationen von orthorhombischem W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ und monoklinem WO ₃ | 93 |
| 3.21 | Vergleich der Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Phasen, die über SCS bei einer Brutto Zusammensetzung „Mo _{0,1} W _{0,4} P _{0,5} O _{2,5+δ} “ gebildet wurden. | 94 |
| 3.22 | Abbildungen der Kristallstrukturen von Re ^{VII} O ₂ P ^V O ₄ und von Mo ^{VI} O ₂ S ^{VI} O ₄ | 96 |
| 3.23 | Vergleich des Pulverdiffraktogramms von „Mo _{0,1} W _{0,4} P _{0,5} O _{2,5+δ} “ (vgl. Tab. 3.10, Exp. 2) mit einem Strichdiagrammen für ein von Mo ^{VI} O ₂ SO ₄ /Re ^{VII} O ₂ PO ₄ abgeleitetes Strukturmodell mit angepassten Gitterparametern | 97 |
| 3.24 | Eine Schicht aus der Kristallstruktur von Re ^{VII} O ₂ PO ₄ (links) im Vergleich zur gescherten Struktur „Re ^V OPO ₄ “. | 98 |
| 3.25 | Pulverdiffraktogramme zur Temperreihe für die Zielverbindung „(Sb _{0,333} W _{0,67})OPO ₄ “ nach SCS und Tempern bei 400 °C für 48 Stunden (unten), bei 600 °C für weitere 48 Stunden (mitte) und bei 800 °C für zusätzliche 10 Tage (oben). | 99 |
| 3.26 | Rietveld-Plot für die Verfeinerung von (Sb _{0,156} W _{0,844}) ₂ O _{3-δ} (PO ₄) ₄ mit der Nebenphase SbPO ₄ (7,3(1) %). | 101 |
| 3.27 | Kristallstruktur von (Sb _{0,156} W _{0,844}) ₂ O _{3-δ} (PO ₄) ₂ . Abbildung einer Schicht mit Blickrichtung entlang der a-Achse (oben), zweier Schichten (mitte) und entlang der b-Achse. | 103 |
| 4.1 | TEM-Aufnahme (links) mit 13500facher Vergrößerung von Kristalliten des Wolfrumphosphats (W _{0,875} P _{0,125})O _{2,9375} (vgl. Tab. 3.1, Exp. 4, 600 °C) und eine Elektronenbeugungsaufnahme mit eingezeichneten Elementarmaschen. | 106 |
| 4.2 | Konnektivität Q ⁰ , Q ¹ und Q ² in Orthophosphate, Pyrophosphat und Triphosphat. | 108 |
| 4.3 | ³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von (W _{0,75} P _{0,25})O _{2,875} (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 500 °C) bei 15 kHz mit eingezeichneter Halbwertsbreite (FWHM) und ins Tieffeld gespiegelter Hochfeldflanke der Resonanzbande in rot. | 109 |
| 4.4 | ³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von (W _{0,75} P _{0,25})O _{2,875} (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b) bei 15 kHz nach Tempern bei 400 °C, 500 °C und 600 °C. | 110 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.5 | ^{31}P -MAS-NMR-Spektren bei 15 kHz von $(\text{V}_{0,3}\text{W}_{0,2}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ (a) und $(\text{V}_{0,375}\text{W}_{0,125}\text{P}_{0,5})\text{O}_{2,5+\delta}$ (b) nach Tempern bei 400 °C | 111 |
| 4.6 | Pulverremissionsabsorptionsspektrum von $\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C) mit markierten Inter-Valence-Charge-Transfer (IVCT) und Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT) und einem beigefügten Foto der verwendeten Pulverprobe. 112 | |
| 4.7 | Infrarot-Spektren von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C) und $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 4, 600 °C). | 113 |
| 4.8 | Modell für den Einbau von Phosphor in tetragonales WO_3 (links) als anionischer Punktdefekt (mitte) und als Defektkluster (rechts). | 117 |
| 4.9 | LeBail-Fit des Pulverdiffraktogramms von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ | 118 |
| 4.10 | Ergebnis der Strukturlösung im Realraum von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit ENDEAVOUR. 119 | |
| 4.11 | Strukturmodell aus der Strukturlösung von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit ENDEAVOUR. | 120 |
| 4.12 | Ergebnisse des zweiten ENDEAVOUR Modells. | 122 |
| 4.13 | Ergebnisse des dritten ENDEAVOUR Modells. | 123 |
| 4.14 | Pulverdiffraktogramm (links) von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (vgl. Tab. 3.1, Exp. 9b, 600 °C) aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,178608 \text{ \AA}$) und durch Fouriertransformation mit pdfgetx3 berechnete radiale Paarverteilungsfunktion (rechts). | 125 |
