

**STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN AB_2O_6 OXIDEN UND UNTERSUCHUNGEN
ZUR PHOTOKATALYTISCHEN AKTIVITÄT
AUSGEWÄHLTER VERBINDUNGEN DIESES TYP**

(A = Ba, Ca, Co, Cu, Eu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn; B = V, Nb, Ta)

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES DES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT III

CHEMIE, PHARMAZIE, BIO- UND WERKSTOFFWISSENSCHAFTEN

DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

VON

DIPL. CHEM. HYUN-SEUP RA

SAARBRÜCKEN

2009

Tag des Kolloquiums: _____

Dekan: _____

Prüfungsvorsitzender: _____

Berichterstatter: _____

내 사랑하는 가족에게.

Meiner liebenden Familie.

Diese Arbeiten wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie an der Universität des Saarlandes im Zeitraum zwischen März 2005 und Mai 2009 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. P. Beck durchgeführt.

DANKSAGUNG:

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. HORST P. BECK für die interessante Themenstellung und die Freiheiten bei deren Ausarbeitung. Auch für die stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danke ich ihm.

Mein Dank gilt auch PD Dr. HOLGER KOHLMANN und Dr. ROBERT HABERKORN, welche sich immer Zeit nahmen um sich auf eine strukturchemische Diskussion mit mir einzulassen. Vor allem Holger danke ich für die nie abbreißende Hilfestellung, die niemals in Belehrungen sondern immer in anspruchsvoller Hilfe mündete. Die fachlichen, aber auch persönlichen Gespräche werden mir sicher fehlen, und so hoffe ich, dass wir uns im weiteren Lebensweg nicht aus den Augen verlieren.

Selbstverständlich danke ich auch allen ehemaligen und augenblicklichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern unseres Arbeitskreises für die warme und herzliche Atmosphäre, die mit keinem anderen Arbeitskreis vergleichbar ist. Insbesondere danke ich Dipl. Chem. KERSTIN KAUFMANN und Dipl. Chem. OLIVER CLEMENS für das Bereitstellen diverser Proben, sowie Dipl. Chem. CHRISTINA MÖSER für das mühsame Korrekturlesen dieser Arbeit, das Näherbringen der Tiefen des Canasta-Spiels und für das immer offene Ohr.

Ich möchte auch dem Arbeitskreis von Prof. WILHELM F. MAIER danken, wo ich die Katalyssemessungen durchführen durfte. Hierbei waren mir vor allem Herr Dipl. Chem. ALEXANDER KOLB und Frau HEIKE HÖLTZEN durch ihre stete Hilfsbereitschaft eine große Stütze.

Spezieller Dank gebührt meinem ehemaligen Studienkollegen Dr. SVEN BARTH, der nun doch noch vor mir promovierte, für das Korrekturlesen, die vielen Ideen und ständige Hilfsbereitschaft bezüglich meiner Arbeit. Ich möchte auch meinem ehemaligen Arbeitskollegen Dr. KARSTEN NOWOTKA für drei vorzügliche kulinarische Jahre danken, aus denen sich eine tolle Freundschaft entwickelte.

In ganz besonderem Masse möchte ich noch meinen Eltern danken, ohne die all dies nicht möglich gewesen wäre, meinen Geschwistern YO-SEUP und YEON-SUNG, die mich immer unterstützen und meiner Verlobten JUNG-YOON, deren Zuspruch mir immer Mut machte.

ZUSAMMENFASSUNG:

Die hinreichend bekannten und intensiv untersuchten Oxide des allgemeinen Formeltyps AB_2O_6 ($A = Me^{2+}$, $B = P^{5+}$, As^{5+} , Sb^{5+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) sind in jüngerer Vergangenheit aufgrund ihrer möglichen technischen Anwendungen und ihrer photokatalytischen Aktivität in den Fokus des Interesses gerückt. Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein Strukturfelddiagramm dieser Verbindungen erstellt, fehlende Glieder in deren Systematik hergestellt, die Strukturdaten mit moderneren Methoden gewonnen und zum Teil verbessert werden. In dem Strukturfelddiagramm werden die diversen strukturellen Variationen nochmals in Strukturfelder abgegrenzt und auch Verwandtschaften untereinander aufgezeigt.

Alle Verbindungen wurden durch klassische Festkörpermethode an Luft, unter Vakuum oder Wasserstoff hergestellt. Die Röntgendaten wurden aus Pulverproben mittels Rietveld-Analyse ausgewertet. Die Untersuchungen beinhalten Strukturdaten für die Verbindungen: AV_2O_6 ($A = Ni, Mg, Co, Mn$), ANb_2O_6 ($A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Sn, Eu, Sr, Pb, Ba$) und ATa_2O_6 ($A = Ni, Mg, Co, Mn, Cu$). Die erstmals bestimmten Strukturdaten der Verbindung $EuNb_2O_6$ bestätigen, dass die Verbindung isotyp zu $SrNb_2O_6$ ist und in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Gitterparameter: $a = 7,7050(1) \text{ \AA}$; $b = 5,5781(1) \text{ \AA}$; $c = 11,0032(1) \text{ \AA}$; $\beta = 90,35(1)^\circ$; $V = 473,00(1) \text{ \AA}^3$).

Weiterhin wurde versucht an ausgewählten Verbindungen dieser Substanzklassen eine Fluorierung durchzuführen. Es zeigte sich, dass die betrachteten Verbindungen für die gewählten Fluorierungsmethoden nicht zugänglich waren und somit keine Oxifluoride erhalten werden konnten.

Bestimmungen der photokatalytischen Aktivität verschiedener Vertreter der Vanadate, Niobate und Tantalate zeigten bei vielen Niobaten eine Wasserstoffproduktion. Hierbei wurde die erfolgreiche Wasserspaltung und somit Wasserstoffproduktion unter Verwendung von $EuNb_2O_6$ als Photokatalysator erstmals beobachtet.

ABSTRACT:

The well known class of oxides with the general formula AB_2O_6 ($A = Me^{2+}$, $B = P^{5+}$, As^{5+} , Sb^{5+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) have been intensively studied due to their potential technical applications, such as photocatalysis. The presented studies included the creation of a structure field map for oxides, synthesis of missing compounds, and recording of structural data using state of the art techniques. The obtained structure field map also allowed to distinguish between the structural variations in these systems and revealed relationship between them.

The oxides were synthesized by classical solid state methods in appropriate environment (air, vacuum or hydrogen). The X-ray data from powders were analyzed using the Rietveld analysis. The structural data of AV_2O_6 ($A = Ni, Mg, Co, Mn$), ANb_2O_6 ($A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Sn, Eu, Sr, Pb, Ba$) and ATa_2O_6 ($A = Ni, Mg, Co, Mn, Cu$) were collected and refined. The refined crystallographic data of $EuNb_2O_6$, which is isomorph to $SrNb_2O_6$ (Spacegroup: $P2_1/c$), are described for the first time (lattice parameters: $a = 7,7050(1) \text{ \AA}$; $b = 5,5781(1) \text{ \AA}$; $c = 11,0032(1) \text{ \AA}$; $\beta = 90,35(1)^\circ$; $V = 473,00 (1) \text{ \AA}^3$).

Furthermore, the fluorination of selected compounds of these substance classes was targeted. Unfortunately, these oxides underwent no changes under the applied fluorination techniques and therefore no oxyfluorides could be obtained.

The photocatalytic activity of various representatives of the vanadates, niobates and tantalates was investigated, showing a high photocatalytic activity for niobates. In addition, hydrogen production using $EuNb_2O_6$ as photocatalytic reagent will be presented for the first time.

INHALTSVERZEICHNIS:

1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	1
2 EINLEITUNG.....	3
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
3.1 Allgemeine Grundlagen	5
3.1.1 Photokatalysatoren	5
3.1.2 Fluorierungsmethoden	9
3.2 Strukturelle Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.....	10
4 EXPERIMENTELLE METHODEN	16
4.1 Synthesen	16
4.1.1 Synthese der Vanadate.....	16
4.1.2 Synthese der Niobate	17
4.1.3 Synthese der Tantalate.....	19
4.2 Fluorierungen ausgewählter Verbindungen	20
4.2.1 Fluorierung mit Polyvinylidenfluorid.....	20
4.2.2 Fluorierung mit anderen Fluorierungsmitteln.....	21
4.3 Charakterisierung	24
4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Realbauanalyse	24
4.3.2 Reflexionsspektroskopie.....	25
4.3.3 Bandlückenbestimmung aus Reflexionsspektren.....	31
4.3.4 Stickstoff-Sauerstoff Analyse und Sauerstoffgehalte ausgewählter Proben	33
4.4 Photokatalytische Messungen	37
4.4.1 Aufbau der Photokatalyseapparatur und Gaschromatographie.....	37
4.4.2 Kalibrierung der Messapparatur	39
4.4.3 Photokatalytische Messungen	43
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	44
5.1 Strukturfeldddiagramm der AB_2O_6 -Verbindungen.....	44
5.1.1 Einzelbetrachtung der Phosphate	52
5.1.2 Einzelbetrachtung der Vanadate	54
5.1.3 Einzelbetrachtung der Niobate	57
5.1.4 Einzelbetrachtung der Tantalate	62

5.1.5	Einzelbetrachtung der Arsenate und Antimonate	64
5.2	Strukturbetrachtung von EuNb_2O_6	66
5.3	Strukturverfeinerungen an anderen Verbindungen	75
5.4	Vorüberlegungen und Ergebnisse der Fluorierungen	80
5.4.1	Wahl des Ausgangstoffes zur Fluorierung	80
5.4.2	Fluorierungsversuche an CuNb_2O_6	85
5.4.3	Analyse des Produkts der Fluorierungsversuche	88
5.4.4	Fluorierungsversuche an anderen Verbindungen	91
5.5	Photokatalytische Messungen	92
5.5.1	Ergebnisse der photokatalytischen Messungen in H_2O	92
5.5.2	Ergebnisse der photokatalytischen Messungen in Methanol	97
5.6	Bandlücken, Farbe und Gegenüberstellung der katalytischen Aktivität der Produkte	99
5.7	Sauerstoffgehalte bestimmt durch Stickstoff-Sauerstoff-Analyse	102
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	106
7	ANHANG	109
7.1	Anhang I (Symmetrieabbau)	109
7.2	Anhang II (Fluorierte Proben)	123
7.3	Anhang III (Photokatalytische Messungen)	130
7.4	Anhang IV (NOA-Messungen)	133
8	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND ABKÜRZUNGEN	135
9	LITERATURVERZEICHNIS	137

1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Weltweit steigt die Nachfrage nach alternativen, erneuerbaren Energiequellen, da die bisher verwendeten Energieträger nur limitierte Ressourcen aufweisen und oft umweltschädliche Stoffe freisetzen. Bis heute wird der weltweite Energiebedarf hauptsächlich durch die ineffiziente Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt. Beispielsweise wurde 2005 die Energieversorgung hauptsächlich durch Verbrennung von Kohle (20 %), Öl (40 %) und Gas (22 %) sichergestellt [IAE07]. Alternative Energiegewinnung durch Nutzung der Atomkraft (11 %) und erneuerbarer Energien (ca. 5 %), wie Wind- und Wasserkraft, spielen innerhalb Deutschlands und ebenso weltweit eine eher untergeordnete Rolle.

Die Vorkommen fossiler Brennstoffe sind naturgemäß begrenzt. Kohle war in der Vergangenheit einer der wichtigsten Energielieferanten und zeigt immer noch weltweit die größten Gesamtvorkommen, so dass Schätzungen zufolge die Kohlevorkommen bei gleichbleibendem Bedarf für weitere 150 Jahre ausreichen werden [bmw07a]. Erdgas hat sich ebenfalls als wichtiger Energielieferant etabliert und würde für weitere 60 Jahre ausreichen [bmw08b]. Die wichtigste Ressource bleibt jedoch das Erdöl, das als Kraftstoff aktuell unersetzbar ist und dessen Reichweite der sicher abzubauenen Vorkommen auf 42 Jahre geschätzt wird. Hierbei wird jedoch gleichbleibender Bedarf vorausgesetzt. Ebenso sollte man eine Abhängigkeit von Zulieferern dieser Rohstoffe berücksichtigen, wobei der Nahe Osten mit seinen Krisengebieten derzeit über 60% des Erdöls zur Verfügung stellt. Genauso wie die Fördermenge des Öls in den letzten Jahren stetig erhöht wurde, so steigt der Verbrauch und der Bedarf von Industrie-Nationen und Schwellenländern. Aus diesem Grunde ist es fraglich, welcher Zeitraum durch diese Ressourcen tatsächlich abgedeckt werden kann.

Die aktuelle Umweltpolitik der Bundesrepublik Deutschland trägt ihren Teil dazu bei, sich immer mehr von den fossilen Brennstoffen, die das Treibhausgas CO₂ produzieren, abzuwenden und aus Sicherheitsrisiken nicht auf die Kernenergie zu setzen. Stattdessen will man sich den regenerativen Energiequellen wie Wind, Wasser und Sonne zuwenden. Diese sind jedoch noch nicht in der Lage den Strombedarf der Bundesrepublik zu decken. Selbst mit dem Ziel bis 2010 den Anteil der erneuerbaren Energien am Strommarkt von 4,2 % (2000) auf 12,5 % zu erhöhen, wird es schwer die klassischen Energieträger zu ersetzen [bmw08d].

Der größte potentielle Energielieferant ist die Sonne. Die Solartechnologie, um diese Form der Energie zu nutzen, ist schon seit Jahrzehnten bekannt. Solarzellen sind, auch wenn sich die Wirkungsgrade und Stabilität in den letzten Jahren stark gesteigert haben, derzeit leider noch nicht in der Lage effizient und zuverlässig im großtechnischen Maßstab zu arbeiten. Beispielsweise treten in Wintermonaten mit erhöhtem Energieverbrauch bei gleichzeitig reduzierter Sonneneinstrahlung durch Wolkenbildung und Dauer der Einstrahlung (Tageslicht) Defizite auf, die durch andere Quellen kompensiert werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit die Sonnenenergie in alternativen Prozessen zur angesprochenen Solarzellentechnologie zu nutzen könnte einen entscheidenden Beitrag zur zukünftigen Energiegewinnung liefern.

Ein Verfahren die Sonnenstrahlung direkt in elektrische Energie umzuwandeln, wurde bisher noch nicht entwickelt. Jedoch ist es Honda und Fujishima im Jahre 1972 mit TiO_2 als Photokatalysator gelungen, mittels UV-Strahlung, Wasser in separierten Gasräumen in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten [HF72]. Diese Gase könnten in eine Brennstoffzelle eingespeist und durch eine fortlaufende Redoxreaktion konstant elektrischen Strom liefern. Das Maß um den Wirkungsgrad eines Photokatalysators zu beschreiben ist die Quantenausbeute Φ oder φ . Diese physikalische Größe ergibt sich aus dem Quotienten aus der Anzahl definierter Ereignisse bei photophysikalischen oder photochemischen Prozessen und der Zahl der absorbierten Lichtquanten [Hom96a].

Das verwendete TiO_2 zeigte in der von *Honda et al.* untersuchten Messapparatur eine Quantenausbeute von 0,1%. Moderne anorganische Photokatalysatoren berichten von einer Quantenausbeute von über 20% [KHK99a, KK01a], wobei trotzdem die Effizienz der bisher bekannten Photokatalysatoren noch zu gering ist, um sie großtechnisch einzusetzen.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die photokatalytische Aktivität bestehender Katalysatoren zu evaluieren und diese Verbindungen zu modifizieren, um ihre Effizienz zu erhöhen. Desweiteren sollte im Rahmen dieser Untersuchung auch ein Strukturfelddiagramm erstellt werden, um etwaige fehlende Glieder zu vervollständigen und auch bei einem möglichen Erfolg einer Fluorierung, direkt eine Vielzahl von weiteren potentiellen Fluorierungskandidaten zu erhalten.

2 EINLEITUNG

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit sollten ausgewählte Stoffklassen untersucht werden, die literaturbeschriebene photokatalytische Aktivität aufweisen, beziehungsweise mit solch einer Stoffklasse verwandt sind.

Tantalate der Summenformel MTaO_3 und MTa_2O_6 ($M = \text{Alkali- und Erdalkali-Metalle}$) sind eine gut erforschte Stoffklasse bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität [KK98a]. Darüber hinaus wurden Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+} \text{ und } \text{In}^{3+}$), InMO_4 ($M = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) sowie NiM_2O_6 ($M = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) von *Zou et al.* 2003 untersucht [ZYA03a, YZM03a]. Des Weiteren beschrieben *Kudo et al.* kürzlich die Evaluierung der photokatalytischen Aktivität von SnM_2O_6 und SnM_2O_7 ($M = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) [HSK08a].

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit befassen sich mit der Stoffklasse der Vanadate, Niobate und Tantalate der Summenformel AB_2O_6 .

Diesbezüglich wurde ein Strukturfelddiagramm erstellt, um die einzelnen Strukturen und ihre Beziehungen zueinander zu erfassen. Hierbei zeigte sich eine Vielfalt der Zusammensetzung, die 2-wertig positive A-Kationen ($A = \text{Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn}$) und B-Metalle ($B = \text{V, Nb, Ta}$) in 5-fach positiver Ladung beinhalten.

Viele der Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert, charakterisiert und ihre Strukturdaten verfeinert. Darüber hinaus sollte die Kristallstruktur von EuNb_2O_6 näher untersucht werden. EuNb_2O_6 wurde bereits in den 80er Jahren synthetisiert, aber in jener Zeit nur auf seine Isotypie zu SrNb_2O_6 , welches im Strukturtyp der tetragonalen Wolframbronze kristallisiert, untersucht [FSD75a, GVS80a, BMS76a].

Anschließend sollte die partielle Substitution von Sauerstoff gegen Fluor an ausgewählten Vertretern dieser Strukturen durchgeführt werden. Dieser Austausch sollte zu einem möglichst geringen Anteil stattfinden, um eine Retention des Strukturtyps bei simultaner signifikanter Änderung der Gitterparameter zu erreichen. Durch eine mögliche Fluorierung sollte die Bandlücke der Verbindungen modifiziert und optimiert werden, um so eine erhöhte photokatalytische Aktivität zu erreichen. Der Zusammenhang der Bandlücke mit der photokatalytischen Aktivität wird in späteren Kapiteln genauer erläutert.

Zur Fluorierung wurde eine neue Technik von *Slater et al.* angewandt, welche hierzu Polyvinylidenfluorid nutzten [Sla02a].

Fluorierung zur Verstärkung eines photokatalytischen Effekts wurde kürzlich von *Cheng et al.* an TiO_2 durchgeführt. Hierbei wurde die Oberfläche eines nano-strukturierten- TiO_2 -Films mit einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ -Lösung angeätzt und danach eine signifikante Änderung in der photokatalytischen Aktivität gemessen. Die Autoren führen diese Erhöhung auf die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des TiO_2 und auf die daraus resultierende Bandlückenveränderung von 3,15 eV auf 3,04 eV [CLL08a].

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden auf die Theorie der Photokatalysatoren, Fluorierungsmethoden und die verwendeten Messmethoden eingegangen, sowie die gängigsten Strukturtypen der AB_2O_6 -Verbindungen vorgestellt.

3.1 Allgemeine Grundlagen

3.1.1 Photokatalysatoren

Die Wasserstoffbildung aus Wasser unter Verwendung einer quasi unerschöpflichen Energiequelle, der Sonne, ist ein wirtschaftlich sehr interessantes Verfahren. Wasserstoff selbst ist ein wertvoller chemischer Rohstoff, der vielerlei Anwendung findet, z. B. als Reduktionsmittel (Haber-Bosch-Synthese für Ammoniak, Reduktion von Metalloxiden), als Energiespeicher (Raketentreibstoff) oder in Brennstoffzellen.

Wasser kann aufgrund seiner Transparenz im sichtbaren Spektralbereich nicht von Photonen dieses Energiespektrums direkt zersetzt werden, sondern muss mit energiereicher, elektromagnetischer Strahlung aufgespalten werden ($\lambda < 190 \text{ nm}$) [Coe10]. Bei einer vereinfachten Rechnung auf Basis der Standardpotentiale kann man annehmen, dass für die elektrochemische Zersetzung von Wasser eine Potentialdifferenz von 1,23 eV zwischen der Anode, an der die Oxidation, und der Kathode, an der die Reduktion stattfindet, notwendig ist.

Wenn also das Leitungsband-Potential eines Halbleiters negativer ist als das Potential zur Wasserstoffbildung, und das Valenzband-Potential positiver ist als das Potential zur Sauerstoffbildung, so ist es theoretisch möglich, durch Energiezufuhr in Form von Strahlung (z. B. UV-Licht), Wasser in H_2 und O_2 zu spalten. Wichtig ist allerdings nicht nur die Größe der Bandlücke, sondern auch die absolute Position derselben. Eine ausreichend große Bandlücke an der falschen Position ermöglicht keinen Transfer von Elektronen. Dies wurde ausführlich

von *Linsebigler et al.* und anderen untersucht [LLY95a, ZYA03a, OSW04a]. So ist zum Beispiel dotiertes CdS mit seiner E_G von 2,4 eV ein guter Photokatalysator für die Bildung von H_2 . WO_3 ist aufgrund der gegebenen Bandlückenposition nicht in der Lage H_2 umzusetzen, sondern lediglich O_2 (dies setzt allerdings die gleichzeitige Anwesenheit eines Elektronenakzeptor wie Ag^+ oder Fe^{3+} voraus) [KM09a].

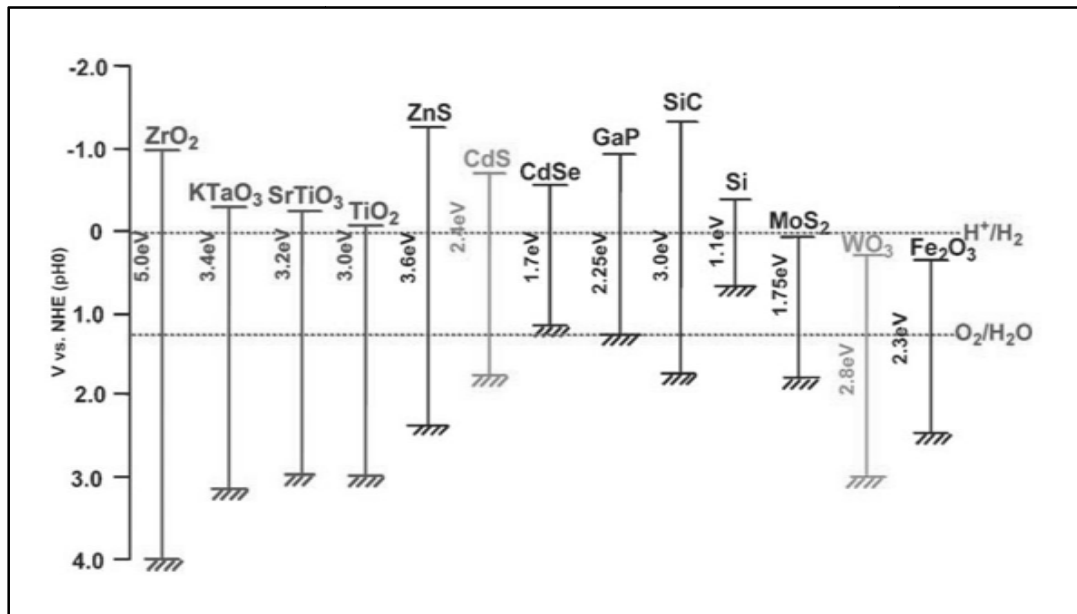


Abbildung 1: Bezug der Bandstruktur eines Halbleiters zur photokatalytischen Aktivität [KM09a].

CdS als Beispiel eines H_2/O_2 -Katalysators. WO_3 als Beispiel eines O_2 -Katalysators.

Der erste Photokatalysator wurde 1972 von Honda und Fujishima entdeckt. Es handelte sich um TiO_2 [HF72], wobei Anatas eine größere photokatalytische Aktivität besitzt als Rutil [Aug93]. Der in diesen Studien verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Die dabei ablaufenden photochemischen Prozesse lassen sich in folgende Reaktionsschritte aufteilen:

An der TiO_2 -Elektrode (1) werden durch UV-Strahlung Elektronenübergänge angeregt (Elektron-Loch-Paarbildung):



und Wasser zu Sauerstoff oxidiert:



An der Platin-Elektrode (2) werden Wasserstoff-Kationen zu Wasserstoff reduziert:



Die Gesamtgleichung ist somit:

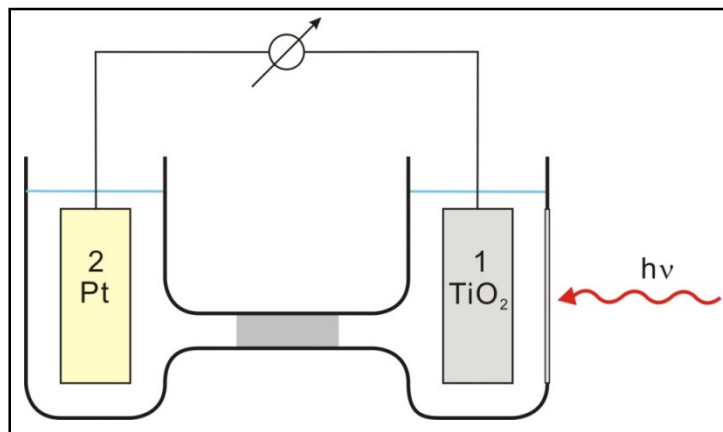


Abbildung 2: Photokatalyseapparatur nach Honda und Fujishima [HF72].

Um die photokatalytischen Prozesse besser verstehen zu können, muss man vorab betrachten, wie das wässrige Medium mit einem Katalysator (z.B. TiO_2) wechselwirkt. Bei Raumtemperatur lagern sich H_2O -Moleküle als Hydroxid-Gruppen an die Oberfläche des TiO_2 an. Man kann davon ausgehen, dass das Wasser mit einem verbrückenden O-Atom des Metalloxidgitters reagiert und zwei OH-Gruppen bildet [HDZ77, KSM89, PMD92].

In Abbildung 3 ist nochmals das allgemeine Schema der ablaufenden Reaktionen an einem Photokatalysator gezeigt.

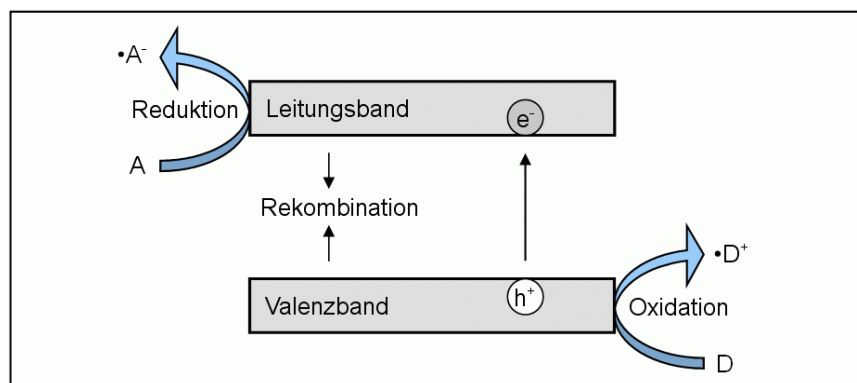


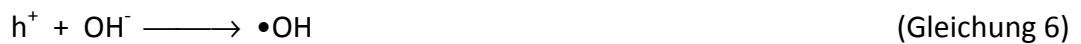
Abbildung 3: Allgemeines Schema der ablaufenden Reaktionen an einem Photokatalysator.

(A: Elektronenakzeptor; D: Elektronendonator)

Allgemein wird angenommen, dass bei einer belüfteten wässrigen Lösung O_2 als Elektronenakzeptor fungiert [LLY95]. Die ablaufende Redox-Reaktion ist dann wie in Gleichung 5 angegeben.



Nach erfolgter Reduktion kann das freie Elektronenloch h^+ an die Oberfläche des Halbleiterpartikels wandern und dort zur Oxidation eines adsorbierten Donors führen. Mögliche Reaktionen sind:



In der Literatur werden Zwischenstufen mit $\bullet O_2H$ und $\bullet O^-$ bzw. $\bullet O_2^{3-}$ [GMS79] bzw. $\bullet O_2H$ und $\bullet OH$ [JB79] beschrieben. Bei diesen $\bullet OH$ -Radikalen handelt es sich um hochreaktive Zwischenstufen, die in der Lage sind, viele organische und anorganische Verbindungen zu oxidieren [LLY95].

Bis heute sind schon viele Halbleiter-Photokatalysatoren bekannt. Von einfachen Oxiden, wie TiO_2 , welches heute breite Anwendung zur Wasser- und Luftreinigung findet [Aki03], über Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 bis hin zu Perowskiten wie $SrTiO_3$ oder Pyrochlore wie $SrNb_2O_7$. All diese Halbleiter haben eine Bandlücke, die größer als 3 eV ist und können somit lediglich mit UV-Photonen wechselwirken.

Da das UV-Licht jedoch nur einen kleinen Bruchteil des zur Verfügung stehenden Energiespektrums ausmacht, ist es von Interesse, neue Photokatalysatoren zu erforschen, die in der Lage sind einen breiteren Bereich des verfügbaren Spektrums des Sonnenlichts auszunutzen. Dies setzt voraus, dass die Bandlücke der potentiellen Photokatalysatoren kleiner als 3 eV ist.

3.1.2 Fluorierungsmethoden

Die Fluorierung einer Verbindung beinhaltet, dass ein Element zum Teil oder vollständig gegen Fluor ausgetauscht wird. Im Falle dieser Arbeit war das Ziel, Sauerstoff partiell durch Fluor zu ersetzen, was theoretisch auf unterschiedlichen Wegen erfolgen kann.

Die aggressivste Methode stellt die Fluorierung mit F_2 -Gas oder HF-Säure dar. Der Vorteil von F_2 als Reagenz ist eine stark oxidierende Wirkung und beide Reagenzien sind meist in der Lage, zuverlässig Fluor in die Verbindung einzubringen. Nachteile sind die hohe Toxizität und daher aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen beim Arbeiten mit den gasförmigen Reagenzien, F_2 und HF. Des Weiteren benötigt man eine Laborausstattung, die es erlaubt HF auch bei höheren Temperaturen handhaben zu können, da dieses Glas (und damit Quarzglas- oder Duranglas-Ampullen) angreift. Elemente in Verbindungen, die nicht in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen, können durch das hohe Oxidationspotential simultan zur Halogenierung der Verbindung, in höhere Oxidationsstufen überführt werden. So kann man mitunter Kupfer bis fast zur Oxidationsstufe +3 oxidieren [SHF97a], wodurch oftmals eine kontrollierte Reaktionsführung erschwert wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Fluorierung ist die Verwendung von NH_4F oder von Metallfluoriden zur Synthese. Vorteile dieser Reagenzien sind die geringere Aggressivität der Chemikalien und eine leichtere Handhabung der Feststoffe. Nachteile sind mitunter Nebenprodukte oder eine unzureichende bzw. unterbleibende Fluorierung.

Eine neue Route der Fluorierung wurde von *Slater et al.* vorgestellt [Sla02a]. Hierbei wurde mit PVDF (Polyvinylidenfluorid), einem fluorierten Kohlenwasserstoff, gearbeitet. Die Vorteile dieser Methode sind niedrige Reaktionstemperaturen (maximal 400 °C) und eine hohe Reinheit des Produkts. Nachteile, die sich im Laufe dieser Arbeit herausstellen sollten, sind die leichte Flüchtigkeit des PVDF, wodurch in offenen Systemen nur maximale Temperaturen von 400 °C erreicht werden konnten. Um mit höheren Temperaturen arbeiten zu können, müssen geschlossenen Glasampullen verwendet werden, was das Entweichen der Kohlenwasserstoffe verhindert und zu Kohlenstoff als Nebenprodukt führt.

Außerdem erscheint diese Art der Fluorierung nicht für alle Strukturtypen geeignet. *Slater et al.* zeigte die erfolgreiche Fluorierung für den Perowskit verwandten K_2NiF_4 -Typ [Sla02a] und für Perowskite [BRH05a]. In dieser Arbeit wurde die Fluorierung am *Columbit*-Typ und *Trirutil*-Typ untersucht.

3.2 Strukturelle Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

Die Mehrzahl der Verbindungen vom Typ AB_2O_6 (mit $A = \text{Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn}$, und $B = \text{P, V, Nb, Ta, Sb, As}$) kristallisiert in den Strukturtypen Rosiait, Rossit, Brannerit, Columbit und Trirutil (Verweise auf die einzelnen Strukturdaten finden sich auf S. 76).

Vanadate kristallisieren meist in der Brannerit- oder Rossit-Struktur. Die Brannerit-Struktur leitet sich von dem Mineral Brannerit $(\text{U,Ca,Y,Ce})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$ ab, ist monoklin und wird beschrieben durch die Raumgruppe $C2/m$. Namensgeber für die Rossit Struktur ist das Mineral Rossit (CaV_2O_6) .

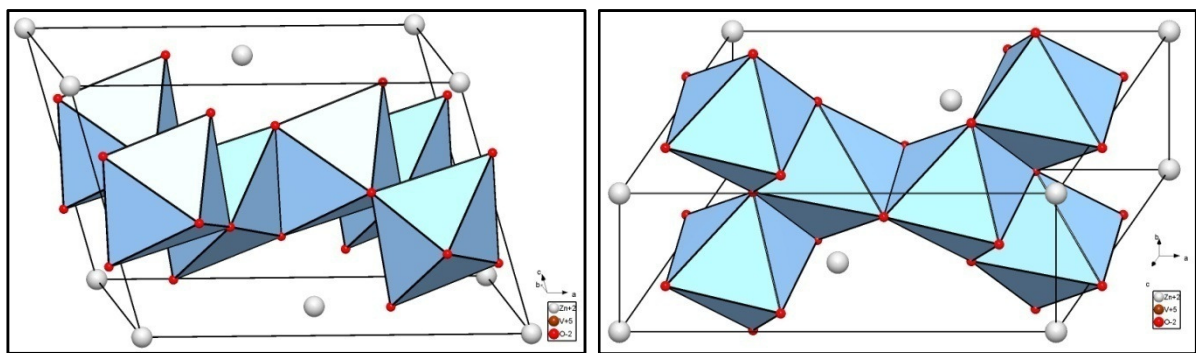


Abbildung 4: Brannerit-Typ am Beispiel ZnV_2O_6 . Perspektive längs b bzw. c.

In Abbildung 4 sieht man einen Ausschnitt aus der Brannerit-Struktur. Zur besseren Übersicht sind hier nur die BO_6 -Oktaeder eingezeichnet, aber auch bei den AO_6 Polyedern handelt es sich um Oktaeder. Die BO_6 -Oktaeder in diesem Strukturtyp sind kantenverknüpft und bilden parallel zur (ab)-Ebene Schichten. In Richtung [010] bilden die AO_6 -Oktaeder unendlich lange kantenverknüpfte Ketten. Die BO_6 - und AO_6 -Oktaeder sind zusätzlich über eine Eckenverknüpfung miteinander verbunden.

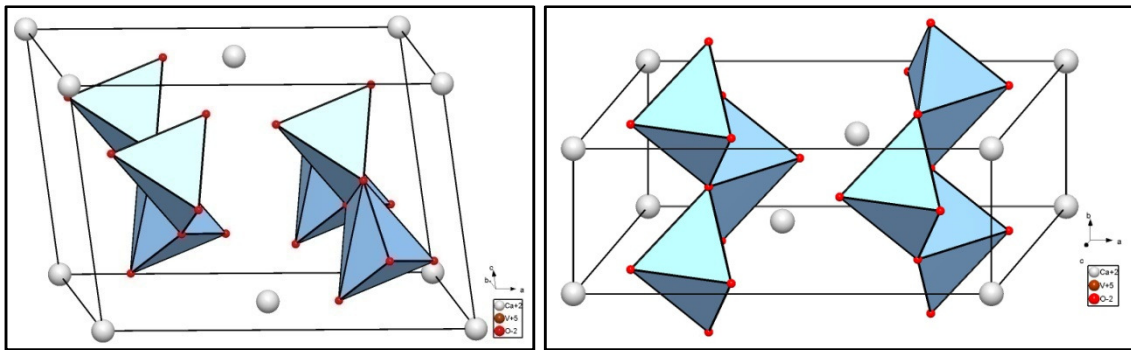


Abbildung 5: Rossit-Typ am Beispiel CaV_2O_6 . Perspektive längs b bzw. c.

Abbildung 5 zeigt den Rossit-Typ am Beispiel von CaV_2O_6 . Bei diesem Strukturtyp existieren trigonale BO_5 -Bipyramiden, die eine Kantenverknüpfung in Richtung der b-Achse aufweisen. Die AO_6 -Oktaeder sind wie schon beim Brannerit Typ, auch in die gleiche [010]-Richtung über eine Eckenverknüpfung zu unendlich langen Ketten verbunden. Grundsätzlich sieht man also eine Ähnlichkeit bei diesen beiden Vanadat-Modifikationen, obgleich es sich um verschiedene Polyeder und Verknüpfungen handelt. Zur besseren Verdeutlichung der Verwandtschaft dieser beiden Strukturtypen, sei in Abbildung 6 CuV_2O_6 gezeigt.

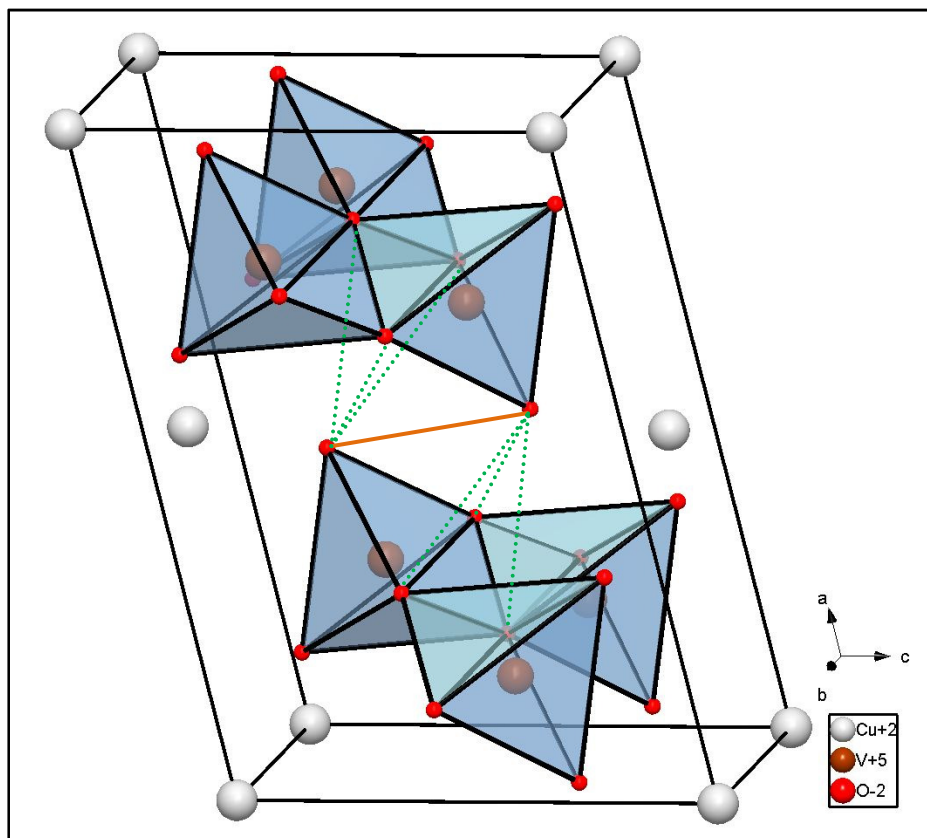


Abbildung 6: CuV_2O_6 . Rossit-Strukturtyp. Grün: hypothetisches Oktaeder, um die Verwandtschaft zum Brannerit-Typ aufzuzeigen. Orange: Kantenverknüpfung.

In grün ist das hypothetische Oktaeder eingezeichnet, das sich ergibt, wenn man ein deutlich weiter entferntes O-Atom in die Koordinationssphäre einbezieht. Die orangene Linie kennzeichnet die Kantenverknüpfung, die man auch in Abbildung 4, bei dem Brannerit-Typ beobachtet. In dem vorliegenden Beispiel von CuV_2O_6 kann die Oktaeder-Koordination nicht realisiert werden, da das Vanadium in die fünffach-koordinierte trigonale Bipyramide wandert, und sich so der Abstand zu der Sauerstoff-Oktaederspitze deutlich verlängert (80 pm größerer Abstand im Vergleich zu den anderen Sauerstoff-Atomen, siehe Abbildung 7).

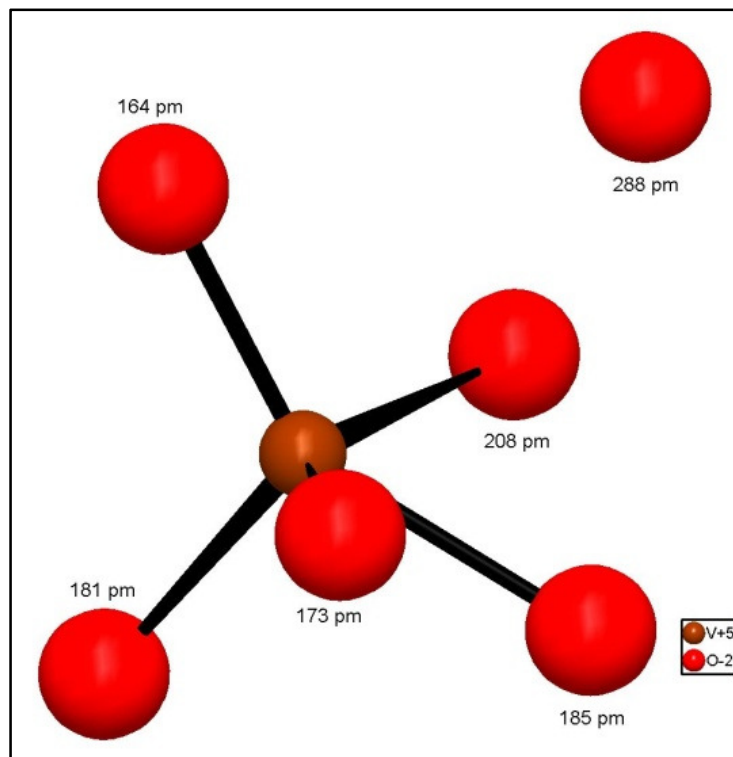


Abbildung 7: Bindungs-Abstände von Vanadium zu Sauerstoff in CuV_2O_6 (Rossit-Typ).

Die Verwandtschaft dieser beiden Strukturtypen wird nochmals deutlich, wenn man sich die Wykoff-Positionen und Atomlagen zweier Beispiel-Verbindungen betrachtet.

Tabelle 1 zeigt diese am Beispiel von ZnV_2O_6 (für Brannerit) und CaV_2O_6 (für Rossit).

Tabelle 1: Wykoff Positionen und Atomlagen von ZnV_2O_6 (Brannerit) und CaV_2O_6 (Rossit) zum Vergleich.

Verbindung	Position	Wykoff-Position	x	y	z
ZnV_2O_6 RG: C2/m [ACM84a]	Zn1	2a	0	0	0
	V1	4i	0,1916(2)	0	0,6528(2)
	O1	4i	0,0328(6)	0	0,719(1)
	O2	4i	0,3406(6)	0	0,888(1)
	O3	4i	0,3065(6)	0	0,4345(9)
CaV_2O_6 RG: C2/m [BPG72a]	Ca1	2a	0	0	0
	V1	4i	0,2342	0	0,6691
	O3	4i	0,0874	0	0,7219
	O1	4i	0,3566	0	0,8818
	O2	4i	0,2465	0	0,3934

Man kann hierbei sehen, dass die gleichen Wykoff-Positionen besetzt werden, und auch die besetzten Atomlagen ähnlich sind.

Das Mineral Columbit $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, welches Namensgeber für den Columbit-Typ ist, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (60), und ist eine Überstruktur des $\alpha\text{-PbO}_2$ -Typs ist. Ein Großteil der Niobat-Verbindungen, sowie einige Vertreter der Tantalat- und Vanadat-Verbindungen (siehe Kapitel 5.1) kristallisieren im Columbit-Typ.

Der Columbit-Typ besitzt, wie Brannerit, AO_6 - und BO_6 -Oktaeder (Abbildung 8). Die AO_6 -Oktaeder sind längs der c-Achse [001] kantenverknüpft und bilden eine unendliche Zickzack-Kette. Diese Zickzack-Ketten treten ebenfalls bei den BO_6 -Oktaedern auf. Die A-Typ (resp. B-Typ) Kationen sind davon isoliert in Schichten, so dass sich allgemein längs [100] die Abfolge der Kationen A – B – B – A ergibt. Die einzelnen A-Zickzack-Stränge sind längs der b-Achse [010] nicht miteinander verbunden. In Abbildung 8 sind jeweils nur die BO_6 -Oktaeder eingezeichnet.

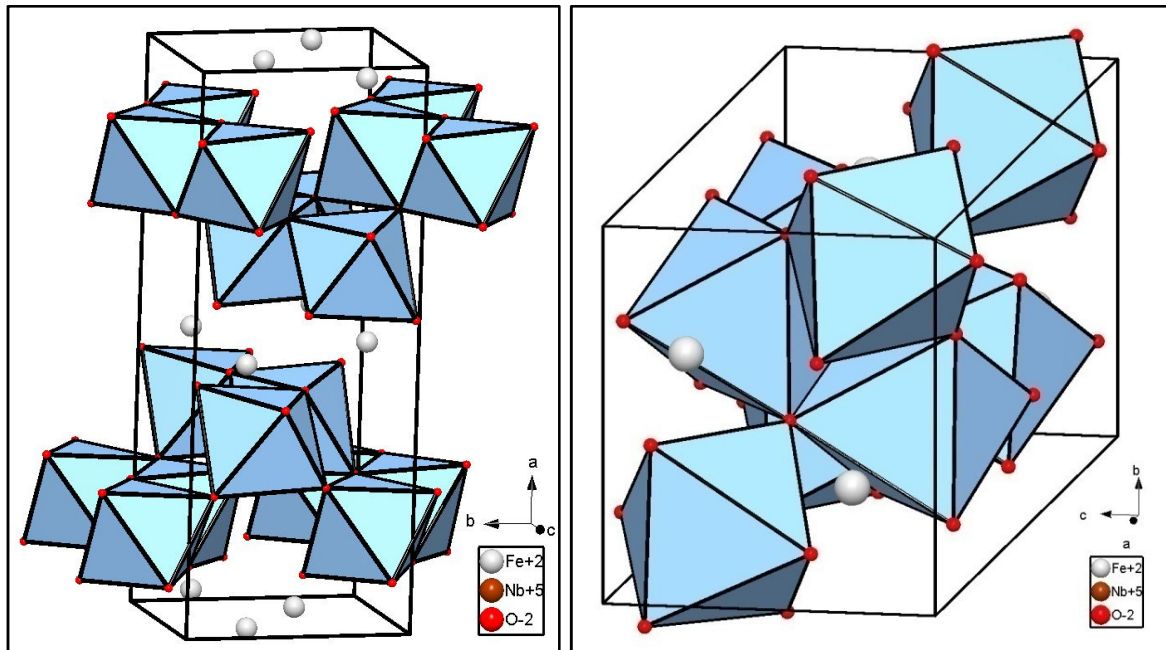


Abbildung 8: Columbit-Typ am Beispiel FeNb_2O_6 . Perspektive längs c bzw. a.

Die Trirutil-Struktur lässt sich von der Rutil-Struktur ableiten. Geht man von TiO_2 aus und besetzt in den vorliegenden Beispielen die Ti^{4+} -Positionen zu einem Drittel durch ein zweiwertiges Kation M^{2+} und zu zwei Dritteln durch ein fünfwertiges Kation M^{5+} , so erhält man den Trirutil-Typ. Diesen Strukturtyp findet man nur bei den Niobat-, Tantalat- und Antimonat-Verbindungen.

Auch hier beobachtet man wieder AO_6 - und BO_6 -Oktaeder (Abbildung 9). Diese sind zu unendlichen kantenverknüpften Ketten in Richtung der c-Achse $[001]$ mit der Oktaederfolge $\text{AO}_6 - \text{BO}_6 - \text{BO}_6 - \text{AO}_6$ angeordnet. Die einzelnen Ketten sind untereinander nochmals über ihre Sauerstoff-Atome mit den Nachbarketten eckenverknüpft.

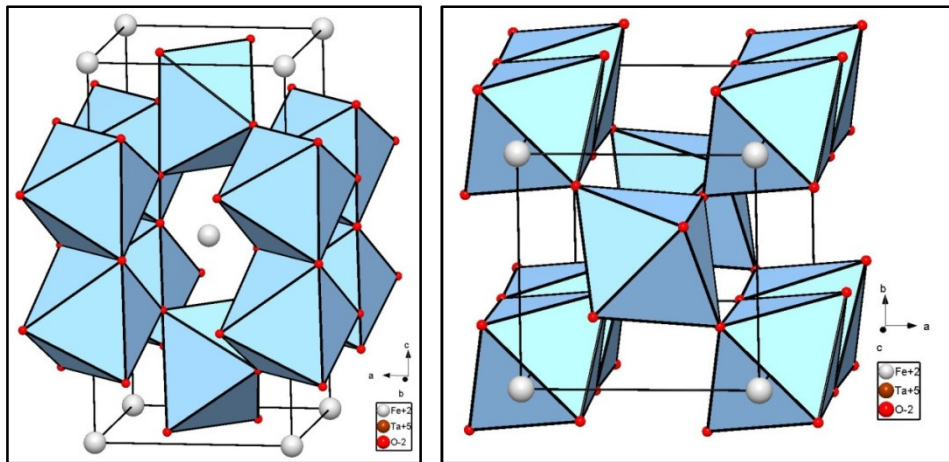


Abbildung 9: Trirutit-Typ am Beispiel FeTa_2O_6 . Perspektive längs b bzw. c.

Das Mineral Rosiait, PbSb_2O_6 , welches Namensgeber für diesen Strukturtyp ist, ist in Abbildung 10 gezeigt. Man hat hier eine Abfolge von Schichten von kantenverknüpften BO_6 -Oktaedern in Richtung $[001]$. Jedes BO_6 -Oktaeder ist mit 3 anderen verbunden, wodurch sich Ringe aus jeweils 6 kantenverknüpften Oktaedern bilden. Die BO_6 -Schichten sind in $[001]$ Richtung mit AO_6 -Oktaedern eckenverknüpft. Diese AO_6 -Oktaeder sind voneinander isoliert und besitzen keine Verknüpfung zu anderen AO_6 -Oktaedern. Man erhält so die Kationen-Abfolge A – B – A in Richtung der c-Achse. Diese über Kanten zu Schichten verbundenen Oktaeder sind bekannt aus Strukturen im BiI_3 -Typ. Man findet bei Rosiait wie bei dem BiI_3 -Typ, eine hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoff-Atomen. Hierbei werden $2/3$ der Oktaederlücken durch B und $1/3$ der Oktaederlücken durch A gefüllt. Die Stapelfolge ist $\text{A}_{\gamma/3}\text{B}_{\gamma/3}\text{A}$, A. Im Vergleich dazu findet sich bei BiI_3 die Stapelfolge $\text{A}_{\gamma/3}\text{B}_{\gamma/3}$, A. Die schichtartige Struktur der SbO_6 -Polyeder ist konsistent mit den BiI_6 -Oktaeder-Schichten aus der BiI_3 -Struktur.

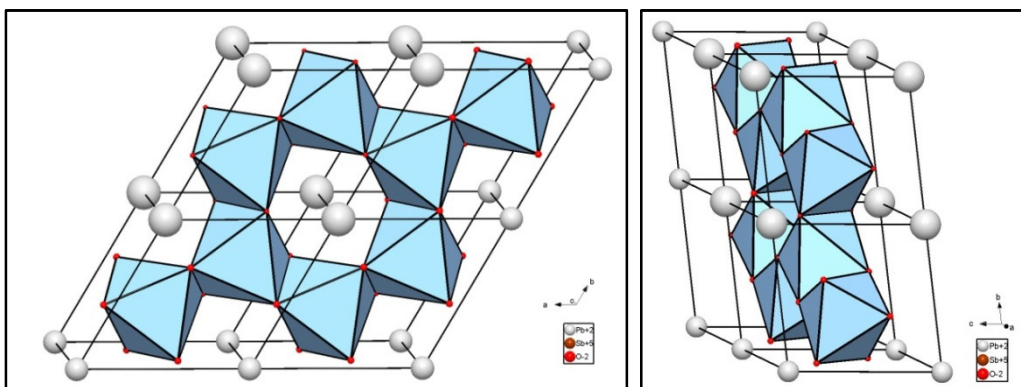


Abbildung 10: Rosiait-Typ am Beispiel PbSb_2O_6 . Perspektive längs c bzw. a.

