

# **Synthetische und kristallchemische Untersuchungen zur Exploration neuer Farbpigmente**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Kerstin Kaufmann

Saarbrücken  
2010

Tag des Kolloquiums: \_\_\_\_\_

Dekan: \_\_\_\_\_

Berichtersteller: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Vorsitz: \_\_\_\_\_

Akad. Mitarbeiter: \_\_\_\_\_

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2007 bis Juni 2010 in der Fachrichtung für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes unter Leitung von Prof. Dr. H. P. Beck.

An erster Stelle möchte ich Professor Dr. H. P. Beck für das farbenfrohe Thema danken. Sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und konstruktiven Ratschläge waren mir eine große Hilfe. Er ermöglichte es mir diese Arbeit im Rahmen einer Kooperation mit einem der weltweit größten Chemiekonzerne durchzuführen.

Unserem Kooperationspartner, der BASF Ludwigshafen, insbesondere vertreten durch Dr. N. Mronga möchte ich ebenfalls für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit sowie die finanzielle Unterstützung danken.

Besonderer Dank gilt auch Dr. H. Kohlmann für den Beistand bei kristallographischen Problemen und Fragestellungen sowie Dr. R. Haberkorn. Beide standen mir stets mit Rat und Tat und viel Geduld zur Seite.

Allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für das gute Arbeitsklima, die unvergleichliche Atmosphäre und die fröhliche Zeit, die ich sicherlich nie vergessen werde.

Schließlich möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mich stets mit seelischer und moralischer Unterstützung durch das Studium begleitet hat.

## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen und deren mögliche Anwendung als Pigment, um toxikologisch bedenkliche Farbmittel zu ersetzen. Die meisten der betrachteten Stoffe waren bereits aus der Literatur bekannt, die farblichen Eigenschaften jedoch nicht näher erforscht. Ziel war eine saubere, präparativ leicht zugängliche Synthese der Verbindungen mittels Festkörperreaktion und deren farbmetrische Analyse. Die Proben wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung und Reflexionspektroskopie untersucht. Anhand der bestimmten Farbparametern des CIELab-Systems konnte ein erster Eindruck der optischen Eigenschaften der Produkte gewonnen werden. Bei dem ersten Themengebiet handelte es sich um Sn-haltige oxidische Pigmente, die eine Vielzahl auch strukturell unterschiedlicher Substanzen umfassten und deren Produkte im orange-roten Farbbereich zu finden waren. Untersucht wurden die Verbindungen  $M_{2-x}Bi_xSn_2O_7$  ( $M=Y, La$ ),  $Sn_2TiWO_7$ ,  $Sn_{2-x}M_xTiNbO_{6-x}F_{1+x}$  ( $M=Na, K$ ) und  $xZnO \cdot ySnO \cdot zTiO_2$  von denen vor allem die letzten beiden gute Farbwerte lieferten. Des Weiteren wurden Versuche zur Stabilisierung von  $Bi_2O_3$ -Modifikationen bei Raumtemperatur durch Dotierung durchgeführt. Als substituierende Elemente kamen dabei  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$  und  $Mo^{6+}$  zum Einsatz. Speziell die durch Umsetzung mit Cer, Zirkonium und Niob erhaltenen gelb-orangen Produkte der  $\beta$ -Modifikation lieferten farblich interessante Ergebnisse. Zuletzt wurden Dotierungseffekte in dem Mn(V) enthaltenden Grünpigment  $Ba_3Mn_2O_8$  betrachtet. Hierbei wurde versuchsweise sowohl die Ba-Position mit Sr als auch die Mn-Position mit P substituiert. Koloristisch zeigte jedoch die unsubstituierte Verbindung die besten Eigenschaften.

## Abstract

The aim of this work was the investigation of compounds from different substance classes and their potential application as pigment to replace colorants which are toxicologically harmful. Most of the observed substances were known from literature. However, the coloristic properties were not explored. The goal was an easily accessible synthesis of the compounds using solid state reactions and their colorimetric analysis. The samples were analysed by X-ray diffraction and reflexion spectroscopy. The color coordinates of the CIELab system gave a first impression of the optical qualities of the products. The first topic was oxidic pigments containing Sn involving a variety of structurally different substances and with products that can be found in the orange-red color area. The compositions  $M_{2-x}Bi_xSn_2O_7$  ( $M=Y, La$ ),  $Sn_2TiWO_7$ ,  $xZnO \cdot ySnO \cdot zTiO_2$  and  $Sn_{2-x}M_xTiNbO_{6-x}F_{1+x}$  ( $M=Na, K$ ) were examined. First of all, the last two compounds have provided excellent color coordinates. Furthermore, experiments were conducted to explore the stabilization of  $Bi_2O_3$  modifications at room temperature by doping.  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$  and  $Mo^{6+}$  were used as substitutes. In particular, the experiments with cerium, zirconium and niobium to get the  $\beta$ -modification leading to yellow-orange products provided results that were interesting regarding their color properties. Lastly, doping effects in the green pigment  $Ba_3Mn_2O_8$  containing Mn(V) were examined. It was tried to substitute the Ba position with Sr and the Mn position with P. However, the non-substituted compound has shown the best coloristic properties.

## Abkürzungsverzeichnis

abg.	abgeschreckt
a, b, c	Gitterparameter
a*, b*	Farbmaßzahlen CIELab-System
C <sub>ab</sub> *	Buntheit (Chroma)
E <sub>g</sub>	Bandlückenenergie (Energy gap)
fl.	flüssig
g.	gasförmig
gem.	gemahlen
Gew%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GS	Gegenstrom
h <sub>ab</sub> *	Farbton (engl. hue)
I	Intensität
IR	Ionenradius
KM	Kugelmühle
L*	Helligkeit (engl. lightness)
λ	Wellenlänge
Mol%	Molprozent
n. i.	nicht identifiziert
p. a.	pro analysi
R	Remission
Rb	Reaktionsbedingungen
T	Temperatur
Vak	Vakuum
Vol%	Volumenprozent

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Gliederung	3
<b>2. EXPERIMENTELLE METHODEN</b>	<b>4</b>
2.1 Syntheseverfahren	4
2.1.1 Synthesen in evakuierten Ampullen	4
2.1.2 Synthesen an Luft	5
2.1.3 Synthesen im Gasstrom	5
2.2 Charakterisierungsmethoden	7
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	7
2.2.2 Reflexionsspektroskopie	8
2.2.3 Weitere Charakterisierungsmethoden	11
<b>3. Sn-HALTIGE OXIDISCHE PIGMENTE</b>	<b>12</b>
3.1 $x\text{ZnO}\cdot y\text{SnO}\cdot z\text{TiO}_2$	12
3.1.1 Theoretische Grundlagen	12
3.1.2 Struktur	14
3.1.3 Präparation	16
3.1.4 Ergebnisse und Diskussion	16
3.2 Pigmente im Pyrochlortyp	22
3.2.1 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	23
3.2.1.1 Theoretische Grundlagen	23
3.2.1.2 Präparation	23
3.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion	23
3.2.2 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ , $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	32
3.2.2.1 Theoretische Grundlagen	32
3.2.2.2 Präparation	33
3.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion	33
3.2.3 $\text{M}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ (M = Y, La)	35
3.2.3.1 Theoretische Grundlagen	35
3.2.3.2 Präparation	35
3.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion	36

3.2.4	$\text{Sn}_{2-x}\text{M}_x\text{TiNbO}_{6-x}\text{F}_{1+x}$ (M = Na, K)	39
3.2.4.1	Theoretische Grundlagen	39
3.2.4.2	Präparation	39
3.2.4.3	Ergebnisse und Diskussion	40
<b>4.</b>	<b>STABILISIERUNG VON <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>- MODIFIKATIONEN</b>	<b>44</b>
4.1	Theoretische Grundlagen	44
4.2	Präparation	50
4.3	Ergebnisse und Diskussion	51
4.3.1	$\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3$	51
4.3.2	Das System $\text{BiO}_{1,5}^*\text{CeO}_2$	55
4.3.3	$\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$	59
4.3.4	$\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{3+x}$ (M = Nb, Ta, V)	61
4.3.5	$\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{3+3/2x}$ (M = W, Mo)	64
<b>5.</b>	<b>DOTIERUNGSEFFEKTE IM GRÜNPIGMENT <math>\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8</math></b>	<b>66</b>
5.1	Theoretische Grundlagen	66
5.1.1	Allgemeines	66
5.1.2	Struktur	67
5.2	Präparation	68
5.3	Ergebnisse und Diskussion	69
5.3.1	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	69
5.3.2	$\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$	71
5.3.3	$\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$	75
<b>6.</b>	<b>KOLORISTIK</b>	<b>80</b>
6.1	Theoretische Grundlagen	80
6.1.1	Farbmetrik	81
6.1.2	CIELab-System	85
6.1.3	Interpretation der Reflexionsspektren und Farbparameter	88
6.2	Ergebnisse und Diskussion	89
6.2.1	Sn-haltige oxidische Pigmente	90
6.2.2	Stabilisierte $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen	94
6.2.3	Dotierungseffekte im Grünpigment $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	98

<b>7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>101</b>
<b>8. ANHANG</b>	<b>105</b>
8.1 Literaturverzeichnis	105
8.2 Tabellen aller Ansätze	107
8.3 Kristallograpische Daten	108

## 1. EINLEITUNG

Farben sind aus unserer heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken und finden sich überall in unserer Umgebung. Doch reichen Belege für die Verwendung von Farben schon bis weit in die Prähistorie zurück. Bereits in der Fels- und Höhlenmalerei sind Erdfarben nachgewiesen. Im Laufe der Zeit sind die Ansprüche an Vielfalt und Qualität der Farben immer weiter gestiegen. Der chemischen Industrie ist es heute möglich, durch gezielte Synthesen Farbstoffe und Pigmente mit bestimmten Eigenschaften in großem Maßstab herzustellen. Unter Pigmenten (lat. *pigmentum*, „Farbe“, „Schminke“) versteht man dabei anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel, die im Gegensatz zu Farbstoffen im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind. Neben der Einteilung in anorganische oder organische Pigmente besteht auch die Möglichkeit sie als natürlich oder synthetisch zu klassifizieren oder sie nach ihrer Substanzklasse (Oxide, Chromate) bzw. nach der Art der Wechselwirkung mit sichtbarem Licht (Weiß-, Schwarz-, Bunt-Spezialpigmente) einzuordnen.