| 4.15 | Vergleich der PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit simulierten PDF von tetragonalem WO_3 (rot), orthorhombischem $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (orange) und $\text{WO}_{2,72}$ (grau). | 126 |
| 4.16 | Verfeinertes Strukturmodell für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (rechts) und Vergleich der simulierte PDF (gold) des abgeleiteten Strukturmodells Nr.1 und partielle PDF für die W-W/P-, O-O und W/P-O-Abstände (links) mit der experimentellen PDF. | 129 |
| 4.17 | Vergleich der experimentellen PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.2 (links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts). | 130 |
| 4.18 | Verfeinertes Strukturmodell Nr. 2 für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ mit Bindungslängen für die terminalen W-O-Bindungen, die kürzeste nicht terminale W-O-Bindung und die Bindungen in der Phosphatgruppe. | 132 |
| 4.19 | Vergleich der experimentellen PDF von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ und jeweils einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr. 3 (links) und der dazugehörigen partiellen PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts) ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (oben) und mit Verfeinerung der Sauerstofflagen (unten). | 135 |
| 4.20 | Von der Struktur von $\text{W}_{12}\text{P}_4\text{O}_{44}$ abgeleitetes Strukturmodell Nr. 3 für $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und mit verfeinerten Sauerstofflagen (rechts). | 136 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.21 | Vergleich der experimentellen PDF von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.4 ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts). | 138 |
| 4.22 | Vergleich der experimentellen PDF von $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ und einer simulierten PDF des abgeleiteten Strukturmodells Nr.4 mit Verfeinerung der Sauerstofflagen(links) und partielle PDF für die W-W-, W-O-, W-P-, P-O- und O-O-Abstände (rechts). | 139 |
| 4.23 | Von der Struktur von $W_8P_4O_{32}$ abgeleitetes Strukturmodell Nr. 4 für $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ ohne Verfeinerung der Sauerstofflagen (links) und mit verfeinerten Sauerstofflagen (rechts). | 141 |
| 5.1 | Pulverdiffraktogramm des perowskit-artigen Wolframphosphates mit der Zusammensetzung $Ag_{0,05}(W_{0,79}P_{0,21})O_{2,92}\square_{0,08}$ getempert bei 600 °C für 72 Stunden. Beimischung von 0,05 at% Silber (blau). | 145 |
| 5.2 | Phasenbildung im quasi-ternären System $AgO_{0,5}PO_{2,5}WO_3$. | 148 |
| 5.3 | Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $AgWO_2PO_4$ mit einer Simulation basierend auf der aus der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen gewonnen Kristallstruktur von $AgWO_2PO_4$. | 151 |
| 5.4 | Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $NaWO_2PO_4$, hergestellt nach Gl. 5.5, mit Simulationen basierend auf der Einkristallstrukturanalyse von $NaWO_2PO_4$ (rot) und von $AgWO_2PO_4$ mit Substitution der Silber Atome durch Na und angepassten Gitterparametern (lila). | 152 |
| 5.5 | Kristallstruktur von $AgWO_2PO_4$ mit Blickrichtung entlang der b-Achse (A, B) und der c-Achse (C). | 155 |
| 5.6 | Kristallstruktur von $NaWO_2PO_4$ mit Blickrichtung entlang der a-Achse (links) und der b-Achse (rechts). | 157 |
| 5.7 | ^{31}P -MAS-NMR Spektren von Silber-Wolfram-Phosphaten: $AgWO_2PO_4$, „ $(Ag_{0,05}W_{0,7}P_{0,25})O_{2,775}$ “, „ $(Ag_{0,15}W_{0,6}P_{0,25})O_{2,5}$ “ und $(Ag_{0,1}W_{0,5}P_{0,4})O_{2,55}$. | 160 |
| 5.8 | Vergleich der Paarverteilungsfunktionen von $(Ag_{0,1}W_{0,6}P_{0,3})O_{2,6}$ (schwarz) und $(W_{0,75}P_{0,25})O_{2,875}$ (blau). | 161 |
| 5.9 | Strukturmodell für „ $AgWO_3$ “. | 162 |
| 5.10 | Vergleich der PDF (schwarz) von $(Ag_{0,1}W_{0,6}P_{0,3})O_{2,6}$ mit einer Simulation (blau) basierend auf einem dreiphasigen Modell von $AgWO_3$, WO_3 und $WOPO_4$; Differenzkurve in rot. | 163 |