4 EXPERIMENTELLE METHODEN

In diesem Kapitel soll auf die experimentellen Methoden zur Synthese und Fluorierung der einzelnen Verbindungen eingegangen werden. Charakterisierungsmethoden sowie photokatalytische Messungen werden an dieser Stelle ebenfalls behandelt.

4.1 Synthesen

4.1.1 Synthese der Vanadate

Die Vanadate des Typs AV_2O_6 (mit $A = Ca, Co, Mg, Mn, Ni$) wurden über eine in Wasser gefällte Zwischenstufe dargestellt. Die stöchiometrisch eingewogenen Edukte (siehe Tabelle 28) der A-Elemente wurden in wenigen Millilitern Wasser gelöst und zu einer Lösung von NH_4VO_3 in Wasser gegeben. Dabei fiel sofort ein leicht brauner Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Rühren unter leichtem Erhitzen verfärbte sich der Feststoff rot-braun. Die Suspension wurde anschließend eingedampft und der braune Rückstand im Trockenschrank bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde fein gemörsert, zu einer Tablette gepresst und in einem Korundtiegel an Luft entsprechend Tabelle 2 getempert. Die Synthesemethode über eine gefällte Zwischenstufe wurde gewählt, da eine Festkörperreaktion mit V_2O_5 zunächst keine reinphasigen Produkte lieferte.

Tabelle 2: Synthesebedingungen der dargestellten Vanadate.

Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Tempern 1. Schritt	Tempern 2. Schritt
CaV_2O_6	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	NH_4VO_3	$550^\circ\text{C} - 12\text{h}$	
CoV_2O_6	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	NH_4VO_3	$600^\circ\text{C} - 12\text{h}$	
MgV_2O_6	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	NH_4VO_3	$520^\circ\text{C} - 20\text{h}$	$580^\circ\text{C} - 40$
MnV_2O_6	$Mg(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	NH_4VO_3	$550^\circ\text{C} - 12\text{h}$	
NiV_2O_6	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	NH_4VO_3	$500^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$720^\circ\text{C} - 24\text{h}$

Nach dem ersten Tempern wurde das Material nochmals gründlich gemörsert, das Pulver erneut zu einer Tablette gepresst und wieder bei entsprechender Temperatur getempert.

Zum Aufheizen und Abkühlen waren keine speziellen Programme notwendig. So wurde als Heizrate 300°C/h gewählt. Zum Abkühlen wurde der Ofen lediglich ausgeschaltet. Dies wurde bei allen Synthesen so gehandhabt.

4.1.2 Synthese der Niobate

Die Niobate der Elemente Barium, Blei, Calcium, Cobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Strontium und Zink wurden in einer klassischen Festkörpersynthese dargestellt. Die Edukte wurden entsprechend der Tabelle 3 angesetzt, fein gemörsert, zu einer Tablette gepresst und anschließend im Korundtiegel getempert. Alle Produkte wurden phasenrein gewonnen.

Für die unterschiedlichen Produkte mussten die Syntheserouten zum Teil variiert werden.

Zur Herstellung von SnNb_2O_6 wurden die Edukte im Achat-Mörser fein zerrieben, das Pulver in eine Kieselglas-Ampulle überführt, unter Vakuum abgeschmolzen und im Ofen bei entsprechender Temperatur kalziniert [CSR01]. Diese Synthese wurde nicht an Luft durchgeführt, um eine Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} zu verhindern.

FeNb_2O_6 musste unter einem Wasserstoff/Argon-Gemisch (Hydrostar, 7% H_2) getempert werden, um analog zu SnNb_2O_6 eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zu vermeiden.

Die Darstellung von EuNb_2O_6 erforderte stärker reduzierende Bedingungen um das 3-wertige Europium aus Eu_2O_3 zu Eu^{2+} umzuwandeln. Hierzu wurde NbO_2 eingesetzt, das vorab durch Reduktion von Nb_2O_5 im Wasserstoff-Strom phasenrein gewonnen wurde. Folgende Reaktionsgleichung lag hierbei zu Grunde:



Wie sich aus der später erläuterten Strukturanalyse zeigt, findet hierbei eine interne Redox-Reaktion gemäß $\text{Eu}^{3+} + \text{Nb}^{4+} \longrightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$ statt.

Die stöchiometrisch eingesetzten Edukte wurden gemörsert und zu einer Tablette gepresst. Diese wurde in einen Molybdän-Tiegel eingebracht und in einer Quarz-Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen [BMS76].

Die einzelnen Synthesebedingungen finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Synthesebedingungen der dargestellten Niobate.

Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Tempern 1. Schritt	Tempern 2. Schritt
BaNb ₂ O ₆	BaCO ₃	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
CaNb ₂ O ₆	CaCO ₃	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
CoNb ₂ O ₆	Co(NO ₃) ₂	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
CuNb ₂ O ₆ – mono	CuO	Nb ₂ O ₅	800°C – 24h	800°C – 24h
CuNb ₂ O ₆ – ortho	CuO	Nb ₂ O ₅	900°C – 70h	
EuNb ₂ O ₆	Eu ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅ +NbO ₂	1200°C – 44h	
FeNb ₂ O ₆	Fe(Ac) ₂	Nb ₂ O ₅	1150°C – 12h	
MgNb ₂ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1100°C – 30 h
MnNb ₂ O ₆	MnCO ₃	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
NiNb ₂ O ₆	NiO	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
PbNb ₂ O ₆	Pb(Ac) ₂	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
SnNb ₂ O ₆	SnO	Nb ₂ O ₅	900°C – 8h	
SrNb ₂ O ₆	SrCO ₃	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h
ZnNb ₂ O ₆	Zn(NO ₃) ₂	Nb ₂ O ₅	800°C – 12h	1200°C – 24 h

CuNb₂O₆ ist polymorph und kann in einer orthorhombischen (Raumgruppe Pbcn (60)) und einer monoklinen (Raumgruppe P2₁/a (14)) Modifikation auftreten. So berichten erstmals *Larsson et al.* 1896 von einer schwarzen CuNb₂O₆ Phase [Lar96]. 1967 wurde von *Felten et al.* eine grau-grüne orthorhombische (Columbit-) Phase bei Temperaturen von 1200°C (24h unter Sauerstoffatmosphäre) gefunden [Fel67]. Ähnliche Bedingungen verwendeten *Husson et al.* 1977 und erhielten im Gegensatz dazu eine schwarze orthorhombische CuNb₂O₆-Phase mit vergleichbaren Gitterparametern [HRD77a, HRD77b]. *Wahlström* und *Marinder* berichten im gleichen Jahr von der monoklinen und orthorhombischen Modifikation von CuNb₂O₆, die in ihrer Versuchsreihe in den Farben von grau/grün bis schwarz variierten [WM77].

Drew et al. untersuchten diese Ergebnisse 1993 nochmals und konnten keine Farbvariationen feststellen [DRP93]. Vielmehr konnten sie eine schwarze orthorhombische Modifikation verifizieren, die isotyp ist zu den bekannten Columbit-Phasen. Weiterhin bestätigen sie die gelb/grüne monokline Phase.

Beide Modifikationen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Die orthorhombische wie auch die monokline Phase wurden durch Festkörperreaktionen entweder im Sauerstoffstrom oder an Luft gewonnen. Eine Farbe die für eine bestimmte Modifikation typisch ist konnte nicht bestätigt werden. Beide Modifikationen zeigten eine grau/grüne Färbung des Feststoffs und konnten bis zu einer 95%igen Reinheit gewonnen werden. Die Nebenphase war hierbei jeweils die andere entsprechende CuNb_2O_6 -Modifikation

4.1.3 Synthese der Tantalate

Die erwünschten Tantalate ATa_2O_6 (mit $A = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}$) wurden mittels einer einfachen Festkörperreaktion an Luft, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, phasenrein gewonnen. Die einzelnen Synthesebedingungen finden sich in Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4: Synthesebedingungen der dargestellten Tantalate.

Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Tempern 1. Schritt	Tempern 2. Schritt
CoTa_2O_6	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ta_2O_5	$400^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$1200^\circ\text{C}, 24\text{h}$
CuTa_2O_6	CuO	Ta_2O_5	$400^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$1000^\circ\text{C}, 24\text{h}$
MgTa_2O_6	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ta_2O_5	$400^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$1200^\circ\text{C}, 24\text{h}$
MnTa_2O_6	MnCO_3	Ta_2O_5	$400^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$1200^\circ\text{C}, 24\text{h}$
NiTa_2O_6	NiO	Ta_2O_5	$400^\circ\text{C} - 12\text{h}$	$1200^\circ\text{C}, 24\text{h}$

4.2 Fluorierungen ausgewählter Verbindungen

In diesem Kapitel wird die experimentelle Technik der Fluorierung beschrieben. Da in der Arbeit hauptsächlich Versuche zur Fluorierung an der Verbindung CuNb_2O_6 durchgeführt wurden, beziehen sich manche Techniken nur auf diese spezielle Verbindung. Gründe für die Wahl von CuNb_2O_6 als primäres Ziel zur Fluorierung werden in Kapitel 5.3. näher erläutert.

4.2.1 Fluorierung mit Polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein Fluoropolymer das sich durch gute Hitze-, Säure-, Base- und Lösemittelbeständigkeit auszeichnet.

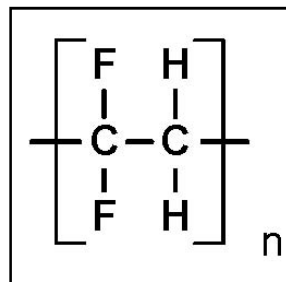


Abbildung 11: Polyvinylidenfluorid

Zhang et al. haben 2001 die fluorierende Wirkung des Polymers berichtet. Nach Mahlen von PVDF mit NaOH in der Kugelmühle, fanden sie partiell abgebautes PVDF und NaF [ZLS01]. *Slater et al.* konnten 2002 eine erfolgreiche Fluorierung an K_2NiF_4 -verwandten Strukturen demonstrieren [Sla02]. Hierbei wurde ca. 500 mg Substanz und PVDF in einem molaren Verhältnis von 1:1 (ausgehend von $\text{M}(\text{CH}_2\text{CF}_2)$: $62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) gemischt und sorgfältig für 10 min gemörsert. Die Probe wurde dann bei 350°C für 14 h an Luft getempert, nochmals gemörsert und nochmals bei gleichen Bedingungen erhitzt, um eine vollständige Entfernung des PVDFs zu gewährleisten. Erfahrungsgemäß reichen 250°C als Reaktionstemperatur zur Fluorierung aus, jedoch findet die Reaktion unter diesen Umständen sehr langsam statt und das PVDF zersetzt sich nicht vollständig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktionstemperatur in einem breiten Bereich ($250 - 850^\circ\text{C}$) variiert und deren Auswirkung untersucht. Allerdings zersetzt sich das PVDF bei

Temperaturen über 400°C sehr schnell, weswegen mit evakuierten Quarz-Ampullen gearbeitet werden musste. Ein Nachteil bei Versuchen mit PVDF (oder anderen Fluorierungsmitteln auf Kohlenstoffbasis) ist, dass als Nebenprodukt Kohlenstoff-Verbindungen entstehen, die in evakuierten Quarz-Ampullen nicht das System verlassen können und somit die Probe braun/schwarz färben.

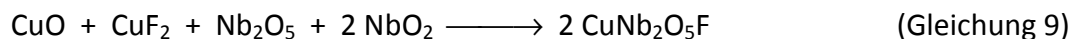
4.2.2 Fluorierung mit anderen Fluorierungsmitteln

CuF₂

Wasserfreies CuF₂ ist ein weißes Pulver, das als Dihydrat blassblau erscheint.

Bei dieser Fluorierungstechnik wurde wasserfreies CuF₂ direkt mit Nb₂O₅ umgesetzt. Hierbei wurden Synthesen an Luft, unter Stickstoff, wie auch in evakuierten Ampullen in einem Temperaturbereich von 400°C bis 800°C durchgeführt.

Weiterhin wurde eine Variation der Edukte auf



getestet, um als mögliches Produkt CuNb₂O_{6-x}F_{2-x} zu erhalten.

FC-77

FC-77 ist ein Kühlmittel welches von der Firma 3MTM hergestellt wird. Der volle Name lautet FluorinertTM Electronic Liquid FC-77. Hierbei handelt es sich um perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) die mindestens 8 Kohlenstoff-Atome enthalten. FC-77 ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die in diesem Aggregatzustand von -117°C bis 97°C vorliegt [3Ma].

Das FC-77 wurde in eine kleine Kapillare eingeschmolzen, welche neben dem zu fluorierendem Produkt in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeführt wurde (siehe Abbildung 12).

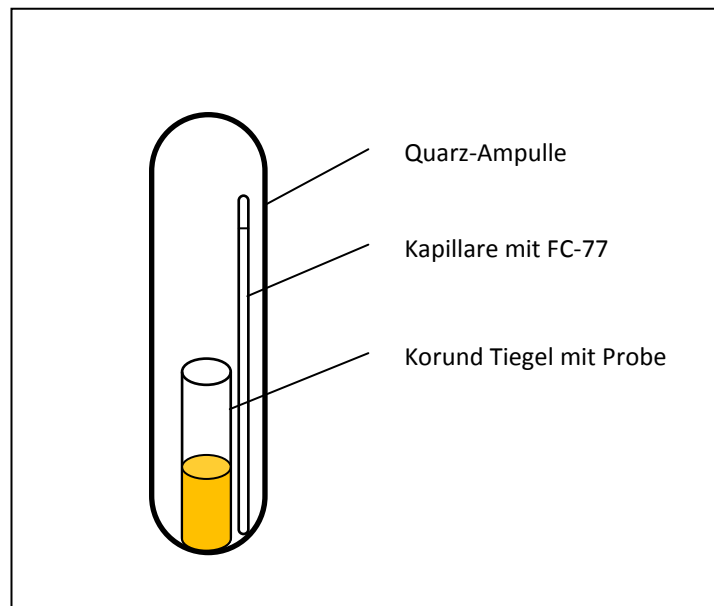


Abbildung 12: Kieselglasampulle mit Probe und FC-77.

Nach dem erfolgreichen Einbringen der Kapillare und dem Abschmelzen der Kieselglasampulle, wurde die Kapillare durch Schütteln zerschlagen, so dass das FC-77 in der Kieselglasampulle freigesetzt wurde. Die beschriebene Technik war von Nöten, da sich das FC-77 sonst beim Evakuieren der Quarz-Ampulle verflüchtigen würde. Danach wurde die Probe verschiedenen Heizschemata unterworfen.

Ähnlich wie bei Fluorierungen mittels PVDF unter Luftabschluss, verbleiben die Kohlenstoff-Reste ebenfalls in der Probe und verfärben die komplette Ampulle von innen, sowie die Probe schwarz.

NH₄F

Ammoniumfluorid bildet farblose, zerfließende, Glas-ätzende Kristallnadeln die in Wasser sehr leicht löslich sind und beim Erhitzen zu NH₃ und HF zerfallen.

Die Fluorierung mit NH₄F ist sehr günstig, da die Produkte alle gasförmig sind und in einem offenen System entweichen können.

Ein erheblicher Nachteil weist das direkte Vermischen der zu fluorierenden Probe mit NH₄F auf, wenn eine höhere Reaktionstemperatur benötigt wird. NH₄F zerfällt schon bei Temperaturen um 200°C, die AB₂O₆ Verbindungen dagegen brauchen wahrscheinlich, wie eigene Versuche zeigten, zur Reaktion eine deutlich höhere Temperatur. Das NH₄F entweicht

somit beim Aufheizen aus der Probe, bevor es die Möglichkeit hat mit der zu fluorierenden Probe zu reagieren.

Der Versuchsaufbau wurde daher modifiziert, um eine geringere Temperatur zur Zersetzung des NH_4F und eine höhere Temperatur für das AB_2O_6 zu gewährleisten (siehe Abbildung 13).

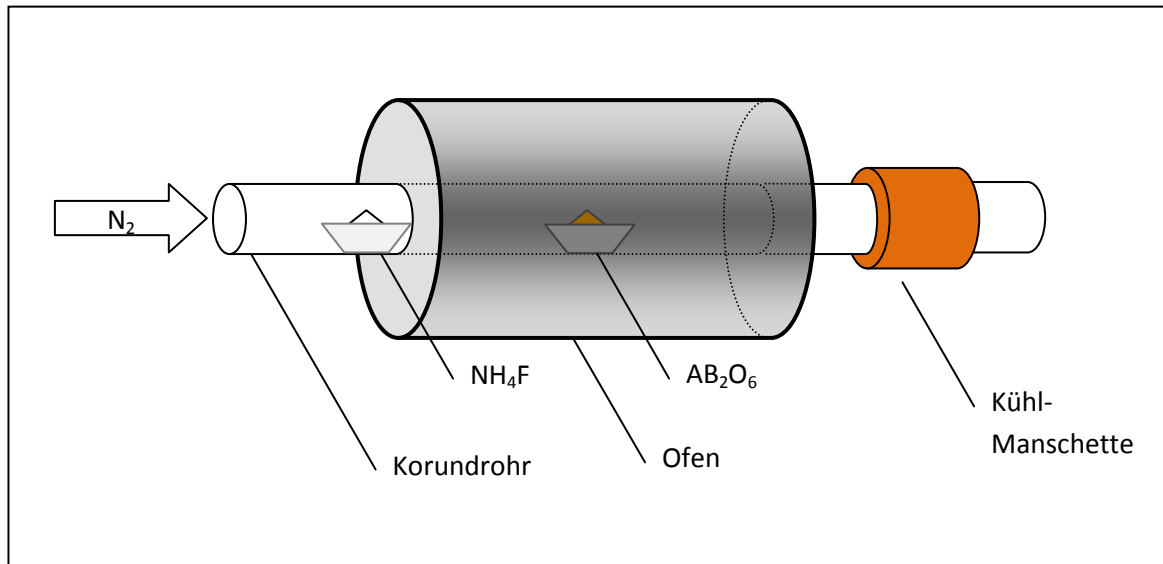


Abbildung 13: modifizierter NH_4F – Versuchsaufbau für Fluorierungen mit NH_4F .

Das Korundschiffchen mit dem NH_4F wurde so platziert, dass sich die Verbindung bei $\sim 200^\circ\text{C}$ zersetzt. Im Ofen selbst herrschte eine höhere Temperatur, um so die Reaktivität der AB_2O_6 Probe zu erhöhen. Ein konstanter N_2 -Gasstrom garantierte den Transport des HF/NH_3 -Gases zur Probe. Am Ende des Korundrohrs wurde eine wassergekühlte Kupfermanschette befestigt, damit das heiße HF/NH_3 -Gas nicht austreten kann, sondern stattdessen an der kühleren Stelle des Rohrs wieder als NH_4F kondensiert.

4.3 Charakterisierung

4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Realbauanalyse

Zur Charakterisierung der Proben und anschließende Verfeinerung der Gitterparameter, wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Röntgendiffraktometer genutzt. Ein Guinier-Pulverdiffraktometer mit einem Bildplatten-Detektionsverfahren wurde lediglich zur Phasenbestimmung verwendet (Guinier-Kammer G670, Hersteller Fa. Huber, Rimsting, Deutschland). Die Guinier-Kammer besitzt eine Cu-Feinfokusröntgenröhre der Firma Seifert. Sie wurde bei allen Messungen bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 15 mA betrieben. Gemessen wurde über einen Bereich von $2\theta = 4^\circ$ bis $2\theta = 100^\circ$. Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit dem Programm *ERLRAY* (Version 5.0, Copyright © 2004 R. Haberkorn) ausgewertet.

Zur Probenpräparierung wird eine dünne Schicht der fein gemörserten Probe auf ein ca. 1,9 cm breites Klebeband aufgetragen, das auf den Probehalter gespannt wird, der aus einem Metallring mit einem Durchmesser von 2,5 cm besteht. Die Standardmessdauer für die Proben beläuft sich auf 30-60 Minuten, was für eine Phasenbestimmung ausreichte. Der erhöhte Untergrund in den Beugungsdiagrammen bei kleinen 2θ -Werten ist auf den verwendeten Probenträger zurückzuführen.

Zur genauen Phasenanteilbestimmung und Verfeinerung von Gitterparametern wurde das zweite Röntgendiffraktometer genutzt. Dieses ist ein Diffraktometer vom Typ D5000 (Hersteller Fa. Siemens). Es verfügt über eine FK60-04Cu Röntgenröhre mit einem Feinfokus von $8,0 \times 0,4 \text{ mm}^2$ und einem Abnahmewinkel von 6° . Die Apparatur wird standardmäßig bei einer Spannung von 40kV und einer Stromstärke von 25 mA betrieben und verfügt wie die G670, über die Methode der Einkristall-Monochromatisierung (fokussierender Quarz-Kristallmonochromator Typ Johansson). Die Detektion erfolgt über einen ortsauflösenden Proportionalzähler vom Typ OED50M (Hersteller Fa. Braun, Garching). Die Standardmesszeiten lagen bei 2-4 Stunden. Gegebenenfalls wurden 12 Stunden Messdauer gewählt, um besser abgesicherte Werte der Gitterparameter und Atomlagen zu erhalten.

Die gemessenen Daten wurden im Raw-Format gespeichert und anschließend in das zur Datenverfeinerung verwendete Programm *TOPAS* (Version 2.1, Copyright © 2003 Bruker AXS) importiert. *TOPAS* erlaubt neben der einfachen Phasenanalyse auch eine Verfeinerung

der Gitterparameter, Atomlagen, Temperaturfaktoren und der Realbauparameter wie Kristallitgröße (D_{Vol} , L_{Vol}) und Mikroverzerrungen (ϵ_0).

4.3.2 Reflexionsspektroskopie

Als Reflexionsspektroskopie bezeichnet man die Spektroskopie der Strahlung, die von diffus streuenden Stoffen reflektiert wird. Diffuse Reflexion wird auch Remission (Rückstrahlung) genannt, weswegen man Reflexionsspektroskopie auch als Remissionsspektroskopie bezeichnet. Die Reflexionsspektroskopie eignet sich zur Untersuchung der Lichtabsorption lichtundurchlässiger und unlöslicher Stoffe und lässt sich daher zur Analyse von Pigmenten, amorphen und kristallinen Festkörpern, Adsorbaten, Pulvern, etc. heranziehen.

Fällt ein paralleles Strahlenbündel auf eine Oberfläche eines festen Stoffes, so ergeben sich zwei Grenzfälle. Entweder werden die Strahlen gespiegelt, also „regulär“ reflektiert (fresnelsche Gleichung, z. B. bei Kristallen), oder sie werden gleichmäßig in alle Richtungen des Halbraumes diffus reflektiert (z. B. bei polykristallinen Pulvern) (siehe Abbildung 14).

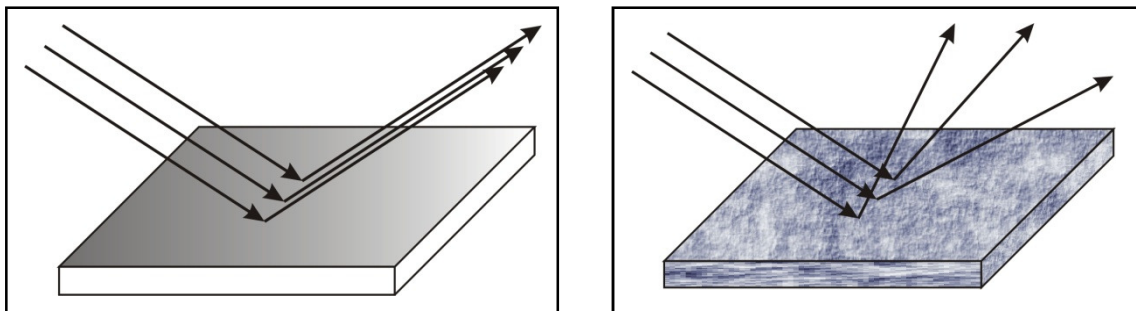


Abbildung 14: reguläre Reflexion (links) und diffuse Reflexion (rechts).

Bei der regulären Reflexion ist die Oberfläche ideal spiegelnd (glänzend) und der Einfallswinkel ist gleich dem Austrittswinkel.

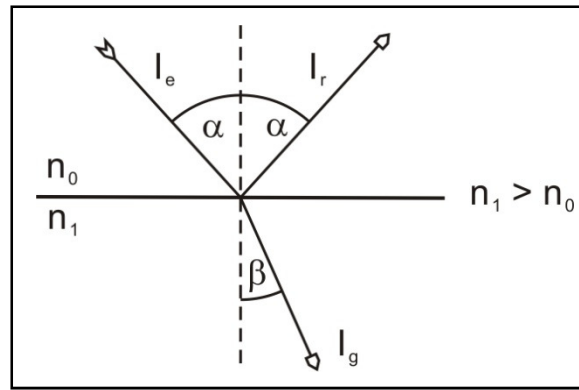


Abbildung 15: Strahlengang bei der regulären Reflexion.

Fällt ein Strahlenbündel unter einem Winkel α auf die Trennfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes n_0 und n_1 , wobei $n_1 > n_0$ sei, so ist unter der Voraussetzung, dass beide Medien praktisch kein Absorptionsvermögen besitzen, folgende Gleichung gültig,

$$I_e = I_r + I_g \cdot \frac{\cos(\beta)}{\cos(\alpha)} \quad (\text{Gleichung 10})$$

wobei I_e die einfallende Strahlungsleistung (Intensität), I_r den reflektierten und I_g den gebrochenen Strahlungsanteil darstellen (siehe Abbildung 15).

Die ideal diffuse Reflexion ist dadurch definiert, dass die Winkelverteilung der reflektierten Strahlung unabhängig vom Einfallswinkel ist, d. h. eine weiße bestrahlte Fläche erscheint unter allen Beobachtungswinkeln gleich hell, weil die Strahlen in alle Richtungen gleich gestreut werden [Lam92]. Die diffuse Reflexion R_{diff} ist gleich dem Quotienten aus den Intensitäten reflektierter und einfallender Strahlung [KS55, KBH65]:

$$R_{\text{diff}} = \frac{I_r}{I_g} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Das diffuse Reflexionsvermögen hängt vom Streuvermögen S und vom Absorptionsvermögen K ab und wird durch die Kubelka-Munk-Funktion wiedergegeben. Absorptionsvermögen K und Streuvermögen S sind nicht zu verwechseln mit dem in der Mie-Theorie verwendeten Einteilchen-Absorptionskoeffizienten k und dem Einteilchen-

Streukoeffizienten s [Mie08]. Bei der Anwendung dieser Funktion sind bestimmte Voraussetzungen zu beachten:

- (1) Die auftreffende Strahlung ist ideal diffus.
- (2) Die Probe muss optisch homogen sein.
- (3) Die Teilchen der zu untersuchenden Schicht müssen völlig regellos verteilt und sehr viel kleiner sein als die Dicke der Schicht.

Statt einer diffusen Einstrahlung kann man auch gerichtet einstrahlen, da schon nach geringer Eindringtiefe des Strahlenbündels in die Probe, aufgrund von Streuprozessen, eine diffuse Strahlungsverteilung vorliegt. Eine optische Homogenität der Probe wird gefordert, damit K und S als ortsunabhängig betrachtet werden können. Durch Mahlen der Probe zu einem feinkristallinen Pulver wird auch diese Voraussetzung erfüllt.

Wenn die oben genannten Voraussetzungen gegeben sind, kann man die Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 10) anwenden, die das Verhältnis von Absorptionsvermögen K zu Streuvermögen S beschreibt:

$$K_M = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Auf die genaue Herleitung der Kubelka-Munk-Funktion soll hier nicht explizit eingegangen, sondern auf die entsprechende Fachliteratur hingewiesen werden: [KS55, KBH65, KOR69, Oel86].

Des Weiteren unterscheidet man verschiedene Messgeometrien. Hier soll nur kurz auf die verwendete $8/d$ -Geometrie eingegangen werden die in dieser Arbeit verwendet wurde. An erster Stelle wird die Geometrie der auf die Probenoberfläche einfallenden, an zweiter Stelle die der auf den Detektor auftreffenden Strahlung genannt. $8/d$ -Geometrie heißt also, dass die Probe unter einem 8° Winkel bestrahlt und mit einer halbräumlichen Geometrie gemessen wird. Die halbräumliche Geometrie wird mit einer Ulbricht Kugel (siehe Abbildung 16) realisiert.

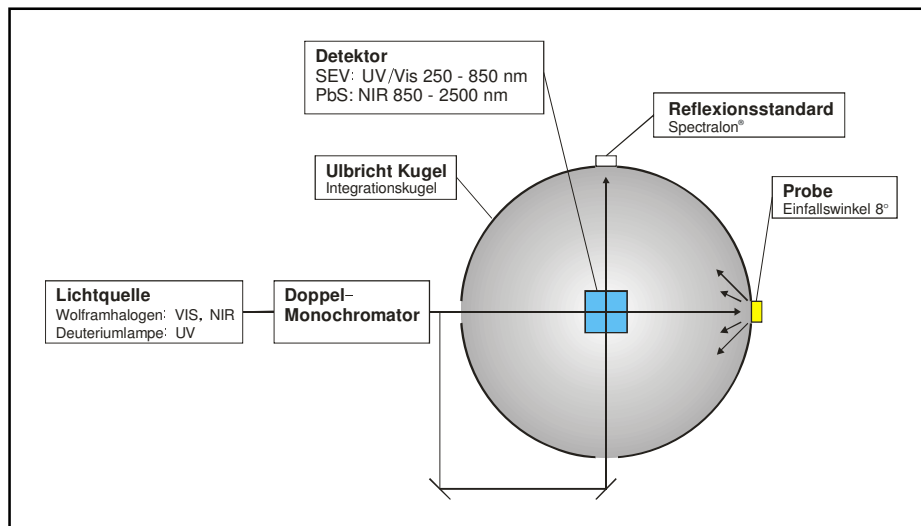


Abbildung 16: Spektrometer mit integrierter Ulbricht-Kugel.

Die Ulbricht-Kugel ist in das Spektrometer integriert und auf der Innenseite mit Teflonpulver beschichtet. Durch Verwenden eines Zweistrahlsspektrometers bestrahlt man Probe und Reflexionsstandard gleichzeitig. Von der Probe bzw. dem Reflexionsstandard werden die Strahlen nicht direkt auf den Detektor, sondern erst in der Kugel von den Wänden reflektiert, bevor sie auf den Detektor treffen. Dadurch wird über die Beiträge aller Abstrahlwinkel summiert bzw. über den Halbraum „integriert“. Aus diesem Grund nennt man die Ulbricht-Kugel auch Integrationskugel.

Zur Messung der Reflexionsspektren wurde ein UV/VIS/NIR-Spektrometer des Typs Lambda 19 der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Zweistrahlsspektrometer, das als Lichtquelle für den VIS/NIR-Bereich eine Wolframhalogenlampe und für den UV-Bereich eine Deuterium-Lampe nutzt. Für alle Messungen wurde der Monochromator auf eine Spaltbreite von 4 nm eingestellt. Der Detektor für den UV/VIS-Bereich (< 850 nm) war ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, wobei für den NIR-Bereich (850 – 2500 nm) ein Bleisulfid-Halbleiterdetektor zum Einsatz kam. Es wurde über einen Bereich von 250 – 850 nm gemessen, was in den meisten Fällen ausreichend war, um die Bandlücke der Verbindung zu bestimmen. Um die diffuse Reflexion zu messen, wurde die herkömmliche Probenkammer durch eine Probenkammer mit integrierter Ulbricht-Kugel ersetzt. Dabei handelte es sich um ein Reflexionszubehör RSA-PE-19 der Firma Labsphere, das eine Integrationskugel aus Spectralon® mit 150 mm Innendurchmesser und 8/d Messgeometrie umfasste. Spectralon® ist gepresstes Teflonpulver, welches über einen großen

Wellenlängenbereich einen exzellenten Reflexionsgrad besitzt ($\geq 99\%$ von 400 bis 1500 nm, $\geq 95\%$ von 250 bis 2500 nm). Die verwendeten Weißstandards zur Bestimmung des absoluten Reflexionsgrades bestanden ebenfalls aus Spectralon®.

Des Weiteren wurden verschiedene Methoden zur Messung und Probenvorbereitung getestet. Da die Korngröße des zu messenden Pulvers einen Einfluss auf das Reflexionsspektrum hatte [Kor69], wurde das Pulver in Achat-Mahlbechern mit Mahlkugeln und Ether eine definierte Zeit gemahlen. Problematisch war hierbei, dass die dargestellten Verbindungen, speziell die hoch getemperten Niobate und Tantalate, teilweise eine größere Härte aufwiesen als Achat, aus welchem die Mahlbecher und -kugeln gefertigt sind. Abbildung 17 zeigt Reflexionsspektren von gemahlenem und ungemahlenem NiTa_2O_6 . Man sieht deutlich, wie das Reflexionsvermögen der 36 h gemahlenen Probe durch den starken Achat-Abrieb der Mahlbecher abnimmt. Damit geht eine Änderung der Farbe der Probe von gelb (für das NiTa_2O_6) vor dem Mahlen zu grau nach dem Mahlen einher. Als Konsequenz wurde darauf verzichtet, die Probe zu mahlen. Eine Verringerung der Mahldauer zeigte keinen Effekt, da die Probe nach kurzem Mahlen noch immer zu grobkristallin war.

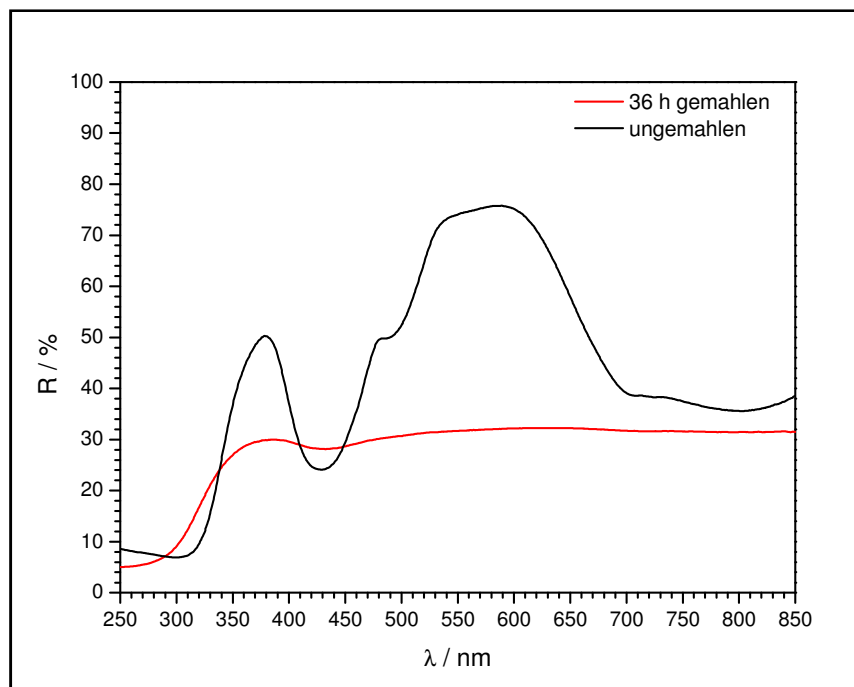


Abbildung 17: Reflexionsspektren von gemahlenem (rot) und ungemahlenem (schwarz) NiTa_2O_6 .

Es wurde also dazu übergegangen, die Probe nur im Achat-Mörser sehr gründlich zu verreiben und dann ohne weitere mechanische Vorbehandlung zu messen.

Ursprünglich sollte die Verdünnungsmethode zur Probenvorbereitung angewendet werden. Hierbei wird die jeweilige Substanz mit einem geeigneten Verdünnungsmittel (z. B. MgO) gemahlen und dann vermessen. Neben der Probe sollte allerdings immer eine Blindprobe von reinem MgO auf die gleiche Art und Weise vorbehandelt und gemessen werden. Die erhaltenen Reflexionsspektren werden danach in absolute Reflektivitäten und diese in die Kubelka-Munk-Funktion (KM-Funktion) umgerechnet. Man erhält so $F_{KM}(\text{verdünnte Probe})$ und $F_{KM}(\text{Blindprobe})$. Durch einfache Subtraktion erhält man die korrigierte KM-Funktion:

$$F_{(KM)} = F_{KM}(\text{verdünnte Probe}) - F_{KM}(\text{Blindprobe}) \quad (\text{Gleichung 13})$$

Der Vorteil dieser Methode ist, dass eine geringere Probenmenge benötigt wird, so dass schon wenige Gewichtsprozent Probe ausreichen. Die Nachteile dieser Methode sind, dass sie hohe Anforderungen an Reinheit der Substanzen und Arbeitsgeräte stellt und dass sie eine standardisierte Vorgehensweise für alle Proben voraussetzt. Die Probe und die Blindprobe müssen identisch vorbehandelt werden, damit man die gemessenen Daten miteinander verrechnen kann. Andernfalls können negative Werte für die korrigierte Kubelka-Munk-Funktion resultieren. Leider konnte die Verdünnungsmethode nicht angewendet werden, da das Gemisch mehrere Stunden lang gemahlen werden muss, um eine gute Durchmischung des Verdünnungsmittels mit der Probesubstanz, die nur wenige Gewichtsprozent ausmacht, zu erreichen. Wie bereits oben beschrieben ist ein langes Mahlen der Verbindungen nicht möglich, da sonst der Achat-Abrieb zu starken Verunreinigungen führt.

Bei anfänglichen Untersuchungen wurden Tabletten von einem Durchmesser von 25 mm gepresst und gemessen. Einige Verbindungen konnten aufgrund ihrer Konsistenz nicht zu stabilen Presslingen verarbeitet werden. Es wurde deswegen mit einem speziell für Pulverproben angefertigten Probenträger gemessen. Auf diesen wurden ca. 1,5 g Substanz eingestrichen und mit einem Stempel glatt gepresst. Es wurde zu Gunsten der Reproduzierbarkeit dazu übergegangen, auf das Pressen von Tabletten zu verzichten und nur mit dem Probenträger zu messen. Wie man aus Abbildung 18 entnehmen kann, hat die Wahl des Probenträgers keinen großen Einfluss auf das erhaltene Reflexionsspektrum.

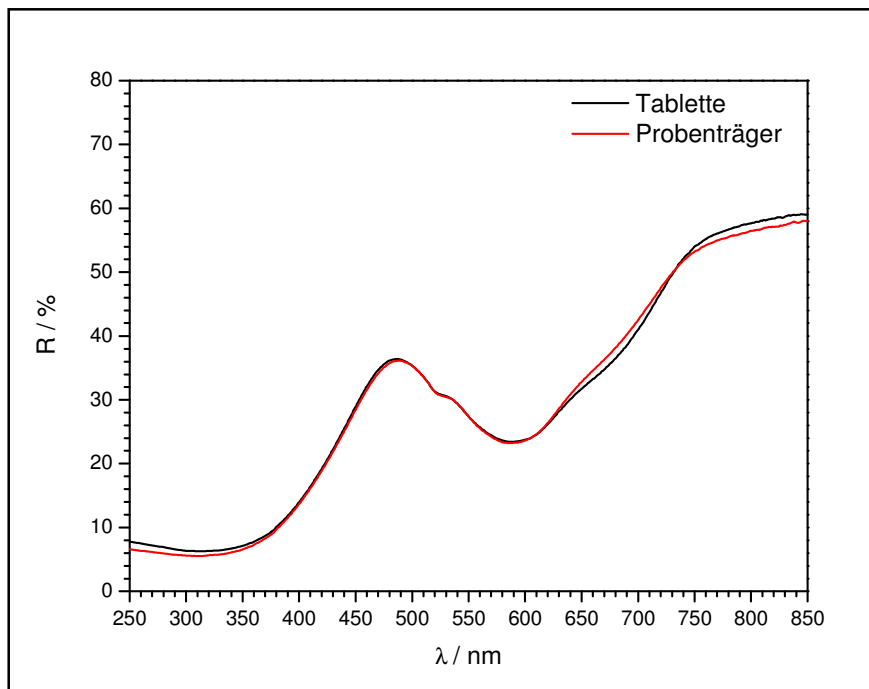


Abbildung 18: Vergleich der Reflexionsspektren von CoNb_2O_6 als Tablette (schwarz) und im Probenträger (rot) gemessen.

Mit dem verwendeten Messaufbau kann man mit einer Messung nur das relative Reflexionsvermögen bestimmen. Um den absoluten Reflexionsgrad der Probe $R_{\infty (\text{Probe})}$ zu erhalten, muss der ursprünglich gemessene relative Reflexionsgrad $R_{\text{rel. (Probe)}}$ mit dem absoluten Reflexionsgrad des Weißstandards (hier Spectralon[®]) $R_{\infty (\text{Stand.})}$ verrechnet werden.

$$R_{\infty (\text{Probe})} = R_{\infty (\text{Stand.})} \cdot R_{\text{rel. (Probe)}} \quad (\text{Gleichung 14})$$

4.3.3 Bandlückenbestimmung aus Reflexionsspektren

Um die Bandlücke aus den gemessenen diffusen Reflexionsspektren zu bestimmen, wurde in dieser Arbeit zuerst die KM-Gleichung aus den absoluten Reflexionswerten berechnet [BW98]. Darüber hinaus wurde die Wellenlänge in Energiewerte mit der Beziehung:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{Gleichung 15})$$

umgerechnet. Abbildung 19 zeigt die Vorgehensweise zur graphischen Bestimmung der Bandlücke anhand des Reflexionsspektrums von MgNb_2O_6 .

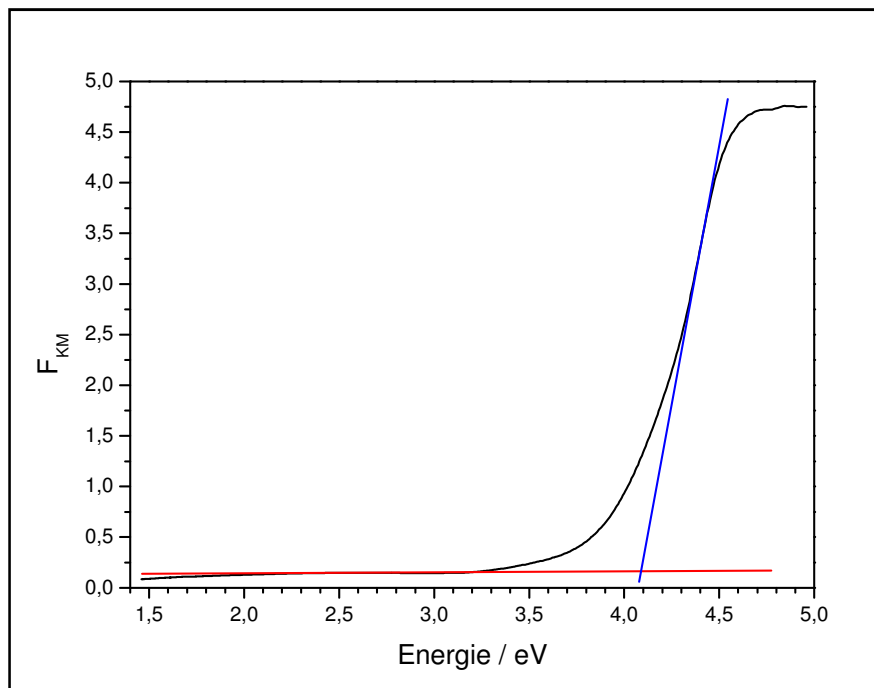


Abbildung 19: Bestimmung der E_g von MgNb_2O_6 (blau: Wendetangente, rot: Basislinie).

Um nun die Bandlücke von MgNb_2O_6 zu bestimmen, wurden Geraden in die Messkurve angelegt. Eine Gerade stellt die Basislinie (rot) dar und wurde bestimmt in dem der lineare Teil extrapoliert wurde. Die nächste Gerade stellt die Wendetangente der Messfunktion dar. Die Gleichungen für diese Geraden wurden ermittelt, indem durch den linearen Teil der Messkurve Bestgeraden angelegt wurden. Diese wurden gleichgesetzt und man erhielt so den Schnittpunkt, welcher der Bandlücke entspricht.

Abbildung 20 zeigt als weiteres Beispiel die Bandlückenbestimmung von NiNb_2O_6 . Hier zu sehen ist eine Verbindung mit mehreren Elektronenübergängen. Die erste Bandlücke (E_1) wird durch einen Charge-Transfer Übergang hervorgerufen. Die anderen Übergänge bei niedrigerer Energie sind die d-d Übergänge. d-d Übergänge finden sich in der Regel von 250-1000 nm (3,1 – 1,24 eV) und sind eher schwach ausgeprägt. Stärker sind die CT-Übergänge bei einer Wellenlänge von unter 250 nm (3,54 eV). Ob es zu den d-d Übergängen wie in dem Beispiel mit NiNb_2O_6 kommt, oder ob diese d-d Übergänge verboten sind, wird durch die Auswahlregeln bestimmt [HW95].

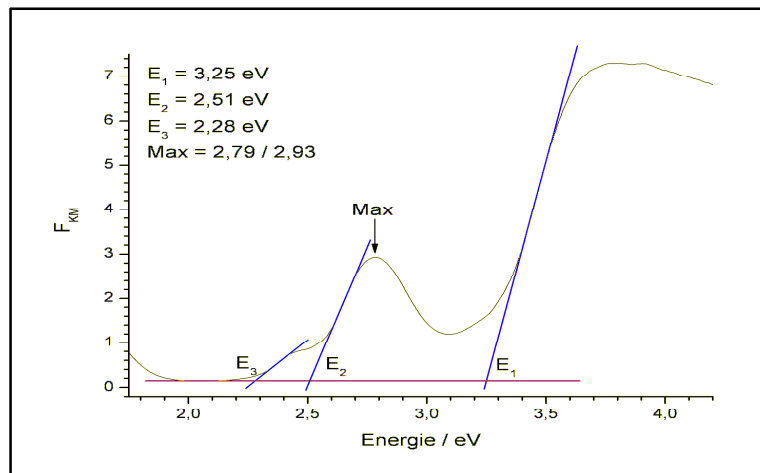


Abbildung 20: Bestimmung der E_g von NiNb_2O_6 (Pbcn) (blau: Wendetangenten, rot: Basislinie).

4.3.4 Stickstoff-Sauerstoff Analyse und Sauerstoffgehalte ausgewählter Proben

In der Stickstoff-Sauerstoff-Analyse wird durch Heißgasextraktion ein Feststoff zum Teil in gasförmige Produkte überführt. Die Heißgasextraktion wird gängigerweise in Graphittiegeln durchgeführt. Die Verbindung wird dort durch Anlegen einer Spannung erhitzt und die zu messenden Gase N_2 und O_2 (das durch das Graphit zu CO_2 umgesetzt wird) treten aus. Das Gas kann danach durch verschiedene Detektoren, wie sie auch in der Gaschromatographie zum Einsatz kommen, qualitativ und quantitativ analysiert werden.

Zur Analyse des Gases steht eine Vielzahl verschiedener Detektoren zur Verfügung. Entsprechend der Anforderung kann man den Gaschromatographen auch mit weiteren analytischen Methoden (Massenspektrometer, Infrarot-Spektrometer, etc.) koppeln und so das mögliche Einsatzgebiet erweitern.

An dieser Stelle soll nur auf den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detector, TCD) und IR-Absorptionsdetektor (verwendet bei der Sauerstoff-Analyse) näher eingegangen werden. Auf andere Detektortypen (Flammenionisationsdetektor (FID), Thermionischer Detektor (TID), Elektroneneinfangdetektor (ECD), Atomemissionsdetektor (AED), etc.) wird lediglich auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [SL92].

Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor beruht auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gaststromes, die durch die Anwesenheit der Probenmoleküle verursacht werden. Er besteht

aus einem elektrisch beheizten Element, dessen Temperatur bei konstanter elektrischer Leistung von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases abhängig ist.

Das beheizte Element kann ein feiner Platin-, Gold- oder Wolframdraht sein. Zudem ist es auch möglich halbleitende Thermistoren zu verwenden. Thermistoren sind Widerstände, die ihren Widerstandswert stark und eindeutig mit der Temperatur ändern und die daher z.B. zur Temperaturmessung in Widerstandsthermometern verwendet werden. Unterschieden werden Thermistoren mit negativem Temperaturkoeffizient (NTC), bei denen der Widerstandswert mit zunehmender Temperatur abnimmt, und solche mit positivem Temperaturkoeffizient (PTC) wo der gegenteilige Effekt eintritt. Für NTC werden Halbleiter-Sinterkeramiken (z.B. Fe_3O_4 mit Beimischungen von Zn_2TiO_4 oder Nickel- und Cobaltoxid dotiert mit Li_2O) verwendet. Bei PTC befinden sich Halbleiter (oder auch Dioden) im Einsatz. Nähert man sich tiefen Temperaturen so bieten sich Halbmetalle wie Graphit oder Metalle wie Platin an. Der Widerstand des Drahtes oder Thermistors stellt ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gases dar.

Man kann nun die Signale von Probegas und Vergleichsgas über eine wheatstoneschen Brückenschaltung kombinieren und den veränderten Widerstand direkt bestimmen (Abbildung 21).

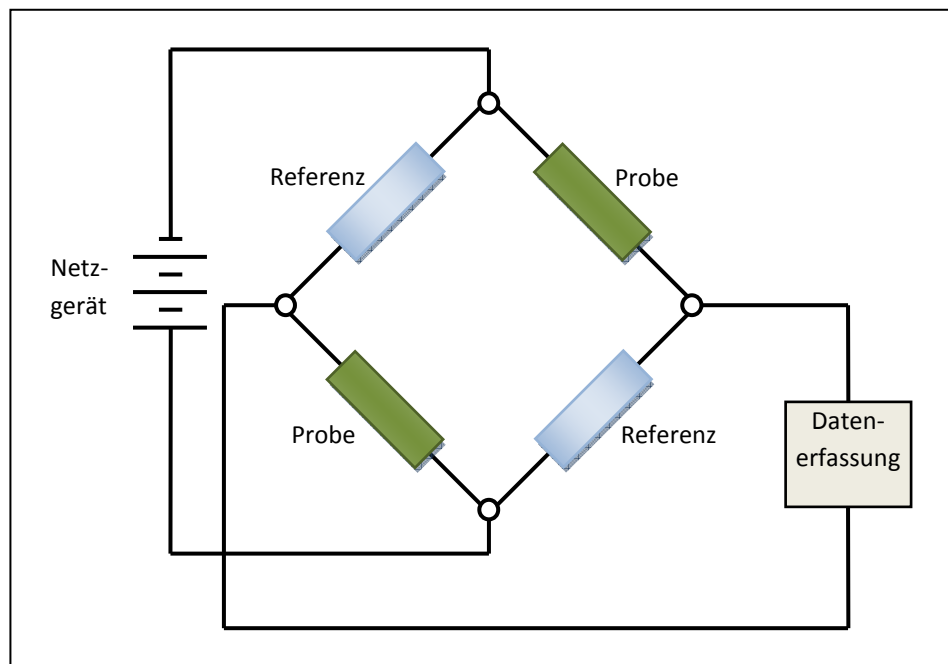


Abbildung 21: Schema eines Wärmeleitfähigkeits-Detektors, bestehend aus zwei Probenmesszellen und zwei Vergleichmeßzellen [SL92].

Infrarot-Absorptionsdetektor

Die elektronischen Übergänge, die von energiereicher ultravioletten oder sichtbaren Strahlung hervorgerufen werden, können mit der energiearmen Infrarotstrahlung nicht stattfinden. Die Absorption infraroter Strahlung beschränkt sich daher auf molekulare Spezies, für die gilt, dass zwischen den verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen nur geringe Energiedifferenzen auftreten.

Generell kann ein Molekül nur dann Infrarotstrahlung absorbieren, wenn sich eine Gesamtänderung des Dipolmoments infolge seiner Schwingungs- oder Rotationsbewegung ergibt. Im Allgemeinen kann man ein Molekül als Dipol klassifizieren, wenn die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte örtlich separiert vorliegen. Gründe für eine ungleichmäßige Ladungsverteilung können beispielsweise polare Atombindungen oder freie Elektronenpaare sein. Unpolare Moleküle wie N_2 , O_2 , H_2 , u. a. sind somit nicht in der Lage Photonen aus dem infraroten Spektralbereich zu absorbieren.