Industriell wichtige farbtechnische Eigenschaften, die in zahlreichen Prüfverfahren getestet werden, sind z. B. Farbstärke, Farbsättigung, Lichtechtheit, chemische und thermische Stabilität sowie Deckvermögen. Auch verarbeitungstechnischen Parametern wie der Dispergierbarkeit in Lacken oder dem chemischen Verhalten gegenüber dem Anwendungsmedium kommen große Bedeutung zu.

Die Ursachen der Farbigkeit können dabei sehr unterschiedlich sein. Wenn farbloses Licht unverändert von einem Blatt Papier oder von Schnee remittiert wird, erhalten wir durch Auge und Gehirn die Information „weiß“. Erst wenn nennenswerte Anteile aus dem Spektrum fehlen, kann Farbe empfunden werden. D. h. das Licht muss zunächst eine selektive Absorption erfahren, damit ein Farbreiz ausgelöst wird. Diese selektive Absorption kann durch unterschiedliche Elektronenanregung erfolgen. Relativ häufig kommen d-d-Übergänge in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen vor z. B. auch im Rubin, der im Prinzip mit  $\text{Cr}^{3+}$  „verunreinigtes“  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist. Auch Charge-Transfer-Übergänge zwischen Ligand und Metall wie in  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  oder  $[\text{MnO}_4]^-$  sind ebenso wie HOMO-LUMO-Übergänge von Radikationen im Festkörper wie im Ultramarin keine Seltenheit. Eine weitere Möglichkeit besteht im Übergang zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB)

in Festkörpern, die eine Bandlücke im sichtbaren Bereich des Lichtes (1.6-3.1 eV) besitzen (z.B. CdS 2.6 eV).

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Industriell gesehen ist das Gebiet der Pigmentforschung nach wie vor interessant. Bereits im Jahr 2000 lag die Weltjahresproduktion an Pigmenten und Farbstoffen bei  $5,9 \times 10^6$  Tonnen (davon 96% anorganisch), was einem Umsatz von ca. 10.000.000.000 \$ entsprach. Da Pigmente jedoch nicht nur in Druck- und Anstrichfarben sondern auch in Färbemitteln für Kunststoffe und Textilien sowie in Kosmetika enthalten sind, gilt es toxikologische Risiken auszuschließen und die vom Gesetzgeber diesbezüglich gestellten Anforderungen zu gewährleisten. Dennoch hat die Konkurrenzfähigkeit für den Hersteller höchste Priorität, weshalb die Produktionskosten auf einem akzeptablen Maß gehalten werden müssen. Gerade durch diese beiden Faktoren ist die Wahl der Ausgangsstoffe zur Pigmentherstellung empfindlich eingeschränkt.

Ziel dieser Arbeit war es daher neue, farbige, toxikologisch unbedenkliche Verbindungen zu finden. Gerade im gelb-roten aber auch im grünen Farbbereich werden häufig noch gesundheitsschädliche Substanzen verwendet, für die es eine Alternative zu finden gilt. Hierzu wurden unterschiedliche Stoffgebiete untersucht, deren Substanzen zum Teil schon literaturbekannt aber im Hinblick auf ihre Farblichkeit nicht oder nur unzureichend untersucht waren. Sn-haltige oxidische Pigmente könnten beispielsweise Verbindungen des schwereren Analogons Blei ersetzen. Die Stabilisierung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen ergibt kräftig gelb gefärbte Produkte, die den Gebrauch Cd-haltiger Pigmente verringern könnten und das Mn(V) enthaltende  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  liegt farblich im Bereich toxikologisch umstrittener Chromoxide.

Es wurde auf eine möglichst leicht zugängliche Herstellung mittels Festkörperreaktion hin gearbeitet. Dazu wurden zunächst sowohl aus der Literatur bekannte Synthesemethoden untersucht und optimiert, als auch neue Strategien entwickelt. Von den erhaltenen Produkten wurden Reflexionsspektren aufgenommen, die zur Bestimmung der Farbparameter verwendet wurden. Anhand der gewonnenen

Farbwerte konnten erste Aussagen über die Brauchbarkeit der untersuchten Verbindungen als Pigment getroffen werden.

## 1.2 Gliederung

Die folgenden Kapitel behandeln zunächst allgemein die angewendeten experimentellen Methoden sowie die verwendeten Geräte. Danach schließen sich drei Kapitel an, die die behandelten Stoffgebiete Sn-haltige oxidische Pigmente, Stabilisierung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen durch Elemente der 3.-6. Nebengruppe und Dotierungseffekte im Grünpigment  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  beinhalten. Jeder dieser Abschnitte enthält die entsprechenden theoretischen Grundlagen sowie Synthesewege und Ergebnisse der behandelten Verbindungen. Kapitel 6 gibt einen Einblick in die Grundlagen der Koloristik, welche Farbmetrik und den häufig verwendeten CIELab-Farbraum einschließen und fasst die Ergebnisse der farbmetrischen Untersuchungen der zuvor beschriebenen Proben zusammen. Das letzte Kapitel bietet eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse und einen Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten.

## **2. EXPERIMENTELLE METHODEN**

Dieses Kapitel erläutert die angewendeten Syntheseverfahren und Charakterisierungsmethoden und gibt einen Überblick über die eingesetzten Messgeräte.

### **2.1 Syntheseverfahren**

Alle Synthesen wurden mittels Festkörperreaktion durchgeführt. Das Homogenisieren der Ausgangsstoffe erfolgte unter Pentan entweder durch Verreiben im Mörser oder durch mechanische Behandlung in einer Kugelmühle des Typs Pulverisette 7 (Hersteller Fa. Fritsch GmbH). Dabei wurden die Substanzen in Achatbechern (Volumen 25 ml) mit Mahlkugeln aus Achat (Durchmesser 10 mm) gemahlen. Der Versuchsaufbau variierte mit den benötigten Reaktionsbedingungen. Alle Ansätze wurden mit der Bezeichnung kka und einer laufenden Nummer eindeutig gekennzeichnet.

#### **2.1.1 Synthesen in evakuierten Ampullen**

Für Synthesen im Vakuum wurden ausschließlich evakuierte Kieselglasampullen verwendet. Diese wurden zunächst gereinigt und im Vakuum ausgeheizt, anschließend befüllt und nach erneutem Evakuieren mit Hilfe eines Knallgasbrenners abgeschmolzen. Das Volumen variierte je nach Substanzmenge von ca. 8 bis 25 ml. Danach wurden die Ampullen in einem Kammerofen aufrecht stehend in Korundtiegel getempert.

### 2.1.2 Synthesen an Luft

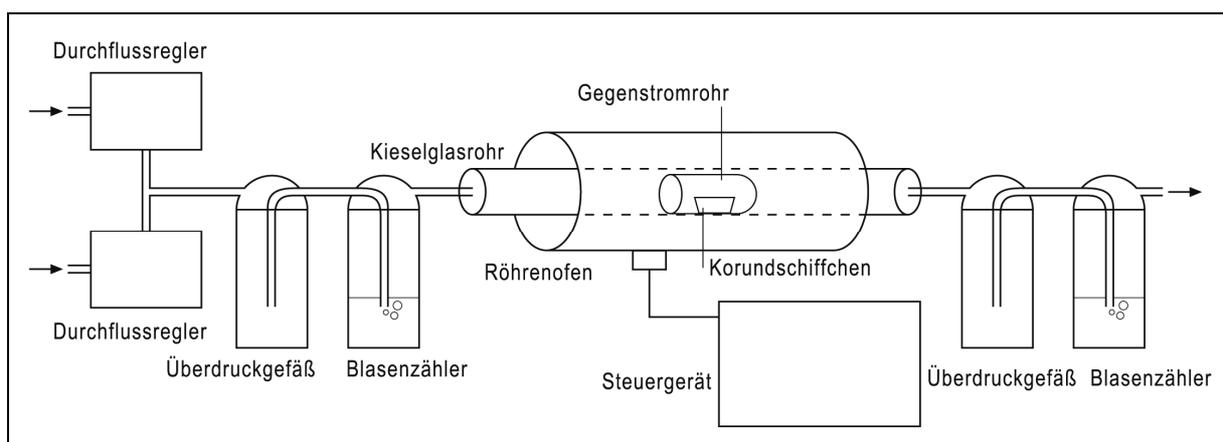
Die Synthesen an Luft erfolgten in programmierbaren Kammeröfen in Korund- oder Platintiegeln.

### 2.1.3 Synthesen im Gasstrom

Es wurden Synthesen unter inerter, oxidierender und reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Um eine inerte Atmosphäre zu erhalten wurde unter Stickstoff, für eine oxidierende unter Sauerstoff gearbeitet. Eine reduzierende Atmosphäre erhielt man durch ein Argon/Wasserstoff-Gemisch mit 7,5 Vol-% Wasserstoff (Hydrostar) sowie Stickstoff/Kohlenmonoxid-Gemische mit 5 bzw. 10 Vol-% Kohlenmonoxid.

Es wurde ein programmierbarer, begasbarer Kammerofen verwendet. Dabei handelte es sich um das Modell HT 1400 Vac der Fa. Linn High Therm, das über eine integrierte Wasserkühlung verfügt und neben Gasen auch für den Betrieb im Vakuum geeignet ist.

Des Weiteren kam ein Röhrenofen mit Durchflussreglern zu Einsatz. Der genaue Aufbau ist aus Abbildung 1 ersichtlich.



**Abbildung 1 Schematischer Aufbau des verwendeten Röhrenofens; die Pfeile zeigen die Gasflussrichtung an**

Vor allem bei der Arbeit mit Gasgemischen fanden die Durchflussregler (Mass Flow Controller) der Firma Bronckhorst Verwendung, die eine genaue Einstellung und

Kontrolle der durchströmenden Gasmenge möglich machten.