| 6.1 | Röntgenpulverdiffraktogramm (IP, Guinier-Methode, Cu- $K_{\alpha 1}$) von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ (a) und simuliertes Strichdiagramm(b) nach dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse. | 167 |
| 6.2 | Kristallstruktur von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$. | 168 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.3 | Aufspaltung des Ligandenfelds für Chromophore mit O_h -, C_{4v} - und D_{4h} -Symmetrie | 170 |
| 6.4 | ORTEP-Darstellung und interatomare Abstände des [(V≡O)O ₅]-Chromophor in Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ mit zweiter Koordinationssphäre. | 171 |
| 6.5 | Remissionsspektren von grünem, pulverförmigem Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ aus einer Festkörperreaktion und braunem Pulver aus Reduktion eines Präkursors. Verdünnung beider Pulver 1:1 mit BaSO ₄ | 172 |
| 6.6 | Polarisiertes Absorptionsspektrum eines grüngelben Kristalls (vpol: parallel zur kristallografischen <i>c</i> -Achse; hpol parallel zur kristallografischen <i>b</i> -Achse) von Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ mit orthogonaler Polarisationsrichtung. Berechnete Übergänge (vgl. Abschn. 6.4) sind durch Striche markiert. | 173 |
| 6.7 | Elektronenkonfiguration für den ² B ₂ Grundzustand und die angeregten Zustände ² E, ² B ₁ und ² A ₁ des V ⁴⁺ -Ions im Ligandenfeld eines gestauchten Oktaeders mit C _{4v} -Symmetrie. | 174 |
| 6.8 | Auftragung der gemessenen molaren Suszeptibilität (χ_{mol} ; schwarz) und der gemessenen, reziproken, molaren Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1} ; violett) nach diamagnetischer Korrektur gegen die Temperatur (<i>T</i>) und Regressionsgerade für den Temperaturbereich von 20 K bis 300 K (rot): $\chi_{mol}^{-1} = 1,3764 \cdot T + 2,3722$ (R ² = 0,999). | 175 |
| 6.9 | Bei 33,2 GHz (Q-Band) an Pulvern gemessene cw-ESR-Spektren (Absorption (A) und 1. Ableitung(B)) von Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ , mit eingezeichneter Anisotropie $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ (A) und aus Simulationen ermittelten Komponenten des g-Tensors (B). | 177 |
| 6.10 | Bei 9,388 GHz bzw. 9,397 GHz (X-Band) an grünen und braunen Pulvern gemessene cw-ESR-Spektren von Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ . Der Ausschnitt zeigt in einer Vergrößerung des Untergrundes die zusätzlichen Signale (Pfeile) im Spektrum des braunen Pulvers. | 177 |
| 6.11 | Flächenindizierung eines orthorhombischen Einkristalls von Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ | 178 |
| 6.12 | An einem Einkristall (Abb. 6.11) gemessene ESR-Spektren von Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ , aufgenommen bei 9,397 GHz (X-Band). Der plättchenförmige Kristall wurde um den ⟨001⟩ Gittervektor (links; entspricht einer Rotation um die <i>c</i> -Achse) und um den ⟨0 $\bar{1}$ 0⟩ Gittervektor (rechts; entspricht einer Rotation um die <i>b</i> -Achse) gedreht. | 178 |
| 6.13 | Orientierung der Chromophore in Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ mit Blickrichtung entlang der <i>c</i> - und <i>b</i> -Achse. | 179 |
| 6.14 | [(V≡O)O ₅]-Chromophor aus Ag ₆ (V ^{IV} O) ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ mit Bindungslängen (links), dem Referenzkoordinatensystem (mitte) und der Richtung der Komponenten des g-Tensors. | 182 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.1 | Vergleich der Umsätze von n-Butan (oben) und Selektivitäten zu Maleinsäure (unten) bei unterschiedlichen Temperaturen. | 188 |
| 8.1 | Kinetisch kontrollierte Phasenbildung der Wolframphosphate mit ReO_3 -artigen Strukturen (links; vgl. Abb. 3.3) und Pulverdiffraktogramme zur Phasenbildung von $(\text{W}_{0,75}\text{P}_{0,25})\text{O}_{2,875}$ (rechts; vgl. Abb. 3.1). | 190 |
| 8.2 | Zusammensetzungsbereich der kinetisch kontrollierten Phasenbildung (graue Ellipse) im quasiternären System WO_3 - VO_x - $\text{PO}_{2,5}$ (vgl. Abb. 3.19). | 191 |