Die Infrarotspektroskopie ist eine sehr nützliche Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse, da die Absorptionen der Gruppen (z.B. OH, CO, etc.) molekülspezifisch sind und somit einen Fingerabdruck der Verbindung darstellen.

Konventionelle IR-Spektrometer bestehen im Wesentlichen aus einer Lichtquelle (Nernst-Stift, Globar, weißglühender Draht, Quecksilberbogen, Wolframlampe oder CO_2 -Laser), einem Monochromator und einem Empfänger bzw. Detektor. Die Spektrometer werden in der Regel als Zweistrahngeräte betrieben, indem das von der Lichtquelle ausgesandte Licht durch ein Spiegelsystem in zwei Strahlen, einen Mess- und in einen Referenzstrahl, zerlegt wird. Beide Strahlen fallen dann auf einen Spiegel (Chopper) der abwechselnd den Referenz- und den Mess-Strahl passieren lässt. Als Empfänger kann z. B. ein empfindliches Thermoelement dienen, welches so geschaltet ist, dass es bei gleicher Intensität von Mess- und Referenzstrahl Null anzeigt. Absorbiert nun die Probe Energie, entsteht ein Strom der durch eine Kammbende, die in den Referenzstrahl eingeführt wird, wieder vermindert wird. Die Stellung der Kammbende kann nun als Maß für die Absorption ausgewertet werden [SL92].

Der Sauerstoffgehalt wurde mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Analysegerät (NOA = Nitrogen/Oxygen Analyzer, Modell TC-436DR, Fa. LECO®) für verschiedene synthetisierte Produkte gemessen.

Bevor man messen konnte, musste eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierzu wurde ZrO_2 (Fa. LECO®, Art. 502-140) mit definiertem Sauerstoff-Anteil gemessen und der gemessene Sauerstoffgehalt auf den wahren Sauerstoffgehalt korrigiert. Zur Probenvorbereitung wurden wenige Milligramm Substanz eingewogen und in eine Zinn-Kapsel (Fa. LECO®, Art. 501-059) überführt. Optional konnte man, um eine niedriger schmelzende Legierung zu erhalten, noch ein Nickel-Pellet (Fa. LECO®, Art. 502-183) und einen Nickel-Korb (Fa. LECO®, Art. 763-029) hinzufügen. Bei den durchgeführten Messungen wurden alle Variationen getestet, jedoch konnte keine signifikante Änderung im Sauerstoff-Gehalt festgestellt werden, weswegen nur in der Zinn-Hülse und dem Nickel-Korb gemessen wurde. Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau der Probe im Graphit-Tiegel.

Zur Vorbereitung der Messung wurde ein leerer Graphit-Tiegel (Fa. LECO®, Art. 776-247) zwischen 2 Elektroden im Ofen platziert, der Reaktionsraum mit Stickstoff gespült und eine hohe Spannung zwischen die Elektroden angelegt. Dies ist notwendig, um Gase die im Graphit gebunden sein können „auszugasen“. Im nächsten Schritt wurde die Probe in den sauberen Tiegel überführt und nochmals eine niedrigere Spannung angelegt. Die Spannung selbst ist davon abhängig welche Temperaturen zur Zersetzung nötig wären. Im Rahmen dieser Arbeit wurde standardgemäß mit 6000 Watt und einer Haltezeit von 10 Sekunden gearbeitet. Man nutzt eine niedrigere Spannung bei der Messung selbst, da man nicht möchte, dass noch weitere Gase aus dem Graphit-Tiegel austreten. Der Sauerstoff, der aus der Probe austritt reagiert mit dem Graphit-Tiegel zu Kohlenstoffmonoxid, welches detektiert werden kann.

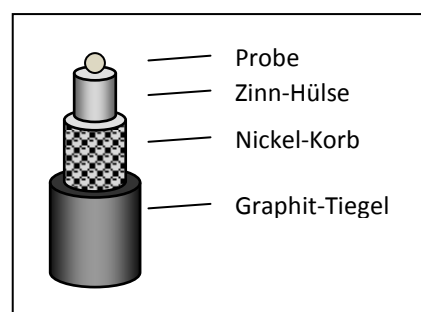


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Probenvorbereitung.

4.4 Photokatalytische Messungen

4.4.1 Aufbau der Photokatalyseapparatur und Gaschromatographie

Bei der Photokatalyse-Apparatur die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, handelt es sich um ein UV-Bestrahlungssystem der Fa. Pesch (Modell UV-RS 1). Es besteht aus einer 150 Watt Quecksilberdampf-Mitteldruck-Strahlenquelle (Modell TQ150) inkl. eines Vorschaltgeräts, einer Tauchrohr/Kühlrohr-Kombination aus Quarzglas, einer Magnetumlaufpumpe aus PTFE und einem Reaktionsgefäß mit Steigrohr. Die Magnetumlaufpumpe musste gegen ein herkömmliches Magnetrührstäbchen ausgetauscht werden, da sie sich aufgrund unregelmäßigen Rührens als ungeeignet erwies. Abbildung 23 zeigt die Photokatalyseapparatur mit angeschlossenem Gaschromatographen (Modell 6890N GC, Fa. Agilent). Die UV-Tauchlampe und die Probe, die in Milli-Q® Wasser dispergiert war, wurden mit Kühlwasser auf 5°C heruntergekühlt, womit auch für reproduzierbare Reaktionsbedingungen gesorgt wurde. Die Membranpumpe gewährt eine stetige Luftumwälzung.

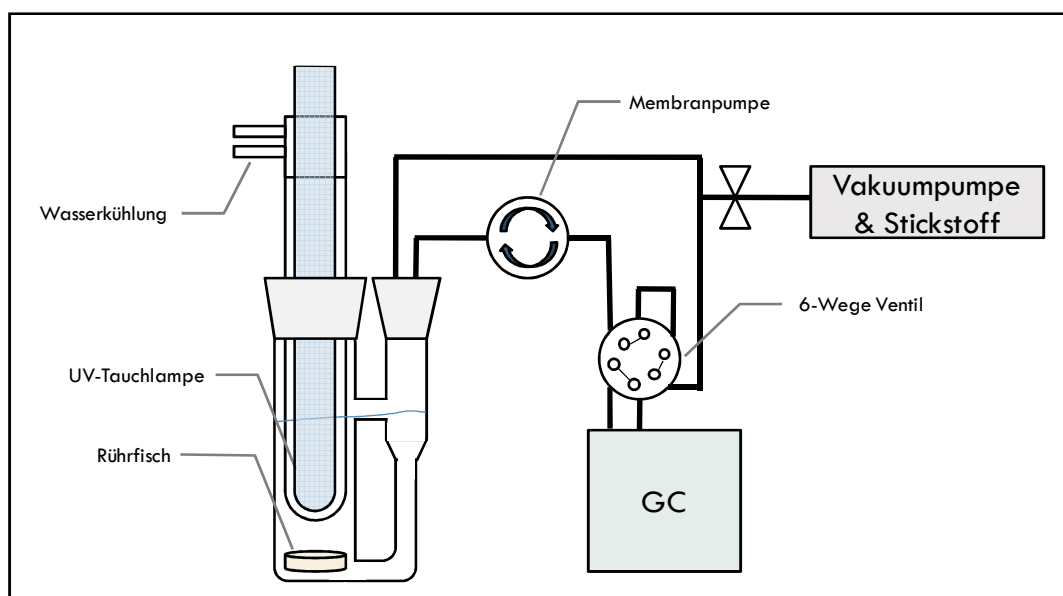


Abbildung 23: Photokatalyseapparaturaufbau mit angeschlossenem Gaschromatographen

Bei der Gaschromatographie wird das Probegas injiziert oder durch eine Pumpe aufgenommen und mittels eines inerten Trägergases zum Detektor weitergeleitet. Mögliche

Tränergase sind Helium, Argon, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff u. a., wobei dessen Wahl vom zu detektierenden Gas und dem verwendeten Detektortyp abhängig ist. Weiterhin benötigt der Gaschromatograph ein Molsieb zur Reinigung und Trocknung des Gases. Bevor das Gas den Detektor erreicht, durchläuft es meist eine Trennsäule oder einen Säulenofen, wodurch unterschiedliche Retentionszeiten, aufgrund von Wechselwirkungen von Säulenmaterial und Analyten, eine individuelle Auftrennung von Gemischen ermöglichen. Gaschromatographische Säulen variieren in ihrer Länge von weniger als 2 m bis zu 50 m und mehr. Die Säulen bestehen aus rostfreiem Stahl, Glas, Quarz oder Teflon®. Damit die Säulen zur Thermostatierung in einen Ofen passen, sind sie meistens zu Spiralen mit Durchmessern von 10-30 cm aufgerollt. Durch die Ofentemperatur, die Flussgeschwindigkeit des Trärgases und die Länge der Säule lässt sich die Trennung der einzelnen Gasspezies optimieren. Die Detektion diverser Gase wurde im vorangegangenen Kapitel bereits ausführlich beschrieben.

Der Gaschromatograph zog automatisch alle 10 Minuten eine Probe aus dem Gasraum der Katalyseapparatur und analysierte diese auf ihren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt. In der 6890N GC war eine Säule vom Typ HP-PLOT MoleSieve (Fa. Agilent) mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm und einer Länge von 30 m eingebaut. Die Säule war in einen Ofen integriert und wurde konstant auf 50°C erhitzt. Der Gaschromatograph arbeitete mit einem Innendruck von 3,36 psi und einer Flussgeschwindigkeit von $3,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, was einer mittleren Geschwindigkeit von $32 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ entsprach. Das Einspritzvolumen betrug 50 µl. Die Feuchtigkeit, die zwangsweise auch in den Gaschromatographen gelang, wurde durch das Molsieb aufgenommen, das zur Desorption des gebundenen Wassers nach mehrfacher Nutzung bei erhöhter Temperatur (200°C) ausgeheizt wurde.

Das gemessene Signal wurde über das Programm *ChemStation* (Fa. Agilent) ausgewertet, das durch Integration der erhaltenen Peakflächen und vorangehender Kalibrierung (s. Kap. 4.4.1) eine Bestimmung der Bildungsrate O₂ bzw. H₂ pro Minute erlaubte.

4.4.2 Kalibrierung der Messapparatur

Um eine allgemein gültige Aussage über die Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion treffen zu können, müssen die erhaltenen Signale des Gaschromatographen in eine Bildungsrate [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] umgerechnet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Elektrolyse einer Lösung von 500 mg NaOH in 100 ml Milli-Q® Wasser durchgeführt. Hierbei wurden 2 Platin-Elektroden unter Gleichstrom verwendet und verschiedene Spannungen angelegt. Die entstandene Menge H_2/O_2 wurde von dem Detektor erfasst und von dem Computer als integrierte Fläche ausgegeben. Diese Fläche konnte man einer Menge Wasserstoff (resp. Sauerstoff) zuordnen, indem man nach dem Faraday-Gesetz (siehe Gleichung 16), die während der Elektrolyse geflossene Ladungsmenge in umgesetzte Stoffmengen umrechnet.

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} \quad (\text{Gleichung 16})$$

t = Zeit in Sekunden; m = Masse in Gramm; z = Ladungszahl des verwendeten Ions ($\text{H} = 1$, $\text{O} = 2$);

F = Faraday Konstante: $96\,485,339\,9\,\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; M = Molare Masse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; I = Stromstärke in Ampere

Da es sich bei der Apparatur um ein geschlossenes System handelt, lassen sich die gemessene Fläche und die errechnete Menge an H_2/O_2 gegeneinander auftragen und man erhält eine Kalibrierkurve.

In Anlehnung an [Sey08a] und [Dou07a] wurde auf die identische Kalibriermethode zurückgegriffen. Hierbei wurde eine konstante Spannung an die Apparatur angelegt und so eine Elektrolyse durchgeführt. Die Elektroden wurden hierbei durch die rechte Öffnung des Reaktors geführt und tauchten in die Probelösung (siehe Abbildung 23). Bei der Probelösung handelt es sich um Milli-Q Wasser mit NaOH als Elektrolyt.

Als Erstes wurde der komplette Gasraum mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült, und anschließend die Elektrolyse gestartet. Zuerst wurde ein niedriger Strom eingestellt und dieser für 5 Minuten gehalten. Danach wurde 5 Minuten stromlos gemessen, und wiederum Spannung angelegt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt, danach die Spannung erhöht, und nochmals gemessen. Nimmt man die Stromstärke auf und ist die Zeit bekannt, über die der Strom floss, so erhält man das Stromstärke-Zeit-Diagramm aus Abbildung 24.

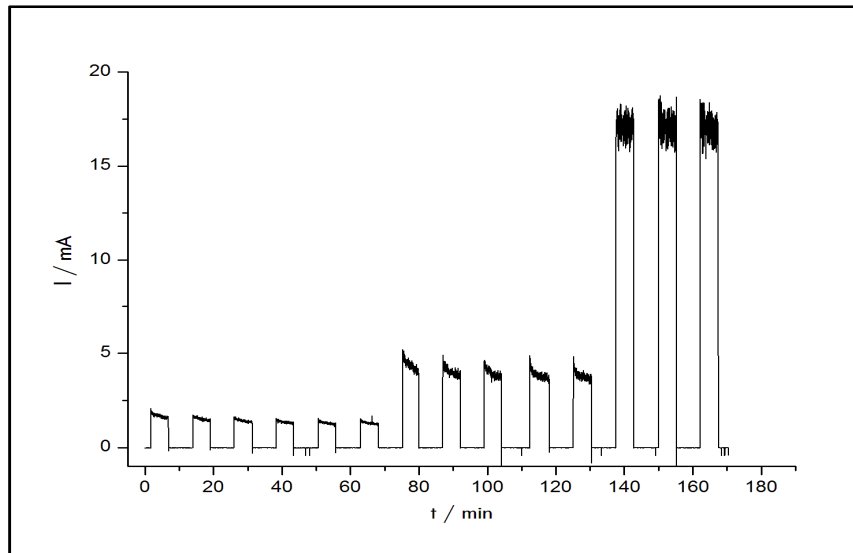


Abbildung 24: gemessener Stromfluss zur Kalibrierung des Gaschromatographen

Aus der geflossenen Ladungsmenge pro Zeit, lässt sich nun die gebildete Menge Gas berechnen. Exemplarisch ist in dem Diagramm in Abbildung 25 die Menge an gebildetem H_2 gegen die integrierte Fläche des GC-Signals aufgetragen.

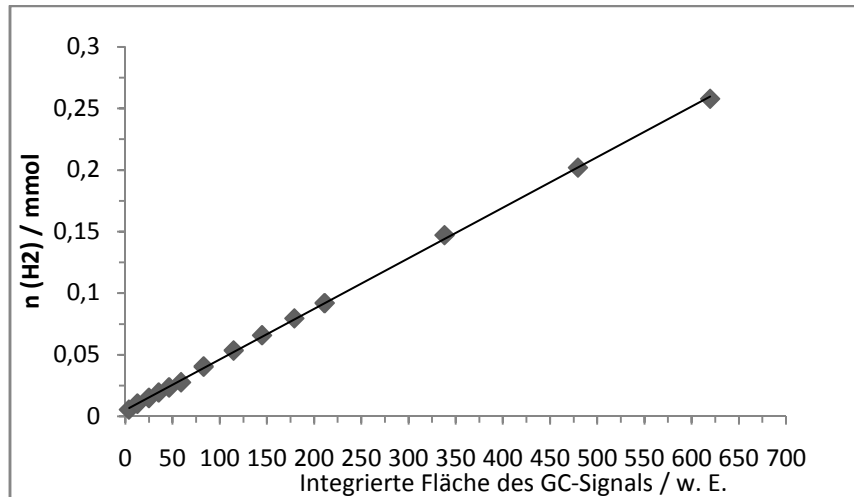


Abbildung 25: Kalibriergerade des verwendeten Gaschromatographen.

Legt man nun die Bestgerade durch die erhaltenen Messpunkte, so erhält man für H_2 eine Geradengleichung in Form von:

$$y = 4,111 \cdot 10^{-4} \cdot x + 4,99 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Gleichung 17})$$

$$R = 0,9998$$

Problematisch ist hierbei allerdings, dass die Messdaten selbst auf keiner Geraden liegen. Man erkennt deutlich, dass sich bei den niedrigsten Spannungswerten eine andere Steigung ergibt als die mittleren Spannungen, und dann eine andere Steigung für die höchsten Spannungen. Weiterhin bewegen sich die photokatalytischen Aktivitäten die im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, im Bereich von ca. 0 – 50 w. E. des GC-Signals. Es war notwendig eine erneute Kalibrierung durchzuführen, die sich im erforderlichen Messbereich befindet. Wie sich im Laufe dieses Kapitels herausstellen wird, spielt auch die Höhe der angelegten Spannung eine signifikante Rolle.

Es wurden darauf mehrere Elektrolysen durchgeführt, in welchen für 4 Stunden eine konstante Spannung angelegt, und der Stromfluss gegen die Zeit aufgenommen wurde. So lässt sich zu jedem Zeitpunkt die genaue Stromstärke ablesen, und damit auch die Wasserstoff- und Sauerstoff-Menge. Überträgt man diese Auswertung in ein Diagramm, erhält man Abbildung 26. Jedes Messsignal wurde nach jeweils 10 Minuten Laufzeit genommen, und die genaue Wasserstoffmenge zu diesem Zeitpunkt aus der gemessenen Strommenge ermittelt.

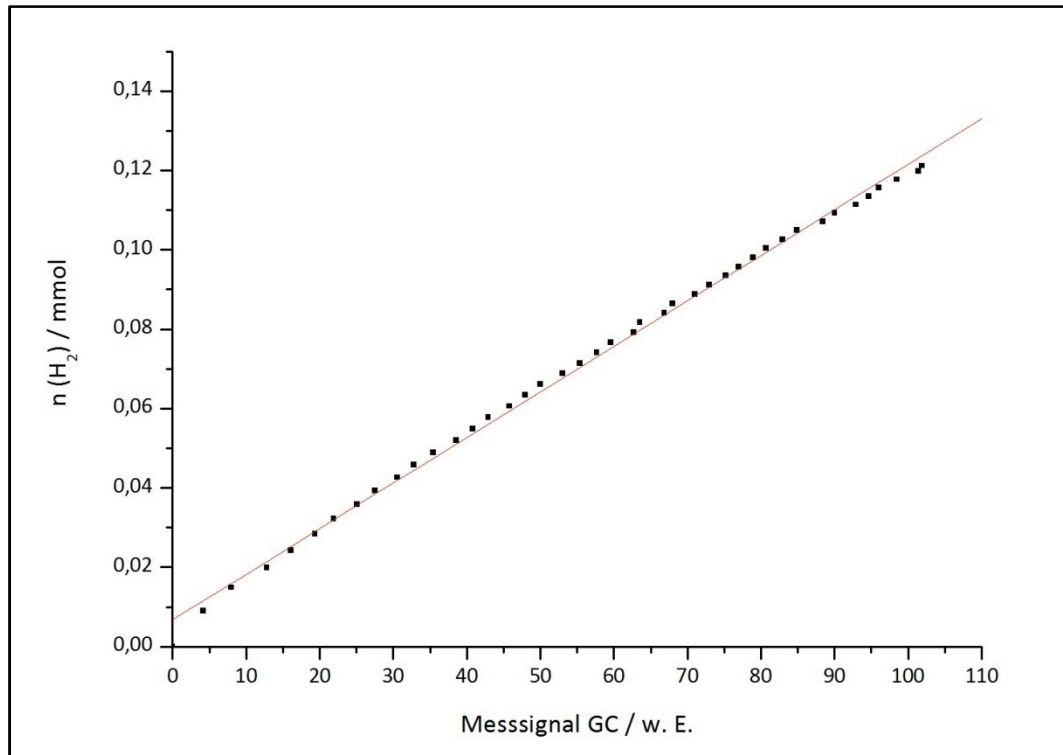


Abbildung 26: Kalibriergerade für den Gaschromatographen (2,70 V). (Bestgerade: rot).

Für die Bestgerade erhält man folgende Geradengleichung:

$$V(H_2)_1 = 0,00115(1) \cdot x + 0,0068(6) \quad (\text{Gleichung 18})$$

$$R = 0,99863$$

Nimmt man weitere Kalibriergeraden bei verschiedenen Spannungen auf, so stellt man fest, dass mit erhöhter Spannung, die Steigung der der Kalibriergerade abnimmt. So findet man z.B. für eine Spannung von 3,00 V, eine Steigung von 0,001. Für 4,00 V, eine Steigung von 0,0008. Der Grund hierfür liegt an der Methode der Kalibrierung. So befanden sich die Platin-Elektroden in einem geringen Abstand (wenige Millimeter) zueinander in der Lösung. Im idealen Fall sollten bei hinreichender Spannung lediglich H_2O in H_2 und O_2 überführt werden. Aufgrund der Nähe der beiden Elektroden, wandern gebildete Ionen sofort zur gegenüberliegenden Elektrode und entladen sich dort. Aus diesem Grund wird eine nicht stattgefundenene Bildung von H_2 (resp. O_2) vorgetäuscht, und man hat einen Unterbefund. Die Gleichung die der realen Kalibriergerade am nächsten kommt, wäre somit die, welche die größte Steigung bei allen Kalibrierversuchen aufweist. Diese wurde bei 2,50 V gefunden und ist:

$$V(H_2) = 0,0017(3) \cdot x + 0,0095(4) \quad (\text{Gleichung 19})$$

$$R = 0,99362$$

$$V(O_2) = 0,0010(2) \cdot x + 0,0046(5) \quad (\text{Gleichung 20})$$

$$R = 0,99233$$

Obgleich auch diese Kalibriergerade mit einem Fehler behaftet ist, wird sie in dieser Arbeit genutzt. Die reale Kalibriergerade besitzt eine größere Steigung, ist jedoch an dieser Stelle nicht abzuschätzen, da der Diffusionsstrom sich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht linear verhält. Erschwerend kommt hinzu, dass der Abstand der besagten Elektroden nicht immer gleich war. Extrapoliert man die vorhandenen Daten dennoch auf 0 V, so kann man abschätzen, dass man einen maximalen Unterbefund von 26% bei den Proben hat.

4.4.3 Photokatalytische Messungen

Die photokatalytischen Messungen wurden in zwei Systemen, in Milli-Q®-Wasser und in 10%iger Methanol-Lösung durchgeführt.

In 100 ml H₂O (resp. 90 ml H₂O und 10 ml Methanol) wurden 150-500 mg Substanz suspendiert und konstant gerührt. Während der laufenden Messung muss die Apparatur gekühlt werden, da der Quecksilber-Niederdruckstrahler (Leistung 150 W, Modell TQ-150, Fa. Heraeus) unter Betriebsbedingungen eine große Wärmemenge abstrahlte. Die Apparatur wurde mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült, um eine Sauerstoff-freie Atmosphäre zu schaffen.

Im Anschluss an diese Vorbereitungen wurde standardmäßig 7 Stunden gemessen mit einer 5 stündigen Beleuchtungszeit und einer 2 stündigen Phase in der die Strahlungsquelle ausgeschaltet wurde. Die gemessenen Signale wurden mit Hilfe der Kalibriergerade umgerechnet und somit die entstandene Menge an Wasserstoff/Sauerstoff ermittelt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Strukturfelddiagramm der AB_2O_6 -Verbindungen

Zu Beginn der Arbeit sollte ein Strukturfelddiagramm erstellt werden, um die Zusammenhänge der einzelnen Strukturtypen, die eine Verwandtschaft zueinander besitzen zu erfassen und um Strukturfelder aufzuzeigen.

Das Strukturfelddiagramm wurde mit Hilfe der Kristallradien von *Shannon et al.* angefertigt [Sha76a]. Im Laufe der Arbeit wird auch der Begriff Ionenradien genutzt. Diese beziehen sich jedoch immer auf die Kristallradien. Die Kationen an der A-Position wurden aufgrund ihrer Verfügbarkeit und der Fähigkeit stabil die Oxidationsstufe +2 einzugehen, ausgewählt. Die B-Kationen sollten entsprechend die Oxidationsstufe +5 eingehen.

Abbildung 27 zeigt das, zunächst nach den üblichen Kriterien (Ionenradien) erstellte, Strukturfelddiagramm. Anhand dieses Strukturfelddiagramms werden zunächst die Koordinationszahlen der Elemente diskutiert, bevor die Kristallstrukturen dieser Verbindungen betrachtet werden sollen.

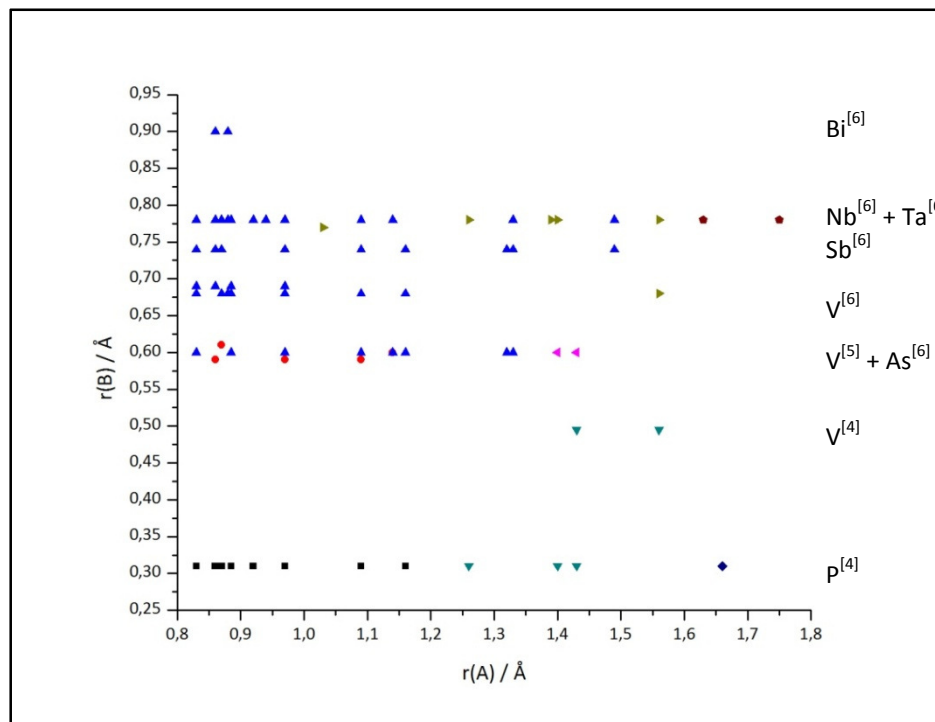


Abbildung 27: Unmodifiziertes Strukturfelddiagramm mit Koordinationszahlen nach Ionenradien von *Shannon et al.* [Sha76a]

Tabelle 5: Legende zur Abbildung 27.

Symbol	Koordinationszahl [A]	Koordinationszahl [B]
■	[6]	[4]
●	[6]	[5]
▲	[6]	[6]
▼	[8]	[4]
◀	[8]	[5]
▶	[8]	[6]
◆	[10]	[4]
◆	[12]	[6]

Wie erwartet finden sich die niedrigen Koordinationszahlen links bzw. unten in diesem Strukturfelddiagramm. Möchte man die einzelnen Felder voneinander trennen, so findet sich die Koordinationszahl [6] für das A-Ion bei $r(A) < \sim 1,3 \text{ \AA}$, für die Koordinationszahl [8] von ca. $r(A) = 1,3 - 1,6 \text{ \AA}$ und [10] bzw. [12] bei $r(A) > 1,6 \text{ \AA}$. Betrachtet man die Ordinate, so ist hier die Koordinationszahl [4] bis $r(B) < 0,5 \text{ \AA}$ vertreten. Zwischen $r(B) = 0,5 - 0,6 \text{ \AA}$ ist die Koordinationszahl [5] favorisiert und bei $r(B) > 0,6 \text{ \AA}$ finden sich Polyeder mit der Koordinationszahl [6]. Auffallend ist, dass es bei $r(B) = 0,6 \text{ \AA}$ eine Überschneidung der Koordinationszahl [5] und [6] gibt. Dies ist bedingt durch die Arsenate und Vanadate^[5], die den gleichen Ionenradius von $0,6 \text{ \AA}$ besitzen. Vanadate bevorzugen hier die Koordinationszahl [5], wohingegen Arsenate die Koordinationszahl [6] annehmen. Da es sonst zu keinen großen Überschneidungen in diesem Strukturfelddiagramm kommt, kann man $0,6 \text{ \AA}$ als Feldgrenze akzeptieren. Gleiches beobachtet man auch bei Niob und Tantal (Ionenradien der Elemente: $0,78 \text{ \AA}$), die beide in einer 6-fachen Koordination vorkommen. Generell findet man folgende Reihenfolge der Kationen auf der y-Achse (sortiert nach steigendem Ionenradius): P, V^[4], V^[5], As, V^[6], Sb, Nb, Ta, Bi, und auf der x-Achse: Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Fe, Cr, Mn, Cd, Ca, Hg, Sn, Eu, Sr, Pb, Ba.

Abbildung 28 zeigt das Strukturfelddiagramm mit eingezeichneten Strukturfeldern für die Koordinationszahlen [6] (blau), [8] (rot), [10] und [12] (gelb) für die A-Ionen. Die Strukturfelder für die Koordinationszahlen [10] und [12] sind in einem Feld zusammengefasst.

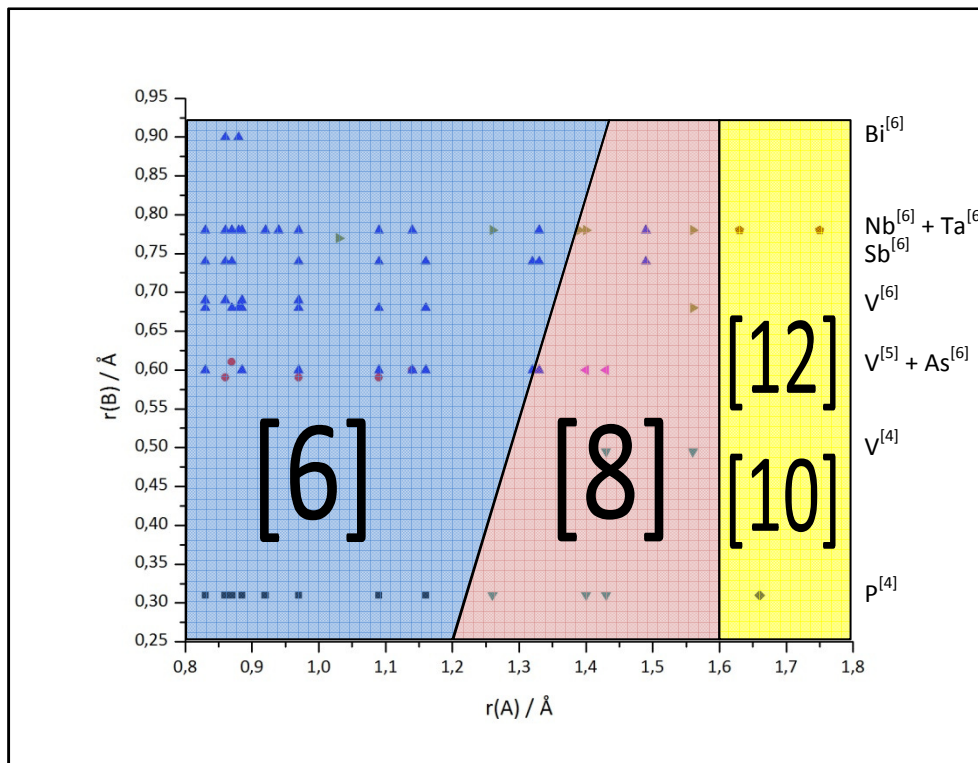


Abbildung 28: Strukturfelddiagramm mit Koordinationszahl-Strukturfeldern

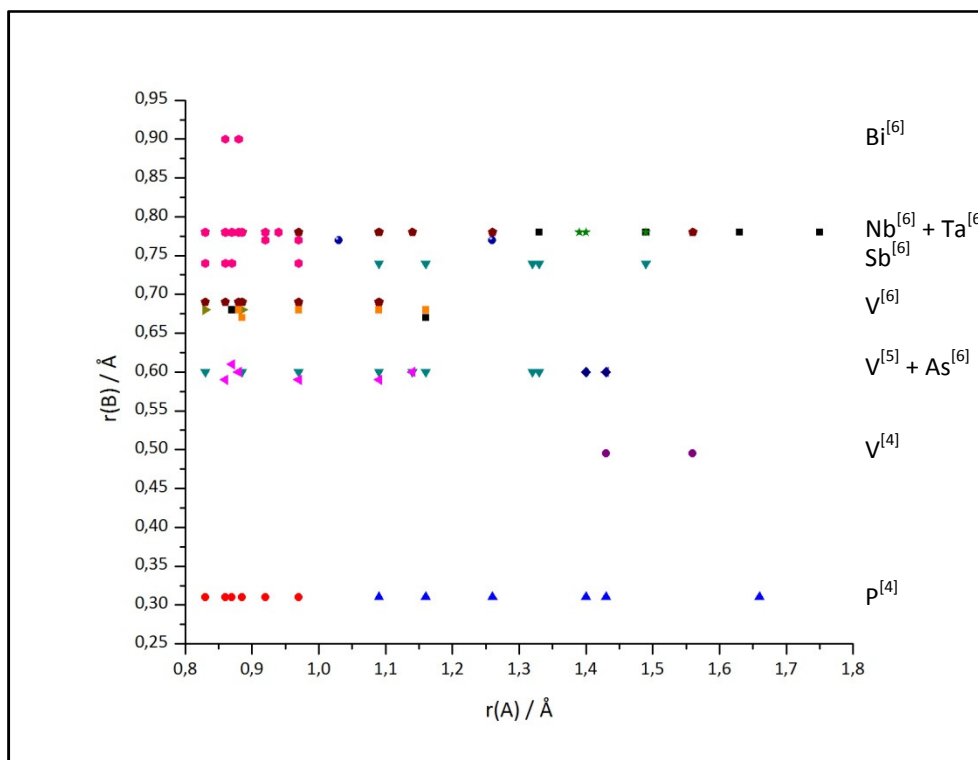


Abbildung 29: Strukturfelddiagramm mit Strukturfamilien

Betrachtet man nun im Vergleich zu diesem Strukturfelddiagramm, ein Feld, in dem die einzelnen Raumgruppen bzw. Strukturtypen verzeichnet sind, so stellt man fest, dass sich trotz der gleichen Ionenradien, Überlagerungen der Strukturfelder ergeben. In Abbildung 29 ist das Strukturfelddiagramm mit den einzelnen Raumgruppen zu sehen.

Tabelle 6: Legende zur Abbildung 29

Symbol	vertretene Raumgruppen	Strukturfamilie	Namensgeber
■	Einzelner Vertreter		
●	C2/c (15)	<i>CuP₂O₆</i>	
▲	Pbca (61), P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19), P2 ₁ /c (14)	<i>CdP₂O₆</i>	
▼	P312 (149), P $\bar{3}$ 1m (162)	<i>Rosiait</i>	PbSb ₂ O ₆
◀	C2/m (12)	<i>Rossit</i>	CaV ₂ O ₆
▶	P1 (2)	<i>Brannerit</i> -ähnlich	
◆	Pnma (62)	<i>SrV₂O₆</i>	
◆	Pbcn (60), P2 ₁ /a (14)	<i>Columbit</i>	FeNb ₂ O ₆
●	P4 ₂ /mnm (136), P2 ₁ /c (14)	<i>Trirutil</i>	
★	Pnma (62), P2 ₁ /c (14)	<i>SrNb₂O₆</i>	
●	Pm $\bar{3}$ (200)	<i>CaTa₂O₆</i>	
■	C2/m (12), C2 (5)	<i>Brannerit</i>	ThTi ₂ O ₆
●	C222 (21)	<i>BaV₂O₆</i>	

Werden nun Strukturfelder in dieses Strukturfelddiagramm gezeichnet, so erhält man Abbildung 30. Das blaue Strukturfeld beinhaltet die *Rosiaite*, die auf Antimonate und Arsenate beschränkt sind. Das rote Strukturfeld rahmt die *Columbite* ein, welche hauptsächlich aus Niobaten, Vanadaten und Tantalaten besteht, und letztendlich das gelbe Strukturfeld, das aus Niobaten, Tantalaten und Bismutaten besteht. Man kann hierbei gut erkennen dass die Strukturfelder stark überlagern. Vor allem bei $r(B) = 0,78 \text{ \AA}$ fällt dies auf, da die Niobate (vorrangig *Columbite*) und die Tantalate (vorrangig *Trirutile*) genau auf einer Achse liegen. Das grüne Strukturfeld beinhaltet Vanadium^[5] und Vanadium^[6]-Verbindungen, welche vollständig mit den Arsenaten überlagern, die in einer gänzlich anderen Struktur kristallisieren. So bevorzugt Vanadium^[5] den monoklinen *Rossit*-Strukturtyp, Vanadium^[6] den monoklinen *Brannerit*-Strukturtyp, wohingegen die Arsenate nur in dem trigonalen

Rosiait-Typ (Raumgruppe $P312$ (149) bzw. $P\bar{3}1m$ (162)) kristallisieren. Für die genaue Beschreibung der einzelnen Strukturtypen, und warum die Vanadium^[5] mit den Vanadium^[6]-Verbindungen in einem Strukturfeld zusammengefasst ist, wird hier auf Kapitel 3.2 verwiesen.

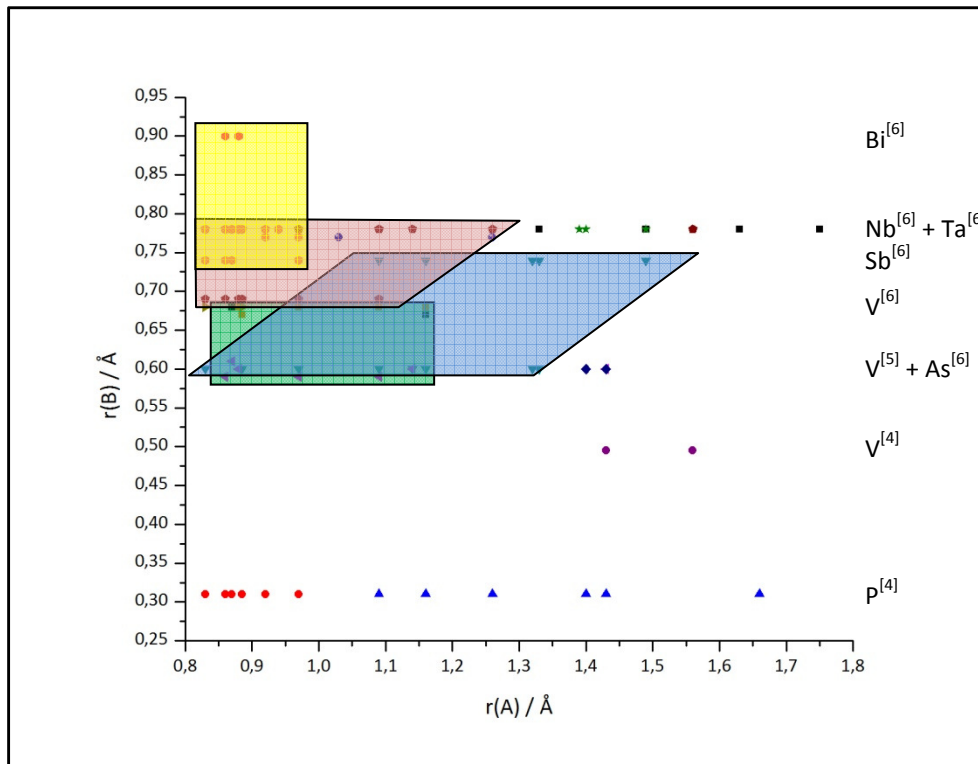


Abbildung 30: Strukturfelddiagramm mit (Raumgruppen-) Strukturfeldern

Da sich mit dem gegebenen Strukturfelddiagramm keine klaren Felder abgrenzen lassen, müssen andere Faktoren ebenfalls eine tragende Rolle bei der Ausbildung der Kristallstruktur spielen, als nur die Ionengröße der Elemente. Mögliche Einflussgrößen für die Struktur neben der Ionengröße sind zum Beispiel: Elektronegativität, Polarisierbarkeit, Art der Elektronen (d, f), Ordnungszahl, usw. Für die Modifizierung des Strukturfelddiagramms wurde als zusätzliche Kristallstruktur-relevante Größe die Elektronegativität nach Allred und Rochow gewählt (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Elektronegativitäten der B-Kationen nach Allred und Rochow [Lid06a].

Element	Elektronegativität
Nb	1,23
Ta	1,33
V	1,45
Bi	1,67
Sb	1,82
P	2,06
As	2,20

Es wurde nach einem möglichst einfachen Zusammenhang der Elektronegativität und der Größe der Kristallradien gesucht, mit dem sich die Kristallstrukturen in mögliche Felder auf dem Strukturfelddiagramm einteilen lassen. Empirisch wurde hierbei die Formel:

$$r^*(B) = (r(B) + (0,3 \cdot EN(B))) \cdot 0,61 \quad (\text{Gleichung 21})$$

für die Ordinate entwickelt. Für die x-Achse wurde ebenfalls versucht eine solche Beziehung zu entwickeln, jedoch konnte keine Verbesserung der Auftragung erzielt werden. Tabelle 8 zeigt den Ionenradius vor und nach der Modifikation durch die Elektronegativität. Der Faktor 0,61 wurde nachträglich eingefügt, um eine Normierung auf $V^{[6]}$ durchzuführen. So erhält man nun modifizierte Ionenradien, die den realen Ionenradien ähneln.

Tabelle 8: Modifizierter Ionenradius $r^*(B) = (r(B) + (0,3 \cdot EN(B))) \cdot 0,61$.

Element	Elektronegativität	$r(B) / \text{\AA}$	$r^*(B) / \text{w. E.}$
P ^[4]	2,06	0,31	0,566
V ^[4]	1,45	0,495	0,567
V ^[5]	1,45	0,60	0,631
As ^[6]	2,20	0,60	0,769
V ^[6]	1,45	0,68	0,68
Sb ^[6]	1,82	0,74	0,784
Nb ^[6]	1,23	0,78	0,701
Ta ^[6]	1,33	0,78	0,719
Bi ^[6]	1,67	0,90	0,855

Hochtemperaturmodifikationen finden sich bei einem Offset von -0,01 Einheiten auf der y-Achse, wohingegen Hochdruckmodifikationen mit einem Offset von +0,01 Einheiten verschoben wurden. Die Tatsache, dass eine Temperatur- und Druckänderung auch einen Einfluss auf die A-Kationen und damit auf die x-Achse haben, wurde der Einfachheit halber vernachlässigt. So müsste ein Strukturtyp bei Druckerhöhung bei höheren A- und B-Ionenradien zu finden sein. Da hierbei aber viele Faktoren (unterschiedliches Kompressionsvermögen der Elemente, verschiedene Drücke bei den Synthesen, etc.) berücksichtigt werden müssten, wird die Verschiebung lediglich für die y-Achse betrachtet.

Die Abbildung 31 zeigt das nun modifizierte Koordinationszahlen-Strukturfelddiagramm mit der abgeänderten Ordinate.

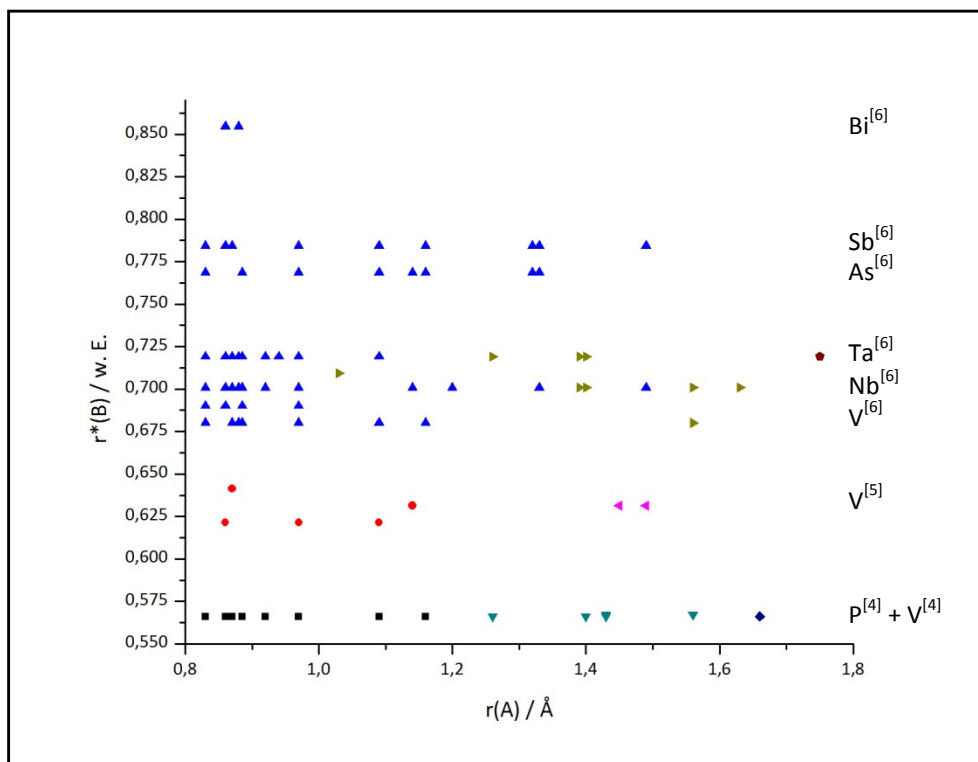


Abbildung 31: Modifiziertes Strukturfelddiagramm mit Koordinationszahlen.

Durch die Modifizierung hat sich die Reihenfolge der B-Kationen geändert. War sie vorher noch $P^{[4]}$, $V^{[4]}$, $V^{[5]}$, $As^{[6]}$, $V^{[6]}$, $Sb^{[6]}$, $Nb^{[6]}$, $Ta^{[6]}$, $Bi^{[6]}$, so findet man nun: $P^{[4]}$, $V^{[4]}$, $V^{[5]}$, $V^{[6]}$, $Nb^{[6]}$, $Ta^{[6]}$, $As^{[6]}$, $Sb^{[6]}$, $Bi^{[6]}$. Phosphor bleibt auch nach der Modifizierung an niedrigster Stelle der y-Achse. Eine Veränderung ergibt sich für Vanadium^[4], welches passend in das Strukturfeld $A^{[8]}B^{[4]}$ hinein gewandert ist. Vanadium^[5] hat sich nun von Arsen^[6] abgegrenzt. Ebenso

unterscheiden sich nun Niob^[6] und Tantal^[6]. Antimon^[6] und Arsen^[6] sind zusammen zu hohen $r^*(B)$ -Werten verschoben und Bismut^[6] bleibt weiterhin an letzter Stelle. Zeichnet man nun in dieses modifizierte Strukturfelddiagramm die Koordinationszahl-Strukturfelder ein, so erkennt man weiterhin die generelle Abfolge der Koordinationszahlen [6], [8], [10], [12] für die x-Achse und [4], [5], [6] für die y-Achse.

Überträgt man dies auf das Strukturfelddiagramm, das die Raumgruppen aufzeigt, so ergeben sich in diesem Falle besser abgegrenzte Felder. In Abbildung 32 sind diese farblich markiert. Das grüne Strukturfeld zeigt erneut die Vanadat^[5]-Verbindungen, die sich nun eindeutig von den Arsenaten abgrenzen, welche zusammen mit den Antimonaten bei $r^*(B) = 0,76-0,79$ zu finden sind.

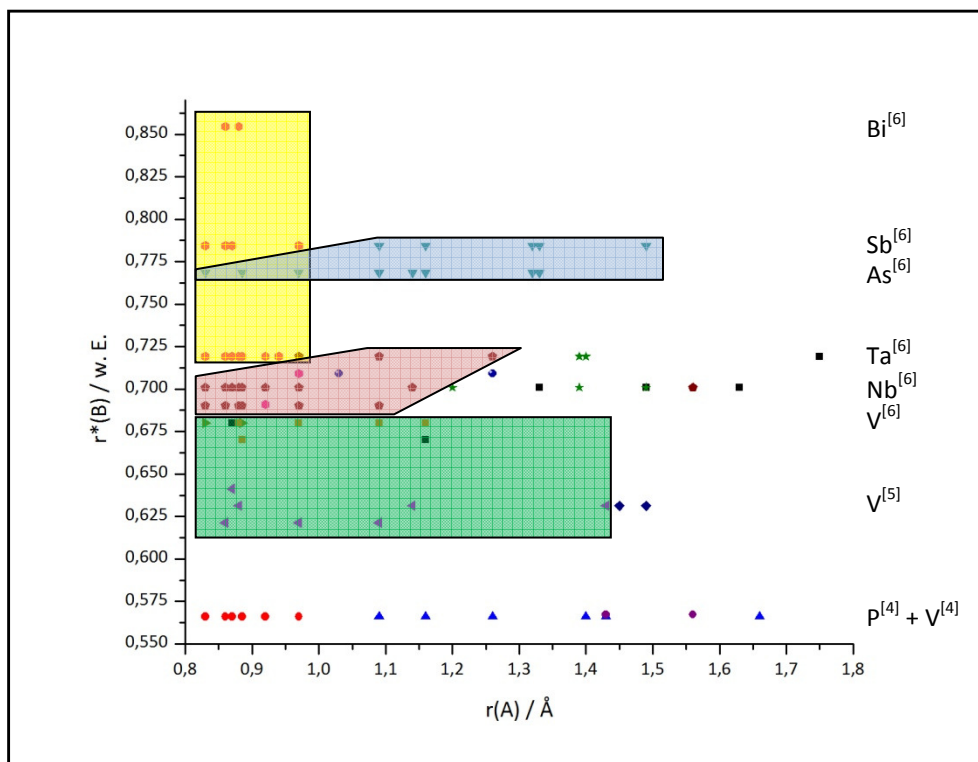


Abbildung 32: Modifiziertes Strukturfelddiagramm mit Raumgruppen.

Die *Columbite* (rot) sind nun besser von den anderen Strukturen getrennt. So findet man nur eine „Fremdstruktur“ in dem *Columbit*-Feld. Hierbei handelt es sich um Kupferniobat, welches in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen kann. Auf diesen Sachverhalt wird später bei den Niobaten noch eingehend eingegangen. Lediglich das gelbe *Trirutil*-Feld wird durch das blaue *Rosiait*-Feld unterbrochen.

Generell lässt sich sagen dass sich durch die Einbringung der Elektronegativität als zusätzlicher Term zur Ionengröße, ein besseres geordnetes Strukturfelddiagramm gewinnen lässt. Als mögliche Begründung, warum die Elektronegativität einen Einfluss auf den Strukturtyp haben könnte, kann man die Bindungspolarisation annehmen. So werden aufgrund des ionischen bzw. kovalenten Charakters bestimmte Strukturtypen gegenüber anderen bevorzugt.

5.1.1 Einzelbetrachtung der Phosphate

Im unteren Abschnitt der y-Achse finden sich die Phosphate. Die Strukturen die sich hier bei den Phosphaten finden, grenzen sich von den anderen Strukturen ab. So bevorzugt Phosphor in den Phosphaten im Vergleich zu den anderen B-Atomen eine tetraedrische Koordination.

Für die Phosphate findet man hauptsächlich eine Kristallstruktur in der Raumgruppe $C2/c$ (15), die hier exemplarisch als CuP_2O_6 -Typ bezeichnet wurde. Für kleine Ionenradien der A-Atome ist dieser CuP_2O_6 -Strukturtyp bevorzugt. Wächst der Ionenradius des A-Atoms, so findet sich für Cadmium und Quecksilber die Raumgruppe $Pbca$ (61) und für Calcium und Strontium $P2_1/c$ (14). Weiterhin gibt es eine Hochtemperaturmodifikation von Cadmiumphosphat die in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19) kristallisiert. Obgleich die Raumgruppen $Pbca$ (61), $P2_12_12_1$ (19) und $P2_1/c$ (14) einen kristallographischen Bezug zueinander haben, so konnte keine Verwandtschaft der Strukturtypen zueinander festgestellt werden. Es finden sich also eine größere Strukturfamilie und ein paar vereinzelte Strukturtypen innerhalb der Phosphate. Obwohl man durch eine klassengleiche Transformation auch von dem CuP_2O_6 -Typ ($C2/c$) zu dem CdP_2O_6 -Typ ($P2_1/c$) gelangen würde, so sind beide Strukturtypen doch grundsätzlich verschieden und auch hier ist eine Verwandtschaft ist nicht zu erkennen.