Die dabei verwendeten Regler waren auf einen maximalen Durchfluss von 10 bzw. 100 ml<sub>n</sub>/min N<sub>2</sub> kalibriert, wobei der Index \*n Normalbedingung bedeutet und das Volumen bei einer Temperatur von 0°C und einem Druck von 1 atm oder 1013,25 mbar (760 Torr) darstellt [Bro05]. Als Eingangsdruck waren mindestens 2 bar, maximal 5 bar erforderlich. Zwischen Eingangs- und Ausgangsdruck muss eine Differenz von mindestens 2 bar vorhanden sein, um einen gleichmäßigen Durchfluss zu gewährleisten. Aufgrund der unterschiedlichen Masse der Gase müssen bei Gebrauch der Regler verschiedene Konversionsfaktoren beachtet werden, mit denen der eingestellte Durchfluss zunächst umgerechnet werden musste, um den tatsächlichen Durchfluss zu ermitteln. Da für Stickstoff und Kohlenmonoxid die Konversionsfaktoren 1,00 betragen, musste lediglich der tatsächliche Durchfluss für das Wasserstoff/Argon-Gemisch berechnet werden. Dazu wurde folgende Formel verwendet.

$$\frac{1}{C_{mix}} = \frac{V_1}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \dots + \frac{V_n}{C_n} \quad (\text{Gl. 1})$$

$C_{mix}$  = Konversionsfaktor für Gasmischungen (dimensionslos)

$C_n$  = Konversionsfaktor für Gas n (dimensionslos)

$V_n$  = volumetrischer Anteil des Gases n in der Mischung (dimensionslos)

Wenn das Messgerät auf 100 ml<sub>n</sub>/min N<sub>2</sub> ( $C_{\text{Stickstoff}}=1.00$ , s. Tabelle 1) kalibriert wurde, bedeutet 100%, dass der Durchfluss

$$\frac{100 \text{ ml}_n / \text{min} \cdot C_{mix}}{1.00} = \frac{\text{ml}_n}{\text{min}} \text{ Gasmischung} \quad (\text{Gl. 2})$$

beträgt.

Die Konversionsfaktoren für die verwendeten Gase im Verhältnis zu N<sub>2</sub> unter normalen Bedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1 Konversionsfaktoren der verwendeten Gase im Verhältnis zu N<sub>2</sub> unter Normalbedingungen [Bro05]**

Nr.	Name	Formel	Dichte $\rho_n$ (g/l) 0°C, 1 atm	Konversionsfaktor 20°C, 1atm
1	Argon	Ar	1,784	1,40
2	Kohlenmonoxid	CO	1,25	1,00
3	Stickstoff	N <sub>2</sub>	1,250	1,00
4	Wasserstoff	H <sub>2</sub>	0,089	1,01

Für Versuche unter reiner Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre wurde nur ein Durchflussregler verwendet. Um eine möglichst stehende Atmosphäre zu schaffen kam ein einseitig geschlossenes Glasrohr zum Einsatz, in dem die Probe platziert wurde (s. Abbildung 1 Gegenstromrohr).

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für viele in dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen kam ein Diffraktometer vom Typ D5000 (Hersteller Fa. Siemens) zum Einsatz. Es verfügt über eine Feinfokusröhre mit Cu-Anode, einem Abnahmewinkel von 6° und wird standardmäßig bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 25 mA betrieben. Die Monochromatisierung erfolgt primärseitig an einem fokussierenden Quarzeinkristall Typ Johannsen bei einem Beugungswinkel von  $2\Theta = 26,6^\circ$ . Bei der vorliegenden Justierung wird der  $\text{CuK}\alpha_2$ -Anteil nahezu vollständig unterdrückt und kann bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme vernachlässigt werden. Die Messung der Proben erfolgt in Form von Reflexionsplanpräparaten in fokussierender Bragg–Brentano-Geometrie. Die Detektion wurde mit einem ortsauflösenden Proportionalzähler vom Typ OED50M (Hersteller Fa. Braun) realisiert, der zur besseren Berücksichtigung der fokussierenden Geometrie auf 10 mm Detektions-

breite begrenzt wurde. Die Standardmesszeiten lagen bei 2 Stunden. Allerdings wurden in manchen Fällen auch Messungen von 12 Stunden und mehr durchgeführt, um auch sehr geringe Fremdphasenanteile detektieren zu können.

Einige Proben wurden mit einer Guinierkamera mit Flächen-Detektor Model G670 (Hersteller Fa. Huber) gemessen. Diese besitzt eine Cu-Feinfokusröntgenröhre (Hersteller Fa. Seifert) und wurde bei allen Messungen mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 20 mA betrieben. Gemessen wurde über einen Bereich von  $2\theta = 4^\circ\text{-}100^\circ$ . Die Standardmesszeit betrug 30 min. Das Gerät ermöglicht schnell eine qualitative Aussage über das entstandene Produkt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind jedoch zur quantitativen Auswertung der Proben und zur Bestimmung der Gitterparameter weniger geeignet, weshalb diese wenn möglich mit den Beugungsdiagrammen des Diffraktometers D5000 durchgeführt wurde.

Zur Analyse der Daten wurden die Softwarepakete ErlRay [Hab04] und TOPAS [TOP03] verwendet. Dabei wurde ErlRay (Graph2D, PD-Find) in Verbindung mit der PDF2-Datenbank [PDF01] zur qualitativen Analyse, TOPAS zur quantitativen Analyse und zur Bestimmung der Gitterparameter herangezogen. Dazu wurden Referenzen aus der ICSD [ICS90] bzw. Pearson Crystal Data [PCD07] Datenbank verwendet. Bei den Anpassungen mit TOPAS wurde die Rietveld-Methode gewählt, die die Struktur als Grundlage verwendet. Sie ist somit, bei Gebrauch eines passenden Strukturmodells, auch gut zur Strukturoptimierung anhand von Daten von Pulverproben geeignet.

Für die Behandlung apparativer Einflüsse wurde auf die Methode der Fundamentalparameter zurückgegriffen. Diese wurden auf empirischem Weg durch die Anpassung der Messdaten von  $\text{LaB}_6$  als Referenzsubstanz festgelegt.

### 2.2.2 Reflexionsspektroskopie

Die optische Charakterisierung mit Hilfe diffuser Reflexionsspektroskopie ist für die vorliegende Arbeit von zentraler Bedeutung. Die erhaltenen Pulver wurden dabei im Hinblick auf ihre koloristischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurde ein UV/VIS/NIR-Spektrometer vom Typ Lambda19 (Hersteller Fa. Perkin-Elmer)

eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Zweistrahlenspektrometer, das als Lichtquelle für den VIS/NIR-Bereich eine Wolframhalogenlampe und für den UV-Bereich eine Deuteriumlampe besitzt. Der Detektor für den UV/VIS-Bereich ( $< 850$  nm) ist ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, für den NIR-Bereich (850-2500 nm) kam ein Bleisulfid-Halbleiterdetektor zum Einsatz. Insgesamt ist ein Wellenlängenbereich von 175 bis 3200 nm zugänglich. Gemessen wurde über einen Bereich von 250-2000 nm. Zur Messung der diffusen Reflexion wurde die herkömmliche Probenkammer durch eine Probenkammer mit integrierter Ulbricht-Kugel ersetzt, die aufgrund der nicht perfekten Oberfläche der gepressten Pulverproben besser geeignet ist. Dabei handelt es sich um das Reflexionszubehör RSA-PE-19 (Hersteller Fa. Labsphere). Es beinhaltet eine Integrationskugel aus Spectralon<sup>®</sup> mit 150 mm Innendurchmesser und 8°d Messgeometrie. Mit Hilfe einer zusätzlichen Öffnung in der Kugel (Glanzfall) kann der von einer Probe regulär reflektierte Anteil des Lichtes einer Detektion entzogen werden. Spectralon<sup>®</sup> ist gepresstes Teflonpulver, welches über einen großen Wellenlängenbereich einen exzellenten Reflexionsgrad besitzt ( $\geq 99\%$  von 400-1500 nm,  $\geq 95\%$  von 250-2500 nm). Die verwendeten Weißstandards zur Bestimmung des absoluten Reflexionsgrades bestanden ebenfalls aus Spectralon<sup>®</sup>.

Zur Probenvorbereitung wurden die Proben in einem Achatmörser oder in der Kugelmühle gründlich verrieben, um eine einheitliche Korngröße zu erreichen. Da sich die meisten Pulver alleine nicht zu Tabletten pressen ließen, wurde in Anlehnung an die Reflexionsplanpräparate für die Pulverdiffraktometrie ein Probenträger verwendet (Messing, Außendurchmesser 30 mm, Innendurchmesser 26 mm, Tiefe 2 mm). In diesem wurde die Probe nach dem Verreiben mit Hilfe eines Messingstempels ca. 0,2 mm eingepresst. Um das Herausfallen des Pulvers und eine daraus folgende Verschmutzung der Integrationskugel zu verhindern, wurde der Probeträger in einen flachen Messingzylinder eingesetzt und mit einer Kieselglasplatte (Dicke 1 mm) abgedeckt. Diese wurde durch Aufschrauben eines Deckels mit ausreichend großer Öffnung (größer als die der Integrationskugel) fixiert. Wird die gleiche Probe einmal als Tablette gepresst und einmal im Probenträger vermessen, so zeigen die erhaltenen Spektren keinen Unterschied [Ra05].

Die Auswertung erfolgt in mehreren Schritten. Dazu wurde das *Arithmetic*-Modul des *Advanced Spectroscopy Software Package* verwendet [PE00]. Zunächst wurde

aus drei Messkurven ein Mittelwertsspektrum gebildet. Dieses wurde dann mit dem absoluten Reflexionsgrad des Weißstandards multipliziert.

Aus diesen absoluten Reflexionsspektren konnten auch die Farbkoordinaten des CIE Lab-Farbenraums berechnet werden, was mit Hilfe des *Color*-Moduls des *Advanced Spectroscopy Software Package* durchgeführt wurde. Darin sind die Werte für die Normspektralwertfunktionen des 2°- und 10°- Normalbeobachters und verschiedene Normlichtarten enthalten.

Zur Bestimmung der Energien der Bandlücken ( $E_g$ ) wurde dann aus den absoluten Reflexionswerten die Kubelka-Munk-Gleichung berechnet [BW98]. Dann konnte durch Anlegen einer Tangente im Wendepunkt des stark abfallenden Bereichs des Graphen der Schnittpunkt mit der Basislinie als  $E_g$  bestimmt werden. Die Wellenlänge wurde über die Formel

$$\lambda(\text{nm}) = 1240 / E (\text{eV}) \quad (\text{Gl. 3})$$

in Energie umgerechnet.