| 8.3 | Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (links; vgl. Abb. 6.6) $[(\text{V}\equiv\text{O})\text{O}_5]$ -Chromophor aus $\text{Ag}_6(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (rechts; vgl. Abb. 6.14). | 193 |
| 9.1 | Pulverdiffraktogramme von mittels SCS hergestelltem WO_3 , nach der Zündung (schwarz; unten) und nach einem Tag bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz; oben) und gegenübergestellt die simulierte Strichdiagramm von $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{WO}_{2,72}$ und monoklinem WO_3 | 196 |
| 9.2 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,875}\text{P}_{0,125})\text{O}_{2,9375}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von monoklinem WO_3 (grün), $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (grau), $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ (lila) und WO_3 (rot) | 197 |
| 9.3 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,85}\text{P}_{0,15})\text{O}_{2,925}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (grau), $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ (lila) und WO_3 (rot) | 198 |
| 9.4 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,825}\text{P}_{0,175})\text{O}_{2,9125}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$. Simulierte Strichdiagramm zum Vergleich von $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (grau), $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ (lila) und WO_3 (rot) | 199 |
| 9.5 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,8}\text{P}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3 | 199 |
| 9.6 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,775}\text{P}_{0,225})\text{O}_{2,8875}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 200 |
| 9.7 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,725}\text{P}_{0,275})\text{O}_{2,8625}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 200 |
| 9.8 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,7}\text{P}_{0,3})\text{O}_{2,85}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 201 |
| 9.9 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,675}\text{P}_{0,325})\text{O}_{2,8375}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 201 |
| 9.10 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(\text{W}_{0,67}\text{P}_{0,33})\text{O}_{2,835}$ nach der Zündung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, nach Tempern bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 202 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------|--|-----|
| 9.11 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,625}P_{0,375})O_{2,8125}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 600 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3 | 202 |
| 9.12 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,6}P_{0,4})O_{2,8}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 600 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3. | 203 |
| 9.13 | Pulverdiffraktogramme der Phasenbildung von $(W_{0,5}P_{0,5})O_{2,75}$ nach der Zündung bei 400 °C und nach Tempern bei 500 °C. Zuordnung der Phasen entsprechend Abb. 9.3 | 203 |
| 9.14 | Modifiziertes Strukturmodell für $(Mo_{0,1}W_{0,4}P_{0,5})O_{2,5+\delta}$ basierend auf MoO_2SO_4 und einer Verkleinerung der ursprünglichen kristallographischen <i>c</i> -Achse. | 215 |
| 9.15 | Differenzthermoanalyse (schwarz) mit gekoppelter Thermogravimetrie (blau) von $NaWP_2PO_4$ im Temperaturbereich Raumtemperatur bis 900 °C. | 216 |
| 9.16 | Differenzthermoanalyse (DTA; blau) und Thermogravimetrie (TG; rot) von mikrokristallinem $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ | 216 |
| 9.17 | SETUP Eingabedatei für den $[(V\equiv O)O_5]$ -Chromophor aus $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ mit eingezeichnetem Referenzkoordinatensystem (lila) des Angular-Overlap-Models. | 217 |
| 9.18 | RUN Eingabedatei für die AOM-Rechnung von $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2P_2O_7$ | 218 |