Hierbei soll nochmals kurz der Begriff Raumgruppe erörtert werden. Eine Raumgruppe besitzt eine bestimmte Anzahl von Symmetrioperationen. Entfernt man eine oder mehrere dieser Symmetrioperationen, so erhält man eine Untergruppe zu dieser Raumgruppe. Wenn man diese Gruppe-Untergruppe Beziehung noch mit der zusätzliche Bedingung einer

strukturellen Verwandtschaft verknüpft, so nennt man diese Kristallstrukturen einer Untergruppe Hettotypen, die der Mutterstruktur Aristotypen. Gibt es nun zwischen einer Raumgruppe und einer ihrer Untergruppe, keine Zwischengruppe, so nennt man die Untergruppe die maximale Untergruppe.

Nach *Hermann* ist eine maximale Untergruppe entweder *translationengleich* oder *klassengleich* [Her29]. *Translationengleich* ist eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung, wenn die Untergruppe noch über das vollständige Translationsgitter verfügt, die primitive Elementarzelle hat ein unverändertes Volumen. Eine *klassengleiche* Untergruppe gehört zur gleichen Kristallklasse, besitzt aber weniger Translationssymmetrie. Die konventionelle Elementarzelle ist vergrößert oder sie hat ihre Zentrierung verloren.

In einem Symmetriebaum sind die Beziehungen der einzelnen Gruppen zueinander durch *t* und *k* abgekürzt, wobei *t* für *translationengleich* und *k* für *klassengleich* steht. Die Zahl hinter *t* bzw. *k* gibt den Index der Symmetriereduktion an.

Tabelle 9: Übersicht über Phosphate und ihren Raumgruppen

C2/c (15) CuP₂O₆-Typ	Pbca (61) CdP₂O₆-Typ	P2₁2₁2₁ (19)	P2₁/c (14)
NiP ₂ O ₆			
MgP ₂ O ₆			
CuP ₂ O ₆			
CoP ₂ O ₆			
FeP ₂ O ₆			
MnP ₂ O ₆			
	CdP ₂ O ₆	CdP ₂ O ₆ (HT)	
			CaP ₂ O ₆
	HgP ₂ O ₆		
			SrP ₂ O ₆
			PbP ₂ O ₆
			BaP ₂ O ₆

5.1.2 Einzelbetrachtung der Vanadate

Bewegt man sich im unmodifizierten Strukturfelddiagramm weiter auf der Ordinate, so gelangt man zu den Arsenaten. Durch den Einfluss der Elektronegativität verschieben sich die Arsenate zu höheren $r^*(B)$ -Werten und man findet die Vanadate nach den Phosphaten. Die Hochtemperaturmodifikationen von Nickelvanadat und Cobaltvanadat sind isotyp, jedoch nicht ähnlich zum Brannerit Typ. Diesen NiV_2O_6 -Strukturtyp mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (2) findet man exklusiv bei diesen beiden Verbindungen. Man findet in der Vanadat-Gruppe bei kleineren A-Kationen den *Brannerit*-Strukturtyp (siehe Abbildung 4) der in der Raumgruppe $C2/m$ (12) kristallisiert, sowie den *Columbit*-Strukturtyp (Abbildung 8) in der Raumgruppe $Pbcn$ (60). Der *Brannerit*-Strukturtyp findet sich auch bei den Verbindungen ZnV_2O_6 und einer Hochdruckmodifikation von CuV_2O_6 , hier jedoch in der Raumgruppe $C2$ (5). Da es sich hierbei um ältere Literaturstellen handelt (1968: ZnV_2O_6 [AR68a], 1972: CuV_2O_6 [LG72a]), muss man annehmen, dass die höhere Symmetrie erst aufgrund verbesserter Messmethoden in jüngerer Vergangenheit gefunden werden konnte. Aus diesem Grund wird die Raumgruppe $C2/m$ als die richtige angenommen. Abbildung 33 zeigt die Verwandtschaft dieser 2 Raumgruppen (ausführliche Tabellen finden sich im Anhang I).

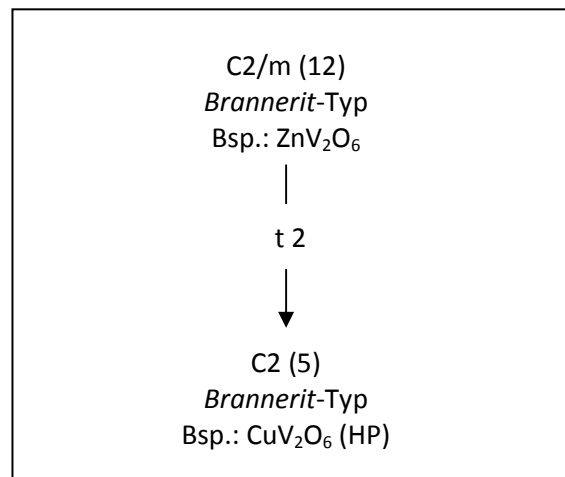


Abbildung 33: Symmetriebaum zu den Vanadaten. Ausführliche Tabelle, siehe Anhang I.

Die Normaldruck-Modifikation von CuV_2O_6 kristallisiert in einer triklinen Kristallstruktur, die zu der Hochdruck-Modifikation (*Brannerit*-Typ) eine sehr hohe Ähnlichkeit aufweist. So

besitzen die Kupfer-Polyeder in diesen beiden Modifikationen zwar die gleiche Verknüpfung, jedoch weisen die Niob-Polyeder eine andere auf.

Die Raumgruppe $C2/m$ taucht innerhalb der Vanadate noch ein zweites Mal auf. Hierbei handelt es sich um den *Rossit*-Typ (genaue Diskussion der Struktur, siehe Kapitel 3.2). Der *Rossit*-Strukturtyp tritt als Hochtemperaturmodifikation von Magnesium-, Mangan- und Cadmiumvanadat auf. Bei Normalbedingungen finden sich Calcium- und Bleivanadat ebenfalls in diesem Strukturtyp. Bleivanadat besitzt außerdem noch zwei weitere metastabile Modifikationen, die sich nur durch geringe Änderungen im Temperaturprogramm bei der Synthese unterscheiden. Die *Brannerit*-Kristallstruktur ist unter Normalbedingungen bei den Vanadat-Verbindungen von: Zink, Mangan, Cadmium, Quecksilber und Cobalt (als Hochtemperaturmodifikation) dominant.

Der orthorhombische *Columbit*-Strukturtyp (Raumgruppe $Pbcn$ (60), siehe Abbildung 8) tritt, wie eingangs erwähnt, hauptsächlich bei den Niobaten auf. Die Vanadate von Nickel, Magnesium, Zink, Cobalt, Mangan sowie Cadmium weisen diese Kristallstruktur zusätzlich als Hochdruckmodifikation und Quecksilber als Hochtemperaturmodifikation auf. Bei den größeren Kationen wird diese orthorhombische Struktur nicht mehr bevorzugt. Man muss bei der Betrachtung des Strukturfelddiagramms beachten, dass die Hochdruckmodifikationen nicht nur durch den Offset von 0,01 auf der y-Achse und x-Achse verschoben werden, sondern dass sich auch dadurch eine Änderung der Koordination der einzelnen Ionen ergeben kann.

Das Verhalten bei veränderten Koordinationszahlen sei hier am Beispiel des Vanadiums gezeigt. So besitzt Vanadium in der *Rossit*-Struktur ($C2/m$) eine 5-fache Koordination. Man findet hier kantenverknüpfte trigonale Bipyramiden. *Shannon et al.* schlägt für Vanadium(V) mit der Koordinationszahl [5] eine Ionengröße von $0,6 \text{ \AA}$ vor. Beim orthorhombischen *Columbit*-Strukturtyp ($Pbcn$ (60)) ist das Vanadium dagegen oktaedrisch mit der Koordinationszahl [6] koordiniert. Die entsprechende Ionengröße für V^{5+} (KZ=6) ist $0,68 \text{ \AA}$. Da $r^*(B)$ auch direkt von $r(B)$ abhängig ist, verschieben sich dadurch die Positionen der Hochdruckmodifikationen der entsprechenden Vanadate (Nickel, Magnesium, Zink, Cobalt,

Mangan und Cadmium) in das Strukturfeld der Niobate. Auch die Niobate kristallisieren in der *Columbit*-Struktur, daher scheint diese Zuordnung passend.

Bewegt man sich zu den größeren A-Kationen, findet man nochmals zu den bereits Behandelten, nochmals verschiedene Strukturtypen. Tabelle 10 zeigt die Vanadat-Verbindungen mit ihren entsprechenden Strukturtypen zur Übersicht nochmals in einer Tabelle.

Tabelle 10: Übersicht über die Vanadate und ihren Raumgruppen.

P-1 (2) <i>NiV₂O₆</i> -Typ	C2/m (12) <i>Rossit</i> -Typ $A^{[6]}B^{[5]}$	C2/m (12) <i>Brannerit</i> -Typ $A^{[6]}B^{[6]}$	Pbcn (60) <i>Columbit</i> -Typ $A^{[6]}B^{[6]}$	Pnma (62) <i>SrV₂O₆</i> -Typ $A^{[8]}B^{[6]}$	C222 (21) <i>BaV₂O₆</i> -Typ $A^{[8]}B^{[4]}$	P-1 (2) nicht isotyp zu <i>CuV₂O₆</i> (HP) $A^{[6]}B^{[6]}$
NiV ₂ O ₆			NiV ₂ O ₆ (HP)			
	MgV ₂ O ₆ (HT)		MgV ₂ O ₆ (HP)			
		CuV ₂ O ₆ (HP)				CuV ₂ O ₆
		ZnV ₂ O ₆	ZnV ₂ O ₆ (HP)			
CoV ₂ O ₆		CoV ₂ O ₆ (HT)	CoV ₂ O ₆ (HP)			
	MnV ₂ O ₆ (HT)	MnV ₂ O ₆	MnV ₂ O ₆ (HP)			
	CdV ₂ O ₆ (HT)	CdV ₂ O ₆	CdV ₂ O ₆ (HP)			
	CaV ₂ O ₆					
		HgV ₂ O ₆				
				SrV ₂ O ₆		
	PbV ₂ O ₆			PbV ₂ O ₆	PbV ₂ O ₆	
					BaV ₂ O ₆	

Mit steigendem Druck wird bei den Vanadaten eine höhere Symmetrie begünstigt, wie sich an den Kationen Nickel, Magnesium, Zink, Cobalt, Mangan und Cadmium zeigt. Für gewöhnlich beobachtet man den gegenteiligen Effekt. So sind in der Regel Hochtemperaturmodifikationen die höher symmetrischen, und Hochdruckmodifikationen die weniger. Ein hoher Druck wirkt sich stärker auf die Anionen als auf die Kationen aus, da sich die Elektronenhülle der Anionen stärker komprimieren lässt. Die Ionenradien der Anionen nehmen also stärker ab, als die der Kationen, woraus sich ein verändertes Verhältnis der Anionengröße:Kationengröße ergibt, man erhält also eine relative Zunahme der Kationengröße. Durch den höheren Druck wird bei den Vanadaten der symmetrischere Columbit-Typ bevorzugt, der sich auch bei den Niobaten wiederfindet. Eine höhere

Temperatur hingegen begünstigt die Koordinationszahl [5] für die V^{5+} -Ionen, weswegen der *Rossit*-Strukturtyp hauptsächlich als Hochtemperaturmodifikation auftritt.

Bei allen Phasenumwandlungen innerhalb der Vanadate handelt es sich formal um solche 1. Ordnung (rekonstruktive), da die einzelnen Strukturtypen nicht miteinander verwandt sind.

5.1.3 Einzelbetrachtung der Niobate

Bei den Niobaten ist die orthorhombische *Columbit*-Struktur (Raumgruppe $Pbcn$ (60)) dominant. So kristallisieren die Nickel-, Magnesium-, Kupfer-, Cobalt-, Eisen-, Mangan- und Calcium-Verbindung in dieser Struktur. $FeNb_2O_6$ besitzt weiterhin eine Hochtemperaturmodifikation, die in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (113) kristallisiert. *Aruga et al.* beschreiben diese Struktur als eine Zwischenstruktur zwischen einem Rutil- und einem Trirutil-Typ [ATN85a]. *Baur* untersuchte 1993 verschiedene Rutil-Derivate und stellt eine Beziehung zwischen einem *Trirutil*-Typ ($P4_2/mnm$ (136)), der nach nicht sehr sicheren Literaturangaben möglicherweise auch für $FeNb_2O_6$ existiert [MCK93a], und jenem tetragonalen Strukturtyp ($P\bar{4}2_1m$ (113)) her [Bau94a]. Dies ist insofern interessant, da die Tantalate im *Trirutil*-Typ kristallisieren und im Strukturfelddiagramm die direkten Nachbarn zu den Niobaten darstellen. Die Phasenumwandlung von $FeNb_2O_6$ ($Pbcn$ zu $P\bar{4}2_1m$) ist formal eine Transformation 1. Ordnung. Die displazive Phasenumwandlung von $P4_2/mnm$ zu $P\bar{4}2_1m$ formal eine 2. Ordnung.

Bewegt man sich zu größeren A-Kationen, so findet man verschiedene Raumgruppen, die im Einzelnen in Tabelle 11 zu finden sind. $EuNb_2O_6$ und $SrNb_2O_6$ kristallisieren im $SrNb_2O_6$ -Typ (Raumgruppe $P2_1/c$ (14), zur Strukturbetrachtung siehe Kapitel 5.2), wobei $SrNb_2O_6$ eine weitere Modifikation in der höher symmetrischen Raumgruppe $Pnma$ (62) besitzt. Die Gitterparameter und Atomlagen der höher symmetrischen Modifikation wurden mit Einkristall-Messungen gewonnen, wohingegen bei der niedriger symmetrischen Modifikation, Pulverdaten verfeinert wurden. Die Beugungsdiagramme der beiden Modifikationen sind jedoch durch zusätzliche Aufspaltungen deutlich voneinander zu unterscheiden, und somit eine Verwechslung bei der Identifizierung ausgeschlossen. Beide Modifikationen besitzen 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle, allerdings werden bei der

niedriger symmetrischen Modifikation ($P2_1/c$) zwei verschiedene Niob-Positionen und sechs verschiedene Sauerstoff-Positionen besetzt. Bei der höher symmetrischen sind es nur eine Niobposition und vier Sauerstoffpositionen. Beide Strukturtypen sind jedoch miteinander verwandt. So stellt die Raumgruppe $P2_1/c$ eine translationengleiche Untergruppe zur Raumgruppe $Pnma$ (62) da. Auch hierbei handelt es sich um eine mögliche Transformation 2. Ordnung. Für eine genaue Auflistung der Atomlagen wird auf den Anhang I verwiesen.

Neben diesen besagten Modifikationen, existiert angeblich noch eine weitere $SrNb_2O_6$ -Modifikation welche in der Raumgruppe $P4bm$ (100) kristallisiert, jedoch vermutlich nur eine ähnliche Zusammensetzung besitzt [LSL82a]. Diese ist nochmals für sich ein alleinstehender Strukturtyp, und zu keinen anderen ähnlich.

$BaNb_2O_6$ besitzt als Tieftemperaturmodifikation eine Struktur (RG: $P2_1/c$), die sehr ähnlich zu $SrNb_2O_6$ (RG: $P2_1/c$) ist, jedoch eine höhere Symmetrie besitzt. Die Symmetrierniedrigung von $SrNb_2O_6$ wird durch das Verdoppeln der Elementarzelle realisiert. So besitzt $BaNb_2O_6$ zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, $SrNb_2O_6$ (resp. $EuNb_2O_6$) hingegen vier. Dies würde aber bedeuten dass ein Symmetrieabbau von $SrNb_2O_6$ (RG: $Pnma$ (62), vier Formeleinheiten pro Elementarzelle) über $BaNb_2O_6$ (RG: $P2_1/c$, zwei FE pro Elementarzelle) zu $SrNb_2O_6$ (RG: $P2_1/c$, vier FE pro Elementarzelle) existiert. Die Vermutung liegt nahe, dass die Zuordnung der Raumgruppe $P2_1/c$ für $BaNb_2O_6$ (LT) falsch ist. Eine genaue Betrachtung des Beugungsdiagramms der selbst dargestellten $BaNb_2O_6$ -Probe zeigt, dass eine Einteilung der Raumgruppe $P2_1/c$ prinzipiell passend ist, jedoch viele nicht zugeordnete Nebenreflexe liefert. Die Modifikation welche in der Raumgruppe $C222_1$ (20) kristallisiert, liefert hierbei eine deutlich bessere Anpassung. $BaNb_2O_6$ besitzt neben diesen beiden Modifikationen (in der Raumgruppe $C222_1$ und $P2_1/c$) noch zwei weitere Modifikationen in der Raumgruppe $Pbcn$ (60) (*Columbit*-Strukturtyp) und in der Raumgruppe $Pbmm$ (51). Die Modifikation in der Raumgruppe $C222_1$ stellt einen Hettotypen zur $Pbmm$ -Modifikation da.

$CuNb_2O_6$ besitzt wie eingangs erwähnt auch eine niedriger symmetrische Modifikation. Man findet den Aristotypen in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ (60) und den Hettotypen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14). Hierbei handelt es sich nur um eine geringe Versetzung des Kupfer-Atoms, welche diese Verzerrung und damit die Reduzierung der Symmetrie hervorruft.

Abbildung 34 zeigt die Symmetriestammbäume zu den Niobaten, die genauen Tabellen zu den Symmetriebäumen finden sich im Anhang I. Weiterhin wurde der Symmetrieabbau von BaNb_2O_6 ($P2_1/c$) zu SrNb_2O_6 ($P2_1/c$) dort beschrieben, da es sich hier um einen Symmetrieabbau durch Verdopplung der Elementarzelle handelt, welcher prinzipiell möglich ist. Ob die Modifikation BaNb_2O_6 ($P2_1/c$) tatsächlich falsch indiziert wurde und es sich hierbei in Wirklichkeit um die HT-Modifikation in der Raumgruppe $C222_1$ handelt, soll hierbei nicht weiter diskutiert werden.

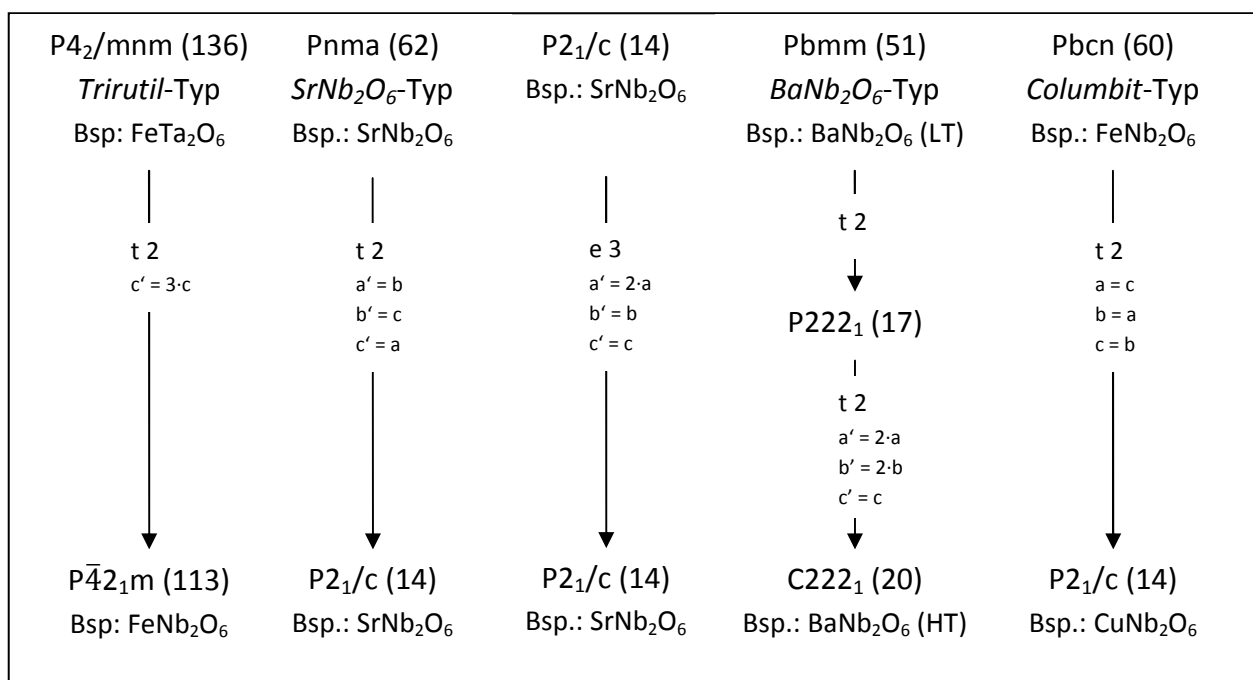


Abbildung 34: Symmetriebäume zu den Niobaten. Ausführliche Tabellen, siehe Anhang I.

SnNb_2O_6 (Raumgruppe $C2/c$, *Foordit*-Typ, abgeleitet von dem Mineral SnNb_2O_6 (*Foordit*)) kristallisiert sehr ähnlich zu dem bekannten *Columbit*-Typ. Die NbO_6 -Polyeder-Verknüpfung ist bei diesen beiden Verbindungen identisch, allerdings sind die Polyeder-Paare grundverschieden im Raum verteilt, so dass keine Aristo-Hettotyp-Beziehung aufgebaut werden kann. Abbildung 35 zeigt beide Strukturen nebeneinander. Der SnO_6 -Polyeder ist sehr stark verzerrt, bedingt durch das Zinn Lone-Pair. Auch die Stapelfolge der Kationen dieser beiden Strukturen ist mit A – B – B – A, entlang der a-Achse identisch.

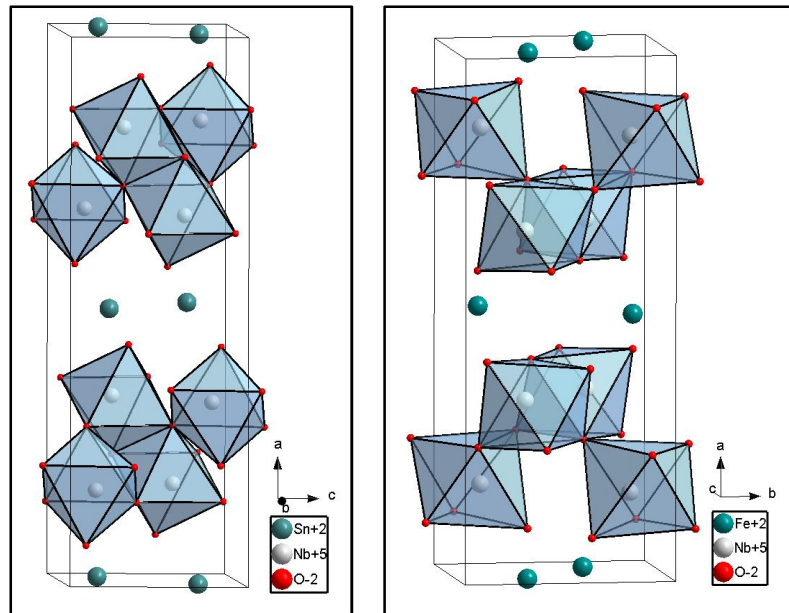


Abbildung 35: SnNb_2O_6 - (links) und FeNb_2O_6 -Struktur im Vergleich. Perspektive längs b bzw. c.

PbNb_2O_6 (Raumgruppe $R3m$, PbNb_2O_6 -Typ) kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp. Diese ist durch ihren strukturellen Aufbau und ihrer Kantenverknüpfung ähnlich zur BaNb_2O_6 und SrNb_2O_6 . So finden sich bei beiden Strukturen eckenverknüpfte Ketten von NbO_6 Polyedern in Richtung der c-Achse. Jedoch ist die Orientierung der einzelnen Oktaeder eine andere, so dass diese beiden Strukturen nicht zu vergleichen sind. So ist bei den drei Verbindungen (SrNb_2O_6 , BaNb_2O_6 und PbNb_2O_6) jedes A-Atom zwar von 6 NbO_6 -Polyedern umgeben, diese weisen jedoch immer eine andere Eckenverknüpfung auf. Abbildung 36 zeigt die verschiedenen Strukturtypen.

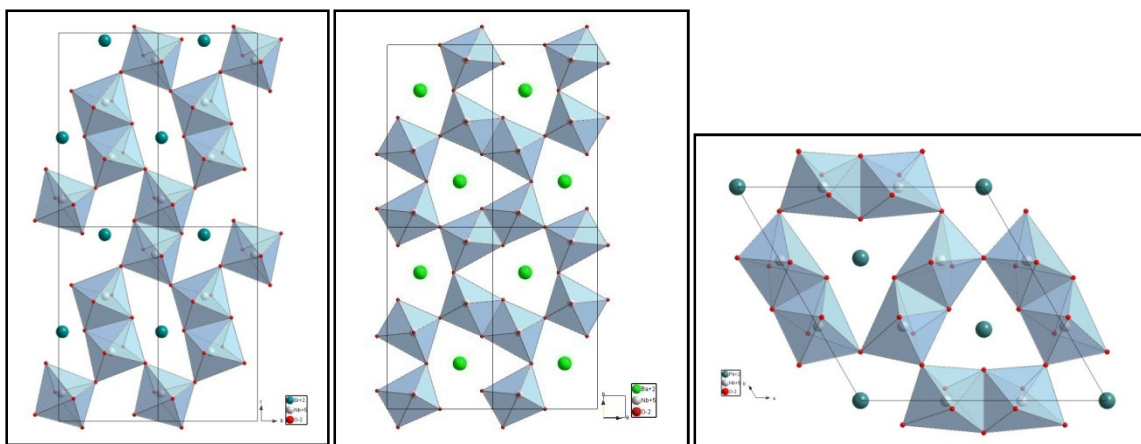


Abbildung 36: Struktur von SrNb_2O_6 , BaNb_2O_6 und PbNb_2O_6 (von li. nach re.).
Perspektive entlang der a-Achse bei SrNb_2O_6 , bei PbNb_2O_6 und BaNb_2O_6 entlang der c-Achse.

Für die genaue Struktur des SrNb_2O_6 -Typs wird in Kapitel 5.2 hingewiesen.

Bleiniobat existiert noch in einem weiteren Strukturtyp, der Namensgeber für die Familie der tetragonalen Wolframbronze ist. Hierbei nimmt PbNb_2O_6 die Raumgruppe $\text{Amm}2$ (38) ein. Bei den Zinn und Blei Verbindungen spielen die speziellen elektronischen Verhältnisse eine gesonderte Rolle, weshalb sich dort andere Strukturen im Vergleich zu den restlichen Niobaten finden lassen.

Tabelle 11: Übersicht über Niobate und ihren Raumgruppen

Pbcn (60) Columbit- Typ	P2₁/c (14) isotyp zum Columbit-Typ	Pnma (62) SrNb₂O₆- Typ	P2₁/c (14)	P4₂m (113)	Amm2 (38) PbNb₂O₆- Typ	Pbmm (51) BaNb₂O₆-Typ	C222₁ (21) isotyp zum BaNb₂O₆-Typ	C2/c (12) Foordit- Typ
NiNb ₂ O ₆								
MgNb ₂ O ₆								
CuNb ₂ O ₆	CuNb ₂ O ₆							
ZnNb ₂ O ₆								
CoNb ₂ O ₆								
FeNb ₂ O ₆				FeNb ₂ O ₆				
MnNb ₂ O ₆								
CdNb ₂ O ₆								
CaNb ₂ O ₆								
								SnNb ₂ O ₆
			EuNb ₂ O ₆					
		SrNb ₂ O ₆	SrNb ₂ O ₆					
					PbNb ₂ O ₆			
BaNb ₂ O ₆						BaNb ₂ O ₆ (LT)	BaNb ₂ O ₆ (HT)	

EuNb_2O_6 wurde im Rahmen dieser Arbeit dargestellt, wobei zum ersten Mal Strukturdaten zu dieser Verbindung verfeinert werden konnten. Die Verbindung kristallisiert im SrNb_2O_6 -Strukturtyp und ist somit zu SrNb_2O_6 und BaNb_2O_6 (Niedrigtemperaturmodifikation) isotyp. Wobei noch offen ist, ob es sich hierbei tatsächlich um BaNb_2O_6 in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ handelt, oder lediglich um eine falsch indizierte BaNb_2O_6 -Phase die in der Raumgruppe C222_1 kristallisiert. Für den Vergleich von SrNb_2O_6 zu EuNb_2O_6 wird auf Kapitel 5.2 verwiesen, wo auch auf den SrNb_2O_6 -Strukturtyp genauer eingegangen wird.

5.1.4 Einzelbetrachtung der Tantalate

Bei den Tantalaten ist der tetragonale *Trirutil*-Strukturtyp bei den kleineren A-Ionen am stärksten vertreten. Die Nickel-, Magnesium-, Kupfer-, Zink-, Cobalt- und Eisen-Verbindungen kristallisieren in diesem Strukturtyp. Die von Kupfer und Calcium besitzen jeweils eine Hochtemperatur-Modifikation die im CaTa_2O_6 -Strukturtyp ($\text{Pm}\bar{3}$ (200)) kristallisiert. CuTa_2O_6 besitzt als Spezialfall zu diesem Strukturtyp noch eine weitere Struktur, die niedriger symmetrisch ist und in der Raumgruppe Pmmm (47) kristallisiert, welche eine Untergruppe zur Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}$ (200) ist (siehe Abbildung 37). Mangan- und Cadmiumtantalat weisen beide den *Columbit*-Strukturtyp auf. Bei Calcium-, Europium- und Strontiumtantalat tritt wiederum der SrNb_2O_6 -Typ (Pnma (62)) auf.

PbTa_2O_6 wurde von *Subbarao et al.* 1959 beschrieben, jedoch nur auf seine ferroelektrischen Eigenschaften und nicht auf seine Struktur hin untersucht. Vorgeschlagen wurde ein Strukturtyp mit der Raumgruppe Amm2 [SSJ60a]. Eine bestehende Verwandtschaft zu PbNb_2O_6 welches auch in der Raumgruppe Amm2 kristallisiert, wurde jedoch nicht diskutiert. Im Vergleich dazu kristallisiert Zinnniobat in der Raumgruppe C2/c (15) und das Tantalat in der Raumgruppe Cc (9). Eine Betrachtung der Gruppe-Untergruppe Beziehung zeigt, dass Cc eine maximale Untergruppe von C2/c ist (siehe Abbildung 37), und auch ein Vergleich der beiden Strukturen bestätigt, dass es sich hierbei um verwandte Strukturen handelt (siehe Anhang I). Die Vermutung liegt nahe, dass es sich auch bei der Blei-Verbindung um denselben oder wenigstens um einen verwandten Strukturtyp handelt.

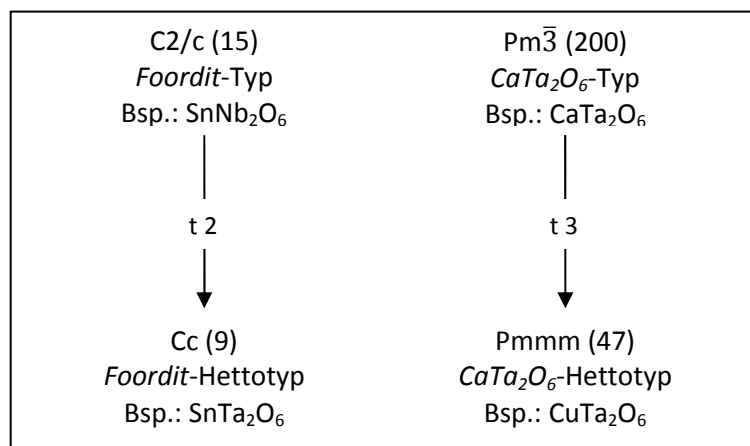


Abbildung 37: Symmetriebaum der Tantalate. Ausführliche Tabellen finden sich im Anhang I.

BaTa₂O₆ existiert in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ und $P6/mmm$. Diese Strukturtypen sind auf Bariumtantalat beschränkt und treten innerhalb dieses Diagramms nicht mehr auf. Obgleich eine Symmetriebeziehung dieser zwei Raumgruppen existiert, konnte keine Verwandtschaft festgestellt werden.

CaTa₂O₆, EuTa₂O₆ und SrTa₂O₆ kristallisieren auch im $SrNb_2O_6$ -Strukturtyp, allerdings wie die höher symmetrische Variante in der Raumgruppe $Pnma$ (62) (siehe Symmetriestammbaum der Niobate, Abbildung 34).

Tabelle 12: Tantalate und ihre Raumgruppen

$P4_2/mnm$ (136) <i>Trirutil</i> -Typ	$Pbcn$ (60) <i>Columbit</i> -Typ	$Pm\bar{3}$ (200) $Pmmm$ (47) <i>CaTa₂O₆</i> -Typ	$Pnma$ (62) <i>SrNb₂O₆</i> -Typ	Cc (9) Überstruktur des <i>Foordit</i> - Typs	$Amm2$ (38)	$P\bar{6}2m$ (189)	$P6/mmm$ (191)
NiTa ₂ O ₆							
MgTa ₂ O ₆							
CuTa ₂ O ₆		CuTa ₂ O ₆ (HT)					
ZnTa ₂ O ₆							
CoTa ₂ O ₆							
FeTa ₂ O ₆							
	MnTa ₂ O ₆						
	CdTa ₂ O ₆						
		CaTa ₂ O ₆ (HT)	CaTa ₂ O ₆				
				SnTa ₂ O ₆			
			EuTa ₂ O ₆				
			SrTa ₂ O ₆				
					PbTa ₂ O ₆		
						BaTa ₂ O ₆	BaTa ₂ O ₆ (HT)

5.1.5 Einzelbetrachtung der Arsenate und Antimonate

Die Arsenate stellen im Strukturfelddiagramm einen Einschnitt in das Feld der *Trirutil*-Gruppe dar. In der Literatur findet man 2 trigonale Raumgruppen $P\bar{3}1m$ (162) und $P312$ (149), welche für den *Rosiait*-Strukturtyp vorgeschlagen werden. Alle Verbindungen die mit der Raumgruppe $P312$ (149) beschrieben wurden, wurden 1941 von *Magneli et al.* erforscht [Mag41a]. So wurden CoAs_2O_6 , CdAs_2O_6 , CaAs_2O_6 , HgAs_2O_6 , SrAs_2O_6 , PbAs_2O_6 , CdSb_2O_6 , CaSb_2O_6 , HgSb_2O_6 , SrSb_2O_6 , PbSb_2O_6 und BaSb_2O_6 untersucht. Alle Verbindungen außer MnAs_2O_6 wurden in der jüngeren Vergangenheit nochmals auf ihre Struktur untersucht, und für den PbSb_2O_6 -Strukturtyp die Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (162) gefunden. Nach ausführlicher Überlegung soll hier die Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (162) für *Rosiait* angenommen werden.

Für genaue Angaben zur Struktur und Polyederverknüpfung wird auf Kapitel 3.2 verwiesen.

Tabelle 13: Übersicht über Arsenate und Antimonate

$P\bar{3}1m$ (162) <i>Rosiait</i> -Typ		$P4_2/mnm$ (136) <i>Trirutil</i> -Typ	$P2_1/c$ (14) Isotyp zum <i>Trirutil</i> -Typ	$P321$ (150)	$P3$ (143)
NiAs_2O_6		NiSb_2O_6			
		MgSb_2O_6			
		$\text{CuSb}_2\text{O}_6(\text{HT})$	CuSb_2O_6		
CoAs_2O_6					
MnAs_2O_6		MnSb_2O_6		$\text{MnSb}_2\text{O}_6(\text{HT})$	$\text{MnSb}_2\text{O}_6(\text{HT})$
CdAs_2O_6	CdSb_2O_6				
CaAs_2O_6	CaSb_2O_6				
HgAs_2O_6	HgSb_2O_6				
SrAs_2O_6	SrSb_2O_6				
PbAs_2O_6	PbSb_2O_6				
	BaSb_2O_6				

CuSb_2O_6 besitzt noch eine weitere Modifikation neben der *Trirutil* Modifikation. So kristallisiert CuSb_2O_6 noch in einem Strukturtyp in der Raumgruppe $P2_1/c$ (14). Hierbei handelt es sich jedoch um einen Hettotypen zur *Trirutil*-Struktur. Abbildung 38 zeigt die Symmetriebeziehung der CuSb_2O_6 -Modifikationen.

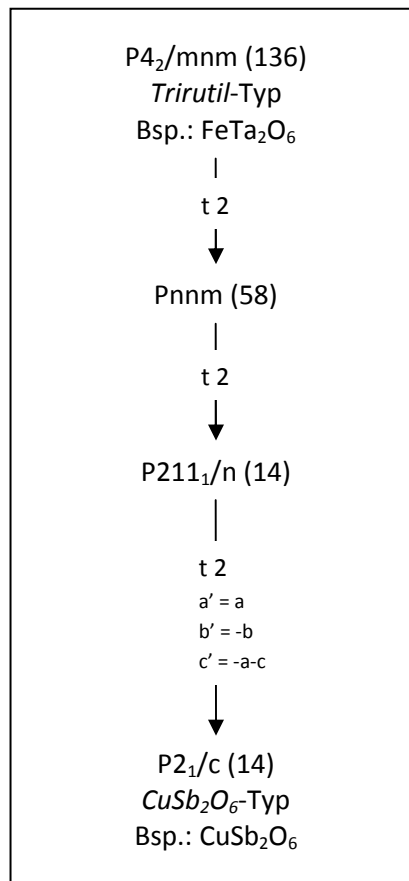


Abbildung 38: Symmetriebaum zu $CuSb_2O_6$. Ausführliche Tabellen finden sich im Anhang I.

Eine weitere Hochtemperatur-Modifikation von $MnSb_2O_6$, welche die $P3$ (143) Raumgruppe besitzt, hat keine Verwandtschaft zu den bekannten Strukturen. Obwohl man von der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (162) über einen entsprechenden Symmetrieabbau zu der Raumgruppe $P\bar{3}$ (147) und von dort zu $P3$ (143) gelangt, besteht keine direkte Verwandtschaft bei diesen Strukturtypen. Das gleiche gilt für die andere Hochtemperatur-Modifikation in der Raumgruppe $P321$ (150). Auch hier kann man von der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (162) über einen entsprechenden Symmetrieabbau zu der Raumgruppe $P312$ (149) und von dort zu $P321$ (150) gelangen. Eine genaue Betrachtung dieser Strukturtypen mit den genannten Raumgruppen ergibt, dass es sich hierbei um Überstrukturen des NiAs-Typs handelt. NiAs kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (194). Ersetzt man die Ni-Positionen durch die A- und B-Kationen, sowie die As-Positionen durch Sauerstoff-Atome, so gelangt man durch eine partielle Besetzung dieser, zu den gewünschten Raumgruppen $P\bar{3}1m$ (143), $P312$ (150), $P321$ (149), $P3$ (143). Auch der Columbit-Typ in der Raumgruppe $Pbcn$ (60) ist eine Überstruktur des NiAs-Typs.

5.2 Strukturbetrachtung von EuNb_2O_6

Aufgrund der Tatsache, dass SrNb_2O_6 der Zielverbindung EuNb_2O_6 strukturell so ähnlich ist, zeigt Abbildung 39 die Verfeinerung von dargestelltem SrNb_2O_6 . Man sieht eine leichte Verunreinigung durch eine $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (~4%) und $\text{Sr}_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (~5%) Nebenphase.

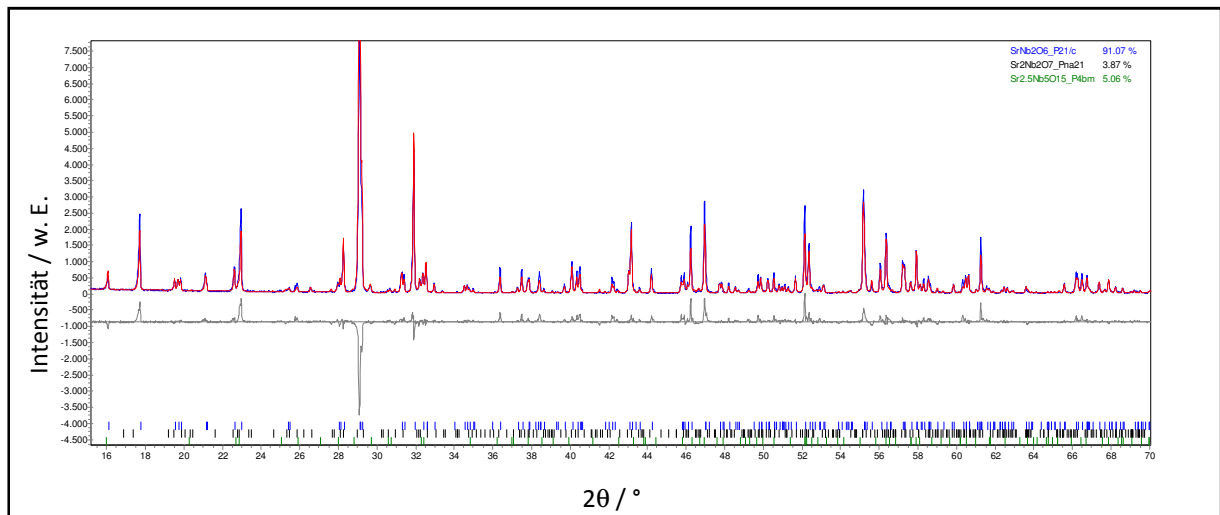


Abbildung 39: Rietveld-Plot der SrNb_2O_6 -Verfeinerung. *blau*: 14 h Messung der SrNb_2O_6 -Probe.
rot: berechnete Intensitäten. Markierungen: berechnete Signale der Phasen. *grau*: Differenzkurve

Im Vergleich dazu sieht man in Abbildung 40 den Rietveld-Plot von EuNb_2O_6 . Zur Verfeinerung wurden lediglich der isotrope Temperaturfaktor neben den Gitterparametern und Atomlagen freigegeben. Die Kristallitgröße und Mikroverzerrung wurden festgehalten, da diese keine verwertbaren Ergebnisse lieferten. So erhielt man eine Kristallitgröße (Cry Size L) von >10.000 nm mit einem Fehler von 26.159. Die Mikroverzerrung (Strain L) ist mit 0,0001 und einem Fehler von 0,0061 angegeben.

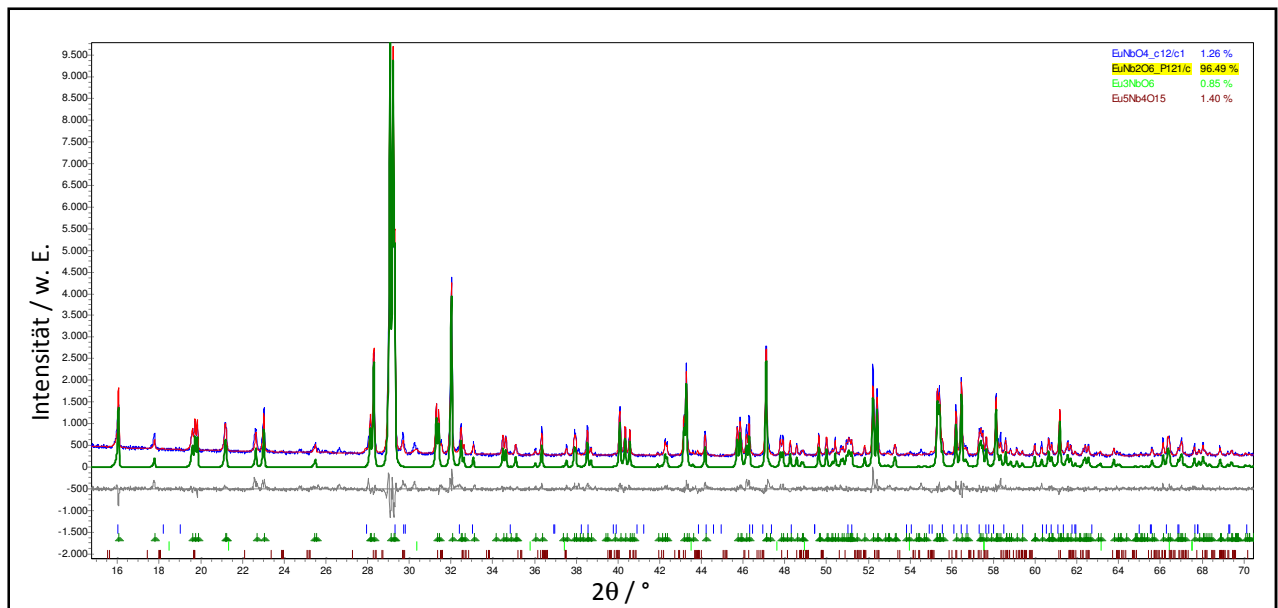


Abbildung 40: Rietveld-Plot der EuNb_2O_6 -Verfeinerung. *blau*: 60 h Messung der EuNb_2O_6 -Probe.
rot: berechnete Intensitäten. *grün*: berechnete Intensität der Phase EuNb_2O_6 . *grau*: Differenzkurve

Hier tritt eine leichte Verunreinigung durch EuNbO_4 (ca. 1,3%, RG: C2/c, PCD: #553074) und $\text{Eu}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (ca. 1,4%) auf. Die Strukturdaten von $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (RG: P2/m, [PD98a]) wurden zur Bestimmung der $\text{Eu}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ -Nebenphase hinzugezogen, da man annehmen kann, dass die entsprechenden Beugungsdiagramme durch die Ähnlichkeit von Strontium und Europium, vergleichbar sind.

Wie erwartet sind die beiden Beugungsdiagramme von SrNb_2O_6 und EuNb_2O_6 sehr ähnlich, bedingt durch die Isotypie und die sehr ähnlichen Gitterparameter. Trotzdem erkennt man Unterschiede an den Intensitäten und den Reflexpositionen. So ist zum Beispiel eine Überlagerung bei dem intensivsten Reflex (29,1 2θ) zu beobachten. Im Fall von SrNb_2O_6 überlagern hier 3 Reflexe ((0 1 3) (2 -1 -1) (2 1 1)) zu einem Hauptpeak mit einer Schulter. Bei EuNb_2O_6 verschiebt sich der (0 1 3) Reflex zu kleineren 2θ , dass man eine klare Aufspaltung in ein Dublett mit Schulter erkennen kann.

Tabelle 14 zeigt die Strukturdaten von EuNb_2O_6 im Vergleich zu SrNb_2O_6 (eigene Ergebnisse, sowie aus Literaturdaten [Tru81a]), Tabelle 16 die Atomlagen von EuNb_2O_6 .

Tabelle 14: Strukturdaten im Vergleich. Links: SrNb_2O_6 nach [Tru81a].Mitte: SrNb_2O_6 (14h Messung). Rechts: EuNb_2O_6 (60h Messung).

		SrNb_2O_6 Lit.	SrNb_2O_6	EuNb_2O_6
Raumgruppe:		$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Einheitszelle		4	4	4
Molgewicht		369,4	369,4	433,8
Gitterparameter	a / Å	7,722	7,7264(1)	7,7050(1)
	b / Å	5,592	5,5972(1)	5,5781(1)
	c / Å	10,989	10,9849(1)	11,0032(1)
	β / °	90,36	90,37(0)	90,35(1)
Zellvolumen / Å ³		474,5	475,05(1)	473,00(1)
R_{WP}			0,13	0,07

Tabelle 15: Atomlagen von EuNb_2O_6 (60h Messung)

Position	Wykoff Position	x	y	z	Beq.
Eu1	4e	0,2505(2)	0,5359(3)	0,0411(1)	+0,044
Nb1	4e	0,0134(3)	0,0287(6)	0,1440(2)	+0,044
Nb2	4e	0,5251(3)	0,4621(6)	0,6423(2)	+0,044
O1	4e	0,045(2)	0,224(3)	0,978(2)	+0,044
O2	4e	0,462(3)	0,286(3)	0,481(2)	+0,044
O3	4e	0,055(2)	0,367(3)	0,208(1)	+0,044
O4	4e	0,464(2)	0,136(3)	0,706(1)	+0,044
O5	4e	0,271(2)	0,972(3)	0,150(1)	+0,044
O6	4e	0,750(2)	0,148(2)	0,133(1)	+0,044

Es wurden mehrere Messungen bei der Europiumniobat Probe durchgeführt. Auffallend war hierbei der niedrige Temperaturfaktor, der bei älteren Messungen sogar negativ wird. Wie eine genaue Analyse der Verfeinerung zeigt, handelt es sich hierbei um die Eigenabsorption der Europiumverbindung. Durch nochmaliges Aufmörsern und langer Messdauer wurden jedoch bessere Daten gewonnen, so dass der Temperaturfaktor positiv wird

In Abbildung 41 sieht man die Koordinationspolyeder in der Verbindung EuNb_2O_6 . Links sind in Blau die NbO_6 -Polyeder eingezeichnet, rechts in Grün die EuO_8 Polyeder. Die Sauerstoff-Atome, die in dieser Abbildung nicht mit eingezeichneten Polyedern koordiniert sind, wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

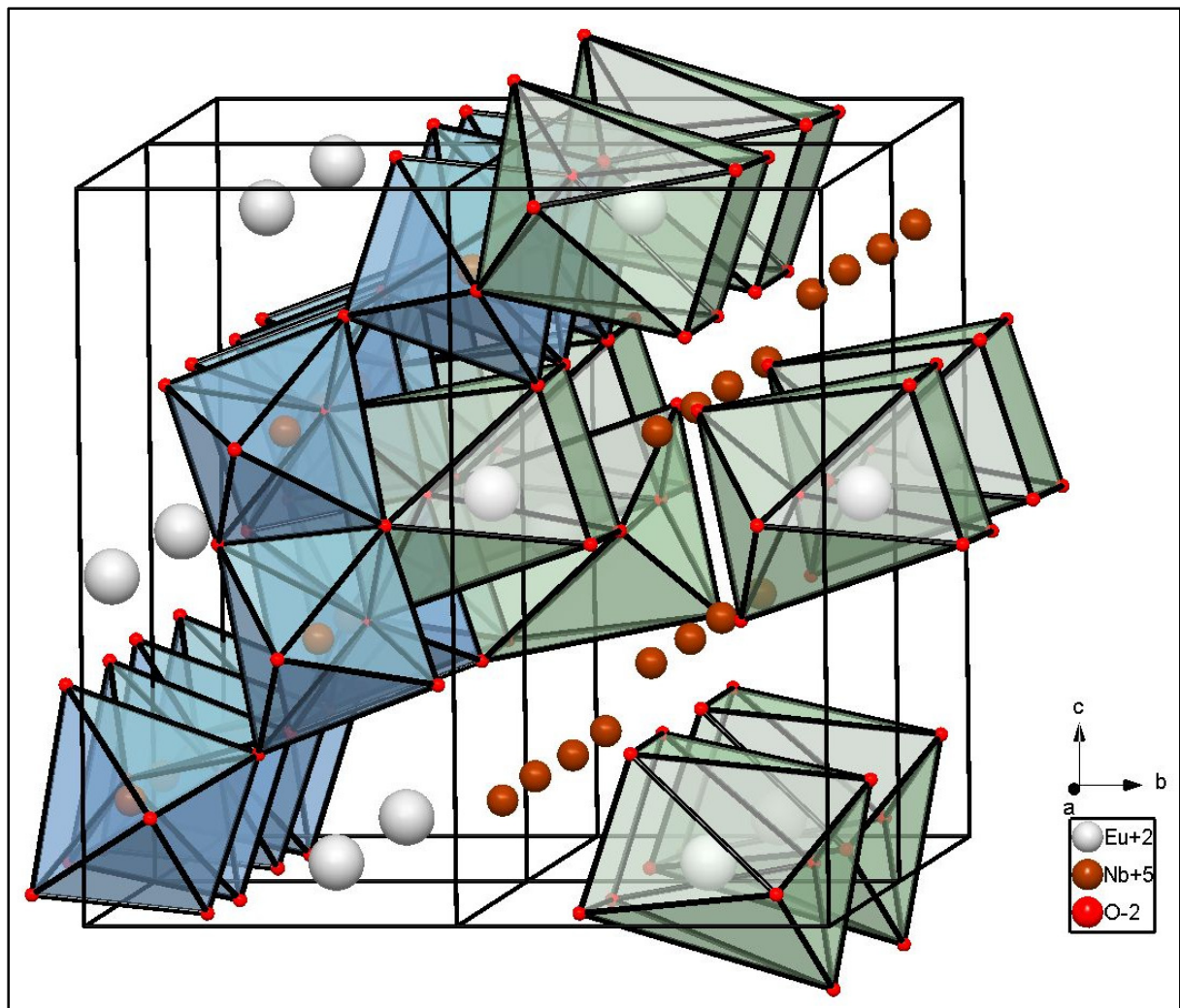


Abbildung 41: Koordinations-Polyeder in EuNb_2O_6 . Blau: NbO_6 . Grün: EuO_8 . Perspektive entlang a.