Bandlücken mit Energien von 1,6-3,1 eV liegen im Bereich des sichtbaren Lichts, d.h. dass bereits die Energie des absorbierten Lichts ausreicht, um ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband anzuheben [HW95]. Stoffe mit Bandabständen im Bereich des sichtbaren Lichts (ca. 400-700 nm) erscheinen farbig. Sichtbar ist die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts. Wird also beispielsweise blaues Licht (ca. 450-500 nm) absorbiert, so erscheint der Stoff orange-rot. In dieser Arbeit wurden nur Bandlücken, die im sichtbaren Bereich des Lichts lagen und somit für die objektive Betrachtung der Farbigkeit interessant waren, bestimmt.

Ausführlichere Grundlagen zur Reflexionsspektroskopie finden sich z.B. unter [Kor69].

### **2.2.3 Weitere Charakterisierungsmethoden**

#### **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Das Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Eagle (Hersteller Fa. Röntgenanalytik, Detektorsystem EDAX) verfügt über eine Mikrofokusröntgenröhre. Es ermöglicht durch den Einsatz einer Polykapillarlinsen und eines Halbleiterdetektors, der für den Messbetrieb mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, eine orts aufgelöste Röntgenfluoreszenzanalyse mit einer Ortsauflösung von bis zu 30  $\mu\text{m}$  und Messzeiten von wenigen Sekunden. Pulverproben wurden in der Regel in Glasträger mit eingefräßter Vertiefung plan und kompakt eingestrichen und dann unter Vakuum vermessen. Ebenso wurden Proben in Form kleinerer Bruchstücke von Kieselglasampullen ohne weitere Vorbereitung eingesetzt.

#### **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)**

Die XPS-Messungen wurden mit einem VG ESCA Mk II Spektrometer unter Verwendung von Al-K $\alpha$  Strahlung in normaler Emissionsgeometrie durchgeführt. Die Proben wurden in Form gepresster Tabletten mit 1 cm Durchmesser und 1-2 mm Dicke unter Vakuum vermessen. Ausführlichere Erläuterungen zum Aufbau des Gerätes finden sich unter [MH09].

### 3. Sn-HALTIGE OXIDISCHE PIGMENTE

Es wurden unterschiedliche Sn-haltige Verbindungen betrachtet. Die folgenden Kapitel geben jeweils einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, die Präparation und die Ergebnisse der untersuchten Proben.

#### 3.1 $x\text{ZnO}\cdot y\text{SnO}\cdot z\text{TiO}_2$

##### 3.1.1 Theoretische Grundlagen

John W. Jenkins et al. meldeten 1984 das Buntpigment  $x\text{ZnO}\cdot y\text{SnO}\cdot z\text{TiO}_2$  zum Patent an [Jen84]. Man beschrieb die Substanz als einen gefärbten anorganischen Komplex aus Zink-, Zinn- und Titanoxid, der als Pigment geeignet schien, um z.B. Plastik, Anstrichfarben, Glas oder Keramik eine grüne, gelbe oder rote Farbe zu verleihen und keine toxischen Eigenschaften zeigte. Rutil als Weißpigment kann durch Substitution der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen durch Ionen mit nur teilweise besetzten Elektronenschalen, die auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren können, eine Eigenfarbe verliehen werden. [BP99]

Die besten Ergebnisse erzielte Jenkins durch die Herstellung mittels Sol-Gel-Verfahren. Er zeigte jedoch, dass auch die Synthese über Festkörperreaktion möglich ist. Die Oxide bilden ein quasi-ternäres System. Abhängig von der Zusammensetzung der drei Komponenten wurden unterschiedliche Farben erhalten, was aus Abbildung 2 ersichtlich ist. Darin wird eine breite Variabilität der Zusammensetzung dargestellt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung variiert auch die Farbgebung, was in der Abbildung durch unterschiedlich gekennzeichnete Flächen verdeutlicht wurde.

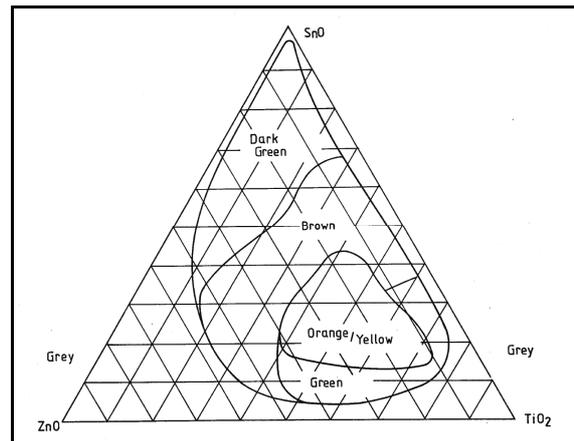


Abbildung 2 Auftretende Farbflächen im System ZnO, SnO und TiO<sub>2</sub> [Jen84]

Genauere Untersuchungen fanden im Rahmen der Diplomarbeit statt, die sich vorwiegend mit festkörperchemischen Präparationsmethoden im Vakuum und unter Stickstoffatmosphäre ausgehend von den Oxiden ZnO, SnO und TiO<sub>2</sub> befasst hat. Danach scheint im hier interessierenden Bereich nur eine thermodynamisch stabile Phase mit geringer Variabilität der molaren Zusammensetzung, die ungefähr mit 23½ Mol% ZnO, 33½ Mol% SnO und 43 Mol% TiO<sub>2</sub> angegeben werden kann, zu existieren. Vermutlich sind die Veränderungen der Farbe in den beschriebenen Farbflächen lediglich auf den durch die ungenaue Zusammensetzung erhöhten Nebenphasenanteil zurückzuführen. Möglicherweise liegt neben Sn(II) auch Sn(IV) in der Phase vor, so dass statt SnO auch SnO<sub>1+u</sub> formuliert werden könnte. Abbildung 3 zeigt eine modifizierte Darstellung des ehemaligen Dreieckdiagramms mit der wahrscheinlichsten Zusammensetzung der Buntpigmentphase sowie einigen erhaltenen Nebenphasen. Sn und SnO<sub>2</sub> können dabei nicht dargestellt werden.

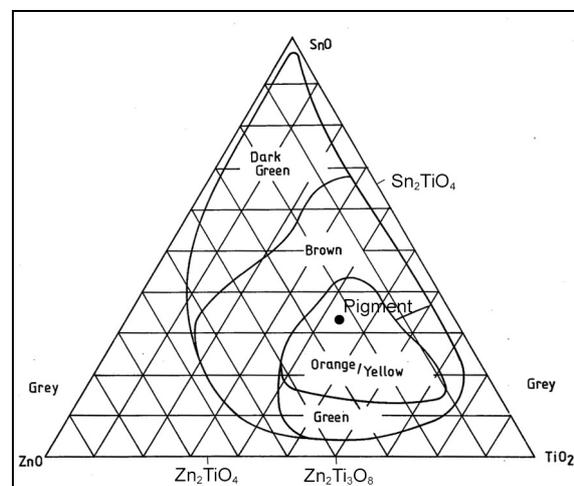


Abbildung 3 Modifiziertes Dreiecksdiagramm mit Angaben einiger Nebenphase sowie der wahrscheinlichsten Pigmentzusammensetzung

Die ideale Eduktzusammensetzung, um das Buntpigment in guter Ausbeute und Reinheit zu erhalten, variiert je nach gewählter Synthesemethode. Im geschlossenen System liegt das ideale Verhältnis der Edukte für  $\text{ZnO}:\text{SnO}:\text{TiO}_2$  bei 23:35:42. Für offene Systeme müssen die Eduktzusammensetzungen aufgrund des Verlustes an Zinn und Zink im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom auf 24:34:42, im  $\text{N}_2$ -Strom bis hin zu 28:34:38 abgeändert werden. [Kau07]

Ein Ziel dieser Arbeit ist unter anderem das gewünschte Produkt auch unter reduzierender Atmosphäre in guter Reinheit aus  $\text{SnO}_2$  zu erhalten, da eine technische Herstellung ausgehend von  $\text{SnO}$  schwierig ist. Weiterhin soll zur Strukturklärung des Buntpigmentes beigetragen werden.

### 3.1.2 Struktur

Ebenso wie die genaue Zusammensetzung ist auch die Struktur der Buntpigmentphase bisher unbekannt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine  $3 \times 3 \times 3$ -Überstruktur des Fluorit-Typs ( $\text{CaF}_2$ -Typ; Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , Nr.225). Die Koordinationszahl der Kationen beträgt für die Fluorit-Struktur 8 (Würfel), die der Anionen 4 (Tetraeder) [Mue96]. Abbildung 4 zeigt die  $3 \times 3 \times 3$  Elementarzelle.

Eine vergleichbare  $3 \times 3 \times 3$ -Überstruktur dieses Typs bildet die bereits bekannte Struktur des Muratait (Raumgruppe  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ , Nr. 216). Dabei handelt es sich um ein Titan-Oxid-Mineral das mit der idealisierten Formel  $(\text{Y},\text{Na})_6(\text{Zn},\text{Fe})_5\text{Ti}_{12}\text{O}_{29}(\text{O},\text{F})_{10}\text{F}_4$  beschrieben werden kann.[EH95] Es sind vier eindeutige Kationenpositionen vorhanden, die achtfach, tetraedrisch, oktaedrisch sowie trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Drei der Oktaeder bilden über Kanten verknüpft eine kompakte Gruppe. Vier dieser Gruppen sind wiederum eckenverknüpft und bilden einen tetraedrischen Käfig, in dessen Zentrum sich eine weitere Kationenposition befindet. Abbildung 5 stellt die einfache Elementarzelle schematisch dar. Zur Vereinfachung wurden alle Kationen und Anionen jeweils in gleicher Farbe und Größe abgebildet, um die Verwandtschaft mit der  $\text{CaF}_2$ -Struktur eindeutig sichtbar zu machen. Die Kationen- und v. a. Anionenpositionen sind zwar teilweise stark verschoben, dennoch ist der Zusammenhang noch deutlich erkennbar.