Publikationen

- C. Schulz, S. C. Roy, K. Wittich, R. Naumann, Alnoncourt, S. Linke, V. E. Stempel, B. Frank, R. Glaum, F. Rosowski, „ α_{II} -($V_{1-x}W_x$) OPO_4 catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride“ *Catal. Today* **2019**, 333, 113.
- B. Raguz, K. Wittich, R. Glaum, „Two New, Metastable Polymorphs of Lithium Pyrophosphate $Li_4P_2O_7$ “ *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 11, 1688.
- W. Grunwald, K. Wittich, R. Glaum, „Anhydrous europium phosphates: A comprehensive report on syntheses, crystal structures and phase relations“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1403.
- K. Wittich, Y. Nejaty Jahromy, D. Abdullin, O. Schiemann, A. Karpov, K. Dobner, F. Rosowski, R. Glaum, „Silver Vanadyl(IV) ortho-Pyrophosphate: Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of the $(V?O)^{2+}$ Group“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 424.
- M. Eichelbaum, R. Glaum, M. Hävecker, K. Wittich, C. Heine, H. Schwarz, C.-K. Dobner, C. Welker-Nieuwoudt, A. Trunschke, R. Schlögl, „Towards Physical Descriptors of Active and Selective Catalysts for the Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride“ *ChemCatChem* **2013**, 5, 2318.

Patente

- Patentanmeldung durch BASF SE, Dezember **2018** (180291EP01).
- Patentanmeldung durch BASF SE, Dezember **2018** (180668EP01).

Posterbeiträge

- K. Wittich, C. Schulz, M. Weber, F. Rosowski, R. Glaum „ *Multinary tungsten phosphates with average structures related to cubic and tetragonal WO_3 as oxidation catalysts* „ 16th European Conference on Solid State Chemistry, Glasgow, Schottland, **2017**.
- C. Schulz, S. C. Roy, M. Weber, K. Wittich, R. Glaum, F. Rosowski „ *Selective Alkane Oxidation on Catalysts $(V_{1-x}M_x)OPO_4$ ($M: Mo, W$)* “ 18. Vortragstagung der GDCh FG Festkörperchemie und Materialforschung, Innsbruck, Österreich, **2016**.
- K. Wittich, S. C. Roy, C. Schulz, F. Rosowski, R. Glaum „ *Multinary Tungsten Phosphates with ReO_3 Structure Type: Synthesis and Catalyst Behavior* “ 18. Vortragstagung der GDCh FG Festkörperchemie und Materialforschung, Innsbruck, Österreich, **2016**.
- K. Wittich, R. Glaum, O. Schiemann, Y. NejatyJahromy, D. Abdullin „ *Angular overlap modelling of the $[(V^{IV}=O)O_5]$ chromophore in $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2(P_2O_7)$ in comparison to single crystal EPR measurements* „ 15th European Conference on Solid State Chemistry, Wien, Österreich, **2015**.
- K. Wittich, R. Glaum, O. Schiemann, D. Abdullin „ *Synthesis, crystal structure and ligand-field splitting of the new silver vanadyl(IV) phosphate $Ag_6(V^{IV}O)_2(PO_4)_2(P_2O_7)$* „ 14th European Conference on Solid State Chemistry, Bordeaux, Frankreich, **2013**.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 13.06.2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Jan. 2015 bis Juni 2019 am
Institut für Anorganische Chemie
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
unter Leitung von Professor Dr. R. Glaum durchgeführt.