Die Struktur ist aufgebaut aus zwei kristallographisch unabhängigen NbO_6 -Oktaedern, die zu den gleichen NbO_6 -Oktaedern über eine Kantenverknüpfung Paare ausbilden. So findet man ecken- und kantenverknüpfte Schichten aus Nb(1)O_6 -Oktaedern in der bc-Ebene, die über eine Eckenverknüpfung entlang der a-Achse mit den entsprechenden Nb(2)O_6 -Oktaedern verbunden sind. Im Vergleich dazu, sind bei dem SrNb_2O_6 -Aristotypen (Raumgruppe Pnma (62), siehe Kapitel 5.1.3), in welcher eine Modifikation von SrNb_2O_6 , sowie CaTa_2O_6 , EuTa_2O_6 und SrTa_2O_6 kristallisieren, alle Niob-Positionen symmetrieäquivalent.

Tabelle 16 zeigt die interatomaren Abstände der EuNb_2O_6 -Verbindung und Abbildung 42 den entsprechenden EuO_8 -Polyeder.

Tabelle 16: Interatomare Abstände (Å) von SrNb_2O_6 (nach [Tru81a])

SrNb_2O_6 (14h Messung), EuNb_2O_6 (60h Messung).

	SrNb_2O_6 Lit.	SrNb_2O_6	EuNb_2O_6
A – O(1)	2,531	2,608(21)	2,450(16)
A – O(2)	2,534	2,606(21)	2,516(17)
A – O(4)	2,642	2,548(19)	2,625(15)
A – O(3)	2,649	2,486(19)	2,558(15)
A – O(2)'	2,584	2,610(21)	2,632(18)
A – O(1)'	2,589	2,558(21)	2,649(17)
A – O(6)	2,599	2,577(16)	2,629(13)
A – O(5)	2,712	2,630(19)	2,717(14)
Ø-Abstand	2,605	2,578	2,597
Nb(1) – O(5)	1,848	1,991(19)	2,010(15)
Nb(1) – O(3)	1,888	1,962(19)	1,944(15)
Nb(1) – O(1)	1,924	1,963(22)	1,996(16)
Nb(1) – O(3)'	2,048	2,096(21)	2,035(16)
Nb(1) – O(6)	2,129	2,027(20)	2,127(18)
Nb(1) – O(1)'	2,153	2,002(23)	2,143(17)
Ø-Abstand	1,998	2,007	2,043
Nb(2) – O(6)	1,845	1,919(20)	1,832(18)
Nb(2) – O(4)	1,881	1,954(18)	1,930(15)
Nb(2) – O(2)	1,923	1,942(21)	1,956(17)
Nb(2) – O(4)'	2,051	2,102(21)	2,007(16)
Nb(2) – O(2)'	2,156	1,992(22)	2,083(17)
Nb(2) – O(5)	2,160	2,029(19)	1,994(15)
Ø-Abstand	2,003	1,990	1,967

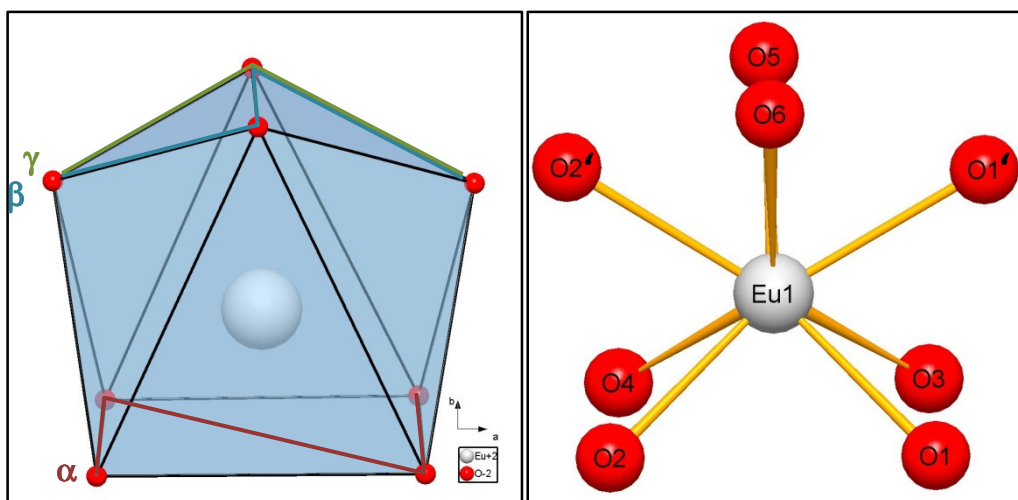


Abbildung 42: Koordinations-Polyeder (zweifach überkapptes trigonales Prisma [6p2c])
am Beispiel von EuO_8 in EuNb_2O_6 .

Bei den Koordinationspolyedern von AO_8 handelt es sich um zweifach überkappte trigonale Prismen $[6p2c]$. Das trigonale Prisma wird durch die Sauerstoffatome O1, O2, O3, O4, O5 und O6 gebildet. Die Kappen sind die Atome: O1' und O2'. Die Kantenverknüpfung zu weiteren AO_8 -Polyedern wird durch die 2 O2 (resp. O1) Atome ausgebildet. Man sieht hier deutlich die Kettenbildung in Richtung der a-Achse. Weiterhin ist das A-Atom nicht zentriert in dem trigonalen Prisma, sondern befindet sich leicht in Richtung O6 verschoben. Betrachtet man die Abstände zwischen den einzelnen Sauerstoff-Atomen der unverkappten Fläche des trigonalen Prismas (O1, O2, O3, O4), sieht man dass es hierbei um eine Rechteck-Fläche handelt. In EuNb_2O_6 sind diese Abstände O1-O3 (2,65(2) Å), O2-O4 (2,62(2) Å) deutlich kürzer als die Abstände O1-O2 (3,21(3) Å) und O3-O4 (3,15(2) Å).

Die Abstände von dem Zentralatom zu den Sauerstoffatomen bei Europiumniobat, lässt eine andere Verzerrung vermuten als bei den Strontiumniobaten. Man findet einen größeren Abstand bei den Sauerstoff-Atomen zu den Kappen, und einen geringeren Abstand zu den Sauerstoff-Atomen auf der Grundfläche. Vergleicht man EuNb_2O_6 mit dem isotypen SrNb_2O_6 fällt auf, dass es trotz der nur geringfügig unterschiedlichen Kristallradien (Sr: 1,40 Å; Eu: 1,39 Å) und Zellvolumina (Z.V. (SrNb_2O_6): 475,05(1) Å³; Z.V. (EuNb_2O_6): 473,00(1) Å³) anscheinend zu charakteristischen Unterschieden in der Struktur kommt. Ein Hinweis auf eine Verzerrung können die Winkel innerhalb der Struktur liefern (Tabelle 17 und Abbildung 42)

Tabelle 17: Winkel und Torsionswinkel [°] in EuNb_2O_6 und SrNb_2O_6

Winkel	beteiligte Atome	SrNb_2O_6 Lit.	SrNb_2O_6	EuNb_2O_6
α	O2 – O4 – O1 – O3	178,694	178(1)	179(1)
β	O2 – O6 – O5 – O1	141,045	141(1)	142,5(8)
γ	O2 – O5 – O1	104,020	105,1(9)	103,0(8)

Man stellt fest, dass die betrachteten Winkel für SrNb_2O_6 wie für EuNb_2O_6 sehr ähnlich sind. Man kann keine signifikanten Abweichungen feststellen. Der Winkel β ist minimal größer, was innerhalb der Standardabweichung liegt, genauso wie der Winkel γ , welcher ein wenig kleiner ist als in den Strontiumniobaten. Da die Winkel sich nicht stark unterscheiden, gilt es auf eine andere Weise zu prüfen, ob sich bei den Koordinationspolyedern eine Verzerrung ergeben hat, die vielleicht auch einen Einfluss auf die Koordinationszahl hat. Um zu

bestimmen, ob die einzelnen Sauerstoff-Atome tatsächlich zu den Eu-Koordinationspolyedern gehören, wird das Programm *Topos 4.0* von Vladislav A. Blatov und Davide M. Proserpio genutzt [BP08a]. Dieses Programm ermöglicht es, nach dem Import der entsprechenden *cif*-Datei, einen prozentualen Anteil der Liganden-Beteiligung an Polyederflächen in der Koordinationssphäre eines Zentralatoms anzugeben und somit die effektive Koordinationszahl zu bestimmen. Der prozentuale Anteil der Liganden-Beteiligung wird aus der Position der Ionen sowie der Ionenradien errechnet. Tabelle 18 zeigt die Flächenanteile der Sauerstoffatome an den einzelnen Polyederflächen.

Tabelle 18: Flächenanteile von Sauerstoff an dem AO_8 -Dirichlet Polyeder

Atom	SrNb_2O_6 Lit. Flächenanteil %	SrNb_2O_6 Flächenanteil %	EuNb_2O_6 Flächenanteil %
O1	13,91	12,58	14,37
O2	13,91	12,52	13,44
O2'	11,27	12,13	10,55
O1'	11,11	13,14	10,74
O4	12,26	10,06	11,09
O3	11,22	10,84	11,98
O6	11,05	10,9	12,14
O5	10,17	10,54	10,68
Restliche O-Atome	5,10	7,29	5,01

Anhand dieser Daten lässt sich ein Dirichlet-Polyeder konstruieren, welches in Abbildung 43 für EuNb_2O_6 gezeigt ist.

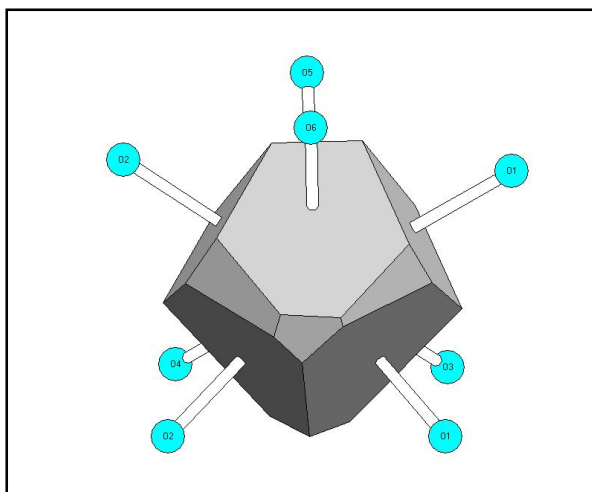


Abbildung 43: Dirichlet-Polyeder für EuNb_2O_6 . Projektion entlang [001].

Zieht man nun zur Bestimmung der effektiven Koordinationszahl für EuNb_2O_6 die interatomaren Abstände (Tabelle 16) heran, so liegt eine Koordinationszahl [7] nahe. Bei dem weiter entfernten Sauerstoffatom handelt es sich jedoch nicht um eine Kappe der Prismaflächen ($\text{O1}'$ oder $\text{O2}'$), sondern um ein Sauerstoffatom, welches mit beiden Prismenkappen in Berührung kommt (O6). Zur genauen Bestimmung der effektiven Koordinationszahl wurde noch der Dirichlet-Polyeder hinzugezogen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Flächenanteile von Sauerstoff an den einzelnen Polyedernflächen keine Beweise liefern, um sicher von einer [7] Koordinationszahl auszugehen.

Eine mögliche Erklärung für diese doch signifikanten Unterschiede im Koordinationspolyeder trotz der geringen Unterschiede der Ionenradien, bietet *Greenwood et al.* [GV80a]. Diese haben verschiedene Europiumniobate und Tantalate auf ihre realen Oxidationsstufen mit Mössbauer-Spektroskopie vermessen und bei EuNb_2O_6 für Europium und Niob noch weitere Oxidationsstufen gefunden. Betrachtet man die Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten, so liegen 2,69 Eu^{II} und 1,31 Eu^{III} vor. Entsprechend müssen auch 1,31 Nb^{IV} anwesend sein. Die Ionenradien für Eu^{III} (KZ:8) und Nb^{IV} (KZ:6) sind 1,144 Å beziehungsweise 0,82 Å. Diese sind nun deutlich abweichend von Eu^{II} (KZ:8): 1,39 Å und Nb^{V} (KZ:6): 0,78 Å. Man beobachtet in EuNb_2O_6 eine zweifache Veränderung des Ionenradienverhältnis von A:B. Zum ersten ist das Eu^{III} deutlich kleiner als das Sr^{II} (0,246 Å), zum zweiten ist das Nb^{IV} , welches im gleichen Molverhältnis vorliegen muss wie Eu^{III} , um 0,04 Å größer als Nb^{V} . Kristallographisch müsste das Vorliegen von zwei verschiedenen geladenen Europium-Atomen (bzw. Nb-Atomen) nachvollziehbar sein. Obgleich man dies bei Niob beobachten kann, wo sich der durchschnittliche Niob-Sauerstoff-Abstand der beiden Polyeder um 0,076 Å unterscheidet, können keine zwei kristallographisch verschiedene Europium-Polyeder in EuNb_2O_6 gefunden werden. Da diese Hypothese eines $\text{Eu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$ bzw. $\text{Nb}^{\text{IV}}/\text{Nb}^{\text{V}}$ Gemisches nur durch eigene Mössbauer-Messungen zu bestätigen bzw. widerlegen sind, wurden solche Messungen angestrebt. Jedoch lag das Ergebnis zum Zeitpunkt der Abgabe noch nicht vor.

Der sehr kurze Nb-O Abstand der sich bei dem kleineren NbO_6 -Polyeder findet, lässt sich allerdings auch bei anderen Niobaten beobachten. So bilden NiNb_2O_6 [RSW81a], CoNb_2O_6 [HWB95a], CaNb_2O_6 [FMP87a], und viele weitere Niobate mit dem *Columbit*-Strukturtyp solch ein verzerrtes Oktaeder. Auch bei diesen Messungen handelt es sich um Pulvermessungen, weswegen erwähnt werden sollte, dass die Pulverbeugungsmethode nur

bedingt geeignet ist, um solche geringen Atomabstandsdifferenzen zu diskutieren. So ließen sich schon von Messung zu Messung Unterschiede in der zweiten Nachkommastelle der Verfeinerung (welche in Å angegeben werden) feststellen. Generell sollten also bei solchen Diskussionen, lediglich die durchschnittlichen Atomabstände von Nb zu O, bzw. Eu zu O diskutiert werden.

5.3 Strukturverfeinerungen an anderen Verbindungen

Neben dem bereits diskutierten EuNb_2O_6 wurden auch andere Verbindungen synthetisiert, charakterisiert und ihre Struktur verfeinert. Tabelle 19 zeigt alle verfeinerten Strukturdaten, sowie die aus der Literatur bekannten Daten. Alle Produkte, die hier vermessen wurden, wurden phasenrein gewonnen, bzw. wenn eine Nebenphase vorhanden war, ist diese bestimmt worden und ihr Anteil in allen Fällen unter 5%.

Tabelle 19: Strukturdaten der eigenen verfeinerten Daten (grau) im Vergleich mit der Literatur (neutral).

V': Volumen normiert auf 1 Formeleinheit pro Elementarzelle

	Strukturtyp	Gitterparameter				Original- Literatur aus: [1] Pulver [2] Einkristall
		a / Å	b / Å	c / Å	v / Å³ v' / Å³	
		α / °	β / °	γ / °		
NiV₂O₆	NiV₂O₆-Typ P-1 (2)	7,128(5)	8,820(5)	4,793(3)	293,8	[Mue91a] ^[1]
		90,2(1)	94,1(1)	102,2(1)	97,93	
NiV₂O₆	NiV₂O₆-Typ P-1 (2)	7,1312(1)	8,8245(1)	4,79081(8)	293,874(8)	
		90,192(1)	94,191(1)	102,160(1)	97,96	
NiNb₂O₆	Columbit-Typ Pbcn	14,022(1)	5,6752(4)	5,0150(5)	399,07	[Wei76a] ^[1]
		90	90	90	99,77	
NiNb₂O₆	Columbit-Typ Pbcn	14,0369(2)	5,68306(8)	5,02395(6)	400,773(9)	
		90	90	90	100,19	
NiTa₂O₆	Trirutil-Typ P4₂/mnm	4,722(1)	4,722(1)	9,150(5)	204,0	[WM86a] ^[2]
		90	90	90	102,0	
NiTa₂O₆	Trirutil-Typ P4₂/mnm	4,7188(1)	4,7188(1)	9,1272(2)	203,24(1)	
		90	90	90	101,62	
MgV₂O₆	Rossit-Typ C2/m	9,279(7)	3,502(2)	6,731(6)	203,1	[NC72a] ^[1]
		90	111,8(1)	90	101,55	
MgV₂O₆	Rossit-Typ C2/m	9,2839(2)	3,48963(7)	6,7316(2)	202,581(9)	
		90	111,735(1)	90	101,29	
MgNb₂O₆	Columbit-Typ Pbcn	14,1875(1)	5,7001(1)	5,0331(1)	407,03	[PCA97a] ^[1]
		90	90	90	101,76	
MgNb₂O₆	Columbit-Typ Pbcn	14,1882(1)	5,70036(6)	5,03325(6)	407,077(8)	
		90	90	90	101,77	
MgTa₂O₆	Trirutil-Typ P4₂/mnm	4,7189(7)	4,7189(7)	9,200(2)	204,9	[HM88a] ^[1]
		90	90	90	102,45	
MgTa₂O₆	Trirutil-Typ	4,71658(6)	4,71658(6)	9,2048(1)	204,771(6)	

	P4 ₂ /mnm	90	90	90	102,39	
CuNb ₂ O ₆	Columbit-Hettotyp P2 ₁ /a	4,999(0)	14,157(0)	5,754(0)	407,0	[Dre95a] ^[1]
		90	91,7(0)	90	101,75	
CuNb ₂ O ₆	Columbit-Hettotyp P2 ₁ /a	5,00451(8)	14,1715(3)	5,7606(1)	408,36(1)	
		90	91,729(1)	90	102,09	
CuNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,1027(15)	5,6093(5)	5,1223(5)	405,2	[KG92a] ^[1]
		90	90	90	101,3	
CuNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,10845(2)	5,60961(8)	5,12604(7)	405,69(1)	
		90	90	90	101,42	
CuTa ₂ O ₆	Pmmm	7,5228	7,5248	7,5199	425,7	[Vin78a] ^[2]
		90	90	90	106,43	
CuTa ₂ O ₆	Pmmm	7,5107(2)	7,5277(1)	7,5068(2)	424,42(2)	
		90	90	90	106,11	
ZnNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,208	5,726	5,04	410,03	[WM84a] ^[2]
		90	90	90	102,51	
ZnNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,1937(3)	5,7249(1)	5,03408(9)	409,06(1)	
		90	90	90	102,27	
CoV ₂ O ₆	Brannerit-ähnlich P-1	4,806	7,164	8,872	298,07	[MK91a] ^[2]
		102,05	90,29	93,66	99,36	
CoV ₂ O ₆	Brannerit-ähnlich P-1	4,8122(3)	7,1733(4)	8,8992(4)	299,81(3)	
		102,011(4)	90,079(4)	93,707(3)	99,94	
CoNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,147(2)	5,7120(7)	5,0446(6)	407,7	[Wei76a] ^[1]
		90	90	90	101,93	
CoNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,1553(1)	5,71081(4)	5,04532(4)	407,856(5)	
		90	90	90	101,96	
CoTa ₂ O ₆	Trirutil-Typ P4 ₂ /mnm	4,7358(3)	4,7358(3)	9,1708(7)	205,7	[RGS89a] ^[1]
		90	90	90	102,85	
CoTa ₂ O ₆	Trirutil-Typ P4 ₂ /mnm	4,73632(8)	4,73632(8)	9,1730(2)	205,775(8)	
		90	90	90	102,89	
FeNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,245(1)	5,728(1)	5,042(0)	411,4	[BMS86a] ^[1]
		90	90	90	102,85	
FeNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,27195(9)	5,73583(4)	5,05196(3)	413,561(5)	
		90	90	90	103,39	
MnV ₂ O ₆	Rossit-Typ C2/m	9,315	3,536	6,754	205,3	[Mas94a] ^[2]
		90	112,66	90	102,65	
MnV ₂ O ₆	Rossit-Typ C2/m	9,3097(2)	3,53491(5)	6,7534(1)	202,223(6)	
		90	111,735(2)	90	101,11	
MnNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,424(2)	5,761(1)	5,084(1)	422,4	[Wei71a] ^[1]
		90	90	90	105,6	
MnNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,44056(8)	5,76682(3)	5,08530(3)	423,484(4)	
		90	90	90	105,871	

MnTa ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,422(1)	5,751(0)	5,082(0)	421,5	[Wei76a] ^[1]
		90	90	90	105,38	
MnTa ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,4513(2)	5,76920(8)	5,09584(7)	424,85(1)	
		90	90	90	106,21	
CaNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,926(4)	5,752(4)	5,204(4)	446,8	[CS70a] ^[1]
		90	90	90	111,7	
CaNb ₂ O ₆	Columbit-Typ Pbcn	14,9804(3)	5,7490(1)	5,2245(1)	449,94(1)	
		90	90	90	112,49	
SnNb ₂ O ₆	Foordit-Typ C2/c	17,093(3)	4,877(1)	5,558(1)	463,35	[SC88a] ^[1]
		90	90,85(1)	90	115,84	
SnNb ₂ O ₆	Foordit-Typ C2/c	17,0502(8)	4,8733(2)	5,5675(2)	462,55(3)	
		90	90,891(3)	90	115,64	
EuNb ₂ O ₆	SrNb ₂ O ₆ -Typ P2 ₁ /c	7,70506(7)	5,57811(6)	11,0032(1)	472,907(8)	
		90	90,3476(7)	90	118,23	
SrNb ₂ O ₆	SrNb ₂ O ₆ -Typ P2 ₁ /c	7,722	5,592	10,989	474,5	[Tru81] ^[2]
		90	90,36	90	118,63	
SrNb ₂ O ₆	SrNb ₂ O ₆ -Typ P2 ₁ /c	7,72878 (8)	5,59874 (7)	10,9877 (1)	475,446(9)	
		90	90,3728(8)	90	118,86	
PbNb ₂ O ₆	PbNb ₂ O ₆ -Typ R3m	10,501(5)	10,501(5)	11,555(6)	1103,47	[Mah67a] ^[2]
		90	90	120	122,61	
PbNb ₂ O ₆	PbNb ₂ O ₆ -Typ R3m	10,49269(9)	10,49269(9)	11,05533(1)	1101,57(2)	
		90	90	120	122,40	
BaNb ₂ O ₆	BaNb ₂ O ₆ -Typ C222 ₁	7,880(2)	12,215(1)	10,292(2)	990,65	[SST90a] ^[2]
		90	90	90	123,83	
BaNb ₂ O ₆	BaNb ₂ O ₆ -Typ C222 ₁	7,8668(1)	12,2012(1)	10,2790(1)	986,63	
		90	90	90	123,33	

Es ergibt sich eine zum Teil signifikante Abweichung von den aus der Literatur bekannten Daten. Die geringere Standardabweichung, die sich bei den eigenen ermittelten Daten findet, spricht für bessere und glaubwürdigere Messungen. Abbildung 44 zeigt die Auftragung der Ionenradien gegen die Volumina für die Niobate. Die Volumina wurden auf eine Formeleinheit normiert (V' , siehe Tabelle 19, Spalte 6), da die verschiedenen Kristallstrukturen in denen die Niobate kristallisieren, zum Teil eine unterschiedliche Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle haben.

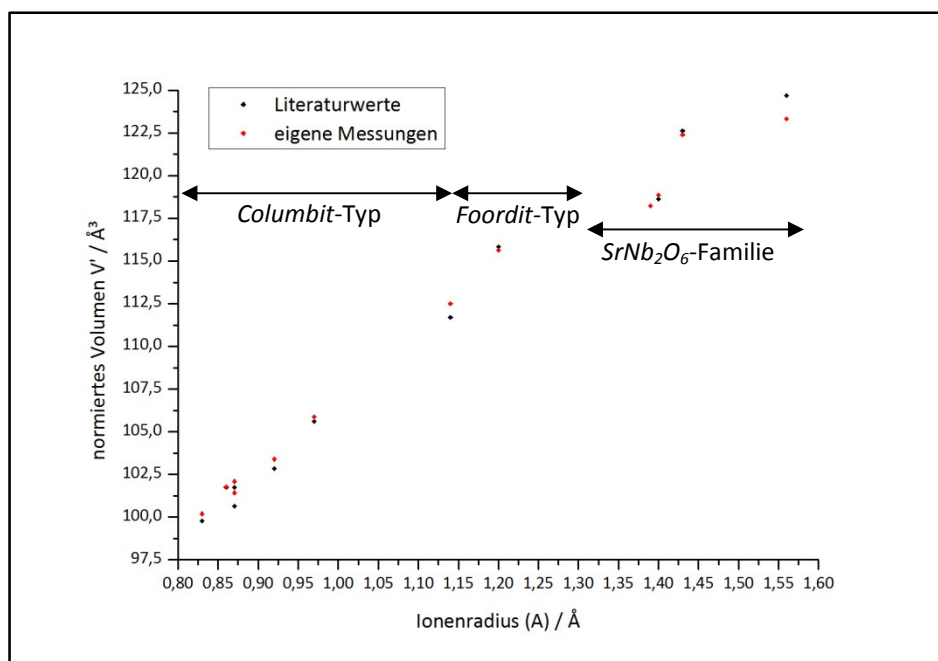


Abbildung 44: Auftragung der Volumina der Niobate gegen die Ionenradien der A-Atome.

Man sieht für den *Columbit*-Strukturtyp eine lineare Abhängigkeit, auch der *Foordit*-Typ passt hier hinein. Auf die Ähnlichkeit der beiden Strukturtypen: *Foordit* und *Columbit*, wurde schon in Kapitel 5.1.3 hingewiesen. Dieses wird hier in der Auftragung nochmals deutlich. Innerhalb der SrNb_2O_6 -Familie findet sich auch PbNb_2O_6 , welches in einem anderen Strukturtyp kristallisiert. So findet sich die SrNb_2O_6 -Familie bei niedrigeren Volumina in Fortführung der Geraden vom *Columbit*, *Foordit* und PbNb_2O_6 -Typ. Grund für diese Abweichung bei der SrNb_2O_6 -Familie ist die andere Verknüpfung der Polyeder (siehe Kapitel 5.1.3), bzw. auch die Polyedergröße (*Columbit*: AO_6 -Polyeder; SrNb_2O_6 -Familie: AO_8 -Polyeder). Diese sind also nur bedingt vergleichbar, wurden aber dennoch der Vollständigkeit halber eingefügt.

Zum besseren Vergleich der Literaturdaten mit den verfeinerten Daten, zeigt Abbildung 45 einen vergrößerten Ausschnitt durch die Beschränkung auf den *Columbit*-Typ. Wie erwartet wirkt sich die Vergrößerung des Ionenradius mit einer Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle aus.

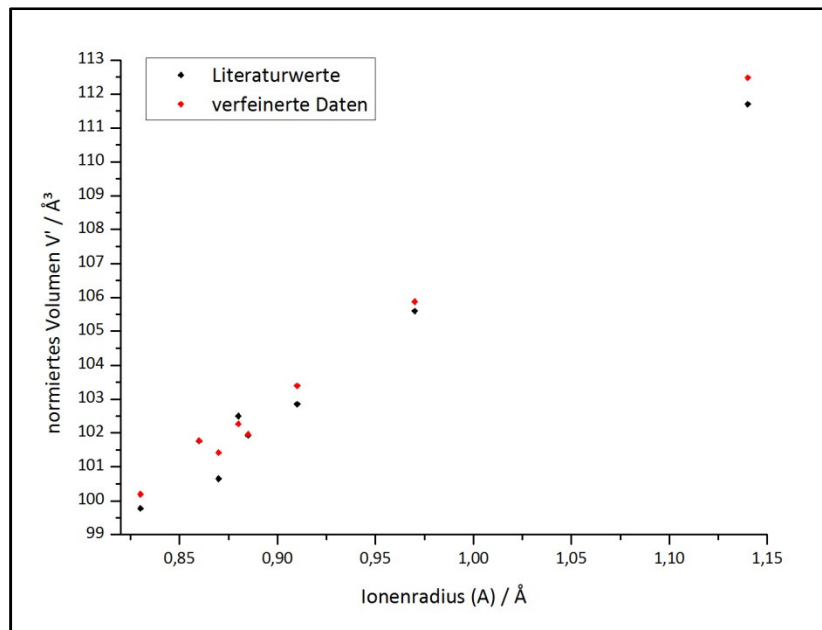


Abbildung 45: Auftragung der Volumen der im *Columbit*-Typ kristallisierenden Verbindungen gegen ihre Ionenradien.

Auffallend ist die größere Streuung der Literaturdaten im Vergleich zu den verfeinerten Daten. Im idealen Fall eines linearen Zusammenhangs zwischen dem Volumen und dem Ionenradius, muss es möglich sein eine Bestgerade anzulegen. Dies wurde für die verfeinerten Werte wie für die Literaturdaten durchgeführt und die ermittelten Werte in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Bestgeraden aus Abbildung 45.

	Literaturdaten	verfeinerte Daten
Bestgeraden-Gleichung	$V = 68(5) + 38(2) \cdot r$	$V = 67,1(9) + 40(1) \cdot r$
R-Wert	0,98023	0,9949

Man erhält einen besseren R-Wert und eine geringere Standardabweichung für die Steigung, welches einer geringeren Streuung der Messwerte um die Bestgerade entspricht. Durch moderne Pulverbeugungsmethoden konnten Gitterparameter gefunden wurden, die diesem linearen Modell besser entsprechen, als jene aus der Literatur bekannten.

Abschließend lässt sich sagen, dass die A-Komponente in dem Columbit-Strukturtyp so dominant Volumen bestimmend ist, dass man einen linearen Zusammenhang bei einer Auftragung der A-Ionengröße gegen das Volumen beobachtet.

5.4 Vorüberlegungen und Ergebnisse der Fluorierungen

5.4.1 Wahl des Ausgangstoffes zur Fluorierung

Für die Wahl des Ausgangstoffes zur Fluorierung müssen verschiedene Aspekte bedacht werden. So sind ausgehend von AB_2O_6 (A^{II} und B^V) prinzipiell 2 verschiedene Arten von Fluorierungen möglich.

- Man kann bei einer hypothetischen Verbindung AB_2O_6 ein Sauerstoff-Atom gegen zwei Fluor-Atome austauschen. Man würde so die Verbindung $AB_2O_5F_2$ erhalten.
- Möchte man nicht so weit gehen und nur einen (oder nur einen Bruchteil) Sauerstoff ersetzen, so müssen entweder Fehlstellen in die A (resp. B) Untergitter eingebaut oder die Oxidationsstufe der Kationen verändert werden. Betrachtet man zum Beispiel die Verbindung AB_2O_6 , so kann man A^{II} zu A^I oder B^V zu B^{IV} reduzieren. Man erhält so Verbindungen in Form von $A^{II}B_{2-x}^{IV}B_x^{IV}O_{5-x}F_x$ oder $A_{1-x}^{II}A_x^IB_2^{IV}O_{5-x}F_x$.

Auf der Suche nach einer geeigneten Ausgangsverbindung gilt es nun zu differenzieren welche Fluorierung durchgeführt werden soll. Möchte man ein Produkt wie in a) erhalten, so ist es von Nöten eine Verbindung einzusetzen, die geeignete Leerstellen für die zusätzlichen Fluoratome aufweist. Produkte wie in b) dargestellt, bedürfen redox-aktive Elemente.

Günstig wäre es weiterhin, wenn die Ausgangsverbindung eine bewiesene photokatalytische Aktivität besitzt und vielleicht sogar ein Fluorierungsprodukt bereits bekannt ist.

Bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität fiel die Wahl auf die Niobate und Tantalate. So sind $NiNb_2O_6$ und $NiTa_2O_6$ gut bekannte Photokatalysatoren die in der Vergangenheit ausgiebig und genau untersucht wurden [YZM03a]. Tantalate im Speziellen sind eine ausführlich erforschte Substanzklasse und weisen eine erwiesene photokatalytische Aktivität auf [KK98a].

Die vorab erwähnten Fluorierungsmethoden von *Slater et. al.* wurden lediglich an Verbindungen des K_2NiF_4 -Tys durchgeführt (z.B. Sr_2TiO_4 [Sla02a]). Abbildung 46 zeigt die K_2NiF_4 -Struktur, die mit der *Perowskit*-Struktur verwandt ist.

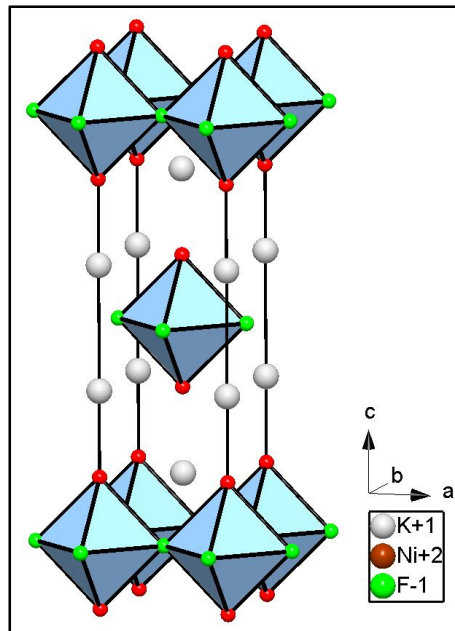


Abbildung 46: K_2NiF_4 -Strukturtyp. Perspektive entlang b.

Findet an dieser Struktur eine Fluorierung statt, so werden die Sauerstoff-Atome an den Oktaeder-Spitzen entlang der c-Achse (rot eingefärbt) durch Fluor-Atome ersetzt. Diese Fluorierung ist wie vorher schon erwähnt dadurch begünstigt, dass die Zwischenräume den Platz gewähren, dass sich entsprechend der Stöchiometrie 2 Fluor-Atome für 1 Sauerstoff-Atom darin einfinden. Die Fluorierungen innerhalb dieser Arbeit wurden an Verbindungen des *Columbit*-, *Brannerit*-, *Trirutil*-, $SrNb_2O_6$ - und *Rosiait*-Strukturtyps durchgeführt. Zu diesen Strukturen sei nochmals auf Kapitel 3.2 und 5.2 hingewiesen.

Eine Änderung der Oxidationsstufe, wie vorher bei b) besprochen, kann darüber hinaus einen Einfluss auf das Zellvolumen der Verbindung haben, welches dann über die Volumeninkremente nach *Biltz* abschätzbar sind [Bil35a, KB63a]. *Biltz* definiert die Raumbeanspruchung fester Stoffe mit folgendem Satz: *„Die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes lässt sich angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellen, die in sinngemäßer Beziehung zum Zustande der Einzelpartikel des Stoffes stehn.“*. So wurden von *Biltz et al.* viele Substanzen unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung, die sog. „Nullpunktsvolumina“ der Stoffe ermittelt, die dem Raumbedarf bei dem absoluten Nullpunkt entspricht. Weiterhin spielen Ionenzustand, Ladungsgröße und Vorzeichen, Polarisierung und Atomzustand eine tragende Rolle bei der Bestimmung der

Volumeninkremente. Tabelle 21 zeigt die Volumeninkremente der teilnehmenden Elemente bei einer möglichen Fluorierung von CuNb_2O_6 .

Tabelle 21: Volumeninkremente von Cu, Nb, O, F.

Ion	Volumen
Cu^{I}	5
Cu^{II}	3
Nb^{IV}	1
Nb^{V}	0
O^{II}	11
F^{I}	9,5

Berechnet man nun das Volumen der Elementarzelle der Verbindung CuNb_2O_6 und der entsprechenden hypothetischen Oxyfluoride, so erhält man die entsprechenden veränderten Volumina (siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Errechnete Volumina der hypothetischen fluorierten Verbindungen.

Verbindung	Rechnung	Größe
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{O}_6$	$V_{\text{Cu}^{\text{II}}} + 2 \cdot V_{\text{Nb}^{\text{V}}} + 6 \cdot V_{\text{O}} = 69$	100 %
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{O}_5\text{F}_2$	$V_{\text{Cu}^{\text{II}}} + 2 \cdot V_{\text{Nb}^{\text{V}}} + 5 \cdot V_{\text{O}} + 2 \cdot V_{\text{F}} = 79$	114,49 %
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{Nb}^{\text{IV}}\text{O}_5\text{F}$	$V_{\text{Cu}^{\text{II}}} + V_{\text{Nb}^{\text{IV}}} + V_{\text{Nb}^{\text{V}}} + 5 \cdot V_{\text{O}} + V_{\text{F}} = 68,5$	99,28 %
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{IV}}_2\text{O}_4\text{F}_2$	$V_{\text{Cu}^{\text{II}}} + 2 \cdot V_{\text{Nb}^{\text{IV}}} + 4 \cdot V_{\text{O}} + 2 \cdot V_{\text{F}} = 68$	98,55 %
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{O}_5\text{F}$	$V_{\text{Cu}^{\text{I}}} + 2 \cdot V_{\text{Nb}^{\text{V}}} + 5 \cdot V_{\text{O}} + 2 \cdot V_{\text{F}} = 69,5$	100,72 %
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{Nb}^{\text{IV}}\text{O}_5\text{F}$	$V_{\text{Cu}^{\text{I}}} + V_{\text{Nb}^{\text{IV}}} + V_{\text{Nb}^{\text{V}}} + 5 \cdot V_{\text{O}} + V_{\text{F}} = 68,5$	100 %

Man sieht, dass eine Fluorierung, die mit einem Austausch eines Sauerstoff-Atoms gegen ein Fluor-Atom und gleichzeitiger Reduzierung von Nb^{V} zu Nb^{IV} , zu einer Volumenabnahme von 0,72% führen sollte. CuNb_2O_6 (*Columbit* Modifikation) würde nach einer erfolgreichen Fluorierung statt einem Volumen der Elementarzelle von $405,7 \text{ \AA}^3$, eines von $402,8 \text{ \AA}^3$ aufweisen. Für die zukünftigen Fluorierungen wurde das Augenmerk auf die Verbindung CuNb_2O_6 gelegt, da dieses durch die zweifache Reduzierungsmöglichkeit ein labileres System darstellt als z.B. eine Verbindung in der weder das A-Element noch das B-Element für Reduzierungen anfällig wären.

Es existiert eine Vielzahl von möglichen Fluoriden innerhalb der Familie der ternären Niob- und Tantal-Verbindungen. Wenngleich man keine ternären Nioboxyfluoride mit der gewünschten Zusammensetzung findet, beschreiben *A. Wold et al.* die erfolgreiche Umsetzung von CuNb_2O_6 mit Fluor. Hierbei handelt es sich um das $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ [KDK80a]. Die Autoren stellen dieses $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ als fluoriertes Kupferniobat vor, welches durch 4-stündige Reduktion mit HF-Gas bei 800°C als dunkel-braunes Pulver gewonnen werden konnte. Sie geben eine orthorhombische Raumgruppe mit den Gitterparametern $a = 9,665 (5) \text{ \AA}$, $b = 10,395 (3) \text{ \AA}$, $c = 7,847 (3) \text{ \AA}$, $V = 788,37 \text{ \AA}^3$ an.

Es wurden innerhalb der vorliegenden Arbeit ebenfalls Fluorierungsversuche an andere Verbindungen durchgeführt. Eine Erfolg versprechende Verbindung, die fluoriert werden sollte war $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$. Durch eine vorangegangene Reduzierung durch ein Wasserstoff-Gemisch sollten Fehlstellen in das Gitter eingebaut werden, um danach Fluor in die Verbindung einzubringen. Die Inspiration zur Durchführung dieser Versuche gab ein Bericht von *García-Alvarado et al.* welche erfolgreich Manganniobat mit einem 5%igen Wasserstoff-Argon Gemisch umsetzten und dadurch $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ erhielten [GOV06a]. Analysiert wurde diese reduzierte Manganverbindung durch Röntgendiffraktometrie, wodurch festgestellt werden konnte, dass das Volumen durch die Reduktion durch Wasserstoff um 0,22% von $425,09 \text{ \AA}^3$ auf $424,12 \text{ \AA}^3$ schrumpft. Tabelle 23 zeigt die Versuche mit MnNb_2O_6 und Wasserstoff zur Reduktion.

Tabelle 23: Volumen der möglichen reduzierten Manganniobate

Probe	001a	001b	002a	003a	005a	006a	007a	008a
Bedingungen		10h 1100°C 7,5% H_2	18h 1100°C 7,5% H_2	12h 1200°C 7,5% H_2		2h 1000°C reiner H_2	5h 1000°C reiner H_2	12h 1000°C reiner H_2
Produkte	MnNb_2O_6	MnNb_2O_6	MnNb_2O_6	MnNb_2O_6	MnNb_2O_6	MnNb_2O_6 + Nebenphase	MnNb_2O_6 + Nebenphase	$\text{Mn}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$
Vol. / \AA^3	423,453(5)	423,360(4)	423,528(8)	423,520(5)	423,564(6)	423,539(6)	423,597(5)	/

Die experimentellen Versuche MnNb_2O_6 zu reduzieren, zeigten nicht das gewünschte Ergebnis. So konnte ausgehend von Probe 001a durch verschiedene Bedingungen keine signifikante Änderung des Volumens der Elementarzelle erreicht werden. Experimente an den Proben 001b, 002a, 003a wurden jeweils mit Hydrostar (7,5% H_2 / Ar – Gemisch) durchgeführt. Bei Probe 006a, 007a, 008a wurde versucht, ausgehend von Probe 005a, diese mit reinem Wasserstoff (99,7%) zu reduzieren. Drastischere Reduzierungsbedingungen als

Hydrostar führten zu $\text{MnNb}_3\text{O}_{11}$, wohingegen die sanften Bedingungen mit Hydrostar zu keiner Volumenänderung führten. Lediglich das visuelle Erscheinungsbild änderte sich von gelb-ocker zu einem gelb-grün. Trotzdem sollten Fluorierungsversuche an dem ursprünglichen und dem wasserstoffbehandelten MnNb_2O_6 durchgeführt werden. Diese führten allerdings zu keinem Erfolg (siehe Anhang II).

Am erfolgversprechendsten scheinen Versuche an der Verbindung CuNb_2O_6 zu sein, besonders, da die Existenz eines fluorierten Kupferniobats gegeben ist.

Die gezielte Bandlückenvariation mittels Fluorierung eines Oxids wurde zur Demonstration an Perowskitstrukturen betrachtet. Diese Verbindungen wurden von Dipl. Chemiker O. Clemens synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Bandlücke vermessen (siehe Tabelle 24) [Cle09a].

Tabelle 24: Bandlücke fluorierter und unfluorierter Produkte.

Verbindung	Bandlücke E_g / eV
$\text{BaFeO}_{2,5}$	3,83
BaFeO_2F	3,55
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{FeO}_3$	3,80
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{FeO}_2\text{F}$	3,53

Die beobachtete Verkleinerung der Bandlücke wird durch die Literatur bestätigt, wo über Fluor-Dotierungen an TiO_2 berichtet wird. So messen *Cheng et al.* eine Reduzierung der Bandlücke von 3,15 auf 3,04 eV bei nano- TiO_2 [CLL08a]. *Yu et al.* finden eine Verringerung um 0,05 eV bei $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ -Pulver [YYW02a]. Auf die genaue Theorie der Dotierungen bei Halbleitern (n-Typ, p-Typ) und ihren Effekten auf die Bandstruktur wird hier nicht explizit eingegangen, sondern auf die entsprechende Fachliteratur zu diesem Thema verwiesen.

Man findet weiterhin eine stark erhöhte Aktivität bei F-dotiertem TiO_2 für die Oxidation von Phenolen, Benzolen, und weiteren [MMM00a, PC04a, PC05a]. Die genauen physikalischen Vorgänge werden noch kontrovers diskutiert, aber man geht davon aus, dass aufgrund des Austauschs von Oberflächen-OH-Gruppen durch Fluor, mehr freie OH-Radikale gebildet werden, die die Aktivität erhöhen [PC05a, LX06a].

5.4.2 Fluorierungsversuche an CuNb_2O_6

NH_4F als Fluorierungsmittel

Alle Fluorierungsversuche mit NH_4F zeigten keine signifikante Änderung des Volumens. Es wurden verschiedene Temperatur- und Versuchsbedingungen getestet (siehe Anhang II). Exemplarisch wird hier nur das Beugungsdiagramm von CuNb_2O_6 gezeigt (siehe Abbildung 47).

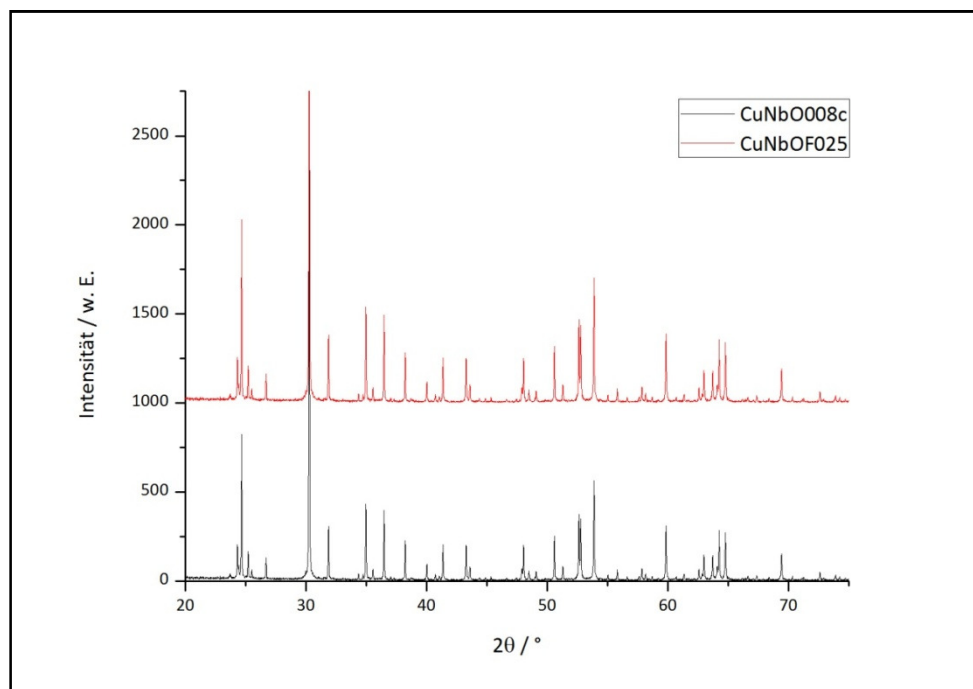


Abbildung 47: CuNb_2O_6 vor und nach der Fluorierung mit NH_4F . Legende siehe Anhang II.

In schwarz ist hier die originale CuNb_2O_6 -Probe, in rot die mit NH_4F fluorierte Probe zu sehen. Man findet keine signifikante Änderung der Gitterparameter. Die Reaktionsbedingungen dieses Versuches waren 600°C für 2 Stunden.

Auch MnNb_2O_6 sowie $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ wurden versucht auf die gleiche Weise zu fluorieren. Hier waren die Beugungsdiagramme ebenfalls identisch.

Man muss annehmen dass die Fluorierungskraft von NH_4F nicht ausreicht, um in die entsprechenden Verbindungen das Fluor einzubauen.

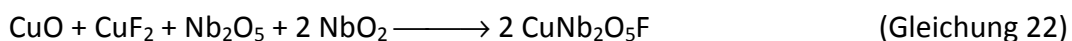
FC77 als Fluorierungsmittel

Versuche mittels FC77 führten ebenfalls zu keinen fluorierten Produkten im Temperaturbereich von 400-800°C. Die Probe färbte sich lediglich durch den gebildeten Kohlenstoff schwarz. Höhere Temperaturen führten zum Zersetzen der Kieselglas-Ampulle. Zusammenfassend waren die Temperaturen bei diesen Versuchen wahrscheinlich zu tief für eine ausreichende Reaktivität. Die meisten Niobate und Tantalate werden bei Temperaturen über 1000 °C synthetisiert. Solche Temperaturen waren aufgrund des Versuchsaufbaus nicht durchführbar.

CuF₂ als Fluorierungsmittel

Die Versuche mit CuF₂ und Nb₂O₅ wurden bei verschiedenen Temperaturen (von 400°C – 800°C) durchgeführt. An Luft wie unter Stickstoff-Atmosphäre ergaben sich keine signifikanten Änderungen des Volumens. Die Umsetzung in einer Kieselglasampulle brachte außer SiO₂ Verunreinigungen der Probe keine Änderung.

Es wurde daraufhin versucht, eine ähnliche Route einzuschlagen, wie sie bei der EuNb₂O₆-Synthese verwendet wurde. Statt CuF₂, Nb₂O₅ wurde CuO, CuF₂, Nb₂O₅ und NbO₂ verwendet. Eine mögliche Reaktionsgleichung wäre dann folgende:



Als Produkt konnte mit dieser Syntheseroute jedoch nicht CuNb₂O₅F gewonnen werden. Stattdessen wurde neben den Ausgangsprodukten, in dem Beugungsdiagramm, Linien gefunden, die von *Wold et al.* als CuNb₂O_{5,3}F_{0,7} gekennzeichnet wurden. Zur genauen Analyse dieses Produkts wird auf Kapitel 5.4.3 verwiesen.

PVDF als Fluorierungsmittel

Gleiche Reaktionsbedingungen wie *Slater et al.* führten zu keinen fluorierten Produkten. In Abbildung 48 ist CuNb₂O₆ vor und nach der Synthese mit PVDF zu sehen. Man kann lediglich eine Messdauer-bedingte Änderung der Intensität erkennen, aber keine Variation der Gitterparameter. Bei diesem Versuch wurde CuNb₂O₆ mit PVDF im Kammerofen bei 400°C für 24 Stunden erhitzt.

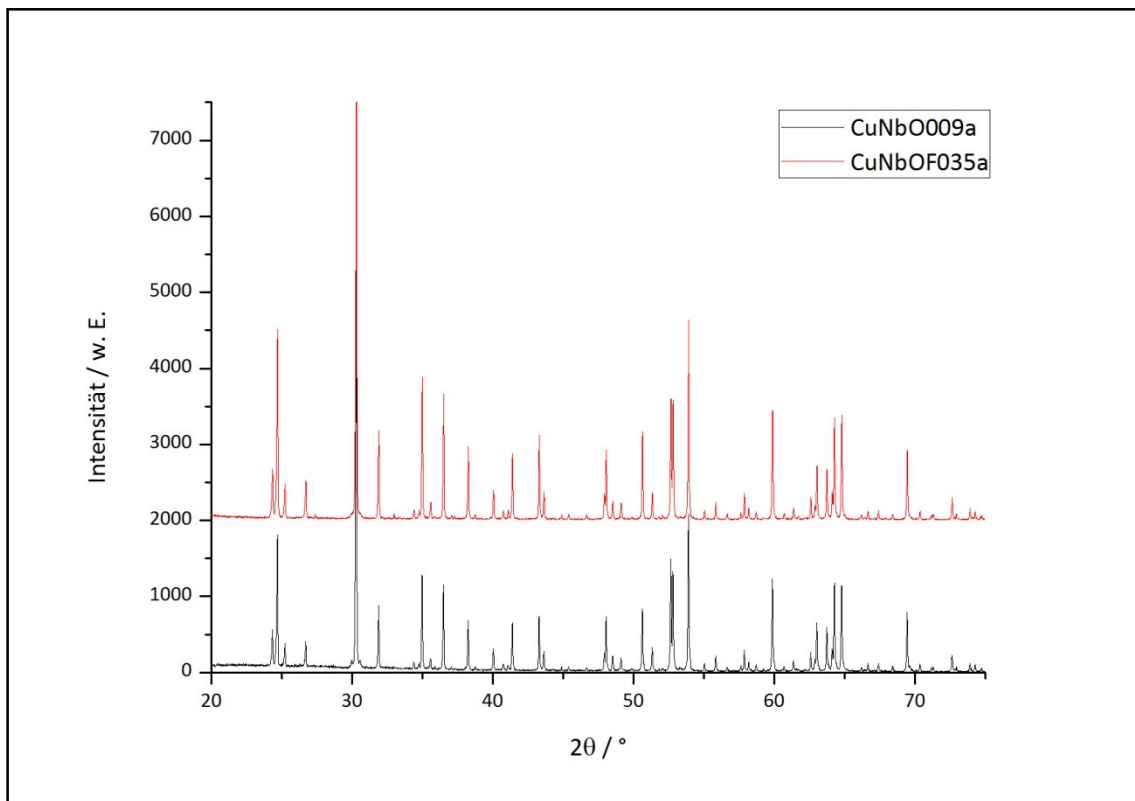


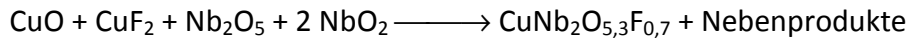
Abbildung 48: CuNb_2O_6 vor und nach der Fluorierung mit PVDF. Schwarz: CuNbOF035a , rot: CuNbO009a .