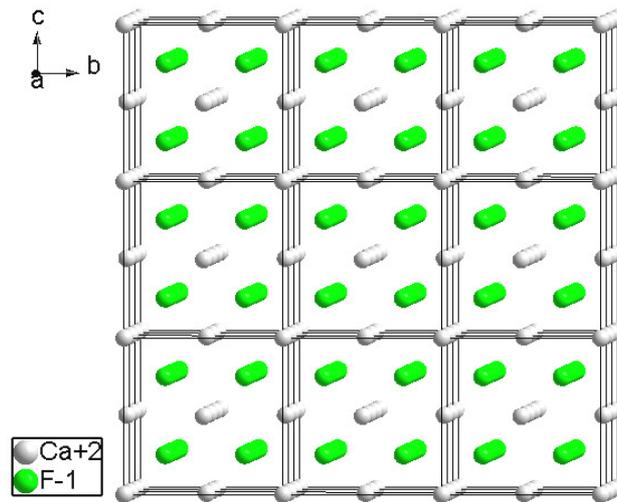


Abbildung 4 3x3x3 Elementarzelle der  $\text{CaF}_2$ -Struktur [ICSD #41413]

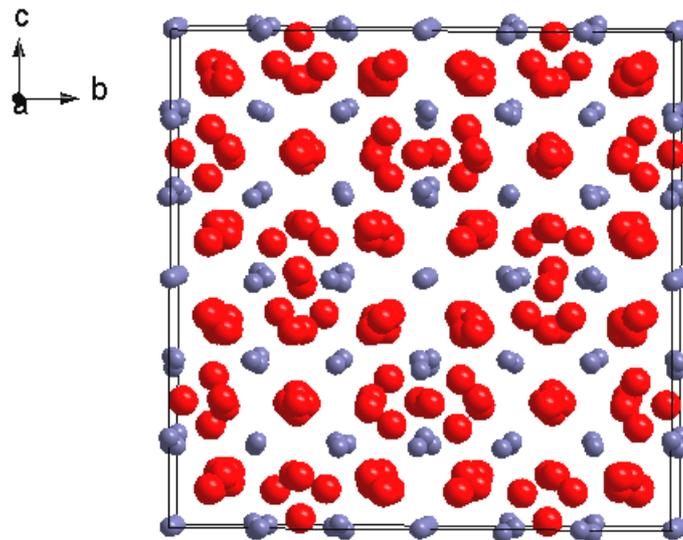


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Muratait-Struktur [nach ICSD #81595];  
Kationen-grau, Anionen-rot

Vorrangende Arbeiten zeigen, dass unter Annahme der 3x3x3-Überstruktur des  $\text{CaF}_2$ -Typs eine Anpassung der Pulverdiagramme möglich ist, die einen Gitterparameter von  $14.894 \text{ \AA}$  ergibt. In grober Näherung konnte auch ein Modell ähnlich einer kubischen  $\text{SnO}_2$ -Hochdruckphase verwendet werden ( $a=4.965 \text{ \AA}$ ). [Kau07]

### 3.1.3 Präparation

Zur Herstellung wurde ausschließlich der unter Kapitel 2.1.3 dargestellte Röhrenofen mit Durchflussreglern sowie die beschriebenen Gasgemische aus Kohlenmonoxid und Stickstoff bzw. Wasserstoff und Argon zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre verwendet. Die Synthesen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 750 °C und 950 °C und Reaktionszeiten von 3h bis 7h im Gegenstromrohr durchgeführt. Als Edukte kamen ZnO (Herkunft unbekannt), SnO<sub>2</sub> (Riedel-de Haën, >99%) und TiO<sub>2</sub> (Anatas, Herkunft unbekannt) zum Einsatz, die zuvor mittels Röntgenbeugung überprüft und als phasenrein charakterisiert wurden. Die genauen Synthesebedingungen sind Tabelle A.1 Kapitel 8.2 zu entnehmen.

### 3.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Bei Synthesen im geschlossenen System unter Vakuum kam es bei alleiniger Verwendung von SnO als Sn-haltiges Edukt stets zur Bildung von metallischem Sn sowie Sn(IV)-haltigen Nebenprodukten aufgrund der Disproportionierung von Sn(II). Inwiefern ein Teil des dadurch gebildeten Sn(IV) auch in das Gitter der Buntpigmentphase eingebaut wurde, kann aus den vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit festgelegt werden. Dies würde jedoch auch den Übergang in ein quaternäres Phasendiagramm zur Beschreibung des Buntpigmentes erfordern. Jenkins stellte sein Dreiecks-Diagramm mit den eingetragenen Farbflächen ähnlich einem ternären Phasendiagramm auf. Unter Annahme dieses Diagramms als Grundfläche ist es möglich ein Tetraeder zu konstruieren, an dessen Spitze sich SnO<sub>2</sub> befindet, wodurch die Buntpigmentphase auch aus dieser Richtung erreichbar wäre. Die genaue Lage bzw. der Existenzbereich der Zielphase in diesem dreidimensionalen Raum ist somit nicht genau definiert.

Für die Reaktionen unter reduzierender Atmosphäre wurde daher, wie in den Präparationen bereits erwähnt, SnO<sub>2</sub> als Edukt verwendet, jedoch unter der Annahme, dass dabei Sn(IV) vollständig zu Sn(II) reduziert wurde. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass sich Sn<sup>4+</sup> im Pigment noch auf Ti<sup>4+</sup>-Plätzen befindet.

### **Wasserstoff-Argon**

Der Versuch unter H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre zeigte deutlich, dass Wasserstoff auch in kleinen Mengen (7,5 Vol-%) noch ein zu starkes Reduktionsmittel darstellt. Das Sn (IV)-Oxid wurde hauptsächlich zu elementarem Sn (0) reduziert, das einen Grossteil des Produktes ausmacht. Das Buntpigment entsteht nur in sehr geringem Maße. Daher wurden keine weiteren Versuche unter H<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre durchgeführt.

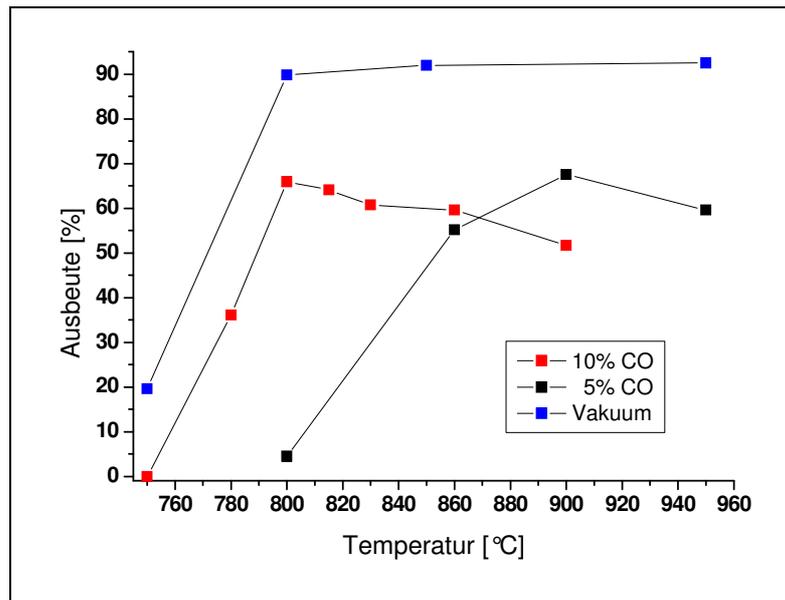
### **Kohlenmonoxid-Stickstoff**

Kohlenmonoxid hat eine reduzierende Wirkung, die jedoch deutlich schwächer ist als die des Wasserstoffs. Da man bei der Verwendung von CO das Boudouard-Gleichgewicht beachten muss, wurden die Versuche mit CO/N<sub>2</sub>-Gemischen in verschiedenen Mischungsverhältnissen (5 Vol-% und 10 Vol-% CO) und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um die günstigsten Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Das Boudouard-Gleichgewicht beschreibt die Komproportionierung von C und CO<sub>2</sub> in CO.



Das Gleichgewicht verschiebt sich, da es sich um eine endotherme und mit Volumenvermehrung verbundene Reaktion handelt, mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach rechts und umgekehrt. Bei 400 °C liegt es praktisch ganz auf der Seite des Kohlendioxides und bei 1000 °C ganz auf der Seite des Kohlenmonoxides [HW95].

Die Zusammensetzung der Edukte wurde zur Beurteilung des Einflusses der Reaktionsbedingungen zunächst konstant gehalten. Verwendet wurde hierfür zunächst die Eduktzusammensetzung ZnO:SnO:TiO<sub>2</sub> für die Synthese im Stickstoffstrom, die bei 28:34:38 lag.[Kau07] Abbildung 6 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse dieser Versuche als Auftragung der Temperatur gegen die Pigmentaubeute bei 5 Vol% und 10 Vol% Kohlenmonoxid-Stickstoffgemisch bzw. im Vakuum. Die Reaktionszeit betrug jeweils 5h.



**Abbildung 6 Pigmentaushute bei 5 und 10 Vol% CO bzw. im Vakuum und unterschiedlicher Temperatur**

Die höchste Ausbeute wurde für 5 Vol% CO bei 900°C und für 10 Vol% CO bei 800°C erreicht. Im Vergleich zu den im Vakuum gewonnenen Proben führt eine Erhöhung der Temperatur zu deutlichen Ausbeuteverlusten. Dies ist auf den Einfluss des Boudouard-Gleichgewichtes zurückzuführen. Bei höherer Temperatur wurde die reduzierende Wirkung vermutlich zu groß für den jeweiligen Gehalt an CO, was in einer verringerten Menge an Pigmentphase resultierte. Es zeigte sich deutlich, dass bei verändertem Kohlenmonoxid-Gehalt die Temperatur entsprechend angepasst werden musste, um optimale Reaktionsbedingungen zu schaffen. Bei dem Versuch bei 750°C zeigte sich auch im Vergleich mit der Vakuumpräparation, dass die Temperatur zur Reaktion der Edukte nicht ausreichend war.

Es wurden auch einzelne Versuche bei 20 Vol% Kohlenmonoxid und variierender Temperatur durchgeführt (kka082-084), die jedoch zeigten, dass der erhöhte CO-Gehalt auch bei niedriger Temperatur stark reduzierend wirkte und daher niedrige Ausbeuten zu Folge hatte, weshalb auf weiterführende Versuche verzichtet wurde.

Des Weiteren wurde auch die Reaktionszeit variiert und deren Einfluss bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichem CO-Anteil untersucht. Dabei wurden neben den bisherigen fünfstündigen Reaktionen auch Versuche über 3 bzw. 7 h durchgeführt. In Abbildung 7 bzw. Abbildung 8 sind die Ergebnisse dieser Synthesen für 5 Vol% bzw. 10 Vol% CO graphisch dargestellt.