An erster Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Glaum für die interessante Themenstellung, die gute Zusammenarbeit und die stetige Unterstützung bedanken. Bereits in der Bachelorarbeit weckte er das Interesse an der Festkörperchemie in mir und hielt dieses über die Masterarbeit und Dissertation stets durch seine fachlichen Anregungen wach. Er war immerzu offen für Diskussionen und unermüdlich bei der gemeinsamen Suche nach Lösungen.

Für die Übernahme des Co-Referats danke ich Prof. Dr. Werner Mader.

Ein ganz besonderer Dank geht auch an meinen langjährigen Kooperationspartner Christian Schulz und seine Nachfolgerin Dr. Jingxiu Xie die am BasCat eine Vielzahl von Proben für mich auf deren katalytische Performance testeten.

Für die exzellenten Einkristalldatensätze danke ich ganz besonders Charlotte Rödde und Dr. Gregor Schnakenburg, die nicht müde wurden auf alle meine Änderungswünsche einzugehen, sowie Klaus Armbruster für die DTA/TG Messungen.

Ein Dank gilt auch Dr. Yaser NejatyJahromy und Dr. Dinar Abdullin, die im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Olav Schiemann EPR Messungen für mich durchführten und in langen Stunden die Ergebnisse mit mir diskutierten.

Danken möchte ich auch Dominic Lahr der lange, dunkle Stunden für mich am Transmissions-elektronenmikroskop im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Mader saß, um sich mit meinen Proben zu beschäftigen.

Für die Unterstützung bei den Messungen am Synchrotron möchte dem ESRF für die finanzielle Hilfe und besonders Dr. Catherine Dejoie für die Messungen danken.

Neben den externen Unterstützern möchte ich auch dem gesamten Arbeitskreis Glaum danken, die meine Zeit dort zu einer unvergesslichen Erinnerung gemacht haben. Aus der Arbeitsgruppe Glaum möchte ganz besonders Volker Dietrich danken, der nicht nur eine Reihe Absorptionsspektren für mich gemessen hat, sondern darüber hinaus stets ein sehr angenehmer, hilfsbereiter Kollege war. Von den Mitgliedern des Arbeitskreis Glaum, die bereits seit längerem nicht mehr

dort sind, möchte ich insbesondere an Sven Titlbach, der mich nicht nur für die anorganische Chemie begeisterte, an Subrata Chandra Roy, der viel mit mir zusammenarbeitete und mit dem ich viel über mein Thema diskutierte und an Emma Mosymow, die mir den Einstieg in die Arbeitsgruppe sehr leicht machte, meinen Dank richten. Von den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Glaum werden mir besonders Jan Häbel und Branimir Raguz in Erinnerung bleiben, die mich nicht nur durch EDX- und NMR-Messungen unterstützten, sondern mit denen ich auch gerne lange Abende außerhalb der Universität verbracht habe. Ich danke euch beiden für eure Unterstützung und den Ausgleich neben der Universität. Für weitere Messungen danke ich Markus Weber (NMR), Alexander Karbstein (EDX) und Nils Kannengießer (UV/Vis), sowie Dr. Tobias Heurich (IR) und Dr. Jürgen Tirrée (IR). Für Unterstützung im Labor danke ich unseren Azubis Tobias Freers, Julius Schultz, Johannes Nietgen und Simon Stahl und Sven Umlauf und Marie Stockhausen, deren Bachelor- und Masterarbeiten ich mit begleiten durfte. Darüber hinaus gilt mein Dank der gesamten Arbeitsgruppe für eine tolle Zeit.

Zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Familie die mir das Studium ermöglicht haben und mich auch in schwierigen Situationen immerzu unterstützten und mir ein beständiger Rückhalt waren.

Schließlich danke ich meiner lieben Christina, die mich immer wieder aufs neue motivierte und mir auch nach langen Tagen im Labor ein Lächeln aufs Gesicht zauberte.