Für die genauen Synthesebedingungen wird auf Anhang II verwiesen.

Die gewählte Temperatur von 400°C scheint für die reaktionsträgeren Niobate (Synthese von CuNb_2O_6 beginnt bei 600°C) nicht ausreichend. Möchte man die Reaktionstemperatur erhöhen, so kann man nicht mehr unter Luft oder Schutzgas (N_2) arbeiten. Problematisch ist, dass PVDF sich ab 400°C zu gasförmigen Produkten zersetzt, und so in einem offenen System entweichen kann. Man muss also ein geschlossenes System wählen. Die Proben wurden in Kieselglasampullen abgeschmolzen und bei höheren Temperaturen umgesetzt. So gelang es ab 500°C in einer Ampulle, das literaturbeschriebene Produkt $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ zu gewinnen. Die explizite Analyse des braun-schwarzen Feststoffs wird im folgenden Kapitel eingehend beschrieben.

5.4.3 Analyse des Produkts der Fluorierungsversuche

Das von *Wold et al.* beschriebene $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ konnte als Produkt bei der Umsetzung von CuNb_2O_6 mit PVDF, aber auch mit der Synthese



gewonnen werden. Für weiter führende Untersuchungen wurde die CuNb_2O_6 + PVDF Route gewählt, da dies eine vereinfachte Syntheseroute erlaubt. Abbildung 49 zeigt das Beugungsdiagramm mit der entsprechenden Referenz (PDF-Datenbank #45-885). Die Synthese fand bei 800°C für 48h in einer Kieselglas-Ampulle statt.

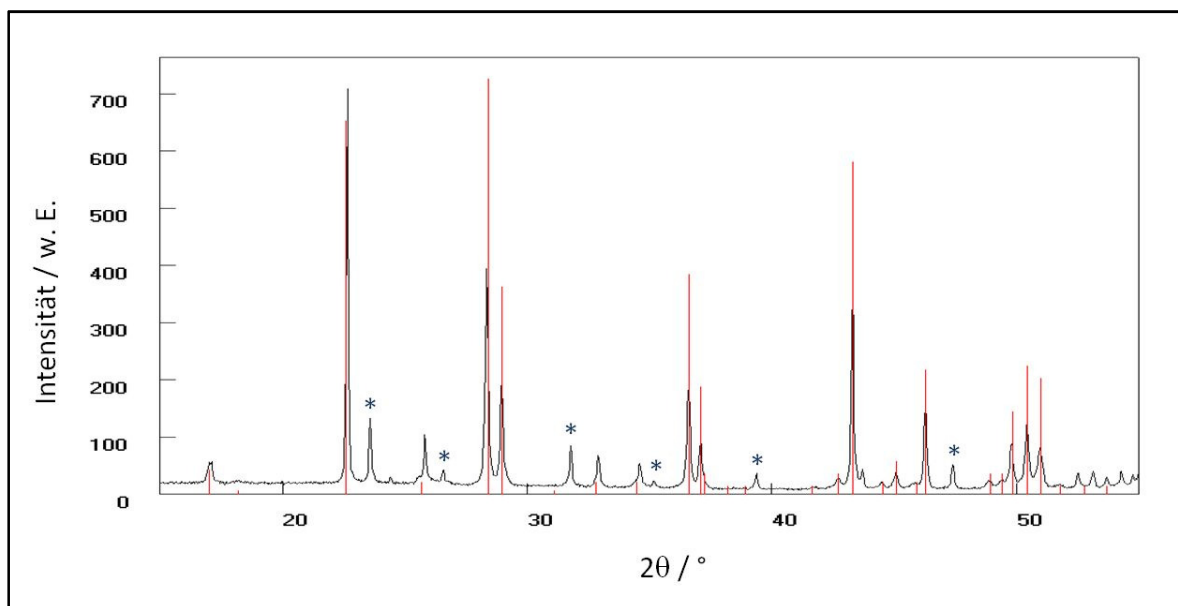


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ -Beugungsdiagramm. Schwarz: Dargestellte Phase.

Rot: Referenz [KDK80a]. * kennzeichnet mindestens eine Nebenphase

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Intensitäten der Probe nicht mit den Intensitäten der Referenz überein zu stimmen scheinen, außerdem deuten die nicht zugeordneten Reflexe (*) auf mindestens eine weitere Fremdphase hin. Vergleichend wurden Beugungsdiagramme von $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ -Proben aufgenommen, welche bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden (siehe Abbildung 50).

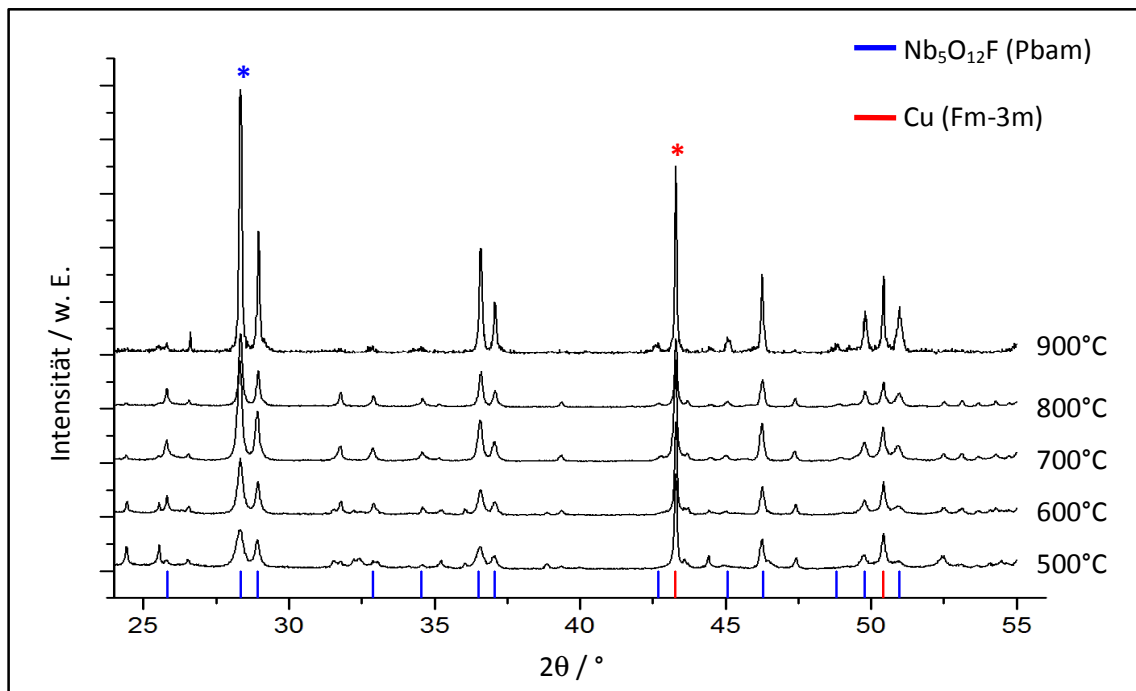


Abbildung 50: Ausschnitt aus den Beugungsdiagrammen der verschiedene Heizschemata für „ $\text{CuNb}_2\text{O}_{5.3}\text{F}_{0.7}$ “.

Stellt man nun die verschiedenen Beugungsdiagramme gegenüber, sieht man, dass die Reflexintensitäten der verschiedenen Phasen ungleichmäßig ansteigen. Würden die Reflexe alle zu einer Phase gehören, so müssten die Verhältnisse der Reflexintensitäten immer konstant bleiben. Ist bei 500°C die Intensität von * noch größer als die von *, so ändert sich dies bei 900°C. Der Verdacht liegt nahe, dass es sich hier nicht um eine Phase handeln kann. Tatsächlich handelt es sich um ein Phasengemisch von Kupfer, Niobpentoxid und Nioboxyfluoriden.

Tabelle 25 listet die genauen Phasenzusammensetzungen im Detail auf.

Alle Synthesen wurden in Ampullen durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug in der Regel 12 Stunden, lediglich die 800°C Probe wurde für 48 h erhitzt.

Tabelle 25: Produkte der „CuNb₂O_{5,3}F_{0,7}“-Synthesen. Referenzen aus der *Pearson's Crystal Data* und *Inorganic Crystal Structure Database*. Gemessenes Volumen in Å³.

Verbindung	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Nb₅O₁₂F (Pbam) PCD: #1412130	47% 708,4(1) Å ³	53% 708,36(9) Å ³	61% 707,51(5) Å ³	64% 707,49(4) Å ³	81% 707,101(4) Å ³
Cu (Fm$\bar{3}$m) PCD: #1412130	18% 47,291(3) Å ³	18% 47,351(4) Å ³	18% 47,306(3) Å ³	16% 47,324(2) Å ³	17% 47,316(3) Å ³
Nb₂O₅ (P2/m) PCD: #1400200	18% 1359,8(2) Å ³	11% 1361,4(3) Å ³	3%	3%	1%
Nb₃O₇F (Cmmm) ICSD: #28461	8% 311,28(7) Å ³	18% 311,46(3) Å ³	18% 311,27(3) Å ³	17% 311,55 (2)	1%
NbO₂F (Pm$\bar{3}$m) PCD: #1810830	9% 59,40(2) Å ³	/	/	/	/

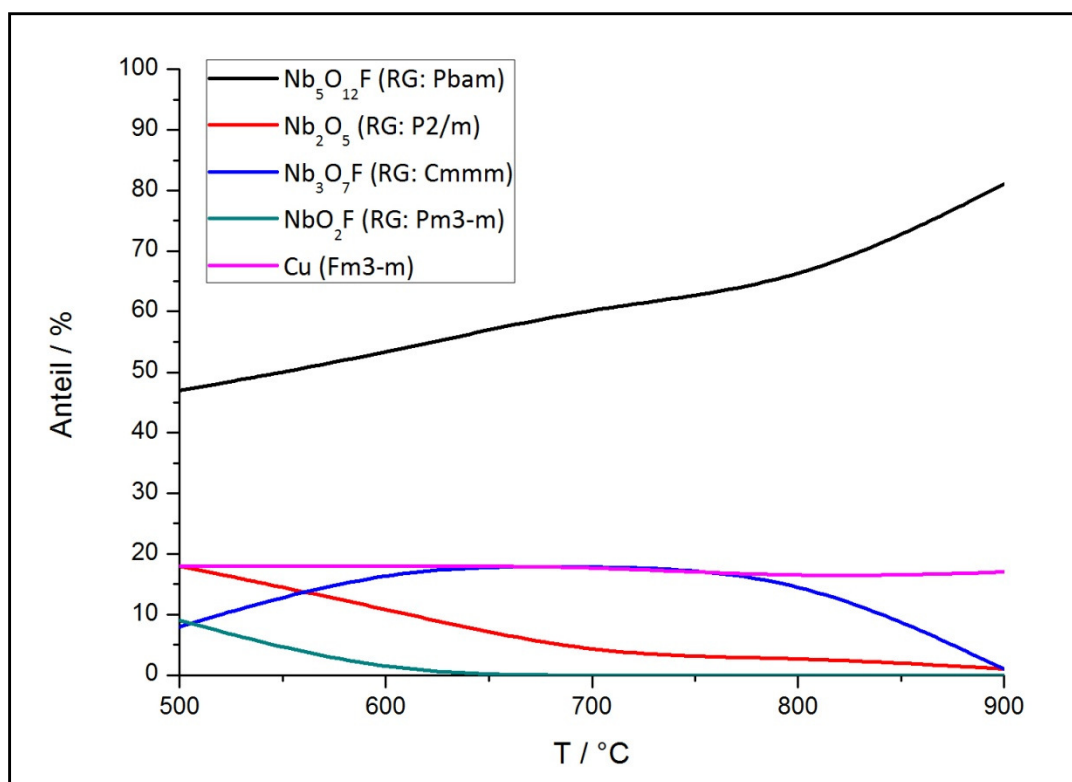


Abbildung 51: Graphische Darstellung der Tabelle 25. Produkte der „CuNb₂O_{5,3}F_{0,7}“-Synthesen.

Die Reduktionskraft des PVDF scheint schon bei der niedrigen Temperatur von 500°C und einem geschlossenem System auszureichen, um das Cu²⁺ aus dem CuNb₂O₆ zu elementarem Kupfer zu reduzieren. Erhält man bei 500°C noch ein Gemisch von verschiedenen

Nioboxyfluoriden, so ändert sich dies mit Erhöhung der Reaktionstemperatur. Bei 900°C findet man fast nur noch das $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ und elementares Kupfer. Vergleicht man die Zusammensetzungen, so scheint das bei niedriger Temperatur gebildete $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ und Nb_2O_5 bei 900°C zu $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ zu reagieren. Auffallend ist, dass sich das Volumen der gebildeten $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ -Phase mit erhöhter Temperatur zu verkleinern scheint. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich der Einbau von verschiedenen Gehalten von Fluor, wie es für die Verbindung CuNb_2O_6 gewünscht war.

Nach der Erkenntnis dass das erhaltene Fluorierungsprodukt „ $\text{CuNb}_2\text{O}_{5,3}\text{F}_{0,7}$ “ nicht das ist, wofür es *Wold et al.* hielten, und alle Fluorierungsversuche mit NH_4F , CuF_2 , FC77 und PVDF zu keinem sichtlichen Erfolg führten, wurden die Versuche CuNb_2O_6 zu fluorieren eingestellt.

5.4.4 Fluorierungsversuche an anderen Verbindungen

Auch die Fluorierungsversuche an anderen ausgewählten Vanadaten, Niobaten, Tantalaten und Antimonaten führten zu keinem positiven Ergebnis. Für die Versuchsbedingungen sowie die Reaktionsprodukte wird auf den Anhang II verwiesen.

5.5 Photokatalytische Messungen

5.5.1 Ergebnisse der photokatalytischen Messungen in H₂O

Zu Beginn der photokatalytischen Versuche wurde geplant, photokatalytische Messungen nach einem bestimmten Versuchsschema ablaufen zu lassen. Das Schema ist hier beispielhaft an einer Messung von NiTa₂O₆ in Abbildung 52 gezeigt.

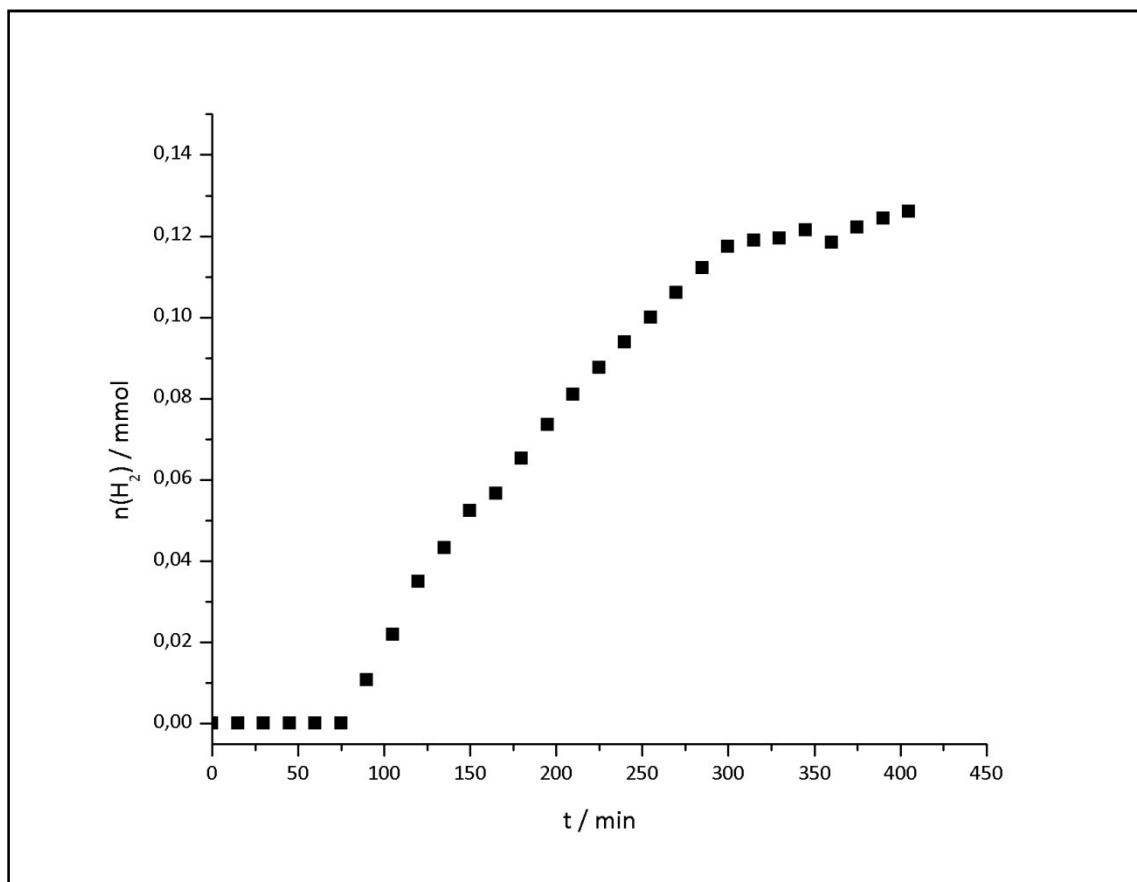


Abbildung 52: Gemessene Aktivität von 500 mg NiTa₂O₆ im Verlauf von 400 min.

Die geplante Messeinteilung sah vor, dass die Probe zuerst eine 60-minütige Totzeit durchlief, in der die Lampe ausgeschaltet war, um auf etwaige Undichtigkeiten zu prüfen. Danach wurde die Probe für 4 Stunden bestrahlt und nach einer einstündigen Totzeit nochmals einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde unterworfen. Die einstündige Pause gegen Ende der Messung sollte gewährleisten, dass die photokatalytische Aktivität lediglich von der bestrahlten Verbindung aus geht.

Man beobachtet bei manchen Messungen eine Verzögerung der Gas-Produktion, verantwortlich hierfür ist die Löslichkeit der Gase in Wasser. So ist die von Sauerstoff in Wasser deutlich höher als die von Wasserstoff. Für Sauerstoff wird eine Löslichkeit von 39 mg/l bei 20°C angegeben [EIN00a], was 1,22 mmol(O₂)/l entspricht. Wasserstoff dagegen besitzt eine Löslichkeit in Wasser, die bei 20°C mit 1,6 mg/l angegeben wird [EIN00b, BAS92a], dies entspricht 0,8 mmol(H₂)/l.

Tabelle 26 zeigt für Wasserstoff, die gemessenen Flächen, die umgerechnete Menge in µmol, die Aktivität pro Stunde und die Aktivität pro Stunde pro Gramm der gemessenen Substanzen.

Tabelle 26: Auszug aus den Messungen der photokatalytische Aktivität der Proben in Wasser.

Nur Wasserstoff. *: mehrfache Messungen. †: neue Lampe (Modell TQ150).

Die entsprechende Katalysatormenge wurde auf 1 g normiert. Siehe nachfolgenden Text.

Probe	Katalysator-Menge [mg]	GC-Signal (H ₂) nach 4 h normiert auf 1 g Kat. [w. E./g]	Stoffmenge(H ₂) nach 4h normier auf 1 g Kat. [µmol/g]	Aktivität n/t m [µmol/h·g]
Blindmessung*		0,9(7)	11,03	2,757
Blindmessung**†		2,4(5)	13,58	3,395
MgNb ₂ O ₆	500	14,08	33,44	8,359
CaNb ₂ O ₆ *	500	15,54(6)	35,92	8,979
MnNb ₂ O ₆ *	500	16(2)	36,70	9,175
MnNb ₂ O ₆ ^{mod.}	500	38,44	74,85	18,71
MnTa ₂ O ₆	250	24,8	51,66	12,91
FeNb ₂ O ₆ *	150	34,67(13)	68,44	17,11
CoNb ₂ O ₆	150	26	53,70	13,42
CoTa ₂ O ₆ *	500	28,16(14)	57,37	14,34
NiNb ₂ O ₆ *	500	31,54(4)	63,12	15,78
NiNb ₂ O ₆ †	250	22,47	47,70	11,92
NiTa ₂ O ₆	500	210,74	367,8	91,94
CuNb ₂ O ₆	500	14,44	34,05	8,512
CuTa ₂ O ₆	150	19,94	43,40	10,85
PbNb ₂ O ₆ *	150	23,61(7)	49,64	12,41
EuNb ₂ O ₆	500	31,52	63,08	15,77

Messungen mit Angabe einer Standardabweichung wurden mehrfach durchgeführt. Zur leichteren Übersicht sind diese Proben mit einem * gekennzeichnet. Versuche die mit einer neueren Lampe der gleichen Bauart durchgeführt wurden, sind mit einem [†] markiert. Tabelle 26 stellt nur einen Auszug aus den Gesamtmessungen da, welche im Anhang III zu finden sind. Es wurden wiederholt Blindmessungen durchgeführt, bei welchen keine Probe im Milli Q Wasser suspendiert wurde. Es wird weiterhin zur Vereinfachung postuliert, dass die Abhängigkeit von der Katalysatormenge zur Aktivität ein linearer sei, und so die eingewogene Menge vor der Umformung durch die Kalibrierfunktion auf 1 g normiert werden. Als Kriterium welche Messdaten auf diese Art normiert werden dürfen, soll die Fläche nach 4 h Messzeit größer sein als die dreifache Standardabweichung (s) des Mittelwerts \bar{x} der Blindmessung.

$$\text{GC – Signal nach 4h} > \bar{x} + 3 \cdot s = 0,9 + 2,1 = 3$$

Betrachtet man zum Beispiel CoTa_2O_6 , so wurde für 150 mg CoTa_2O_6 nach 4 Stunden eine Menge an Wasserstoff umgesetzt, die einem GC-Signal von 3,4 entspricht. Dieser Wert befindet sich nur knapp über dem Blindwert_{gemessen} und man kann keine zuverlässige Stoffmenge angeben. 500 mg CoTa_2O_6 sind dagegen in der Lage deutlich mehr Wasser zu H_2 umzusetzen, man erhält eine Fläche von 14,08 w. E., die einer Stoffmenge von 33,44 $\mu\text{mol H}_2$ entspricht. Vergleicht man das Verhältnis der Flächen und das der eingesetzten Menge, so stellt man fest, dass diese direkt miteinander zusammenhängen (siehe Tabelle 27). Gleiches beobachtet man auch z.B. bei CuNb_2O_6 und NiNb_2O_6 . Alle Messungen finden sich im Anhang III dieser Arbeit.

Tabelle 27: Zusammenhang zwischen der eingesetzten Menge Photokatalysator und der Aktivität

Probe	Masse / mg	Normierung auf die kleinere Masse	GC-Signal / w. E.	Normierung auf die kleinere Masse
$\text{CoTa}_2\text{O}_6^{500}$	500	3,33	14,08	4,14
$\text{CoTa}_2\text{O}_6^{150}$	150	1	3,40	1
$\text{CuNb}_2\text{O}_6^{500}$	500	2	7,22	2,04
$\text{CuNb}_2\text{O}_6^{250}$	250	1	3,53	1
$\text{NiNb}_2\text{O}_6^{500}$	500	2,5	15,77	2,71
$\text{NiNb}_2\text{O}_6^{200}$	200	1	5,82	1

Für EuNb_2O_6 konnte eine hohe photokatalytische Aktivität einmal beobachtet werden, jedoch leider nicht reproduziert. Es wurde in den Folgeversuchen zwar weniger Probemenge eingesetzt, aber dennoch war der Befund an Wasserstoff immer deutlich unter den Erwartungen.

Abbildung 53 zeigt die photokatalytischen Aktivitäten der einzelnen Verbindungen als Balkenschaubild.

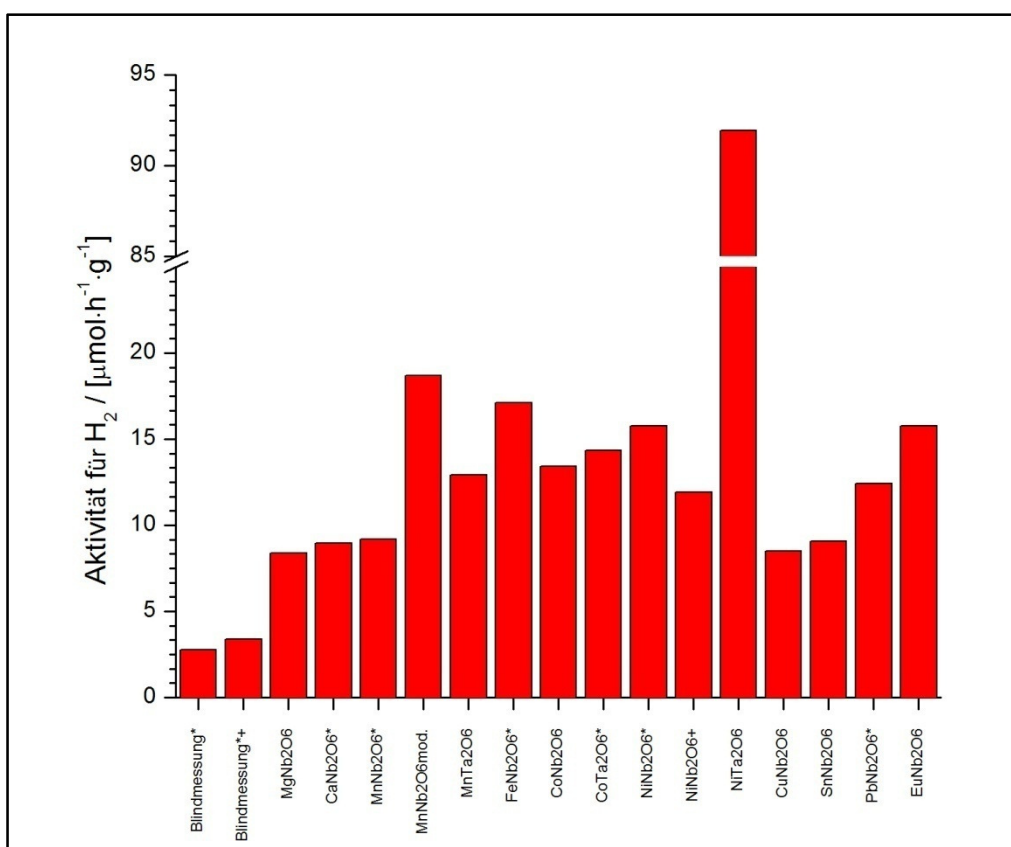


Abbildung 53: Photokatalytische Aktivität (H_2) der verschiedenen Katalysatoren.

Tabelle 28 zeigt einen Ausschnitt für die photokatalytische Aktivität für Sauerstoff der gemessenen Proben. Die vollständige Tabelle findet sich in Anhang III wieder. Auffällig ist, dass eine photokatalytische Aktivität für die Entstehung von Wasserstoff nicht zwangsweise eine für Sauerstoff zur Folge hat. Man muss annehmen, dass sich durch die Photokatalyse nicht zwangsweise elementarer dimerer Sauerstoff bildet, sondern dass sich auch Radikale, Peroxide oder andere Zwischenstufen bilden können, die sich in dem Wasser lösen. So kann

man oftmals beobachten dass sich bei einer solchen Photokatalyse Wasserstoff bildet, aber kein Sauerstoff [LLY95a].

Tabelle 28: Photokatalytische Aktivität der Proben in Wasser. Nur Sauerstoff.

*: mehrfache Messungen. †: neue Lampe (Modell TQ150).

Probe	Menge [mg]	GC-Signal (O ₂) nach 4h [w. E.]	GC-Signal (O ₂) nach 4h [w.E] normiert auf 1g Kat.	Stoffmenge(O ₂) nach 4h [μmol]	Aktivität n/t·m [μmol/h·g]
Blindmessung*	-	1,2(3)	1,2	5,80	1,45
Blindmessung*†	-	1,1(1)	1,1	5,70	1,43
MgNb ₂ O ₆ *	500	0,7(4)	1,4	6,00	1,50
MnNb ₂ O ₆ *	500	1,7(2)	3,4	8,00	2,00
MnNb ₂ O ₆ ^{mod.}	500	1,31	2,62	7,22	1,81
MnTa ₂ O ₆	250	2,07	8,28	12,88	3,22
CoNb ₂ O ₆	150	0,58	3,87	8,47	2,12
CoNb ₂ O ₆	500	1,7	3,4	8,00	2,00
CoTa ₂ O ₆ *	150	0,88	5,87	10,47	2,62
CoTa ₂ O ₆ *	500	3(2)	6	10,60	2,65
NiNb ₂ O ₆	200	1,84	9,2	13,80	3,45
NiNb ₂ O ₆ *	500	2,0(2)	4	8,60	2,15
NiNb ₂ O ₆ [†]	250	1,11	4,44	9,04	2,26
NiTa ₂ O ₆	500	2,51	5,02	9,62	2,41
CuNb ₂ O ₆	150	1,98	13,2	17,80	4,45
CuNb ₂ O ₆	250	1,78	7,12	11,72	2,93
CuNb ₂ O ₆	500	1,54	3,08	7,68	1,92
EuNb ₂ O ₆	150	1,3(5)	8,67	13,27	3,32
EuNb ₂ O ₆	500	3,77	7,54	12,14	3,04

Da man für die Wahl der nutzbaren Messergebnisse die gleichen Kriterien ansetzen muss, wie für Wasserstoff-Produktion (GC-Signal nach 4h $> \bar{x} + 3 \cdot s$), sollte man diese Werte sehr kritisch diskutieren. Speziell bei CuNb₂O₆ zeigt sich, dass die Sauerstoffbestimmung gegenüber der Wasserstoffbestimmung doch einer deutlich größeren Varianz ausgesetzt ist. Gründe hierfür lassen sich einerseits in der schon vorher erwähnten Bildung von Nebenprodukten erklären, aber auch durch die Löslichkeit von O₂ in H₂O. Man muss davon ausgehen dass sich immer ein gewisser Anteil von Luftsauerstoff in dem Milli-Q Wasser gelöst hat. Schaltet man nun die UV-Tauchlampe ein, so erwärmt sich die Suspension trotz

intensiver Kühlung. Auch wenn es sich nur um eine geringe Temperaturerhöhung handelt, so reicht dies um den gelösten Sauerstoff zum Teil auszutreiben.

Abbildung 54 zeigt das Balkendiagramm für die Wasserstoffproduktion und für die Sauerstoffproduktion nebeneinander.

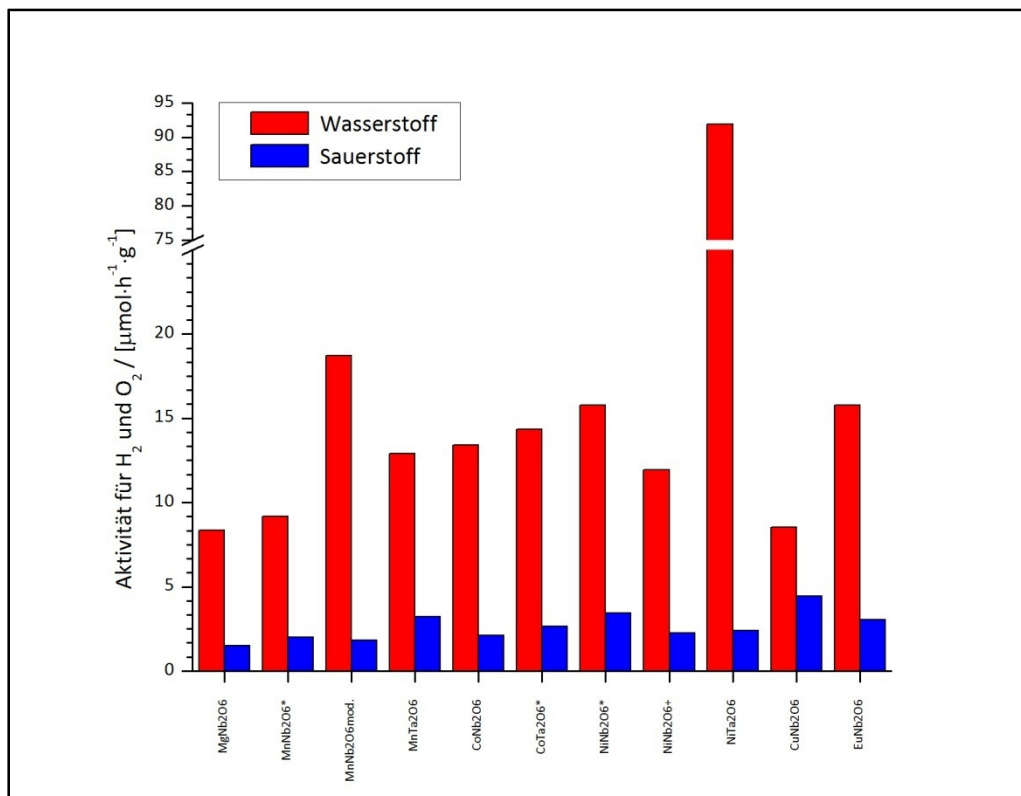


Abbildung 54: Photokatalytische Aktivität (O₂ und H₂) der verschiedenen Katalysatoren im Vergleich.

5.5.2 Ergebnisse der photokatalytischen Messungen in Methanol

Die Messungen der Proben in Methanol wurden analog zu den Messungen in H₂O durchgeführt. Die Probe wurde in einer 10-prozentigen Methanol-Milli-Q-Wasser-Lösung suspendiert und dem gleichen Messprozess unterworfen.

Bereits bei den Blindmessungen fiel eine viel zu hohe Aktivität der Methanol-Wasser-Lösung auf. Es wurden verschiedene Methanol-Lösungen (99% zur Synthese, >99,8% p.a, für die HPLC) zur Katalyse eingesetzt, jedoch waren die Ergebnisse nicht reproduzierbar, beziehungsweise lieferten unnatürlich hohe Werte. Die produzierte Menge an H₂ ist bei fast allen Proben mit Katalysator geringer, als die produzierte Menge an H₂ bei der

Blindprobenmessung. Speziell wenn man mehr Probenmenge einsetzt (150 mg im Vergleich zu 500 mg) fällt dies auf. Tabelle 29 listet nur einen Ausschnitt über die Wasserstoffproduktionen der einzelnen Versuche auf, um einen Einblick über die Unreproduzierbarkeit des Systems zu geben. Die Tabelle in ihrer Gesamtheit ist in Anhang III zu finden.

Tabelle 29: Photokatalytische Aktivität der Proben in Methanol. Nur Wasserstoff.

Probenname	Katalysator- menge [mg]	GC-Signal (H ₂) nach 4h [w. E.]
Blindmessung		89,26
Blindmessung		31,84
Blindmessung		25,68
CaNb ₂ O ₆	150	138,04
CaNb ₂ O ₆	500	56,24
TiO ₂ (Rutil)	150	23,44
MnNb ₂ O ₆	150	73,88
MnNb ₂ O ₆	500	50,67
CoNb ₂ O ₆	200	30,01
CoNb ₂ O ₆	200	71,92
CoNb ₂ O ₆	200	46,07

Bei der Durchführung dieser Methanol-Wasser-Messungen wurde festgestellt, dass zum Teil deutlich geringere Aktivitäten gefunden wurden, sobald der potentielle Katalysator in der Flüssigkeit suspendiert wurde. So muss man annehmen, dass das Licht der Tauchlampe durch den suspendierten Katalysator so stark gestreut wird, dass die Aktivität abnimmt. Würde man eine photokatalytische Aktivität einer Probe messen wollen, so muss diese höher sein, als der Verlust der Aktivität durch die Lichtstreuung der Suspension. Dies war in keinem der untersuchten Proben der Fall.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass dort für die Versuche in Methanol eine 300 W Xe-Lampe benutzt wurde, man jedoch durch den zusätzlichen Einsatz von Filtern den unteren Wellenlängenbereich abtrennte. So messen *Kudo et al.* [KK07a] in einem Wellenlängenbereich >440 nm. Die Vermutung liegt nahe, dass der fehlende Filter bei den eigenen durchgeführten Versuchen zu einer photokatalytischen Spaltung des Methanols (ohne Katalysator) führte. Diese Wasserstoffproduktion war so hoch, dass es nicht möglich war eine erhöhte Aktivität durch einen Zusatz von einem Photokatalysator zu erreichen.

5.6 Bandlücken, Farbe und Gegenüberstellung der katalytischen Aktivität der Produkte

Tabelle 30 zeigt die durch Reflexionsspektroskopie ermittelten Bandlücken.

Tabelle 30: Bandlücken und Farbe der Produkte.

Produkt	gemessene Bandlücke [eV]	Farbe	Aktivität: n/t m [μmol/h·g]
CaV ₂ O ₆		hellbraun/orange	/
CoV ₂ O ₆		schwarz/braun	/
MgV ₂ O ₆		braun	/
MgTa ₂ O ₆		weiß	/
EuNb ₂ O ₆	1,27	schwarz	15,77
FeNb ₂ O ₆	1,46	braun/orange	17,11
NiV ₂ O ₆	1,68	schwarz/braun	/
MnV ₂ O ₆	1,69	braun	/
SnNb ₂ O ₆	2,3	gelb	9,09
CuNb ₂ O ₆	2,7	gelb/braun	8,51
CuTa ₂ O ₆	2,78	leuchtend neongrün	10,85
CoNb ₂ O ₆	2,88	blau	13,42
MnNb ₂ O ₆ ^{mod}	2,9	gelb/grün	18,71
MnNb ₂ O ₆	2,96	gelb/ocker	9,18
TiO ₂ – Rutil	3,08	weiß	0
NiNb ₂ O ₆	3,25	leuchtend gelb	15,78
TiO ₂ – Anatas	3,28	weiß	0
CoTa ₂ O ₆	3,32	leuchtend lila	14,34
BaNb ₂ O ₆	3,38	gelblich/weiß	/
PbNb ₂ O ₆	3,5	weiß	12,41
MnTa ₂ O ₆	3,54	braun	/
NiTa ₂ O ₆	3,64	gelb/grün	91,94
CaNb ₂ O ₆	3,84	weiß	8,98
SrNb ₂ O ₆	3,88	weiß	/
MgNb ₂ O ₆	3,92	weiß	8,36
ZnNb ₂ O ₆	4	weiß	0

Auffallend ist die hohe Aktivität bei NiTa_2O_6 , obgleich die Bandlücke keine Rückschlüsse auf irgendwelche Besonderheiten zulässt. Man muss annehmen, dass sich bei der Synthese von NiTa_2O_6 auch NiO gebildet hat, bedingt durch eine nicht-stöchiometrische Einwaage. Das eingesetzte NiO zur Synthese wurde titrimetrisch auf seinen Ni^{2+} -Gehalt bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Charge von dem benutzten schwarzem NiO , einen Unterbefund an Ni^{2+} -Ionen besitzt. Die Hypothese war, dass es sich bei diesem NiO , welches reinphasig grün erscheint, wahrscheinlich um ein Gemisch von verschiedenen Nickeloxiden handelt. Da die Verunreinigung nur im geringen Prozentbereich war, und auch das Endprodukt röntgenographisch rein war, wurde auf eine Vorreinigung des NiO verzichtet. Allerdings ist das Beladen eines Photokatalysators mit NiO eine gängige und viel durchgeführte Methode um eine höhere Aktivität zu erreichen. So erreicht man durch diese Technik um bis zu 1000% höhere Aktivitäten [KK98a, KK99a, KK01a, KK03a, KK00a, KAK03a, IKO4a].

Sortiert man die Produkte nach der Bandlücke und ihrer photokatalytischen Aktivität, so erhält man Abbildung 55.

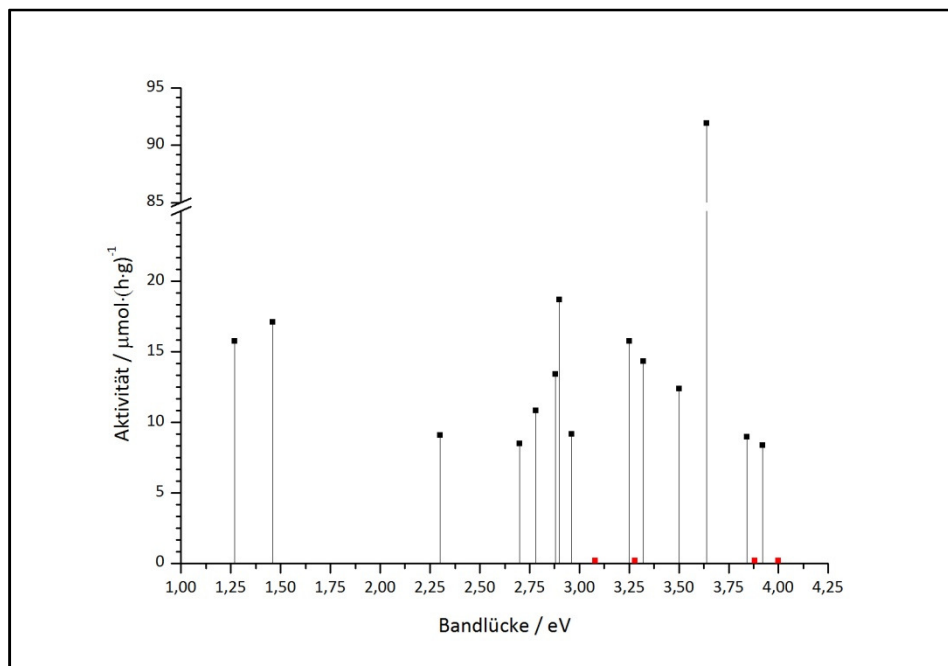


Abbildung 55: Auftragung Bandlücke gegen Aktivität. Werte siehe Tabelle 30.

Man stellt fest dass für die gegebene Lichtquelle, die beste photokatalytische Aktivität für ~ 3 eV erreicht wird. Lässt man die Aktivität von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{mod}}$ außer Betracht, so sieht man ein Maximum bei 3,25 eV. Dies scheint die optimale Bandlücke für die photokatalytische

Spaltung von H_2O zu sein. Ist die Bandlücke größer oder kleiner, nimmt die Aktivität ab. Bei ZnNb_2O_6 scheint die Bandlücke an einer ungünstigen Position zu sein, so dass es hierbei nicht zu einer photokatalytischen Spaltung kommt. Ist die Bandlücke größer als 3,85 eV, so fällt die Aktivität ab. Zur Wichtigkeit der Position und Größe der Bandlücke wird nochmals auf Kapitel 3.1.2 verwiesen.

5.7 Sauerstoffgehalte bestimmt durch Stickstoff-Sauerstoff-Analyse

Zur Überprüfung, ob trotz der unveränderten Zellvolumina nicht doch eine Fluorierung an den Zielverbindungen stattfand, wurden verschiedene Proben noch auf ihren Sauerstoffgehalt überprüft.

Hierbei wurden kleine Einwaagen (2-5 mg) in der Heißextraktion auf Temperaturen bis 3000 °C aufgeheizt. Abbildung 56 zeigt einen aufgenommen Graphen der NOA. Bei diesem Versuchsschema wurde 42 Sekunden lang auf 5000 Watt hochgeheizt, diese Temperatur dann für weiter 15 Sekunden gehalten und dann wieder abgekühlt. Man sieht dass der komplette Sauerstoff schon nach 40 Sekunden zu CO bzw. CO₂ umgesetzt ist.

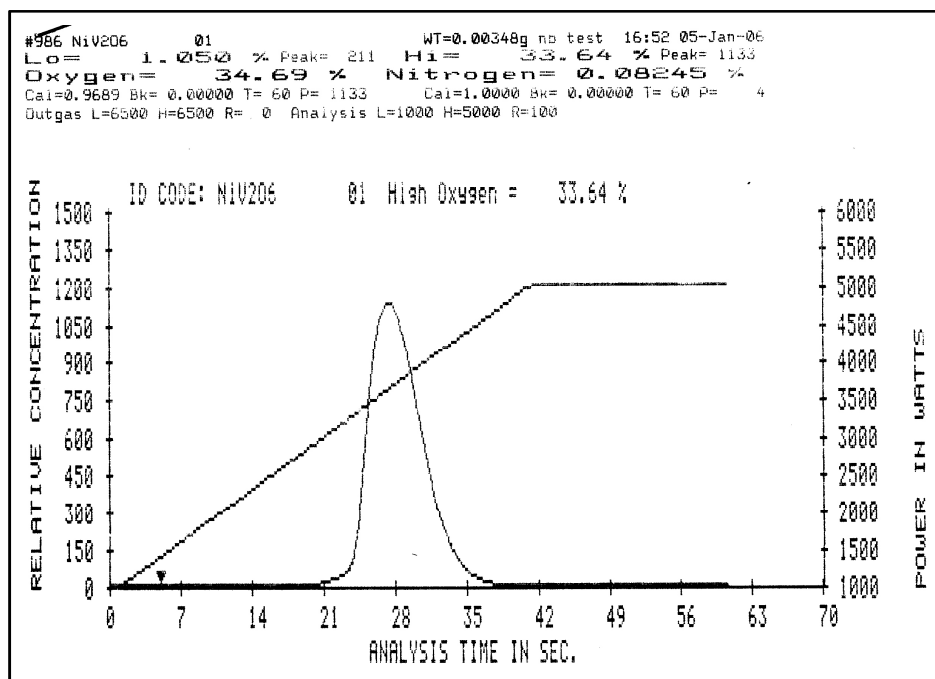


Abbildung 56: NOA-Messung von NiV₂O₆ im Nickel-Korb.

Tabelle 31 zeigt die gemessenen Sauerstoffgehalte von CuNb₂O₆. Weitere Messungen finden sich im Anhang IV.

Tabelle 31: Sauerstoffgehalte von CuNb_2O_6 , bestimmt durch die NOA

Gemessene Probe	Methode, Messbedingungen	erwarteter O ₂ -Gehalt Massen-%	gemessener Sauerstoffgehalt / %
CuNb_2O_6	pur	28,63	27,9(3)
CuNb_2O_6	pur	28,63	27,3(1)
CuNb_2O_6	pur	28,63	27,9(1)
CuNb_2O_6	pur	28,63	27,8(5)
CuNb_2O_6	pur	28,63	27,7(4)
$\text{CuAc}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{PTFE}$	Edukt + PTFE 1000 °C, 24h	28,63	27,4(2)
$\text{CuAc}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{PVDF (1:1)}$	Edukt + PVDF 1000 °C, 24h	28,63	27,5(1)
$\text{CuAc}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{PVDF (1:5)}$	Edukt + PVDF 1000 °C, 24h	28,63	27,2(3)
$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{PVDF (1:1)}$	Produkt + PVDF 400°C, 24h	28,63	27,5(2)
$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{PVDF (1:1)}$	Produkt + PVDF 400°C, 24h	28,63	27,7(3)
$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{PVDF (1:5)}$	Produkt + PVDF 400°C, 24h	28,63	28,1(2)

Die Standardabweichung wurde durch mehrfache Analysen an der gleichen Substanz erhalten. In der Regel wurde jede Probe 5 Mal vermessen. Mehrmalige Messungen weisen darauf hin, dass die Probe zur Überprüfung nach einer gewissen Zeit nochmals vermessen wurde. Aufgrund der hohen Standardabweichung ist es nicht möglich zu entscheiden, ob es sich bei der Änderung des Sauerstoffgehalts der Proben um eine signifikante Änderung handelt. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 57 die ermittelten Sauerstoffgehalte von CuNb_2O_6 mit ihrer Standardabweichung.

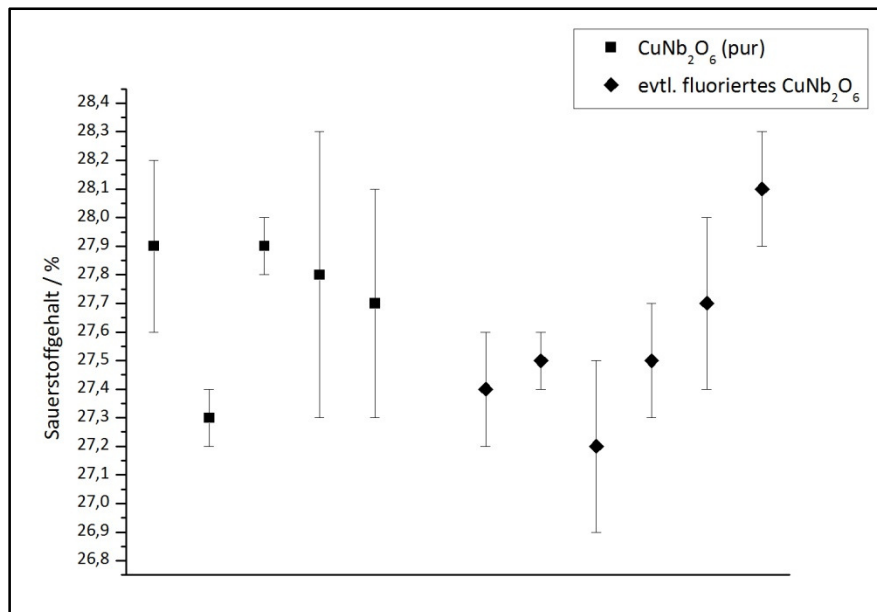


Abbildung 57: Gemessene Sauerstoffgehalte von CuNb₂O₆ mit Standardabweichung.

Es stellt sich die Frage, wie viel Fluor zum Beispiel in CuNb₂O₆ eingebaut werden muss, damit die Änderung des Sauerstoffgehalts von der NOA erfasst werden kann. Geht man von einer Genauigkeit von 0,7 – 1 % dieser Methode aus, so lässt sich errechnen, dass ab einem Gehalt von $x = 0,05$ in der Formel CuNb₂O_{6-x}F_{2-x} die NOA die Änderung des Sauerstoffgehalts detektieren können muss. In den durchgeführten Messungen verhindert die hohe Standardabweichung von stellenweise fast 2 % eine zuverlässige Aussage über eine mögliche Fluorierung.

Betrachtet man die anderen NOA-Messungen im Anhang IV, so fällt auf, dass bei manchen dieser Messungen der gefundene Sauerstoffgehalt deutlich geringer ist, als der erwartete. Hierbei handelt es sich meist um eine nicht vollständige Zersetzung der Fluorierungsprodukte, da die Versuche zum Teil bei niedrigen Temperaturen (350 – 400°C) durchgeführt wurden. In so einem Fall befinden sich Kohlenstoff- und/oder PVDF-Reste in der Probe, und täuschen eine höhere Einwaage vor, weswegen der Sauerstoff-Befund niedriger ausfällt. Röntgenographisch lassen sich solche Proben nicht aussortieren, das PVDF amorph ist, und so kein Beugungsprofil liefert. In anderen Fällen zersetzte sich die Zielphase zu einem Mehrphasengemisch. Im vorliegenden Beispiel (Abbildung 58) wurde CuTa₂O₆ zum Teil zu Ta₂O₅ und TaO₂F umgesetzt.