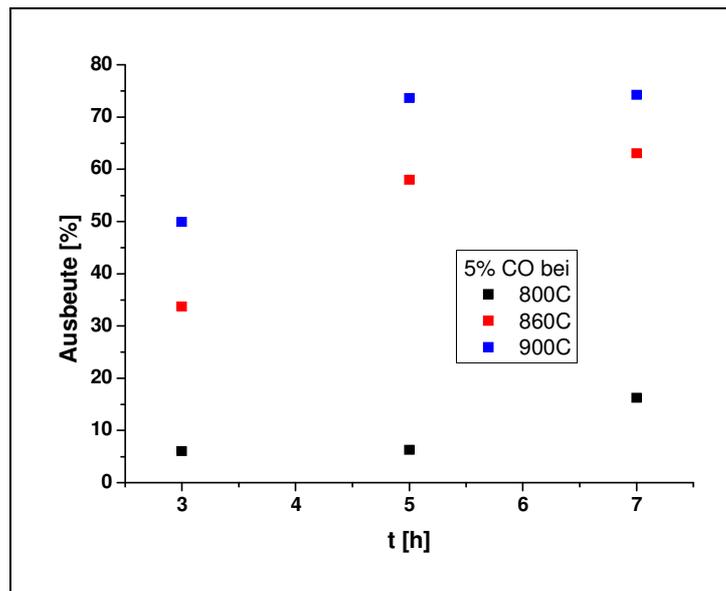


Abbildung 7 Pigmentaushbeute bei 5 Vol% CO und variierender Reaktionszeit

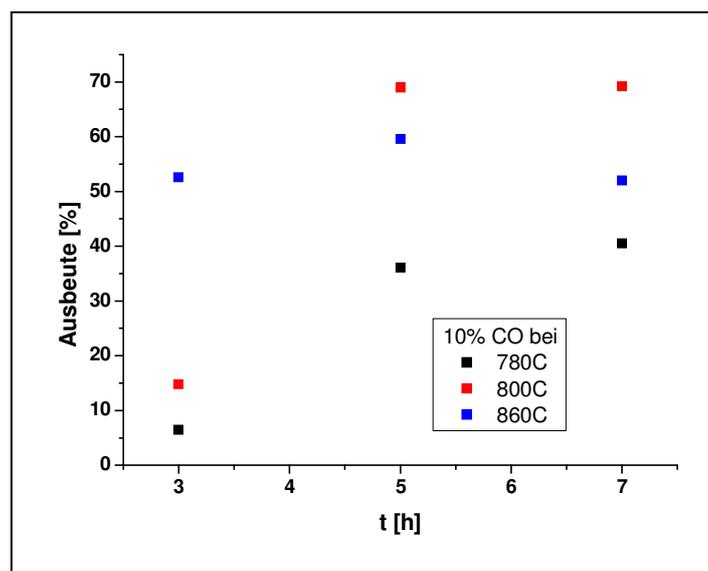
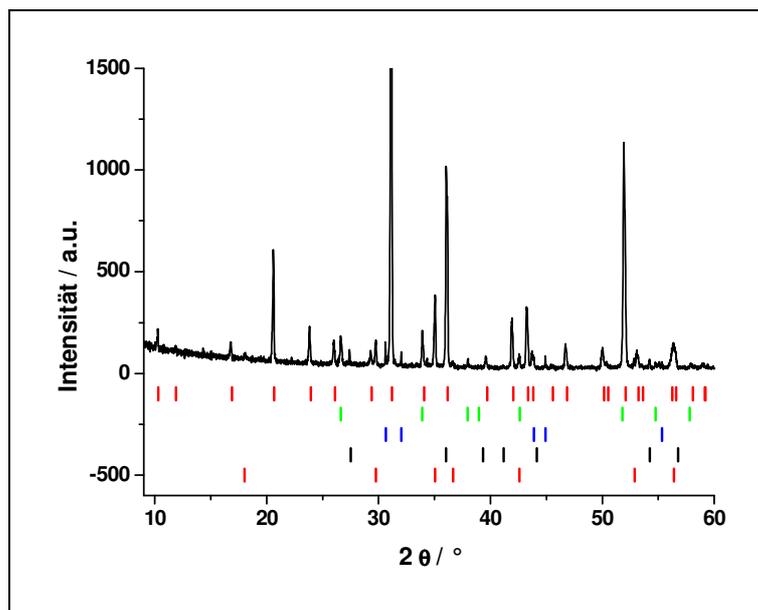


Abbildung 8 Pigmentaushbeute bei 10 Vol% CO und variierender Reaktionszeit

Es wird deutlich, dass eine Erniedrigung der Reaktionszeit in allen Fällen zu schlechteren Pigmentaushbeuten führt. Bei 5 Vol% CO und 800°C zeigt die verlängerte Reaktionszeit ein positives Ergebnis, bei 860°C und 900°C ist kaum eine Veränderung sichtbar. Dagegen zeigt sich, dass bei 10 Vol% Kohlenmonoxid längeres Tempern v. a. bei höheren Temperaturen (860°C) zu Aushbeuteverlusten führt. Diese Ergebnisse lassen sich ebenfalls durch das Boudouard-Gleichgewicht erklären, aufgrund dessen bei hoher Temperatur die reduktive Kraft deutlich größer

ist, was sich bei längeren Reaktionszeiten negativ auf die Ausbeute auswirkt. Bei niedrigen Temperaturen ist der reduzierende Einfluss zwar vermindert, aufgrund der längeren Reaktionszeit, wodurch das Pigment besser abreagieren kann zeigen sich jedoch positive Ergebnisse.

In Abbildung 9 ist ein gemessenes Beugungsdiagramm der Probe mit der höchsten Pigmentausbeute dargestellt (kka078), das bei 900 °C in 5h bei 5Vol% CO erhalten wurde. Als Linienreferenzen werden neben den Fremdphasen Sn [PDF2, #040673], TiO<sub>2</sub> [Anatas, PDF2, #011292], SnO<sub>2</sub> [PDF2, #411445] und Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [PDF2, #130536] auch eine mittels Topas erstellte 3x3x3 CaF<sub>2</sub>-Überstruktur mit einem Gitterparameter von 14,894 Å angegeben, die aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten als Referenz für die Pigmentphase eingesetzt wurde. Durch diese lassen sich alle Überstrukturreflexe zuordnen. Auf die Darstellung der Intensitätsverteilung dieser Phasen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.



**Abbildung 9** Beugungsdiagramm des Produktes kka078 (schwarz); Linienreferenzen von oben CaF<sub>2</sub>-Überstruktur - rot, SnO<sub>2</sub> PDF2#411445 - grün, Sn PDF2#040673- blau, TiO<sub>2</sub> Anatas PDF2#011292 - schwarz und Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> PDF2#130536 - rot

Einen Überblick über die eingesetzten Molprozent der Edukte, die Reaktionsbedingungen sowie die Gewichtsprozent der Produkte aller Ansätze findet sich in Tabelle A.1 in Kapitel 8.2.

Es zeigt sich, dass das Pigment auch aus SnO<sub>2</sub> gewonnen werden konnte. Voraussetzung dafür ist der Einsatz einer reduzierenden CO/N<sub>2</sub>-Atmosphäre, da

das Pigment zur Entstehung offensichtlich Sn(II) benötigt. Die Struktur konnte jedoch nach wie vor nicht vollständig geklärt werden.

### 3.2 Pigmente im Pyrochlortyp

Pyrochlor  $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})$  ist ein natürlich vorkommendes Mineral, dessen Struktur prinzipiell als  $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur des Fluorit-Typs beschrieben werden kann. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Nr. 227). Als allgemeine Formel kann  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{X}$  angegeben werden, wobei die siebte Anionenposition auch z. B. durch  $\text{F}^-$  oder  $\text{OH}^-$  besetzt werden kann. Die größte Gruppe von Verbindungen dieser Struktur sind jedoch Oxide der Form  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . A und B sind Elemente, die in einer kationischen Form  $\text{A}^{n+}$  bzw.  $\text{B}^{m+}$  vorliegen und für deren Ladungen  $n+$  und  $m+$  die Wertepaare  $(n, m) = (3, 4)$  oder  $(2, 5)$  gelten. In der Struktur ist die A-Position achtfach durch sechs O und zwei X koordiniert und bildet  $\text{AO}_6\text{X}_2$ -Einheiten, während die B-Ionen ein Netzwerk aus eckenverknüpften verzerrten  $\text{BO}_6$ -Oktaedern bilden. Abbildung 10 zeigt die allgemeine Kristallstruktur.

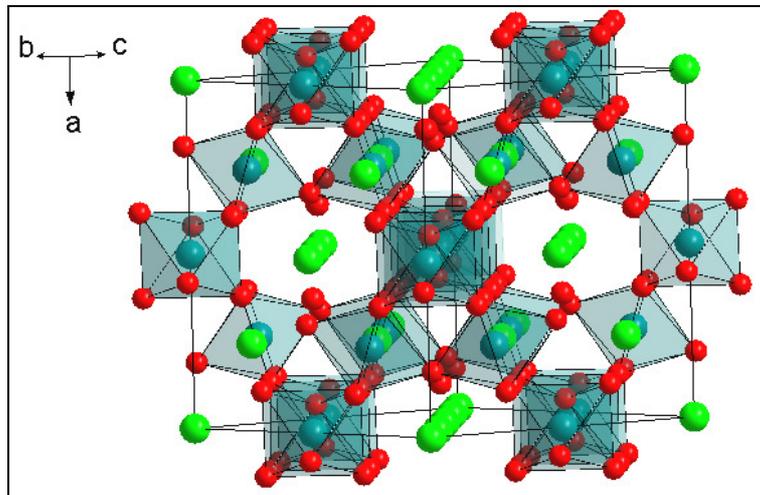


Abbildung 10 Pyrochlorstruktur allgemein; A-Ionen - grün, B-Ionen - türkis, Sauerstoffionen - rot [nach PCD #307080]

### 3.2.1 Sn<sub>2</sub>TiWO<sub>7</sub>

#### 3.2.1.1 Theoretische Grundlagen

Die ternäre Verbindung Sn<sub>2</sub>TiWO<sub>7</sub> wurde erstmals 1971 als roter Feststoff beschrieben, der über eine einfache Festkörperreaktion im Vakuum erhalten wurde. [MG71, MW08] Über koloristische Eigenschaften finden sich in der Literatur keine Angaben. In der Pyrochlorstruktur befinden sich in diesem Fall Sn<sup>2+</sup> auf der A-Position. Der Wert für m<sup>+</sup> sollte somit 5 betragen und ergibt sich aus der mittleren Wertigkeit von Ti<sup>4+</sup> und W<sup>6+</sup>, die beide die B-Position besetzten.