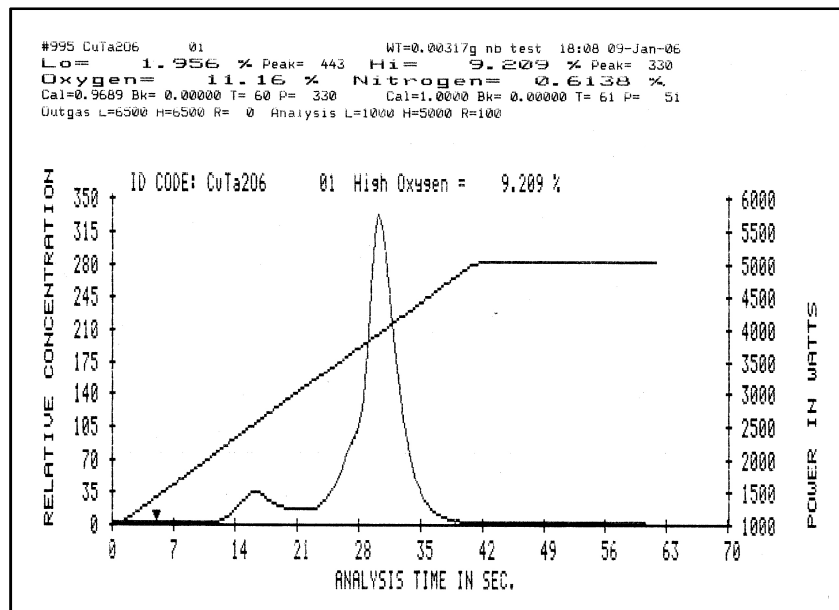


Abbildung 58: Sauerstoffgehalt von CuTa_2O_6 mit PVDF Verunreinigung.

Diese Nebenprodukte setzen sich schon bei niedrigerer Temperatur um, und man erhält ein Messprofil, welches mehrere Maxima aufweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Sauerstoffanalyse mittels NOA nicht empfindlich genug ist, um eine zuverlässige Aussage über eine mögliche Fluorierung zu liefern.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Strukturfelddiagramme erstellt, um die jeweiligen strukturellen Zusammenhänge der im weiteren Verlauf zu bearbeiteten Verbindungen der Summenformel AB_2O_6 zu erfassen. Außerdem wurden erstmals die Gitterparameter und Kristallstruktur von $EuNb_2O_6$ verfeinert. Anschließend erfolgten Versuche, die vorab hergestellten Oxide in partiell fluoridierte Verbindungen (z. B. $AB_2O_{5-x}F_{2x}$, $AB^{IV}B^VO_6F$, $A^IB_2O_6F$) umzuwandeln bzw. diese durch geeignete Wahl der Vorstufe direkt darzustellen. Obgleich in der Literatur die Existenz eines fluoridierten Kupferniobats mit der Summenformel $CuNb_2O_{5,3}F_{0,7}$ beschrieben wird, gelang es erst nach langen Bemühungen diese von *Wold et al.* berichtete Verbindung, durch die gewünschte Syntheseroute mit PVDF zu gewinnen. Wie sich allerdings herausstellte, beschrieben die Autoren die von ihnen gewonnene Verbindung fälschlicherweise als ein Kupfernioboxyfluorid. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem gewonnenen Produkt lediglich um eine Mischung von elementarem Kupfer und verschiedenen Nioboxyfluoriden handelt. Weitere Fluorierungen an anderen Zielverbindungen führten in keinen Fällen zu Umsetzungen zu einem fluoridierten ternären Oxid.

Man muss davon ausgehen, dass die Fluorierungstechnik mit PVDF (entsprechend MF_2 , NH_4F , FC77) für die gewählten Substanzklassen nicht optimal war, bzw. es erscheinen die Niobate der Form AB_2O_6 zu inert für eine Fluorierung. Jegliche Versuche die ternären Oxide zu Oxyfluoriden umzusetzen, waren hierbei nicht erfolgreich. Recherchen zeigen, dass die Idee der Reduzierung von Niob(V) zu Niob(IV) prinzipiell möglich ist, und auch schon von *Perrault* 1968 erforscht wurde [Per68a, YA76a]. Hierbei wurde ein Nioboxyfluorid mit der Summenformel $Ca_2Nb_2O_6F$ vorgestellt, wobei Niob in der Oxidationsstufe IV und V vorliegt. Bei dieser Synthese wurden folgende Edukte eingesetzt 1,5 CaO , 0,5 CaF_2 , NbO_2 , 0,5 Nb_2O_5 und im Vakuum getempert. Darüber hinaus wäre in dem System $CuNb_2O_6$ eine Reduktion von Cu(II) auf Cu(I) vorstellbar, so dass man als Produkt $Cu^INb_2O_5F$ erhält. Diese AB_2X_6 Verbindungen mit einem 1-wertigen A-Metall und Fluor neben Sauerstoff sind existent, z. B. $RbTa_2O_5F$ oder $TiNb_2O_5F$ [GHK76a, FJP79a]. Die Verbindung $CuNbO_3F$ mit 2-wertigem Kupfer und 5-wertigem Niob ist ebenfalls bekannt, wobei diese Synthese allerdings auf der Verwendung von NbO_2F beruht [LS79a].

Weiterhin wurde in dieser Arbeit eine Vielzahl von Oxiden auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht, wobei die Kalibrierung der Messapparatur durch die Abhängigkeit der Wasserstoffbildung von Elektrolysedauer und Stromspannung nicht trivial war und viel Aufmerksamkeit erforderte. Die unbedingte Einhaltung eines immer gleich bleibenden Versuchsumfeldes ist, bedingt durch die Sensibilität des Systems gegenüber Undichtigkeit, Sedimentation der mikropartikularen Proben, sowie gleichbleibende Qualität der Strahlungsquelle, erschwert. Diese Faktoren sind wichtige Parameter, die die Qualität der Messungen stark einschränken, und deren Lösung im Rahmen des gegebenen Untersuchungszeitraums nur zum Teil erfolgreich war.

Künftige Arbeiten sollten eine abgeänderte Syntheseführung zur Herstellung von Vertretern der ternären Nioboxide mit einer Summenformel von AB_2O_6 beinhalten. Hierbei würde sich anbieten, dass man von vorfluoriertes Nioboxiden als Edukte ausgeht. Die große Vielzahl an diesen Nioboxyfluoriden könnte einen alternativen Zugang zu möglichen fluorierten ternären Zielverbindungen ermöglichen [Gru79a, LRL02a, Agu02a]. Nach Anpassung der entsprechenden Stöchiometrie, könnte dies eine erfolgversprechende Route darstellen. Möchte man die PVDF-Synthese weiterhin beibehalten, so sollte eine andere Strukturfamilie als Zielverbindung gewählt werden, da die in dieser Arbeit getesteten Verbindungen für eine Fluorierung mit dieser Technik nicht zugänglich waren. Perowskit oder perowskitverwandte Strukturen mit Niob wären hierbei sicherlich bessere Kandidaten, wobei zu erwähnen ist dass einfache Oxifluoride der Form ABO_2F (z. B. $LiNbO_2F$ [Agu02a]) bereits gut erforscht sind, und somit keinen Wissenszuwachs beinhalten. Auch gibt es Perowskit-Strukturen die eine photokatalytische Aktivität besitzen. Als Beispiele wären hier die $ATaO_3$ ($A=Li, Na, K$) zu nennen, die schon ausführlich untersucht sind [KK03a]. Zu bevorzugen wäre eine Konzentration auf PVDF-Fluorierungen von Verbindungen die eine Perowskit-Überstruktur aufweisen.

Diese Substanzen könnten ebenfalls auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht werden, wobei Wiederholungen der Messungen aufgrund der hohen Standardabweichung bei den geringen Intensitäten der Signale unerlässlich sind. Um diesem Entgegen zu wirken, wären ein größerer Reaktor und eine stärkere Lichtquelle eine mögliche Alternative. Erhöht man lediglich die Menge an Katalysator, so verringert man automatisch den Oberflächenanteil des Materials der maximal bestrahlt werden kann, was nicht einer idealen Ausnutzung des

Katalysators entspricht. Ein größerer Reaktor mit mehr Wasser würde zwar den Blindwert erhöhen, jedoch eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis beinhalten, was eine zuverlässigere und glaubwürdigere Auswertung erlauben würde. Vergleicht man die Versuchsbedingungen der vorliegenden Arbeit mit Literaturangaben, so findet man dort meist stärkere Lampen (400-600 W) und mehr Probemenge, bzw. größere Reaktoren (300 ml Flüssigkeit, 1 g Katalysator) [KK01a, KK98a, ZYA03a, YZM03a, HSDK08a].

7 ANHANG

7.1 Anhang I (Symmetriebeziehungen)

Für die Herkunft der jeweiligen Literaturdaten wird auf Tabelle 19, Seite 75 verwiesen.

Tabelle 32: Strukturvergleich zwischen ZnV_2O_6 (C2/m) und CuV_2O_6 (C2):

Verbindung		ZnV_2O_6 (Lit.)			ZnV_2O_6 (transf.)			CuV_2O_6 (Lit.)		
Raumgruppe		C2/m (12)			C2 (5)			C2 (5)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von CuV_2O_6 (C2)					t2					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 9,242 Å b = 3,528 Å c = 6,573 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111,36^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			a = 9,242 Å b = 3,528 Å c = 6,573 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111,36^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			a = 9,18 Å b = 3,58 Å c = 6,48 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100,4^\circ$ $\gamma = 90^\circ$		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Zn: 2 a 2/m V: 4 i m O: 4 i m			Cu: 2 a 2 V: 4 c 1 O 4 c 1			Cu: 2 a 2 V: 4 c 1 O 4 c 1		
ZnV_2O_6 (12) Lit.	CuV_2O_6 (5) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zn	Cu	0	0	0	0	0,00	0	0	0,00	0
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,50	0	$\frac{1}{2}$	0,50	0
V1	V1	0,81	0	0,35	0,81	0,00	0,35	0,81	0,03	0,35
		0,19	0	0,65	0,19	0,00	0,65	0,19	0,03	0,65
		0,31	$\frac{1}{2}$	0,35	0,31	0,50	0,35	0,31	0,53	0,35
		0,69	$\frac{1}{2}$	0,65	0,69	0,50	0,65	0,69	0,53	0,65
O1	O1	0,97	0	0,28	0,97	0,00	0,28	0,97	0,00	0,28
		0,03	0	0,72	0,03	0,00	0,72	0,03	0,00	0,72
		0,47	$\frac{1}{2}$	0,28	0,47	0,50	0,28	0,47	0,50	0,28
		0,53	$\frac{1}{2}$	0,72	0,53	0,50	0,72	0,53	0,50	0,72
O2	O2	0,66	0	0,11	0,66	0,00	0,11	0,66	0,00	0,12
		0,34	0	0,89	0,34	0,00	0,89	0,34	0,00	0,88
		0,16	$\frac{1}{2}$	0,11	0,16	0,50	0,11	0,16	0,50	0,12
		0,84	$\frac{1}{2}$	0,89	0,84	0,50	0,89	0,84	0,50	0,88
O3	O3	0,31	0	0,43	0,31	0,00	0,43	0,31	0,98	0,45
		0,69	0	0,57	0,69	0,00	0,57	0,69	0,98	0,55
		0,81	$\frac{1}{2}$	0,43	0,81	0,50	0,43	0,81	0,48	0,45
		0,19	$\frac{1}{2}$	0,57	0,19	0,50	0,57	0,19	0,48	0,55

Tabelle 33: Strukturvergleich zwischen CuNb₂O₆ (Pbcn) und CuNb₂O₆ (P2₁/c):

Verbindung	CuNb ₂ O ₆ (Lit.)	CuNb ₂ O ₆ (transf.)			CuNb ₂ O ₆ (transf.)			CuNb ₂ O ₆ (transf.)			CuNb ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe	Pbcn (60)	P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von CuNb ₂ O ₆ (P2 ₁ /c)		t2 a = c b = a c = b			Nullpunktsverschiebung nach -½, 0, 0								
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)	a = 14,103 Å b = 5,610 Å c = 5,122 Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 5,122 Å b = 14,103 Å c = 5,610 Å α = 90° β = 90,00° γ = 90°			a = 5,122 Å b = 14,103 Å c = 5,610 Å α = 90° β = 90,00° γ = 90°			a = 5,006 Å b = 14,173 Å c = 5,762 Å α = 90° β = 91,67° γ = 90°					
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome	Cu: 4 c . 2 . Nb: 8 d 1 O: 8 d 1	Alle Atome 4 e 1			Alle Atome 4 e 1			Alle Atome 4 e 1					
CuNb ₂ O ₆ (60) Lit.	CuNb ₂ O ₆ (14) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Cu1	Cu1	0	0,67	¼	0,25	0,00	0,67	0,75	0,00	0,67	0,75	0,00	0,66
	Cu1	½	0,83	¾	0,75	0,50	0,83	0,25	0,50	0,83	0,25	0,50	0,84
	Cu1	0	0,33	¾	0,75	0,00	0,33	0,25	0,00	0,33	0,25	0,00	0,34
	Cu1	½	0,17	¼	0,25	0,50	0,17	0,75	0,50	0,17	0,75	0,50	0,16
Nb1	Nb1	0,16	0,18	0,28	0,28	0,16	0,18	0,78	0,16	0,18	0,74	0,16	0,20
	Nb2	0,34	0,32	0,78	0,78	0,34	0,32	0,28	0,34	0,32	0,24	0,34	0,35
	Nb2	0,84	0,18	0,22	0,22	0,84	0,18	0,72	0,84	0,18	0,76	0,84	0,15
	Nb1	0,66	0,32	0,72	0,72	0,66	0,32	0,22	0,66	0,32	0,26	0,66	0,30
	Nb1	0,84	0,82	0,72	0,72	0,84	0,82	0,22	0,84	0,82	0,26	0,84	0,80
	Nb2	0,66	0,68	0,22	0,22	0,66	0,68	0,72	0,66	0,68	0,76	0,66	0,65
	Nb2	0,16	0,82	0,78	0,78	0,16	0,82	0,28	0,16	0,82	0,24	0,16	0,85
	Nb1	0,34	0,68	0,28	0,28	0,34	0,68	0,78	0,34	0,68	0,74	0,34	0,70
O1	O1	0,59	0,40	0,40	0,40	0,59	0,40	0,90	0,59	0,40	0,94	0,60	0,36
	O5	0,91	0,10	0,90	0,90	0,91	0,10	0,40	0,91	0,10	0,44	0,90	0,08
	O5	0,41	0,40	0,10	0,10	0,41	0,40	0,60	0,41	0,40	0,56	0,40	0,42
	O1	0,09	0,10	0,60	0,60	0,09	0,10	0,10	0,09	0,10	0,06	0,10	0,14
	O1	0,40	0,60	0,60	0,60	0,40	0,60	0,10	0,40	0,60	0,06	0,40	0,64
	O5	0,09	0,90	0,10	0,10	0,09	0,90	0,60	0,09	0,90	0,56	0,10	0,92
	O5	0,59	0,60	0,90	0,90	0,59	0,60	0,40	0,59	0,60	0,44	0,60	0,58
	O1	0,91	0,90	0,40	0,40	0,91	0,90	0,90	0,91	0,90	0,94	0,90	0,86
O2	O6	0,58	0,90	0,35	0,35	0,58	0,90	0,85	0,58	0,90	0,94	0,58	0,85
	O2	0,92	0,60	0,85	0,85	0,92	0,60	0,35	0,92	0,60	0,43	0,92	0,60
	O2	0,42	0,90	0,15	0,15	0,42	0,90	0,65	0,42	0,90	0,57	0,42	0,90
	O6	0,08	0,60	0,65	0,65	0,08	0,60	0,15	0,08	0,60	0,06	0,08	0,65
	O6	0,42	0,10	0,65	0,65	0,42	0,10	0,15	0,42	0,10	0,06	0,42	0,15
	O2	0,08	0,40	0,15	0,15	0,08	0,40	0,65	0,08	0,40	0,57	0,08	0,40
	O2	0,58	0,10	0,85	0,85	0,58	0,10	0,35	0,58	0,10	0,43	0,58	0,10
	O6	0,92	0,40	0,35	0,35	0,92	0,40	0,85	0,92	0,40	0,94	0,92	0,35
O3	O4	0,74	0,63	0,55	0,55	0,74	0,63	0,05	0,74	0,63	0,10	0,75	0,59
	O3	0,76	0,87	0,05	0,05	0,76	0,87	0,55	0,76	0,87	0,60	0,76	0,86
	O3	0,26	0,63	0,95	0,95	0,26	0,63	0,45	0,26	0,63	0,40	0,25	0,64
	O4	0,24	0,87	0,45	0,45	0,24	0,87	0,95	0,24	0,87	0,90	0,24	0,91
	O4	0,26	0,37	0,45	0,45	0,26	0,37	0,95	0,26	0,37	0,90	0,26	0,41
	O3	0,24	0,13	0,95	0,95	0,24	0,13	0,45	0,24	0,13	0,40	0,25	0,14
	O3	0,74	0,37	0,05	0,05	0,74	0,37	0,55	0,74	0,37	0,60	0,75	0,36
	O4	0,76	0,13	0,55	0,55	0,76	0,13	0,05	0,76	0,13	0,10	0,76	0,09

Tabelle 34: Strukturvergleich zwischen FeNb_2O_6 ($P4_2/mnm$) und FeNb_2O_6 ($P\bar{4}2_1m$) (siehe [Bau94a]):

Verbindung		FeNb_2O_6 (Lit.)			FeNb_2O_6 (transf.)			FeNb_2O_6 (transf.)			FeNb_2O_6 (Lit.)		
Raumgruppe		$P4_2/mnm$ (136)			$P4_2/mnm$ (136)			$P\bar{4}2_1m$ (113)			$P\bar{4}2_1m$ (113)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von FeNb_2O_6 ($P\bar{4}2_1m$)					$e3$ $a' = a$ $b' = b$ $c' = 3 \cdot c$ Transformationsmatrix für Ortskoordinaten: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$			$t2$ Nullpunktsverschiebung nach $0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{4}$					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		$a = 4,78 \text{ \AA}$ $b = 4,78 \text{ \AA}$ $c = 3,06 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			$a = 4,78 \text{ \AA}$ $b = 4,78 \text{ \AA}$ $c = 9,18 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			$a = 4,78 \text{ \AA}$ $b = 4,78 \text{ \AA}$ $c = 9,18 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			$a = 4,73 \text{ \AA}$ $b = 4,73 \text{ \AA}$ $c = 9,22 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Fe: 2 a . m m Nb: 2 a . m m O1 in 4 f m . 2 m			Fe1: 2 a . m m Fe1': 4 e 2 . m m O1: 4 f m . 2 m O1': 8 j . . m			Fe1: 2 c 2 . m m O: 4 e . . m			Fe: 2 c 2 . m m O: 4 e . . m		
FeNb_2O_6 (136) Lit.	FeNb_2O_6 (113) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Fe/Nb	Fe1	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0,25	0	$\frac{1}{2}$	0,24
	Fe1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,76	$\frac{1}{2}$	0	0,76
	Fe2				0	0	0,33	0	$\frac{1}{2}$	0,51	0	$\frac{1}{2}$	0,92
	Fe2				0	0	0,67	$\frac{1}{2}$	0	0,08	$\frac{1}{2}$	0	0,08
	Fe3				$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,17	0	$\frac{1}{2}$	0,58	0	$\frac{1}{2}$	0,59
	Fe3				$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,83	$\frac{1}{2}$	0	0,42	$\frac{1}{2}$	0	0,41
O1	O2	0,70	0,70	0	0,70	0,70	0	0,70	0,20	0,25	0,70	0,20	0,26
	O2	0,30	0,30	0	0,30	0,30	0	0,30	0,80	0,25	0,30	0,80	0,26
	O2	0,80	0,20	$\frac{1}{2}$	0,80	0,20	$\frac{1}{2}$	0,80	0,70	0,75	0,80	0,70	0,74
	O2	0,20	0,80	$\frac{1}{2}$	0,20	0,80	$\frac{1}{2}$	0,20	0,30	0,75	0,20	0,30	0,74
	O3				0,80	0,20	0,17	0,80	0,70	0,42	0,80	0,70	0,42
	O3				0,20	0,80	0,17	0,20	0,30	0,42	0,20	0,30	0,42
	O3				0,30	0,30	0,33	0,30	0,80	0,58	0,30	0,80	0,58
	O3				0,70	0,70	0,33	0,70	0,20	0,58	0,70	0,20	0,58
	O1				0,30	0,30	0,67	0,30	0,80	0,92	0,30	0,80	0,91
	O1				0,70	0,70	0,67	0,70	0,20	0,92	0,70	0,20	0,91
	O1				0,20	0,80	0,83	0,20	0,30	0,08	0,20	0,30	0,09
	O1				0,80	0,20	0,83	0,80	0,70	0,08	0,80	0,70	0,09

Tabelle 35: Strukturvergleich zwischen SrNb_2O_6 (Pnma) und SrNb_2O_6 ($\text{P2}_1/\text{c}$)

Verbindung		SrNb ₂ O ₆ (Lit.)			SrNb ₂ O ₆ (transf.)			SrNb ₂ O ₆ (transf.)			SrNb ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe		Pnma (62)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von SrNb ₂ O ₆ (P2 ₁ /c)					t2 a' = b b' = c c' = a			Nullpunktsverschiebung nach 0, -½, 0					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 11,02 Å b = 7,73 Å c = 5,6 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a = 7,73 Å b = 5,6 Å c = 11,02 Å α = 90° β = 90,00° γ = 90°			a = 7,73 Å b = 5,6 Å c = 11,02 Å α = 90° β = 90,00° γ = 90°			a = 7,72 Å b = 5,59 Å c = 10,99 Å α = 90° β = 90,36° γ = 90°		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Sr1: 4 c . m . O1/O2: 8 d 1 O3/O4: 4 c . m .			Alle Atome 4 e 1			Alle Atome 4 e 1			Alle Atome 4 e 1		
SrNb ₂ O ₆ (62) Lit.	SrNb ₂ O ₆ (14) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Sr1	Sr1	0,04	¼	0,04	0,25	0,04	0,04	0,25	0,54	0,04	0,25	0,53	0,04
	Sr1	0,46	¾	0,54	0,75	0,54	0,46	0,75	0,04	0,46	0,75	0,03	0,46
	Sr1	0,96	¾	0,96	0,75	0,96	0,96	0,75	0,46	0,96	0,75	0,47	0,96
	Sr1	0,54	¼	0,46	0,25	0,46	0,54	0,25	0,96	0,54	0,25	0,97	0,54
Nb1	Nb1	0,36	0,01	0,04	0,01	0,04	0,36	0,01	0,54	0,36	0,99	0,53	0,36
	Nb1	0,14	0,99	0,54	0,99	0,54	0,14	0,99	0,04	0,14	0,01	0,03	0,14
	Nb2	0,64	0,51	0,96	0,51	0,96	0,64	0,51	0,46	0,64	0,52	0,46	0,64
	Nb2	0,86	0,49	0,46	0,49	0,46	0,86	0,49	0,96	0,86	0,48	0,96	0,86
	Nb1	0,64	0,99	0,96	0,99	0,96	0,64	0,99	0,46	0,64	0,01	0,47	0,64
	Nb1	0,86	0,01	0,46	0,01	0,46	0,86	0,01	0,96	0,86	0,99	0,97	0,86
	Nb2	0,36	0,49	0,04	0,49	0,04	0,36	0,49	0,54	0,36	0,48	0,54	0,36
	Nb2	0,14	0,51	0,54	0,51	0,54	0,14	0,51	0,04	0,14	0,52	0,04	0,14
O1	O1	0,02	0,54	0,26	0,54	0,26	0,02	0,54	0,76	0,02	0,53	0,78	0,03
	O1	0,48	0,46	0,76	0,46	0,76	0,48	0,46	0,26	0,48	0,47	0,28	0,47
	O2	0,98	0,04	0,74	0,04	0,74	0,98	0,04	0,24	0,98	0,04	0,22	0,97
	O2	0,52	0,96	0,24	0,96	0,24	0,52	0,96	0,74	0,52	0,97	0,72	0,53
	O1	0,98	0,46	0,74	0,46	0,74	0,98	0,46	0,24	0,98	0,47	0,22	0,97
	O1	0,52	0,54	0,24	0,54	0,24	0,52	0,54	0,74	0,52	0,53	0,72	0,53
	O2	0,02	0,96	0,26	0,96	0,26	0,02	0,96	0,76	0,02	0,97	0,78	0,03
	O2	0,48	0,04	0,76	0,04	0,76	0,48	0,04	0,26	0,48	0,03	0,28	0,47
O2	O4	0,29	0,57	0,38	0,57	0,38	0,29	0,57	0,88	0,29	0,55	0,86	0,29
	O4	0,21	0,43	0,88	0,43	0,88	0,21	0,43	0,38	0,21	0,45	0,36	0,21
	O3	0,71	0,07	0,62	0,07	0,62	0,71	0,07	0,12	0,71	0,05	0,14	0,71
	O3	0,79	0,93	0,12	0,93	0,12	0,79	0,93	0,62	0,79	0,95	0,64	0,79
	O4	0,71	0,43	0,62	0,43	0,62	0,71	0,43	0,12	0,71	0,45	0,14	0,71
	O4	0,79	0,57	0,12	0,57	0,12	0,79	0,57	0,62	0,79	0,55	0,64	0,79
	O3	0,29	0,93	0,38	0,93	0,38	0,29	0,93	0,88	0,29	0,95	0,86	0,29
	O3	0,21	0,07	0,88	0,07	0,88	0,21	0,07	0,38	0,21	0,05	0,36	0,21
O3	O5	0,14	¼	0,37	0,25	0,37	0,14	0,25	0,87	0,14	0,25	0,97	0,15
	O5	0,36	¾	0,88	0,75	0,88	0,36	0,75	0,38	0,36	0,75	0,47	0,35
	O5	0,86	¾	0,63	0,75	0,63	0,86	0,75	0,13	0,86	0,75	0,03	0,85
	O5	0,64	¼	0,12	0,25	0,12	0,64	0,25	0,62	0,64	0,25	0,53	0,65
O4	O6	0,39	¼	0,17	0,25	0,17	0,39	0,25	0,67	0,39	0,25	0,64	0,37
	O6	0,10	¾	0,67	0,75	0,67	0,10	0,75	0,17	0,10	0,75	0,14	0,13
	O6	0,61	¾	0,83	0,75	0,83	0,61	0,75	0,33	0,61	0,75	0,36	0,63
	O6	0,90	¼	0,33	0,25	0,33	0,90	0,25	0,83	0,90	0,25	0,86	0,87

Tabelle 36: Strukturvergleich zwischen BaNb₂O₆ (P2₁/c) und SrNb₂O₆ (P2₁/c)

Verbindung		BaNb ₂ O ₆ (Lit.)			BaNb ₂ O ₆ (transf.)			BaNb ₂ O ₆ (transf.)			SrNb ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe		P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)			P2 ₁ /c (14)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von SrNb ₂ O ₆ (P2 ₁ /c)					e3 a' = 2·a b' = b c' = c Transformationsmatrix für Ortskoordinaten: $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$			Nullpunktsverschiebung nach +¼, 0, -½					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 3,95 Å b = 6,05 Å c = 10,43 Å α = 90° β = 90,35° γ = 90°			a = 7,90 Å b = 6,05 Å c = 10,43 Å α = 90° β = 90,35° γ = 90°			a = 7,90 Å b = 6,05 Å c = 10,43 Å α = 90° β = 90,35° γ = 90°			a = 7,72 Å b = 5,59 Å c = 10,99 Å α = 90° β = 90,36° γ = 90°		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Ba1: 2 d $\bar{1}$ Nb: 4 e 1 O: 4 e 1			Ba1: 2 a $\bar{1}$ Ba1': 2 b $\bar{1}$ Nb: 4 e 1 O: 4 e 1			Alle Atome 4 e 1			Alle Atome 4 e 1		
BaNb ₂ O ₆ (14) Lit.	SrNb ₂ O ₆ (14) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ba1	Sr1	0	0	0	0	0	0	0,75	0,00	0,50	0,75	0,03	0,46
	Sr1	0	½	½	0	½	½	0,75	0,50	0,00	0,75	0,47	0,96
	Sr1				½	0	0	0,25	0,00	0,50	0,25	0,97	0,54
	Sr1				½	½	½	0,25	0,50	0,00	0,25	0,53	0,04
Nb1	Nb1	0,53	0,05	0,65	0,26	0,05	0,65	0,01	0,05	0,15	0,01	0,03	0,14
	Nb1	0,47	0,55	0,85	0,26	0,45	0,15	0,01	0,45	0,65	0,01	0,47	0,64
	Nb2	0,47	0,95	0,35	0,74	0,55	0,85	0,49	0,55	0,35	0,48	0,54	0,36
	Nb2	0,53	0,45	0,15	0,74	0,95	0,35	0,49	0,95	0,85	0,48	0,96	0,86
	Nb2				0,77	0,05	0,65	0,52	0,05	0,15	0,52	0,04	0,14
	Nb1				0,77	0,45	0,15	0,99	0,55	0,35	0,99	0,53	0,36
	Nb1				0,23	0,22	0,85	0,99	0,95	0,85	0,99	0,97	0,86
	Nb2				0,23	0,95	0,35	0,52	0,45	0,65	0,52	0,47	0,64
O1	O1	0,50	0,20	0,46	0,25	0,20	0,46	0,00	0,20	0,96	0,03	0,22	0,97
	O2	0,50	0,70	0,04	0,75	0,70	0,04	0,50	0,70	0,54	0,53	0,72	0,53
	O2	0,50	0,80	0,54	0,75	0,80	0,54	0,50	0,80	0,04	0,53	0,78	0,03
	O1	0,50	0,30	0,96	0,25	0,30	0,96	0,00	0,30	0,46	0,03	0,28	0,47
	O2				0,75	0,20	0,46	0,50	0,20	0,96	0,47	0,22	0,97
	O1				0,25	0,70	0,04	0,00	0,70	0,54	0,97	0,72	0,53
	O1				0,25	0,80	0,54	0,00	0,80	0,04	0,97	0,78	0,03
	O2				0,75	0,30	0,96	0,50	0,30	0,46	0,47	0,28	0,47
O2	O3	0,50	0,38	0,70	0,25	0,38	0,70	0,00	0,38	0,20	0,05	0,36	0,21
	O4	0,50	0,88	0,80	0,75	0,88	0,80	0,50	0,88	0,30	0,55	0,86	0,29
	O4	0,50	0,62	0,30	0,75	0,62	0,30	0,50	0,62	0,80	0,55	0,64	0,79
	O3	0,50	0,12	0,20	0,25	0,12	0,20	0,00	0,12	0,70	0,05	0,14	0,71
	O4				0,75	0,38	0,70	0,50	0,38	0,20	0,45	0,36	0,21
	O3				0,25	0,88	0,80	0,00	0,88	0,30	0,95	0,86	0,29
	O3				0,25	0,62	0,30	0,00	0,62	0,80	0,95	0,64	0,29
	O4				0,75	0,12	0,20	0,50	0,12	0,70	0,45	0,14	0,71

O3	O6	0,01	0,08	0,65	0,01	0,08	0,65	0,76	0,08	0,15	0,75	0,14	0,13
	O5	0,99	0,58	0,85	0,99	0,58	0,85	0,74	0,58	0,35	0,75	0,47	0,35
	O5	0,99	0,92	0,35	0,99	0,92	0,35	0,74	0,92	0,85	0,75	0,03	0,85
	O6	0,01	0,42	0,15	0,01	0,42	0,15	0,76	0,42	0,65	0,75	0,36	0,63
	O5				0,51	0,08	0,65	0,26	0,08	0,15	0,25	0,97	0,15
	O5				0,49	0,58	0,85	0,24	0,58	0,35	0,25	0,64	0,37
	O5				0,49	0,92	0,35	0,24	0,92	0,85	0,25	0,86	0,87
	O5				0,51	0,42	0,15	0,26	0,42	0,65	0,25	0,53	0,65

Tabelle 37: Strukturvergleich zwischen BaNb₂O₆ (Pbmm) und BaNb₂O₆ (C222₁):

Verbindung		BaNb ₂ O ₆			BaNb ₂ O ₆ (transf.)			BaNb ₂ O ₆ (transf.)		
Raumgruppe		Pbmm (51)			Pmcm (51)			P222 ₁ (17)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von BaNb ₂ O ₆					Achsenrotation			t 2		
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 6,03 Å b = 10,46 Å c = 3,95 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a' = c = 3,95 Å b' = a = 6,03 Å c' = b = 10,46 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a = 3,95 Å b = 6,03 Å c = 10,46 Å α = 90° β = 90° γ = 90°		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Ba1: 2 e m 2 m Nb1: 4 j m . . O1: 4 j m . . O2: 2 d 2/m . . O3: 2 f m 2 m O4: 4 i m . .			Ba1: 2 e 2 m m Nb1: 4 j . . m O1: 4 j . . m O2: 2 d . . 2/m O3: 2 f 2 m m O4: 4 i . . m			Ba1: 2 c . 2 . Nb1: 4 e 1 O1: 4 e 1 O2: 2 b 2 . . O3: 2 d . 2 . O4: 4 e 1		
BaNb ₂ O ₆ (51) Lit.	BaNb ₂ O ₆ (17) transf.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ba1	Ba1	0,69	¼	0	0	0,69	¼	0	0,69	¼
		0,31	¾	0	0	0,31	¾	0	0,31	¾
Nb1	Nb1	0,75	0,58	½	½	0,75	0,58	0,50	0,75	0,58
		0,75	0,92	½	½	0,75	0,92	0,50	0,75	0,92
		0,25	0,42	½	½	0,25	0,42	0,50	0,25	0,42
		0,25	0,08	½	½	0,25	0,08	0,50	0,25	0,08
O1	O1	0,90	0,40	½	½	0,90	0,40	0,50	0,90	0,40
		0,90	0,10	½	½	0,90	0,10	0,50	0,90	0,10
		0,10	0,60	½	½	0,10	0,60	0,50	0,10	0,60
		0,10	0,90	½	½	0,10	0,90	0,50	0,10	0,90
O2	O2	½	0	½	½	½	0	0,50	½	0
		½	½	½	½	½	½	0,50	½	½
O3	O3	0,37	¼	½	½	0,37	¼	½	0,37	¼
		0,63	¾	½	½	0,63	¾	½	0,63	¾
O4	O4	0,75	0,58	0	0	0,75	0,58	0,00	0,75	0,58
		0,75	0,92	0	0	0,75	0,92	0,00	0,75	0,92
		0,25	0,42	0	0	0,25	0,42	0,00	0,25	0,42
		0,25	0,08	0	0	0,25	0,08	0,00	0,25	0,08

Fortsetzung, siehe nächste Seite.

Tabelle 38: Strukturvergleich zwischen BaNb₂O₆ (Pbmm) und BaNb₂O₆ (C222₁) (Fortsetzung):

Verbindung		BaNb ₂ O ₆ (transf.)			BaNb ₂ O ₆ (transf.)			BaNb ₂ O ₆ (transf.)			BaNb ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe		P222 ₁ (17)			C222 ₁ (20)			C222 ₁ (20)			C222 ₁ (20)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von BaNb ₂ O ₆ (C222 ₁)					k2 a' = 2·a b' = 2·b c' = c Transformationsmatrix für Ortskoordinaten: $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$			Nullpunktsverschiebung nach 0, -¼, -½					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 3,95 Å b = 6,03 Å c = 10,46 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a' = 2·a = 7,89 Å b' = 2·b = 12,01 Å c' = c = 10,46 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a' = 2·a = 7,89 Å b' = 2·b = 12,01 Å c' = c = 10,46 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a = 7,880 Å b = 12,215 Å c = 10,292 Å α = 90° β = 90° γ = 90°		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Ba1: 2 c . 2 . Nb1: 4 e 1 O1: 4 e 1 O2: 2 b 2 . . O3: 2 d . 2 . O4: 4 e 1			Ba: 4 b . 2 . Nb: 8 c 1 O: 8 c 1			Ba: 4 b . 2 . Nb: 8 c 1 O: 8 c 1			Ba: 4 b . 2 . Nb: 8 c 1 O: 8 c 1		
BaNb ₂ O ₆ (17) transf.	BaNb ₂ O ₆ (20) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ba1	Ba2	0	0,69	¼	0	0,84	¼	0	0,09	¼	0	0,14	¼
	Ba1	0	0,31	¾	0	0,34	¼	0	0,59	¼	0	0,57	¼
	Ba1				0	0,16	¾	0	0,41	¾	0	0,43	¾
	Ba2				0	0,66	¾	0	0,91	¾	0	0,86	¾
	Ba2				½	0,34	¼	½	0,59	¼	½	0,64	¼
	Ba1				½	0,84	¼	½	0,09	¼	½	0,07	¼
	Ba1				½	0,66	¾	½	0,91	¾	½	0,93	¾
	Ba2				½	0,16	¾	½	0,41	¾	½	0,36	¾
Nb1	Nb2	0,50	0,75	0,58	0,25	0,12	0,08	0,25	0,37	0,08	0,23	0,36	0,08
	Nb1	0,50	0,75	0,92	0,75	0,12	0,08	0,75	0,37	0,08	0,72	0,36	0,07
	Nb1	0,50	0,25	0,42	0,75	0,88	0,58	0,75	0,13	0,58	0,78	0,14	0,57
	Nb2	0,50	0,25	0,08	0,75	0,12	0,42	0,75	0,37	0,42	0,77	0,36	0,42
	Nb1				0,25	0,88	0,92	0,25	0,13	0,92	0,22	0,14	0,93
	Nb2				0,25	0,88	0,58	0,25	0,13	0,58	0,27	0,14	0,58
	Nb1				0,25	0,12	0,42	0,25	0,37	0,42	0,28	0,36	0,43
	Nb2				0,75	0,88	0,92	0,75	0,13	0,92	0,73	0,14	0,92
	Nb2				0,75	0,63	0,08	0,75	0,88	0,08	0,73	0,86	0,08
	Nb1				0,25	0,63	0,08	0,25	0,88	0,08	0,22	0,86	0,07
	Nb1				0,25	0,37	0,58	0,25	0,62	0,58	0,28	0,64	0,57
	Nb2				0,25	0,63	0,42	0,25	0,88	0,42	0,27	0,86	0,42
	Nb1				0,75	0,37	0,92	0,75	0,62	0,92	0,72	0,64	0,93
	Nb2				0,75	0,37	0,58	0,75	0,62	0,58	0,77	0,64	0,58
	Nb1				0,75	0,63	0,42	0,75	0,88	0,42	0,78	0,86	0,43
	Nb2				0,25	0,37	0,92	0,25	0,62	0,92	0,23	0,64	0,92
O1	O7	0,50	0,90	0,40	0,25	0,05	0,90	0,25	0,30	0,90	0,24	0,3	0,9
	O3	0,50	0,90	0,10	0,75	0,05	0,90	0,75	0,30	0,90	0,79	0,3	0,89
	O3	0,50	0,10	0,60	0,75	0,95	0,40	0,75	0,20	0,40	0,71	0,2	0,39
	O7	0,50	0,10	0,90	0,75	0,05	0,60	0,75	0,30	0,60	0,76	0,3	0,6

	O3				0,25	0,95	0,10	0,25	0,20	0,10	0,29	0,2	0,11
	O7				0,25	0,95	0,40	0,25	0,20	0,40	0,26	0,2	0,4
	O3				0,25	0,05	0,60	0,25	0,30	0,60	0,21	0,3	0,61
	O7				0,75	0,95	0,10	0,75	0,20	0,10	0,74	0,2	0,1
	O7				0,75	0,55	0,90	0,75	0,80	0,90	0,74	0,8	0,9
	O3				0,25	0,55	0,90	0,25	0,80	0,90	0,29	0,8	0,89
	O3				0,25	0,45	0,40	0,25	0,70	0,40	0,21	0,7	0,39
	O7				0,25	0,55	0,60	0,25	0,80	0,60	0,26	0,8	0,6
	O3				0,75	0,45	0,10	0,75	0,70	0,10	0,79	0,7	0,11
	O7				0,75	0,45	0,40	0,75	0,70	0,40	0,76	0,7	0,4
	O3				0,75	0,55	0,60	0,75	0,80	0,60	0,71	0,8	0,61
	O7				0,25	0,45	0,10	0,25	0,70	0,10	0,24	0,7	0,1
O2	O6	0,50	½	0	0,25	0,25	0,00	0,25	0,50	0,00	0,20	0,50	0,00
	O6	0,50	½	½	0,75	0,75	0,50	0,75	0,00	0,50	0,69	0,00	0,50
	O6				0,75	0,25	0,50	0,75	0,50	0,50	0,80	0,50	0,50
	O6				0,25	0,75	0,00	0,25	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00
	O6				0,75	0,75	0,00	0,75	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00
	O6				0,25	0,25	0,50	0,25	0,50	0,50	0,19	0,50	0,50
	O6				0,25	0,75	0,50	0,25	0,00	0,50	0,30	0,00	0,50
	O6				0,75	0,25	0,00	0,75	0,50	0,00	0,81	0,50	0,00
O3	O1	½	0,37	¼	0,25	0,18	0,25	0,25	0,43	0,25	0,29	0,42	0,26
	O1	½	0,63	¾	0,75	0,82	0,75	0,75	0,07	0,75	0,79	0,08	0,74
	O1				0,75	0,18	0,25	0,75	0,43	0,25	0,71	0,42	0,24
	O1				0,25	0,82	0,75	0,25	0,07	0,75	0,21	0,08	0,76
	O1				0,75	0,69	0,25	0,75	0,94	0,25	0,79	0,92	0,26
	O1				0,25	0,31	0,75	0,25	0,56	0,75	0,29	0,58	0,74
	O1				0,25	0,69	0,25	0,25	0,94	0,25	0,29	0,58	0,74
	O1				0,75	0,31	0,75	0,75	0,56	0,75	0,71	0,58	0,76
O4	O2	0,00	0,75	0,58	0,00	0,12	0,08	0,00	0,37	0,08	0,97	0,34	0,11
	O4	0,00	0,75	0,92	0,50	0,12	0,08	0,50	0,37	0,08	0,49	0,38	0,03
	O4	0,00	0,25	0,42	0,00	0,88	0,58	0,00	0,13	0,58	0,01	0,12	0,53
	O2	0,00	0,25	0,08	0,00	0,12	0,42	0,00	0,37	0,42	0,03	0,34	0,39
	O4				0,00	0,88	0,92	0,00	0,13	0,92	0,99	0,12	0,97
	O2				0,50	0,88	0,58	0,50	0,13	0,58	0,53	0,16	0,61
	O4				0,50	0,12	0,42	0,50	0,37	0,42	0,51	0,38	0,47
	O2				0,50	0,88	0,92	0,50	0,13	0,92	0,47	0,16	0,89
	O2				0,50	0,63	0,08	0,50	0,88	0,08	0,47	0,84	0,11
	O4				0,00	0,63	0,08	0,00	0,88	0,08	0,99	0,88	0,03
	O4				0,50	0,37	0,58	0,50	0,62	0,58	0,51	0,62	0,53
	O2				0,50	0,63	0,42	0,50	0,88	0,42	0,53	0,84	0,39
	O4				0,50	0,37	0,92	0,50	0,62	0,92	0,49	0,62	0,97
	O2				0,00	0,37	0,58	0,00	0,62	0,58	0,03	0,66	0,61
	O4				0,00	0,63	0,42	0,00	0,88	0,42	0,01	0,88	0,47
	O2				0,00	0,37	0,92	0,00	0,62	0,92	0,97	0,66	0,89

Tabelle 39: Strukturvergleich zwischen SnNb_2O_6 (C2/c) und SnTa_2O_6 (Cc):

Verbindung		SnNb ₂ O ₆ (Foordit)			SnNb ₂ O ₆ (transf.)			SnTa ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe		C2/c (15)			Cc (9)			Cc (9)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von SnTa ₂ O ₆ (Cc)					t2 Nullpunkts- verschiebung nach 0, 0, -¾					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 17,09 Å b = 4,88 Å c = 5,56 Å α = 90° β = 90,85° γ = 90°			a = 17,09 Å b = 4,88 Å c = 5,56 Å α = 90° β = 90,85° γ = 90°			a = 17,11 Å b = 4,87 Å c = 5,55 Å α = 90° β = 90,98° γ = 90°		
Punktlagen- besetzung und Platzsymmetrie der Atome		Sn1: 4 e 2 Nb1: 8 f 1 O: 8 f 1			Alle Atome 4 a 1			Alle Atome 4 a 1		
SnNb ₂ O ₆ (15) Lit.	SnTa ₂ O ₆ (9) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Sn1	Sn1	0	0,24	¼	0,00	0,24	0,00	0,00	0,23	0,00
	Sn1	0	0,76	¾	0,00	0,76	0,50	0,00	0,77	0,50
	Sn1	½	0,74	¼	0,50	0,74	0,00	0,50	0,73	0,00
	Sn1	½	0,26	¾	0,50	0,26	0,50	0,50	0,27	0,50
Nb1	Ta2	0,33	0,26	0,33	0,33	0,26	0,08	0,32	0,25	0,07
	Ta1	0,67	0,26	0,17	0,67	0,26	0,92	0,67	0,25	0,91
	Ta1	0,67	0,74	0,67	0,67	0,74	0,42	0,67	0,75	0,41
	Ta2	0,33	0,74	0,83	0,33	0,74	0,58	0,62	0,75	0,57
	Ta2	0,83	0,76	0,33	0,83	0,76	0,08	0,82	0,75	0,07
	Ta1	0,17	0,76	0,17	0,17	0,76	0,92	0,17	0,75	0,91
	Ta1	0,17	0,24	0,67	0,17	0,24	0,42	0,17	0,25	0,41
	Ta2	0,83	0,24	0,83	0,83	0,24	0,58	0,82	0,25	0,57
O1	O2	0,43	0,42	0,40	0,43	0,42	0,15	0,43	0,42	0,14
	O1	0,57	0,42	0,10	0,57	0,42	0,85	0,57	0,41	0,84
	O1	0,57	0,58	0,60	0,57	0,58	0,35	0,57	0,59	0,34
	O2	0,43	0,58	0,90	0,43	0,58	0,65	0,43	0,58	0,64
	O2	0,93	0,92	0,40	0,93	0,92	0,15	0,93	0,92	0,14
	O1	0,07	0,92	0,10	0,07	0,92	0,85	0,07	0,91	0,84
	O1	0,07	0,08	0,60	0,07	0,08	0,35	0,07	0,09	0,34
	O2	0,93	0,08	0,90	0,93	0,08	0,65	0,93	0,08	0,64
O2	O4	0,36	0,04	0,07	0,36	0,04	0,82	0,35	0,05	0,79
	O3	0,64	0,04	0,43	0,64	0,04	0,18	0,64	0,03	0,15
	O3	0,64	0,96	0,93	0,64	0,96	0,68	0,64	0,97	0,65
	O4	0,36	0,96	0,57	0,36	0,96	0,32	0,35	0,95	0,29
	O4	0,86	0,54	0,07	0,86	0,54	0,82	0,85	0,55	0,79
	O3	0,14	0,54	0,43	0,14	0,54	0,18	0,14	0,53	0,15
	O3	0,14	0,46	0,93	0,14	0,46	0,68	0,14	0,47	0,65
	O4	0,86	0,46	0,57	0,86	0,46	0,32	0,85	0,45	0,29
O3	O5	0,22	0,06	0,35	0,22	0,06	0,10	0,22	0,06	0,08
	O6	0,78	0,06	0,15	0,78	0,06	0,90	0,78	0,07	0,87
	O6	0,78	0,94	0,65	0,78	0,94	0,40	0,78	0,93	0,37
	O5	0,22	0,94	0,85	0,22	0,94	0,60	0,22	0,94	0,58
	O5	0,72	0,56	0,35	0,72	0,56	0,10	0,72	0,56	0,08
	O6	0,28	0,56	0,15	0,28	0,56	0,90	0,28	0,57	0,87
	O6	0,28	0,44	0,65	0,28	0,44	0,40	0,28	0,43	0,37
	O5	0,72	0,44	0,85	0,72	0,44	0,60	0,72	0,44	0,58

Tabelle 40: Strukturvergleich zwischen CuTa_2O_6 ($\text{Pm}\bar{3}$) und CuTa_2O_6 (Pmmm):

Verbindung		CuTa ₂ O ₆ (Lit.)			CuTa ₂ O ₆ (transf.)			CuTa ₂ O ₆ (Lit.)		
Raumgruppe		Pm $\bar{3}$ (200)			Pmmm (47)			Pmmm (47)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von CuTa ₂ O ₆ (Pmmm)					t3 Nullpunkts- verschiebung nach 0, 0, -½					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = b = c = 7,49 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a = 7,49 Å b = 7,49 Å c = 7,49 Å α = 90° β = 90° γ = 90°			a = 7,523 Å a = 7,525 Å a = 7,520 Å α = 90° β = 90° γ = 90°		
Punktlagen- besetzung und Platzsymmetrie der Atome		Cu1: 3 c mmm . . Cu2: 3 d mmm . . Ta 8: i . 3 . O1: 12 j . . O2: 12 k . .			Cu1: 1 e mmm Cu1': 1 b mmm Cu1' :1 h mmm Cu2: 1 d mmm Cu2': 1 g mmm Cu2': 1a mmm Ta 8: α 1 O1: 4 u m . . O1': 4 w . m . O1': 4 z . . m O2: 4 v m . . O2': 4 x . m . O2': 4 y . . m			Cu1: 1 d mmm Cu2: 1 g mmm Cu3: 1 a mmm Cu4: 1 h mmm Cu5: 1 b mmm Cu6: 1 e mmm Ta 8: α 1 O1: 4 u m . . O2: 4 w . m . O3: 4 z . . m O4: 4 v m . . O5: 4 x . m . O6: 4 y . . m		
CuTa ₂ O ₆ (200) Lit.	CuTa ₂ O ₆ (47) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Cu1	Cu6	0	½	½	0	½	0	0	½	0
	Cu5	½	0	½	½	0	0	½	0	0
	Cu4	½	½	0	½	½	½	½	½	½
Cu2	Cu1	½	0	0	½	0	½	½	0	½
	Cu2	0	½	0	0	½	½	0	½	½
	Cu3	0	0	½	0	0	0	0	0	0
Ta1	Ta1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,25	0,75	0,75	0,25
	Ta1	0,25	0,25	0,75	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Ta1	0,25	0,75	0,25	0,25	0,75	0,75	0,25	0,75	0,75
	Ta1	0,75	0,25	0,25	0,75	0,25	0,75	0,75	0,25	0,75
	Ta1	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,75	0,25	0,25	0,75
	Ta1	0,75	0,75	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	Ta1	0,75	0,25	0,75	0,75	0,25	0,25	0,75	0,25	0,25
	Ta1	0,25	0,75	0,75	0,25	0,75	0,25	0,25	0,75	0,25
O1	O1	0	0,70	0,82	0	0,70	0,32	0	0,70	0,31
	O1	0	0,30	0,82	0	0,30	0,32	0	0,30	0,31
	O1	0	0,70	0,18	0	0,70	0,68	0	0,70	0,69
	O1	0	0,30	0,18	0	0,30	0,68	0	0,30	0,69
	O2	0,82	0	0,70	0,82	0	0,20	0,81	0	0,19
	O2	0,82	0	0,30	0,82	0	0,80	0,81	0	0,81
	O2	0,18	0	0,70	0,18	0	0,20	0,19	0	0,19
	O2	0,18	0	0,30	0,18	0	0,80	0,19	0	0,81
	O3	0,70	0,82	0	0,70	0,82	½	0,69	0,81	½
	O3	0,30	0,82	0	0,30	0,82	½	0,31	0,81	½
	O3	0,70	0,18	0	0,70	0,18	½	0,69	0,19	½
	O3	0,30	0,18	0	0,30	0,18	½	0,31	0,19	½
O2	O4	½	0,81	0,70	½	0,81	0,20	½	0,81	0,19
	O4	½	0,19	0,70	½	0,19	0,20	½	0,19	0,19

	O4	$\frac{1}{2}$	0,81	0,30	$\frac{1}{2}$	0,81	0,80	$\frac{1}{2}$	0,81	0,81
	O4	$\frac{1}{2}$	0,19	0,30	$\frac{1}{2}$	0,19	0,80	$\frac{1}{2}$	0,19	0,81
	O5	0,70	$\frac{1}{2}$	0,82	0,70	$\frac{1}{2}$	0,32	0,69	$\frac{1}{2}$	0,31
	O5	0,70	$\frac{1}{2}$	0,18	0,70	$\frac{1}{2}$	0,68	0,69	$\frac{1}{2}$	0,69
	O5	0,30	$\frac{1}{2}$	0,82	0,30	$\frac{1}{2}$	0,32	0,31	$\frac{1}{2}$	0,31
	O5	0,30	$\frac{1}{2}$	0,18	0,30	$\frac{1}{2}$	0,68	0,31	$\frac{1}{2}$	0,69
	O6	0,82	0,70	$\frac{1}{2}$	0,82	0,70	0	0,81	0,69	0
	O6	0,18	0,70	$\frac{1}{2}$	0,18	0,70	0	0,19	0,69	0
	O6	0,82	0,30	$\frac{1}{2}$	0,82	0,30	0	0,81	0,31	0
	O6	0,18	0,30	$\frac{1}{2}$	0,18	0,30	0	0,19	0,31	0

Tabelle 41: Strukturvergleich zwischen CuSb_2O_6 ($P4_2/mnm$) und CuSb_2O_6 ($P2_1/c$):

Verbindung		CuSb_2O_6 (Lit.)			CuSb_2O_6 (transf.)			CuSb_2O_6 (transf.)		
Raumgruppe		$P4_2/mnm$ (136)			$Pnnm$ (58)			$P112_1/n$ (14)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von CuSb_2O_6 ($P2_1/c$)					t2			unique axis c cell choice 2		
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 4,63 Å b = 4,63 Å c = 9,29 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			a = 4,63 Å b = 4,63 Å c = 9,29 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			a = 4,63 Å b = 4,63 Å c = 9,29 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 90^\circ$		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Cu: 2 a m . m m Sb: 4 e 2 . m m O1: 4 f m . 2 O2: 8 j . . m			Cu: 2 a . . 2/m Sb: 4 e . . 2 O1: 4 g . . m O2: 8 h 1			Cu: 2 a $\bar{1}$ Sb: 4 e 1 O: 4 e 1		
CuSb_2O_6 (136) Lit.	CuSb_2O_6 (14) transf.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Cu	Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Sb	Sb	0	0	0,67	0	0	0,67	0,00	0,00	0,67
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,17	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,17	0,50	0,50	0,17
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,83	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,83	0,50	0,50	0,83
		0	0	0,33	0	0	0,33	0,00	0,00	0,33
O1	O1	0,31	0,31	0	0,31	0,31	0	0,31	0,31	0,00
		0,69	0,69	0	0,69	0,69	0	0,69	0,69	0,00
		0,19	0,81	$\frac{1}{2}$	0,19	0,81	$\frac{1}{2}$	0,19	0,81	0,50
		0,81	0,19	$\frac{1}{2}$	0,81	0,19	$\frac{1}{2}$	0,81	0,19	0,50
O2	O2	0,30	0,30	0,33	0,30	0,30	0,33	0,30	0,30	0,33
	O2'	0,70	0,70	0,33	0,70	0,70	0,33	0,70	0,70	0,33
	O2'	0,20	0,80	0,83	0,20	0,80	0,83	0,20	0,80	0,83
	O2	0,80	0,20	0,83	0,80	0,20	0,83	0,80	0,20	0,83
	O2	0,20	0,80	0,17	0,20	0,80	0,17	0,20	0,80	0,17
	O2'	0,80	0,20	0,17	0,80	0,20	0,17	0,80	0,20	0,17
	O2'	0,30	0,30	0,67	0,30	0,30	0,67	0,30	0,30	0,67
	O2	0,70	0,70	0,67	0,70	0,70	0,67	0,70	0,70	0,67

Fortsetzung, siehe nächste Seite.