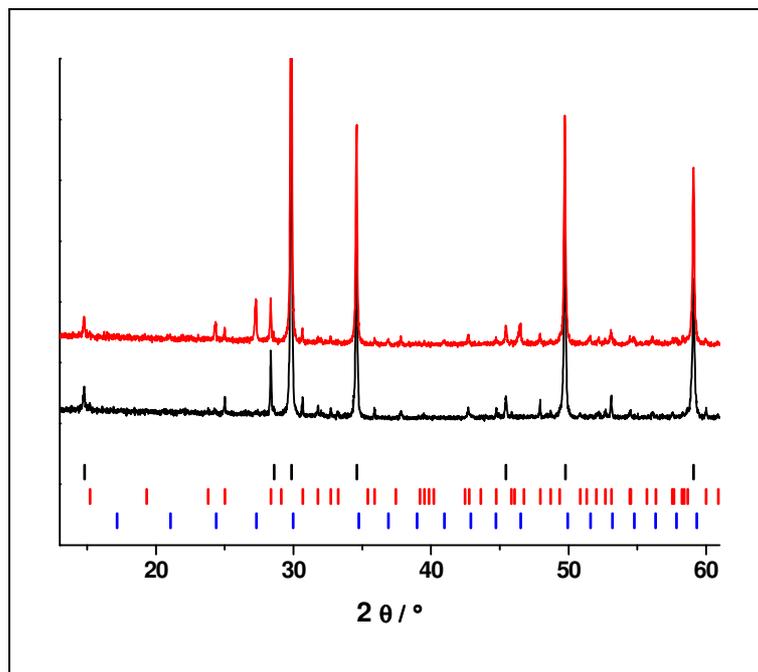
#### 3.2.1.2 Präparation

Es erfolgten sowohl Versuche im Vakuum als auch unter inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (s. Kapitel 2.1.3). Die Synthesen wurden standardmäßig bei 700 °C durchgeführt. Vereinzelt wurden höhere Temperaturen bis 950 °C verwendet. Als Edukte kamen SnO (Across Organics, >99%), TiO<sub>2</sub> (Herkunft/Reinheit unbekannt) und WO<sub>3</sub> (Herkunft/Reinheit unbekannt) zum Einsatz, die zuvor mittels Röntgenbeugung überprüft und als phasenrein charakterisiert wurden. Neben Ansätzen mit stöchiometrischen Mengen der Ausgangsstoffe wurden auch Experimente mit variablem Sn- und Ti-Gehalt durchgeführt. Tabelle A.2 (s. Kapitel 8.2) gibt einen Überblick über die jeweiligen Versuchsbedingungen und deren Ergebnisse.

#### 3.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die in der Literatur vorgeschlagene Synthese in evakuierten Kieselglasampullen bei 700 °C über 24 h aus stöchiometrischen Mengen der Oxide durchgeführt. Als Ergebnis erhielt man einen dunkelbraunen Feststoff, dessen Hauptbestandteil Sn<sub>2</sub>TiWO<sub>7</sub> mit braunem SnWO<sub>4</sub> verunreinigt war (kka114). Bereits kleine Mengen an dunklerer Nebenphase haben großen Einfluss auf eine Farbe, so

dass eine Beurteilung als Pigment unmöglich wird. Daher wurde versucht das Zinnwolframat durch erneutes Tempern über 24 h aus dem Produkt zu entfernen. Es zeigte sich jedoch lediglich eine Umwandlung der Nebenphase  $\text{SnWO}_4$  aus der zunächst orthorhombischen Raumgruppe Pnna in die kubische  $P2_13$  (kka114b). Laut Literatur [JS72] sollte kubisches  $\text{SnWO}_4$  nur durch Abschrecken bei Raumtemperatur stabilisiert werden können, während langsames Abkühlen zu orthorhombischem  $\text{SnWO}_4$  führt. Abbildung 11 zeigt die Diffraktogramme beider Ansätze im Vergleich.



**Abbildung 11** Beugungsdiagramme von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  kka114 (24h getempert) - schwarz und kka114b (48h getempert) - rot; Linienreferenzen  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  (Fd $\bar{3}$ m) PDF2#250978 - schwarz,  $\text{SnWO}_4$  (Pnna) PDF2#701049 - rot und  $\text{SnWO}_4$  (P2 $_1$ 3) PDF2#701497 – blau

Versuchsweise wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen  $\text{SnWO}_4$  als Edukt eingesetzt (kka139), welches zuvor bei 700°C über 48 h im Vakuum aus  $\text{SnO}$  und  $\text{WO}_3$  hergestellt wurde (kka137). Dieses wurde mit  $\text{SnO}$  und  $\text{TiO}_2$  stöchiometrisch umgesetzt, um  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  zu erhalten und die Bildung der unerwünschten Nebenphase zu vermeiden. Zwar konnte auf diesem Weg das  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  in guter Ausbeute erhalten werden. Im Produkt findet sich jedoch ebenfalls  $\text{SnWO}_4$  in beiden Raumgruppen, was die Vermutung bestätigt, dass die kubische Variante durch längeres Tempern stabilisiert wird.

Des Weiteren wurde untersucht wie sich eine Änderung der Temperatur auf die Bildung der Nebenphase auswirkt. Laut Literatur entsteht  $\text{SnWO}_4$  zwischen 600 und 900 °C. Da sich aufgrund des sehr stabilen  $\text{TiO}_2$  unter 700 °C kein  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  bildet, wurde die Temperatur schrittweise auf 850 (kka124) und 950 °C (kka141) unter Erhalt der übrigen Reaktionsbedingungen erhöht. Es zeigt sich jedoch, dass sich mit steigender Temperatur der Nebenphasenanteil weiter erhöht, d.h. eine Temperaturerhöhung begünstigt die Entstehung von  $\text{SnWO}_4$ .

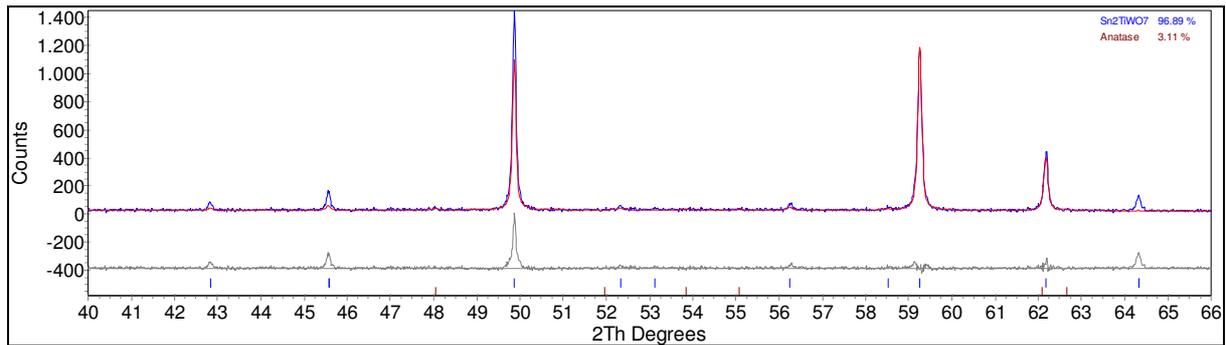
Auffällig ist, dass trotz stöchiometrischer Einwaage im Produkt offensichtlich ein Ti-Mangel herrscht, so dass sich  $\text{SnWO}_4$  als einzige Nebenphase bildet. Um die Nebenphase zu vermeiden wurden daher Versuche mit nicht stöchiometrischer Zusammensetzung durchgeführt. Dazu wurde sowohl  $\text{TiO}_2$  als auch  $\text{SnO}$  im Überschuss zugesetzt. Eine Erhöhung des Ti-Gehaltes sollte den offensichtlichen Mangel ausgleichen und somit zu einem reinen Produkt führen. Da sich bei der Verwendung von  $\text{SnO}$  immer wieder Probleme aufgrund der Disproportionierung ergaben, wurde auch versuchsweise ein Überschuss an  $\text{SnO}$  eingesetzt. Außerdem wird durch einen höheren Sn-Anteil stöchiometrisch die Bildung von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  begünstigt.

Zunächst wurde dem Produkt des ersten Ansatzes (kka114) zusätzliches  $\text{SnO}$  zugesetzt und dann erneut bei 700 °C im Vakuum getempert (kka138). Dadurch erhöhte sich zwar der Anteil der Hauptphase nicht, jedoch war danach kein kubisches  $\text{SnWO}_4$  mehr im Produkt enthalten. Es lagen lediglich orthorhombisches Zinnwolframat neben wenig Sn und  $\text{SnO}_2$  als Fremdphasen vor. Daher wurden weitere Versuche mit  $\text{SnO}$ -Überschuss durchgeführt. Dazu wurde ein 1,4facher (ACF\_G2) und ein 1,2facher (kka140) Überschuss im Verhältnis zur stöchiometrischen Zusammensetzung an  $\text{SnO}$  zugesetzt. Bei beiden Ansätzen konnte der Anteil an  $\text{SnWO}_4$  im Produkt geringfügig reduziert werden. Bei 1,4fachem Überschuss entstand jedoch zusätzlich Sn und  $\text{SnO}_2$ , während bei dem zweiten Ansatz keine weiteren Nebenphasen gefunden wurden. Dass eine Erhöhung des Sn-Anteils eine Erniedrigung einer Sn-reichen Nebenphase zur Folge hat, ist vermutlich auf die nicht vollständig geklärten Vorgänge bei der  $\text{SnO}$ -Disproportionierung zurückzuführen. In der Literatur [MW08] wird die tatsächliche Formel der Verbindung als  $\text{Sn}^{2+}_{1,4}(\text{Sn}^{4+}_{0,19}\text{Ti}_{1,06}\text{W}_{0,75})\text{O}_{6,15}$  beschrieben. Dabei wurde der Sn-Gehalt über  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer-Spektroskopie bestimmt. Es wird vermutet, dass aufgrund der Disproportionierungsreaktion ebenfalls  $\text{Sn}^{4+}$  vermutlich auf

Oktaederplätze ins Gitter eingebaut wird. Im Produkt müsste dann elementares Sn vorhanden sein, das im Diffraktogramm jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Laut Literatur kann das im Produkt verbliebene Sn nicht immer mittels Röntgenbeugung gefunden werden, wird jedoch als metallisch glänzende Bereiche unter dem Mikroskop sichtbar. Dies war allerdings nicht der Fall, weshalb die Ergebnisse der Literatur durch die eigenen Versuche nicht bestätigt werden konnten.