Tabelle 42: Strukturvergleich zwischen CuSb_2O_6 ($P4_2/mnm$) und CuSb_2O_6 ($P2_1/c$) (Fortsetzung):

Verbindung		CuSb_2O_6 (transf.)			CuSb_2O_6 (transf.)			CuSb_2O_6 (Lit.)		
Raumgruppe		$P112_1/n$ (14)			$P2_1/c$ (14)			$P2_1/c$ (14)		
Transformation zur Anpassung an das Achsensystem von CuSb_2O_6 ($P2_1/c$)					unique axis b cell choice 1 $a' = a$ $b' = -b$ $c' = -a-c$ Transformationsmatrix für Ortskoordinaten: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$					
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		$a = 4,63 \text{ \AA}$ $b = 4,63 \text{ \AA}$ $c = 9,29 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			$a = 4,63 \text{ \AA}$ $b = 4,63 \text{ \AA}$ $c = 10,38 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116,49^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			$a = 4,63 \text{ \AA}$ $b = 4,64 \text{ \AA}$ $c = 10,30 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 115,61^\circ$ $\gamma = 90^\circ$		
Punktlagenbesetzung und Platzsymmetrie der Atome		Cu: 2 a $\bar{1}$ Sb: 4 e 1 O: 4 e 1			Cu: 2 a $\bar{1}$ Sb: 4 e 1 O: 4 e 1			Cu: 2 a $\bar{1}$ Sb: 4 e 1 O: 4 e 1		
CuSb_2O_6 (14) transf.	CuSb_2O_6 (14) Lit.	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Cu	Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Sb	Sb	0,00	0,00	0,67	0,33	0	0,33	0,33	0,01	0,33
		0,50	0,50	0,17	0,33	0,50	0,83	0,33	0,49	0,83
		0,50	0,50	0,83	0,67	0,50	0,17	0,67	0,51	0,17
		0,00	0,00	0,33	0,67	0	0,67	0,67	0,99	0,67
O1	O1	0,31	0,31	0,00	0,31	0,69	0,00	0,33	0,70	0,00
		0,69	0,69	0,00	0,69	0,31	0,00	0,67	0,30	0,00
		0,19	0,81	0,50	0,69	0,19	0,50	0,67	0,20	0,50
		0,81	0,19	0,50	0,31	0,81	0,50	0,31	0,80	0,50
O2	O2	0,30	0,30	0,33	0,97	0,70	0,67	0,97	0,68	0,67
O2'	O3	0,70	0,70	0,33	0,37	0,30	0,67	0,37	0,29	0,68
O2'	O3	0,20	0,80	0,83	0,37	0,20	0,17	0,37	0,21	0,18
O2	O2	0,80	0,20	0,83	0,97	0,80	0,17	0,97	0,82	0,17
O2	O2	0,20	0,80	0,17	0,03	0,20	0,83	0,03	0,18	0,83
O2'	O3	0,80	0,20	0,17	0,63	0,80	0,83	0,63	0,79	0,82
O2'	O3	0,30	0,30	0,67	0,63	0,70	0,33	0,63	0,71	0,32
O2	O2	0,70	0,70	0,67	0,03	0,30	0,33	0,03	0,32	0,33

7.2 Anhang II (Fluorierte Proben)

Tabelle 43: Fluorierungsversuche an Oxiden

ID	Edukt	Synthese	Bedingungen	Produkt
PbSbOF001a	PbSb ₂ O ₆	FC77	500°C, 12h	k. Ä.
PbSbOF002a	PbSb ₂ O ₆	NH ₄ F	600°C, 2h	k. Ä.
PbSbOF003a	PbSb ₂ O ₆	NH ₄ F	400°C, 2h	k. Ä.
CaNbOF001a	CaF ₂ , Nb ₂ O ₅	MF ₂	600°C, 3h 1000°C, 2h	k. Ä.
CaNbOF001b	CaNbOF001a	MF ₂	1200°C, 24h	k. Ä.
CoVOF001a	CoV ₂ O ₆	PVDF	380°C, 6h (H ₂)	k. Ä.
CoVOF001b	CoVOF001a	PVDF	500°C, 6h (H ₂)	k. Ä.
CoVOF002a	CoV ₂ O ₆	NH ₄ F	350°C, 12h	k. Ä.
CoVOF003a	CoV ₂ O ₆	KHF ₂	Kugelmühle	k. Ä.
CoVOF003a	CoV ₂ O ₆	KHF ₂	Kugelmühle	k. Ä.
CoNbOF001a	CoNb ₂ O ₆	PVDF	380°C, 6h	k. Ä.
CoNbOF001b	CoNbOF001b	PVDF	500°C, 6h	k. Ä.
CoNbOF002a	CoNb ₂ O ₆	PVDF	800°C, 12h	k. Ä.
CoNbOF003a	CoNb ₂ O ₆	NH ₄ F	400°C, 4h	k. Ä.
CoNbOF004a	CoNb ₂ O ₆	NH ₄ F	600°C, 2h	k. Ä.
CoNbOF005a	CoNb ₂ O ₆	NH ₄ F	800°C, 2h	k. Ä.
CoNbOF006a	CoNb ₂ O ₆	FC77	500°C, 2h	k. Ä.
CoNbOF007a	CoNb ₂ O ₆	HF/H ₂ O	~100°C	Zersetzung.
CoTaOF001a	CoNb ₂ O ₆	PVDF	350°C, 24h	k. Ä.
CoTaOF001b	CoTaOF001a	PVDF	350°C, 24h	k. Ä.
CoTaOF002a	CoNb ₂ O ₆	HF/H ₂ O	~100°C	Zersetzung.
CuVOF010a	CuF ₂ + V ₂ O ₅	MF ₂	400°C, 6h, N ₂	CuV ₂ O ₆
CuVOF010b	CuVOF010a		500°C, 6h, N ₂	CuV ₂ O ₆
CuVOF010c	CuVOF010b		500°C, 12h, N ₂	CuV ₂ O ₆
CuNbOF001a	CuO + Nb ₂ O ₅	Schliff fett	300°C, 24h	Edukte
CuNbOF001b	CuNbOF001a		300°C, 24h	Edukte

CuNbOF001c	CuNbOF001b		800°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF002a	CuNb ₂ O ₆	PFE	350°C, 24h	k. Ä
CuNbOF002b	CuNbOF002a	PFE	600°C, 24h	k. Ä.
CuNbO002eF1a	CuNb ₂ O ₆	Blindprobe	350°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbO002eF2a	CuNb ₂ O ₆	PVDF	350°C, 24h	k. Ä.
CuNbOF003a	CuAc ₂ ·H ₂ O + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:1) Mol	300°C, 12h 500°C, 24h	CuNb ₂ O ₆ + CuO + Nb ₂ O ₅
CuNbOF003b	CuNbOF003a	PVDF (1:1) Mol	600°C, 24h	CuNb ₂ O ₆ + CuO + Nb ₂ O ₅
CuNbOF003c	CuNbOF003b	PVDF (1:1) Mol	700°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF003d	CuNbOF003c	PVDF (1:1) Mol	800°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF003e	CuNbOF003d	PVDF (1:1) Mol	800°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF003f	CuNbOF003e	PVDF (1:1) Mol	1000°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF004a	CuAc ₂ ·H ₂ O + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:0,5) Mol	300°C, 12h 500°C, 24h	CuNb ₂ O ₆ + CuO + Nb ₂ O ₅
CuNbOF004b	CuNbOF004a	PVDF (1:0,5) Mol	600°C, 24h	CuNb ₂ O ₆ + CuO + Nb ₂ O ₅
CuNbOF004c	CuNbOF004b	PVDF (1:0,5) Mol	700°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF004d	CuNbOF004c	PVDF (1:0,5) Mol	800°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF004e	CuNbOF004d	PVDF (1:0,5) Mol	800°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF004f	CuNbOF004e	PVDF (1:0,5) Mol	1000°C, 24h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF005a	CuAc ₂ ·H ₂ O + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:1) Mol	300°C, 12h 600°C, 24h 800°C, 3h, O ₂	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF005b	CuNbOF005a	PVDF (1:1) Mol	1000°C, 12h, O ₂	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF006a	CuAc ₂ ·H ₂ O + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:0.5) Mol	300°C, 12h 600°C, 24h 800°C, 3h, O ₂	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF006b	CuNbOF006a	PVDF (1:0.5) Mol	1000°C, 12h, O ₂	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF007a	CuAc ₂ ·H ₂ O + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:1) Mol	350°C, 12h 400°C, 24h 1000°C, 3h, O ₂	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF008a	CuNbO006a	PVDF (1:0.5) Mol	400°C, 6h, H ₂	Cu, Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ F
CuNbOF009a	CuNbO006a	PVDF (1:0.5) Mol	350°C, 6h, H ₂	PVDF + CuNb ₂ O ₆
CuNbOF010a	CuF ₂ + Nb ₂ O ₅	MF ₂	400°C, 6h, N ₂	CuO, Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ F
CuNbOF010b	CuNbOF010a		500°C, 6h, N ₂	CuO, Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ F
CuNbOF010c	CuNbOF010b		500°C, 12h, N ₂	CuO, Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ F
CuNbOF011a	CuNb ₂ O ₆ + KHF ₂	3h, Kugelmühle		CuNb ₂ O ₆
CuNbOF012a	CuNb ₂ O ₆ + KHF ₂	6h, Kugelmühle		CuNb ₂ O ₆
CuNbOF013a	CuF ₂ + Nb ₂ O ₅	MF ₂	300°C, 6h	keine Änderung

			550°C, 12h Ampulle	
CuNbOF014a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	300°C, 3h, N_2	keine Änderung
CuNbOF015a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	350°C, 3h, N_2	keine Änderung
CuNbOF016a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	400°C, 4h, N_2	
CuNbOF017a	$\text{CuF}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	Ampulle	600°C, 12h 800°C, 12h Ampulle	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$
CuNbOF018a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	400°C, 12h	CuNb_2O_6
CuNbOF019a	$\text{CuF}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	Ampulle	600°C, 12h 800°C, 12h 900°C, 6h	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$
CuNbOF020a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	600°C, 12h	CuNb_2O_6 , NbO_2F
CuNbOF021a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	600°C, 12h 800°C, 12h	CuNb_2O_6 , NbO_2F
CuNbOF022a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	500°C, 12h	CuNb_2O_6 , NbO_2F
CuNbOF023a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	300°C, 12h	CuNb_2O_6 , NbO_2F
CuNbOF024a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{FC77}$	Ampulle	550°C, 12h	CuNb_2O_6 , NbO_2F
CuNbOF025a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	600°C, 1h, N_2	keine Änderung
CuNbOF026a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	800°C, 2h, N_2	keine Änderung
CuNbOF027a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{F}$	NH_4F im Pythagorasrohr	850°C, 2h, N_2	keine Änderung
CuNbOF028a	$\text{CuNb}_2\text{O}_6 + \text{HF}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF} + \text{CuNb}_2\text{O}_6$	~100°C, 3h	Zersetzung . $\text{Cu} + \text{NbO}_2\text{F}$ + NbF_3
CuNbOF029a	CuNbO010a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 24h	keine Änderung
CuNbOF029b	CuNbOF029a		400°C, 12h, O_2	keine Änderung
CuNbOF029aa	CuNbOF029a		400°C, 1h 800°C, 1h	keine Änderung
CuNbOF030a	CuNbO009a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 14h 400°C, 14h	keine Änderung
CuNbOF030b	CuNbOF030a		400°C, 16h	keine Änderung
CuNbOF031a	$\text{CuF}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	MF_2	600°C, 6h Ampulle	nochmal getempert

CuNbOF031b	CuNbOF031a	PVDF (1:1) Mol	800°C, 24h Ampulle	Cu, NbO ₂ F, Nb ₂ O ₅
CuNbOF032a	CuNbO007a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 16h	keine Änderung
CuNbOF033a	CuNbO008c	PVDF (1:1) Mol	400°C, 16h	keine Änderung
CuNbOF034a	CuNbO013c	PVDF (1:1) Mol	400°C, 24h	keine Änderung
CuNbOF035a	CuNbO009a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 24h, N ₂	keine Änderung
CuNbOF036a	CuNbO010a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 24h, N ₂	keine Änderung
CuNbOF037a	CuNbO009a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 12h	keine Änderung
CuNbOF038a	CuNbO010a	PVDF (1:1) Mol	400°C, 24h	keine Änderung
CuNbOF039a	CuO + CuF ₂ + Nb ₂ O ₅	MF ₂	800°C, 24h Ampulle	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF040a	CuO + CuF ₂ + Nb ₂ O ₅	MF ₂	800°C, 24h, Luft	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF041a	CuNb ₂ O ₆	PVDF (1:1) Mol	900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h	CuNb ₂ O ₆
CuNbOF042a	CuO + Nb ₂ O ₅	PVDF (1:1) Mol	900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h 900°C, 3h 700°C, 3h Ampulle	CuNb ₂ O ₆ + Nb ₂ O ₅
CuNbOF043a	CuO + CuF ₂ + Nb ₂ O ₅ + 2 NbO ₂	MF ₂	1050°C, 24h Ampulle	CuNbO _{5,3} F _{0,7} + Nb ₂ O ₅ + NbO ₂
CuNbOF044a	2 CuO + CuF ₂ + 2 Nb ₂ O ₅ + 2 NbO ₂	MF ₂	900°C, 24h Ampulle	CuO, Cu ₂ O, NbO ₂ , Nb ₂ O ₅
CuNbOF045a	CuO + CuF ₂ + Nb ₂ O ₅ + NbO ₂	MF ₂	950°C, 24h Ampulle	CuNbO _{5,3} F _{0,7} + Nb ₂ O ₅ + NbO ₂
CuNbOF046a	CuO + CuF ₂ + Nb ₂ O ₅ + 2 NbO ₂	MF ₂	800°C, 24h Ampulle	siehe Tabelle 25
CuNbOF047a	CuNbO014a	PVDF (1:1)	500°C, 24h	siehe Tabelle 25

			Ampulle	
CuNbOF048a	CuNbO015a	PVDF (1:1)	600°C, 24h Ampulle	siehe Tabelle 25
CuNbOF049a	CuNbO015a	PVDF (1:1)	700°C, 24h Ampulle	siehe Tabelle 25
CuTaOF001a	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	300°C, 12h 500°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF001b	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	600°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF001c	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	700°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF001d	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	800°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF001e	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	800°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF001f	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	1000°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002a	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	300°C, 12h 500°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002b	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	600°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002c	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	700°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002d	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	800°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002e	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	800°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF002f	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	1000°C, 24h	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF003a	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	300°C, 12h 600°C, 24h 800°C, 3h, O ₂	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF003b	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:1)	1000°C, 12h, O ₂	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF004a	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	300°C, 12h 600°C, 24h 800°C, 3h, O ₂	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF004b	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PVDF (1:0,5)	1000°C, 12h, O ₂	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF005a	CuAc ₂ *H ₂ O + Ta ₂ O ₅	PFE (500 mg)	350°C, 12h 400°C, 24h 1000°C, 12h, O ₂	CuTa ₂ O ₆ , CuTa ₁₀ O ₂₆
CuTaOF006a	CuTa ₂ O ₆	PVDF (1:1)	400°C, 6h, H ₂	CuTa ₂ O ₆
CuTaOF007a	CuTa ₂ O ₆	PVDF (1:1)	350°C, 6h, H ₂	CuTa ₂ O ₆ + PVDF
CuTaOF007a	CuTa ₂ O ₆	NH ₄ F	400°C, 4h, N ₂	Pythagoras Rohr mit NH ₄ F
CuTaOF008a	CuTa ₂ O ₆	NH ₄ F	600°C, 1h, N ₂	Pythagoras Rohr mit NH ₄ F
CuTaOF009a	CuTa ₂ O ₆	NH ₄ F	800°C, 2h, N ₂	Pythagoras Rohr mit

				NH ₄ F
CuTaOF010a	CuTa ₂ O ₆	NH ₄ F	850°C, 2h, N ₂	Pythagoras Rohr mit NH ₄ F
CuSbOF001a	CuSb ₂ O ₆	NH ₄ F	550°C, 2h, N ₂	Pythagoras Rohr mit NH ₄ F
EuNbOF01a	EuNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	500°C, 12h Ampulle	EuNb ₂ O ₆
EuNbOF03a	EuNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	1000°C, 12h Ampulle	EuNb ₂ O ₆
EuNbOF04aa	EuNbO ₃ , EunbO ₄	PVDF (1:1)	500°C, 12h Ampulle	EuNbO ₃ , EunbO ₄
EuNbOF05a	EuNbO ₄	PVDF (1:1)	500°C, 12h Ampulle	EuNbO ₄
NiVOF001a	NiV ₂ O ₆	Schliff fett	300°C, 12h 700°C, 24h	NiV ₂ O ₆
NiVOF002a	NiV ₂ O ₆	PFE	300°C, 12h 700°C, 24h	NiV ₂ O ₆
NiVOF003a	NiV ₂ O ₆	PFE	350°C, 24h	PVDF ungeschmolzen
NiVOF003a	NiV ₂ O ₆	PFE	600°C, 24h	NiV ₂ O ₆
NiVO001F1a	NiV ₂ O ₆		300°C, 24h	NiV ₂ O ₆
NiVO001F2a	NiV ₂ O ₆	Schliff fett	300°C, 24h	NiV ₂ O ₆
NiVO001F3a	NiV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	300°C, 24h	PVDF ungeschmolzen
NiVOF003a	NiV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	380°C, 6h, H ₂ 400°C, 6h	NiV ₂ O ₆
NiVOF003b	NiV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	500°C, 6h, H ₂	NiV ₂ O ₆
NiVOF004a	NiV ₂ O ₆	NH ₄ F	350°C, 12h	NiV ₂ O ₆
NiVOF005a	NiV ₂ O ₆	KHF ₂	3 h Kugelmühle	NiV ₂ O ₆
NiNbOF001a	NiNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	380°C, 6h, H ₂ 400°C, 6h	NiNb ₂ O ₆
NiNbOF001b	NiNbOF001a		500°C, 6h, H ₂	NiNb ₂ O ₆
NiNbOF002a	NiNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	800°C, 12h, H ₂	Nb ₂ O ₅ Gemisch
NiNbOF002a	NiNb ₂ O ₆	NH ₄ F	350°C, 12h	NiNb ₂ O ₆
NiNbOF005a	NiNb ₂ O ₆	NH ₄ F	600°C, 2h	NiNb ₂ O ₆
NiNbOF006a	NiNb ₂ O ₆	NH ₄ F	800°C, 2h	NiNb ₂ O ₆

NiNbOF007a	NiNb ₂ O ₆	FC77	500°C, 12h	NiNb ₂ O ₆
MgVO001F1a	MgV ₂ O ₆		300°C, 24h	MgV ₂ O ₆
MgVO001F2a	MgV ₂ O ₆	Schliff fett	300°C, 24h	MgV ₂ O ₆
MgVO001F3a	MgV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	300°C, 24h	MgV ₂ O ₆
MgVOF001a	MgV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	380°C, 6h, H ₂ 400°C, 6h	MgV ₂ O ₆
MgVOF002a	MgV ₂ O ₆	NH ₄ F	350°C, 12h	MgV ₂ O ₆
MgNbOF001a	MgNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	380°C, 6h, H ₂ 400°C, 6h	MgNb ₂ O ₆
MgNbOF001b	MgNb ₂ O ₆		500°C, 6h, H ₂	MgNb ₂ O ₆
MgNbOF002a	MgNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	800°C, 12h, H ₂	MgNb ₂ O ₆
MnVO001aF1a	MnV ₂ O ₆		350°C, 48h 400°C, 48h,	MnV ₂ O ₆
MnVO001aF2a	MnV ₂ O ₆	Schliff fett	350°C, 48h 400°C, 48h,	MnV ₂ O ₆
MnVO001aF3a	MnV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	350°C, 48h 500°C, 48h,	MnV ₂ O ₆
MnVOF001a	MnV ₂ O ₆	PVDF (1:1)	380°C, 6h, H ₂ 400°C, 6h,	MnV ₂ O ₆
MnVOF001b	MnV ₂ O ₆		500°C, 6h, H ₂	MnV ₂ O ₆
MnVOF002a	MnV ₂ O ₆	NH ₄ F	350°C, 12h	MnV ₂ O ₆
MnNbOF01a	MnNbO001a + PVDF (1:1) - Ampulle	PVDF (1:1)	400°C, 24h	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF02a	MnNbO001a + PVDF (1:0,5) - Ampulle	PVDF (1:0,5)	400°C, 24h	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF03a	MnNbO001b + PVDF (1:1)	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF03a	MnNbO001b + PVDF (1:1)	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF04a	MnNbO001b + PVDF (1:1) (Ampulle)	PVDF (1:1) PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF05a	MnNbO001b + PVDF (1:1)	PVDF (1:1)	400°C, 12h	MnNb ₂ O ₆
MnNbOF06a	MnNbO001b + PVDF (1:2)	PVDF (1:2)	400°C, 12h	MnNb ₂ O ₆

MnNbOF07a	MnNbO005a + PVDF (1:1)	PVDF (1:1)	800°C, 48h	MnNb ₂ O ₆
BaNbOF01a	BaNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	BaNb ₂ O ₆
BaNbOF02a	BaNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	BaNb ₂ O ₆
SrNbOF01a	SrNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	SrNb ₂ O ₆
SrNbOF02a	SrNb ₂ O ₆	PVDF (1:1)	400°C, 24h, N ₂	SrNb ₂ O ₆

7.3 Anhang III (Photokatalytische Messungen)

Tabelle 44: Photokatalytische Aktivität der Proben in Wasser. Nur Wasserstoff.

*: mehrfache Messungen. †: neue Lampe (Modell TQ150).

Die entsprechende Katalysatormenge wurde auf 1 g hochgerechnet. Siehe Kapitel 5.5.2.

Probe	Menge [mg]	GC-Signal (H ₂) nach 4h [w. E.]	GC-Signal (H ₂) nach 4h [w.E] auf 1g normiert	Stoffmenge(H ₂) nach 4h [μmol]	Aktivität n/t·m [μmol/h·g]
Blindmessung*			0,9(7)	11,03	2,757
Blindmessung*†			2,4(5)	13,58	3,395
MgNb ₂ O ₆	500	7,04	14,08	33,44	8,359
CaNb ₂ O ₆ *	500	7,77(3)	15,54(6)	35,92	8,979
MnNb ₂ O ₆ *	500	8(1)	16(2)	36,70	9,175
MnNb ₂ O ₆ ^{mod.}	500	19,22	38,44	74,85	18,71
MnTa ₂ O ₆	250	6,2	24,8	51,66	12,91
FeNb ₂ O ₆ *	150	5,2(3)	35(2)	68,44	17,11
CoNb ₂ O ₆	500	10,16	20,32	44,04	11,01
CoNb ₂ O ₆	150	3,9	26	53,70	13,42
CoTa ₂ O ₆ *	150	3,4(1)	22,67(7)	48,04	12,01
CoTa ₂ O ₆ *	500	14,08(7)	28,16(14)	57,37	14,34
NiNb ₂ O ₆	200	5,82	29,1	58,97	14,74
NiNb ₂ O ₆ *	500	15,77(2)	31,54(4)	63,12	15,78
NiNb ₂ O ₆ [†]	250	5,62	22,47	47,70	11,92
NiTa ₂ O ₆	500	105,37	210,74	367,8	91,94
CuNb ₂ O ₆	250	3,53	14,12	33,50	8,376
CuNb ₂ O ₆	500	7,22	14,44	34,05	8,512
CuTa ₂ O ₆	150	2,99	19,94	43,40	10,85

SnNb ₂ O ₆	500	7,9	15,8	36,36	9,090
PbNb ₂ O ₆ *	150	3,0(1)	23,6(7)	49,64	12,41
EuNb ₂ O ₆	500	15,76	31,52	63,08	15,77

Unnormierte Werte, da Fläche (H₂) < $\bar{x} + 3 \cdot s$

TiO ₂ (Rutil)*	150	1,9 (4)			
TiO ₂ (Anatas)*	150	1,9 (5)			
CuNb ₂ O ₆ *	150	1,2 (1)			
ZnNb ₂ O ₆ *	150	1,9 (2)			
EuNb ₂ O ₆ *	150	2,2 (1)			

Tabelle 45: Photokatalytische Aktivität der Proben in Wasser. Nur Sauerstoff.

Probe	Menge [mg]	GC-Signal (O ₂) nach 4h [w. E.]	GC-Signal (O ₂) nach 4h [w.E] auf 1g normiert	Stoffmenge(O ₂) nach 4h [μmol]	Aktivität n/t·m [μmol/h·g]
Blindmessung*	-	1,2 (3)			
Blindmessung**	-	1,1 (1)			
MgNb ₂ O ₆ *	500	0,7 (4)	1,4	6,00	1,50
CaNb ₂ O ₆ *	500	0,6 (1)	1,2	5,80	1,45
TiO ₂ (Rutil)*	150	0	0	4,60	1,15
TiO ₂ (Anatas)*	150	0	0	4,60	1,15
MnNb ₂ O ₆ *	500	1,7 (2)	3,4	8,00	2,00
MnNb ₂ O ₆ ^{mod.}	500	1,31	2,62	7,22	1,81
MnTa ₂ O ₆	250	2,07	8,28	12,88	3,22
FeNb ₂ O ₆ *	150	0	0	4,60	1,15
CoNb ₂ O ₆	150	0,58	3,87	8,47	2,12
CoNb ₂ O ₆	500	1,7	3,4	8,00	2,00
CoTa ₂ O ₆ *	150	0,88	5,87	10,47	2,62
CoTa ₂ O ₆ *	500	3 (2)	6	10,60	2,65
NiNb ₂ O ₆	200	1,84	9,2	13,80	3,45
NiNb ₂ O ₆ *	500	2,0 (2)	4	8,60	2,15
NiNb ₂ O ₆ [†]	250	1,11	4,44	9,04	2,26
NiTa ₂ O ₆	500	2,51	5,02	9,62	2,40
CuNb ₂ O ₆	150	1,98	13,2	17,80	4,45
CuNb ₂ O ₆	250	1,78	7,12	11,72	2,93
CuNb ₂ O ₆	500	1,54	3,08	7,68	1,92
CuTa ₂ O ₆	150	0	0	4,60	1,15
ZnNb ₂ O ₆ *	150	0	0	4,60	1,15

SnNb ₂ O ₆	150	0	0	4,60	1,15
PbNb ₂ O ₆ *	150	0	0	4,60	1,15
EuNb ₂ O ₆	150	1,3 (5)	8,67	13,27	3,32
EuNb ₂ O ₆	500	3,77	7,54	12,14	3,04

Tabelle 46: Photokatalytische Aktivität der Proben in Methanol. Nur Wasserstoff.

Probenname	Katalysatormenge [mg]	GC-Signal (H ₂) nach 4h [w. E.]	GC-Signal (O ₂) nach 4h [w. E.]	interne Messnummer
Blindmessung		98,39	1,76	MT35
Blindmessung		80,04	0,59	MT58
Blindmessung		89,26	0,86	MT59
Blindmessung		61,55	0	MT67_nL
Blindmessung		72,48	0,95	MT70_nL
Blindmessung		31,84	0	MT92
Blindmessung		26,82	0	MT93
Blindmessung		29,98	0	MT94
Blindmessung		25,68	0	Mes03
Blindmessung		36,37	0	Mes04
Blindmessung		120,11	0	Mes28
Blindmessung		56,36	0	Mes29
CaNb ₂ O ₆	150	138,04	4,49	MT33
CaNb ₂ O ₆	150	111,17	1,92	MT34
CaNb ₂ O ₆	500	56,24	1,70	MT52
CaNb ₂ O ₆	500	53,86	0,79	MT54
TiO ₂ (Rutil)	150	23,44	0	Mes21
TiO ₂ (Rutil)	150	16,51	0	Mes22
TiO ₂ (Anatas)	150	14,51	0	Mes25
TiO ₂ (Anatas)	150	13,25	0	Mes26
MnNb ₂ O ₆	150	73,88	0,00	MT101
MnNb ₂ O ₆	150	20,62	0	MT105
MnNb ₂ O ₆	150	20,21	0	MT106
MnNb ₂ O ₆	150	18,19	0	MT107
MnNb ₂ O ₆	500	50,67	0,72	MT44
MnNb ₂ O ₆	500	50,95	0,48	MT46
MnNb ₂ O ₆	500	48,72	1,04	MT47
MnNb ₂ O ₆	500	41,88	0,71	MT48
CoNb ₂ O ₆	200	30,01	3,61	MT78
CoNb ₂ O ₆	200	71,92	0	MT79
CoNb ₂ O ₆	200	46,07	0	MT80
CoNb ₂ O ₆	200	46,02	0	MT81
CoTa ₂ O ₆	150	25,49	0	Mes07

CoTa ₂ O ₆	150	28,40	0	Mes08
CoTa ₂ O ₆	150	64,76	0	Mes09
CoTa ₂ O ₆	150	44,80	0	Mes10
CoTa ₂ O ₆	200	26,61	0	MT85
CoTa ₂ O ₆	200	27,98	0	MT86
CoTa ₂ O ₆	200	22,77	0	MT87
NiNb ₂ O ₆	250	50,88	0	MT73
NiNb ₂ O ₆	300	110,66	4,55	MT39
CuTa ₂ O ₆	150	31,61	0	Mes13
CuTa ₂ O ₆	150	28,53	0	Mes14
CuTa ₂ O ₆	150	15,60	0	Mes17
CuTa ₂ O ₆	150	21,92	0	Mes18
ZnNb ₂ O ₆	150	21,57	0	MT112
ZnNb ₂ O ₆	150	19,19	0	MT113
ZnNb ₂ O ₆	150	20,29	0	MT114
ZnNb ₂ O ₆	150	29,21	0	MT115
PbNb ₂ O ₆	150	59,40	0	MT118
PbNb ₂ O ₆	150	55,75	0	MT119
PbNb ₂ O ₆	150	68,85	0	MT120
PbNb ₂ O ₆	150	57,19	0	MT121
SnNb ₂ O ₆	150	80,03	0	Mes31
SnNb ₂ O ₆	150	31,07	0	Mes32
EuNb ₂ O ₆	200	41,20	0	MT100

7.4 Anhang IV (NOA-Messungen)

Tabelle 47: Sauerstoffgehalte von CuTa₂O₆.

Gemessene Probe	Methode, Messbedingungen	erwarteter Sauerstoffgehalt / %	gemessener Sauerstoffgehalt / %
CuTa ₂ O ₆	pur	18,41	18,7(1)
CuTa ₂ O ₆	pur	18,41	18,6(1)
CuTa ₂ O ₆	pur	18,41	18,5(1)
CuTa ₂ O ₆	pur	18,41	18,8(1)
CuAc ₂ + Ta ₂ O ₅ + PVDF (1:1)	Edukt + PVDF 1000°C, 24h		18,8(2)
CuAc ₂ + Ta ₂ O ₅ + PVDF (1:5)	Edukt + PVDF 1000°C, 24h		18,8(1)
CuTa ₂ O ₆ + PVDF (1:1)	Produkt + PVDF		18,9(1)

	400°C, 24h		
CuTa ₂ O ₆ + PVDF (1:1)	Produkt + PVDF 500°C, 24h		18,5(2)
CuTa ₂ O ₆ + PVDF (1:5)	Produkt + PVDF 500°C, 24h		18,5(1)
CuTa ₂ O ₆ + PVDF (1:1)	Produkt + PVDF 400°C, 24h		18,6(1)

Tabelle 48: Sauerstoffgehalte von verschiedenen Vanadaten.

Gemessene Probe	Methode, Messbedingungen	erwarteter Sauerstoffgehalt / %	gemessener Sauerstoffgehalt / %
NiV ₂ O ₆	pur	37,41	37,1(6)
NiV ₂ O ₆	pur	37,41	37,8(1)
NiV ₂ O ₆	pur	37,41	38,0(1)
NiV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 600°C, 24h		36,4(1)
NiV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 700°C, 24h		37,8(1)
NiV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 400°C, 24h		37,8(1)
NiV ₂ O ₆ + PTFE	Produkt + PTFE 450°C, 24h		34,7(1) Reste PTFE in der Probe
CoV ₂ O ₆	pur	37,38	37,5(3)
CoV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 400°C, 24h		37,4(3)
MgV ₂ O ₆	pur	43,21	41,6(1)
MgV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 400°C, 24h		33,2(1) Reste PVDF in der Probe
MnV ₂ O ₆	pur	37,97	38,3(2)
MnV ₂ O ₆ + PVDF	Produkt + PVDF 400°C, 24h		37,2(1) Reste PVDF in der Probe

8 VERWENDETE CHEMIKALIEN UND ABKÜRZUNGEN

BaCO_3	Bariumcarbonat, p.a., Merck
$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Calcium(II)nitrat Tetrahydrat, >99%, Sigma Aldrich
$\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Cobalt(II)nitrat Hexahydrat, p.a. >99%, Fluka AG
CuO	Kupferoxid-Pulver, 98%, Sigma-Aldrich
CuF_2	Kupfer(II)fluorid wasserfrei, 99,5%, Alfa Aesar
Eu_2O_3	Europiumoxid, p.a., Fluka AG
FeAc_2	Eisen(II)acetat, 99%, Riedel-de Haën
$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Magnesium(II)nitrat Hexahydrat, p.a., 99%, Fluka AG
MnCO_3	Mangancarbonat, 99,9+%, Aldrich
Nb_2O_5	Niobpentoxid, 99,9%, Fluka AG
NH_4F	Ammoniumfluorid, 96%, Lancaster
NH_4VO_3	Ammoniummonovanadat, Merck
NiO	Nickeloxid schwarz reinst, 90%, Merck
PbO	Blei(II)niobat, p.a., Fluka
PVDF	Polyvinylidenefluoride, Sigma Aldrich
SnO	Zinn(II)oxid, >99%, Aldrich
SrCO_3	Strontiumcarbonat, >98%, Aldrich
Ta_2O_5	Tantal(V)oxid, 99% (metals basis), Alfa Aesar
V_2O_5	zur Blutalkoholbestimmung, >99%, Merck
$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Zinknitrat Hexahydrat, >98%, Sigma-Aldrich

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$	Gitterkonstanten
λ	Wellenlänge
ε_0	Maß für die Mikroverzerrung
Φ, φ	Quantenausbeute
ρ	spezifischer Widerstand (Einheit: $\Omega \cdot \text{cm}$)
D_{Vol}	mittlere volumengewichtete Kristallitgröße (Kristallitdurchmesser)
E	Energie
e^-	Elektronenladung
E_g	Bandlücke (Energy gap)
E_n	Anregungsenergie des mit n bezeichneten Überganges
eV	Elektronenvolt
GC	Gaschromatograph
F_{KM}	Kubelka-Munk-Funktion
h^+	„Elektronenloch“
I	Intensität
I_n	Intensität des mit n bezeichneten Überganges
k	Absorptionskoeffizient
K	Absorptionsvermögen
kV	Kilovolt
KM	Kubelka-Munk
LB	Leitungsband
L_{Vol}	mittlere volumengewichtete Säulenhöhe
mA	Milliampere
nm	Nanometer
NOA	Stickstoff-Sauerstoff-Analyse
R	Reflexionsfaktor oder Regressions
s	Streukoeffizient
S	Streuvermögen
SEV	Sekundär Elektronen Vervielfacher
SHE	Standard Wasserstoff Elektrode (Standard Hydrogen Electrode)
VB	Valenzband

9 Literaturverzeichnis

- [3Ma] 3MTM FluorinertTM Electronic Liquid FC-77
Product Information:
<http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UuZjcFSLXTtnxTE5X46EVuQEcuZgVs6EVs6E666666-->
Safety Sheet:
http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UtN&ZUxL99XIXTXO8&tLVu9KcuZgVU_LXT1u666666--
- [ACM84a] Andreetti, G. D.; Calestani, G.; Montenero, A.; Bettinelli, M.; *Zeitschrift für Kristallographie*, **1984**, 168, 53.
- [Aki03] Akira, F.; *Kogyo Zairyo*, **2003**, 51, 18.
- [ATN85a] Aruga, A.; Tokizaki, E.; Nakai, I.; Sugitani, Y.; *Acta Cryst.*, **1985**, C41, 665.
- [Agu02a] Agulyansky, A.; *Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds*, Elsevier, **2002**, ISBN: 978-0-444-51604-6.
- [Aug93] Augustynski, J. *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 43.
- [AR68a] Angenault, J.; Rimsky, A.; *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, **1968**, 267, 227.
- [BAS92a] BASF AG, Sicherheitsdatenblatt Wasserstoff hochrein (08/92).
- [Bau94a] Baur, W. H.; *Z. Kristallogr.*, **1994**, 209, 143.
- [Bil35a] Biltz, W.; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1935**, 7, 91.
- [BMS76a] Bazuev, G. V.; Makarova, O. V.; Shveikin, G. P.; *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **1979**, 21, 1770. Übersetzt von *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **1976**, 21, 3212.
- [BMS86a] Bordet, P.; McHale, A.; Santoro, A.; Roth, R. S.; *J. Solid State Chem.*, **1986**, 64, 30.
- [bmw07a] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. Kohle-Vorräte (Stein- und Braunkohlen). Stand: Oktober **2007**.
- [bmw07b] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. Erdgas Vorräte (sicher gewinnbar). Stand: Oktober **2007**.
- [bmw07c] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. Erdöl Vorräte (sicher gewinnbar). Stand: Oktober **2007**.
- [bmw08d] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie.
<http://www.bmwi.de/BMWi/Navigation/Energie/erneuerbare-energien.html>.
- [BP08a] Blatov, A. V.; Proserpio, D. M.; Topos Version 4.0, **2008**,
<http://www.topos.ssu.samara.ru>.
- [BPG72a] Bouloux, J.; Perez, G.; Galy, J.; *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **1972**, 85, 130.
- [Bra13a] Bragg, W. L.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1913**, 17, 43.

- [BRH05a] Berry, F. J.; Ren, X.; Heap, R.; Slater, P.; Thomas, M. F.; *Solid State Commun.*, **2005**, 134, 621.
- [BW98] Boldish, S. I.; White, W. B.; *Am. Miner.*, **1998**, 83, 865.
- [Cav04a] Cavaleiro, A. A.; *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, 84, 107.
- [Cle09a] Clemens, O.; Dissertation, Universität des Saarlandes, fortgehend.
- [CLL08a] Cheng, X. F.; Leng, W. H.; Liu, D. P.; Xu, Y. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8725.
- [Coe10] Coehn, A.; *Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft*, **1910**, 43, 880.
- [CSR91] Cruz, L. P.; Savariault, J.-M.; Rocha, J.; Jumas, J.-C.; Pedrosa de Jesus, J. D.; *Solid State Chem.*, **2001**, 156, 349.
- [CS70a] Cummings, J. P.; Simonsen, S. H.; *American Mineralogist*, **1970**, 55, 90.
- [DHP93] Drew, M. G. B.; Hobson, R. J.; Padayatchy, V. T.; *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 889.
- [Dou07a] Douiheche, M.; Dissertation: „Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von heterogenen Photokatalysatoren“, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [Dre95a] Drew, M. G. B.; Hobson, R. J.; Padayatchy, V. T.; *J. Mater. Chem*, **1993**, 3, 889.
- [EC88a] Scott-Ercit, T.; Cerny, P.; *Canadian Mineralogist*, **1988**, 26, 899.
- [EIN00a] EINECS (European INventory of Existing Commercial chemical Substances), CAS #7782-44-7. Stand Feb. **2000**.
- [EIN00b] EINECS (European INventory of Existing Commercial chemical Substances), CAS #1333-74-0. Stand Feb. **2000**.
- [Fel67] Felten, E. J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 1168.
- [FJP79a] Fourquet, J. L.; Jacoboni, C.; de Pape, R.; *Acta Cryst. B*, **1979**, 35, 1570.
- [FMP87a] Fedorov, N. F.; Mel'nikova, O. V.; Pivovarova, A. P.; Starkova, N. V.; Bazhenova, O. A.; *Inorg. Mater.*; **1987**, 23, 620.
- [FSD75a] Fayolle, J.-P.; Studer, F.; Desgardin, G.; Raveau, B.; *Solid State Chem.*, **1975**, 13, 57.
- [GLG68a] Galasso, F.; Layden, G.; Ganung, G.; *Mater.Res.Bull.*, **1968**, 3, 397.
- [GHK76a] Goodenough, J. B.; Hong, H. Y.-P.; Kafalas, J. A.; *Mater. Res. Bull.*; **1976**, 11, 203.
- [GMS79] Gonzalez-Elipé, A.; Munuera, G.; Soria, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 749.
- [GOV06a] García-Alvarado, F.; Orera, Alodia.; Canales-Vázquez, J.; Irvine, J. T. S.; *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3827.
- [Gru73a] Gruehn, R.; *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 395, 181.
- [GV80a] Greenwood, N. N.; Viegas, F.; *J. Solid State Chem.*, **1980**, 31, 347.
- [GVS80a] Greenwood, N. N.; Viegas, F.; Studer, F.; *Solid State Chem.*, **1980**, 31, 347.

- [HDZ77] Henrich, V. E.; Dresselhaus, G.; Zeiger, H.; *J. Solid State Commun.*, **1977**, 24, 623.
- [Her29a] Hermann, C.; *Z. Kristallogr.*, **1929**, 250, 533.
- [HF72] Honda, K.; Fujishima, A.; *Nature*, **1972**, 238, 37.
- [HM88a] Halle, G.; Müller-Buschbaum, H. K.; *J. Solid State Chem.*, **1988**, 142, 263.
- [Hom96a] Homann, „*Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie*“, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft **1996**.
- [HRD77a] Husson, E.; Repelin, Y.; Dao, N. Q.; Brusset, H.; *Spectrochim. Acta Part A*, **1977**, 33, 995.
- [HRD77b] Husson, E.; Repelin, Y.; Dao, N. Q.; Brusset, H.; *Mater. Res. Bull.*, **1977**, 12, 1199.
- [HSK08a] Hosogi, Y.; Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A.; *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1299.
- [HW95] Holleman, A. F.; Wiberg, N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **1995**.
- [HWB95a] Heid, C.; Weitzel, H.; Burlet, P.; Bonnet, M.; Gonschorek, W.; Vogt, T.; Norwig, J.; Fuess, H.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **1995**, 151, 123.
- [IAE07] International Energy Agency. Studie von **2005**
http://www.iea.org/textbase/stats/pdf_graphs/DETPESPI.pdf.
- [IKO04a] Iwase, A.; Kato, H.; Okutomi, H.; Kudo, A.; *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1260.
- [JB79] Jaeger, C. D.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3146.
- [JM84a] Jasper-Tönnies, B.; Müller-Buschbaum, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1984**, 508, 7.
- [KAK03a] Kato, H.; Asakura, K.; Kudo, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3082.
- [KB63a] Klemm, W.; Busmann, E.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1963**, 319, 297.
- [KDK80a] Khazai, B.; Dwight, K.; Kostiner, E.; Wold, A.; *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1671.
- [KHK99a] Kim, H. G.; Hwang, D. W.; Kim, J.; Kim, Y. G.; Lee, J. S.; *Chem. Comm.*, **1999**, 1077.
- [KK98a] Kato, H.; Kudo, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 295, 487.
- [KK99a] Kato, H.; Kudo, A.; *Catal. Lett.*, **1999**, 58, 153.
- [KK00a] Kudo, A.; Kato, H.; *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 331, 373.
- [KK01a] Kato, H.; Kudo, A.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4285.
- [KK03a] Kato, J.; Kudo, A.; *Catalysis Today*, **2003**, 78, 561.
- [KKL6a] Kimura, T.; Kuroda, Y.; Lee, H. S.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 609.
- [KM09a] Kudo, A.; Miseki, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253.
- [Kor69] Kortüm, G. „*Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen*“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1969**.

- [Kris90] Krischner, H. „Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse“, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1990**. ISBN 3-528-38324-0.
- [KSM89] Kurtz, R. L.; Stockbauer, R.; Madey, T. E.; Roman, E.; de Segovia, J. L.; *Surf. Sci.*, **1989**, 218, 178.
- [Lar96] Larsson, A.; *Z. Anorg. Chem.*, **1896**, 12, 188.
- [Lid06a] David R. Lide: *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 87. Aufl. Boca Raton Fla.: CRC Taylor & Francis, **2006**.
- [LG72a] Lavaud, D.; Galy, J.; *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, **1972**, 95, 134.
- [LLY95] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735.
- [LRL02a] Lidin, S.; Rohrer, F.; Larsson, A.-K.; *Solid State Sciences*, **2002**, 4, 767.
- [LS79a] Lundberg, M.; Savborg, O.; *Chemica Scripta*, **1979**, 13, 197.
- [LSL82a] Leshchenko, P. P.; Shevchenko, A. V.; Lykova, L. N.; Kovba, L. M.; Ippolitova, E. A.; *Inorg. Mater.*, **1982**, 18, 1013.
- [LX06a] Lv, K.; Xu, Y.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 6204.
- [Mag41a] Magneli, A.; *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi*, **1941**, 15, 1.
- [Mah67a] Mahe, R.; *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1967**, 1879.
- [Mas94a] Mastowska, B.; *J. Solid State Chem.*, **1994**, 110, 74.
- [MCK93a] Mar'evich, V. P.; Chumarev, V. M.; Krasikov, S. A.; *Inorg. Mater.*, **1993**, 29, 1488.
- [MMM00a] Minero, C.; Mariella, G.; Maruino, V.; Pelizzetti, E.; *Langmuir*, **2000**, 15, 2632.
- [MK91a] Müller-Buschbaum, H. K.; Kobel, M.; *Journal of Alloys and Compounds*, **1991**, 176, 39.
- [Mue91a] Müller-Buschbaum, H. K.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1991**, 596, 23.
- [MW61a] Mazelsky, R.; Ward, R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 20, 39.
- [MWW74a] Marinder, B.O.; Wang, P.L.; Werner, P.E.; *Acta Chemica Scandinavica, Series A*, **1974**, 28, 467.
- [NC72a] Ng, H. N.; Calvo, C.; *Canadian Journal of Chemistry*, **1972**, 50, 3619.
- [OSW04a] Oudenhoven, J. F. M.; Scheijen, F. J. E.; Wolffs, M.; *Chemistry of Catalytic System 2: Photocatalysis*, Technische Universiteit Eindhoven, **2004**.
- [PC04a] Park, H.; Choi, W.; *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 4806.
- [PC05a] Park, H.; Choi, W.; *Catal. Today*, **2005**, 101, 291.
- [PCA97a] Pagola, S.; Carbonio, R.E.; Alonso, J.A.; Fernandez-Diaz, M.T.; *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 76.
- [PD98a] Pasero, D.; Tilley, R. J. D.; *Solid State Chem.*, **1998**, 135, 260.

- [PMD92] Pan, J. M.; Maschhoff, B. K.; Diebold, U.; Madey, T. E.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1992**, 10, 2470.
- [RGS89a] Reimers, J. N.; Greedan, J. E.; Stager, C. V.; Kremer, R.; *J. Solid State Chem.*, **1989**, 83, 20.
- [Roe95] Römpp Chemie Lexikon (CD-ROM), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (**1995**).
- [RSW81a] Rossman, G. R.; Shannon, R. D.; Waring, K. R.; *J. Solid State Chem.*, **1981**, 39, 277.
- [Sey08a] Seyler, M.; Dissertation: „Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung und katalytische Aktivität laserstrukturierter Mischoxidschichten“, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [SG02a] Slater, P. R.; Gover, R. K. B.; *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 291.
- [Sha76a] Shannon, R. D.; *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751.
- [SHF97a] Slater, P. R.; Hodges, J. P.; Francesconi, M. G.; Greaves, C.; Slaski, M.; *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2077.
- [SL92] Scoog, D. A.; Leay, J. J. „*Instrumentelle Analytik*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1992**, ISBN 3-540-60450-2.
- [Sla02a] Slater, P. R.; *J. Fluorine Chem.*, **2002**, 117, 43.
- [SSB05] Spieß, L.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Teichert, G. „*Moderne Röntgenbeugung*“, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2005**. ISBN 3-519-00522-0.
- [SSJ60a] Subbarao, E. C.; Shirane, G.; Jona, F.; *Acta Cryst.*, **1960**, 13, 226.
- [SST90a] Sirotinkin, S. P.; Sirotikin, V. P.; Trunov, V. K.; *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **1990**, 35, 1609.
- [Tru81a] Trunov, V. K.; *Soviet Physics, Crystallography*, **1981**, 26, 222.
- [VAJ78a] Vincent, H.; Bochu, B.; Aubert, J. J.; Joubert, J. C.; Marezio, M.; *J. Solid State Chem.*, **1978**, 24, 245.
- [Wei71a] Weitzel, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 380, 119.
- [Wei76a] Weitzel, H.; *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1976**, 144, 238.
- [WM77] Wahlström, E.; Marinder, B. O.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1977**, 13, 559.
- [WM83a] Wichmann, R.; Müller-Buschbaum, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1983**, 503, 101.
- [WM84a] Waburg, M.; Müller-Buschbaum, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1984**, 508, 55.
- [WM86a] Wichmann, R.; Müller-Buschbaum, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1986**, 536, 15.
- [YA87a] Yang, Q. B.; Andersson, S.; *Acta Cryst. B*, **1983**, 43, 1.
- [YYW02a] Yu, J. C.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L.; *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3808.
- [YZM03a] Ye, J.; Zou, Z.; Matsushita, A.; *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2003**, 28, 651.

- [ZLS01] Zhang, Q. W.; Lu, J. F.; Saito, F.; Baron, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81, 2249.
- [ZYA03a] Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H.; *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2003**, 28, 663.

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, Juni 2009

(Hyun-Seup Ra)