Des Weiteren wurde ein Überschuss an  $\text{TiO}_2$  eingesetzt. Auch hier wurden die übrigen Reaktionsbedingungen zunächst beibehalten und lediglich die Zusammensetzung verändert. Es wurden Versuche mit einem 1,5fachen (kka174) und einem 2fachen (kka175) Überschuss an  $\text{TiO}_2$  im Verhältnis zur stöchiometrischen Zusammensetzung durchgeführt. In beiden Fällen entstand ein dunkelrotes Produkt aus  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$ , das kein  $\text{SnWO}_4$  mehr als Nebenphase enthielt. Der 1,5fache Ansatz wies nur einen geringen Anteil an  $\text{TiO}_2$  (~3Gew%) als Nebenphase auf, beim 2fachen Ansatz war der Titanoxidgehalt im Produkt deutlich erhöht. Aufgrund der fehlenden Verunreinigung durch  $\text{SnWO}_4$ , wird erstmals die eigentliche Farbe des Produktes erkennbar. Das weiße  $\text{TiO}_2$  könnte zwar zu einer Aufhellung führen, bei geringen Mengen ist jedoch kaum eine Veränderung sichtbar. Erst nachdem die Probe 3h in der Kugelmühle behandelt wurde, zeigt sich eine Aufhellung des Produktes, die jedoch nicht nur auf die vermahlene  $\text{TiO}_2$ -Nebenphase zurückzuführen ist, sondern auch aufgrund der verminderten Teilchengröße entsteht.

In Abbildung 12 ist ein Ausschnitt der Rietveldverfeinerung des Diffraktogramms des 1,5fachen Ansatzes (kka174) mit Topas dargestellt. Auffällig ist, dass die Reflexlagen zwar mit der Referenz übereinstimmen, jedoch einige Intensitäten stark verändert sind. Die betroffenen Reflexe wie z. B. (333), (044) oder (444) werden gemäß der Reflexionsbedingungen in den International Tables of Crystallography [ITC05] alle durch die Kationenlagen 16c (000) und 16d ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) geprägt. Vermutlich führen Unregelmäßigkeiten im Anionenteilgitter dazu, dass alle anderen Reflexe im Verhältnis erniedrigt werden. Daher wirken unter Umständen Reflexe intensiver, welche hauptsächlich durch Kationen induziert und somit vom Anionenteilgitter unabhängig sind. Verfeinerungen des Besetzungsgrades zur Problemerkennung mit Hilfe von Topas führten zu keiner Verbesserung.



**Abbildung 12 Rietveldverfeinerung aus Topas von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  (kka174): gemessen - blau, berechnet - rot; Linienreferenzen  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  PCD #307080 - blau,  $\text{TiO}_2$  (Anatas) ICSD #63711 - rot**

Nach der elektrostatischen Valenzregel von Pauling ergibt sich als Summe der elektrostatischen Bindungsstärke von Sauerstoff für die unterschiedlichen Positionen  $\frac{13}{6}$  bzw. 1 (s. Tabelle 2). Durch Multiplikation der erhaltenen Werte der verschiedenen Lagen mit deren Zähligkeit (s. Gleichung 4), erhält man insgesamt nach anschließender Division des Ergebnisses durch die Gesamtzahl der vorhandenen Sauerstoffatome  $\frac{14}{7} = 2$  als Bindungsstärke.

$$6 \cdot \frac{13}{6} + 1 \cdot \frac{6}{6} = \frac{84}{6} = 14$$

Gl. 4

**Tabelle 2 Berechnung der elektrostatischen Bindungsstärke von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$**

	Wyckoff Position	Atom	Koordination O	Elektrostatische Bindungsstärke
$\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	48f	O1	$2 \cdot M1 + 2 \cdot Sn$ mit $M1 = \text{Ti}, \text{W}$	$2 \cdot \frac{5}{6} + 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{20+6}{12} = \frac{13}{6}$
	8a	O2	$4 \cdot Sn$	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$

Jedoch ist die lokale Ladungsverteilung, wie die Berechnung der unterschiedlichen Lagen zeigt, eher ungünstig. Solche relativ starken Abweichungen werden unter Umständen in der Struktur nicht toleriert und können somit zu den aufgetretenen Unregelmäßigkeiten führen.

Da die tatsächliche Zusammensetzung bislang ungeklärt ist, wurde mittels XPS-Messungen an einer gepressten Pulverprobe (kka174) versucht, die Oxidationsstufen genauer zu bestimmen. Die Proben laden zwar elektrostatisch auf, die Aufladung ist aber zeitlich konstant, d.h. die Lage der C1s Linie als Energiereferenz ändert sich nicht zwischen dem Beginn und dem Ende der Messserie (vgl. rote Daten in Abbildung 13). Bezüglich der beobachteten Linienpositionen würde man für die Metalle die Zuordnung wie in der Abbildung dargestellt treffen, d.h.  $\text{WO}_3$ -artig,  $\text{TiO}_2$ -artig und  $\text{SnO}_2$ - oder  $\text{SnO}$ -artig, da das bei Sn energetisch nicht zu trennen ist. Nach Auswertung mit XPS ergibt sich  $\text{Sn}_{2.63}\text{Ti}_{0.77}\text{W}_{0.66}\text{O}_7$ , d. h. es besteht eine Abweichung von der Stöchiometrie in der Art, dass die Oberflächen der einzelnen Körner einen Sn-Überschuss zeigen.

XPS-Messungen liefern bei Einkristallen sehr genaue Ergebnisse, bei Pulverproben ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da lediglich die Oberfläche der Probe betrachtet wird. Daher kann allein aufgrund dieser Messung nicht auf die tatsächliche Zusammensetzung der Probe geschlossen werden, v. a. da im Ansatz eigentlich ein erheblicher Überschuss an  $\text{TiO}_2$  eingesetzt wurde.

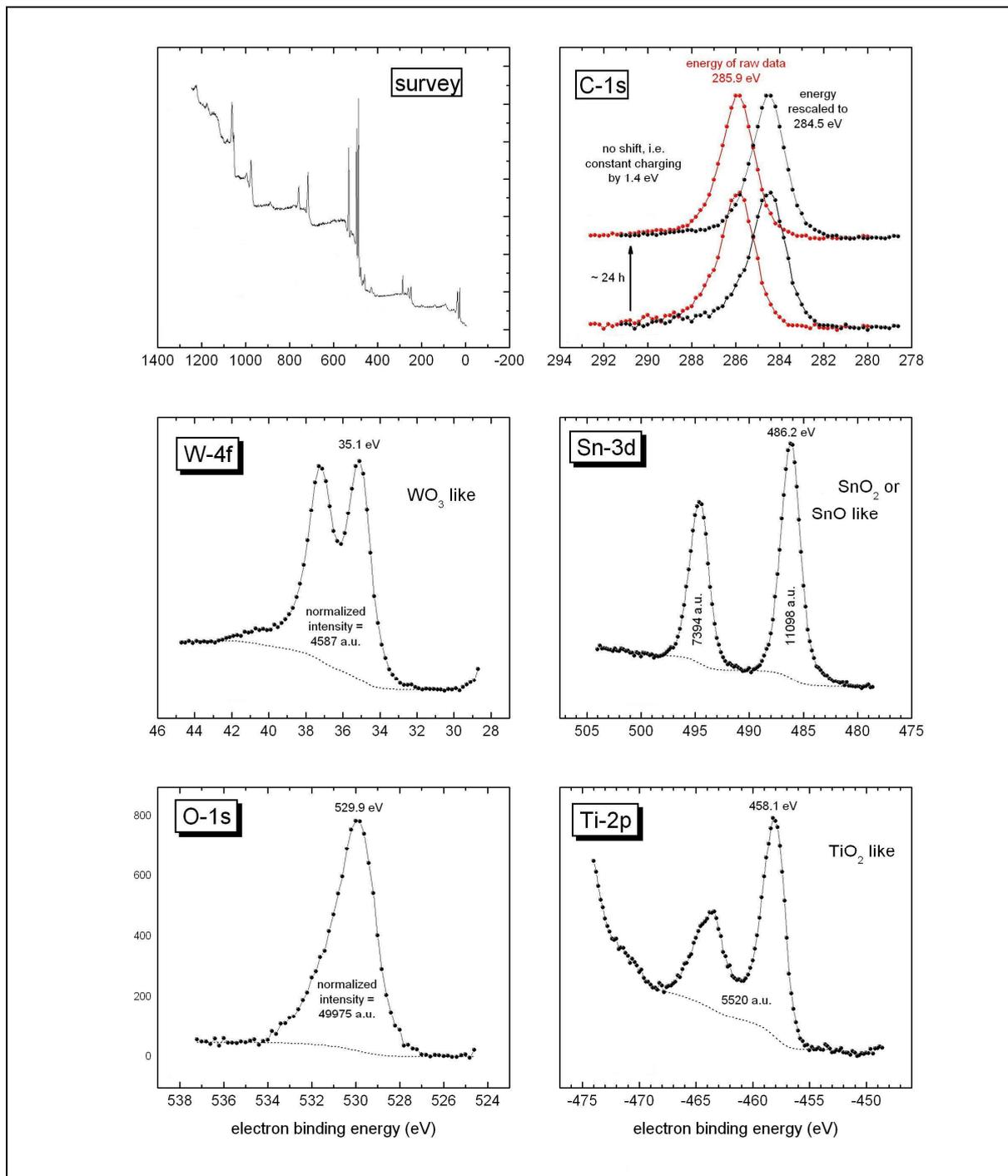


Abbildung 13 Ergebnisse der XPS-Messungen der Probe kka174 - Sn<sub>2</sub>TiWO<sub>7</sub>

Da die Synthese der Verbindung im Vakuum in guter Reinheit gelungen ist, wurde auch die Herstellung unter inerten Bedingungen untersucht. Dazu wurde im Röhrenofen in Korundschiffchen unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Im ersten Ansatz wurden stöchiometrische Mengen der Oxide bei 700 °C über 10h getempert. Der N<sub>2</sub>-Durchfluss betrug 100 ml/min. Wie im Vakuum entstand auch hier das gewünschte Produkt als Hauptphase (kka178). Des Weiteren trat jedoch wieder

$\text{SnWO}_4$  als Nebenphase auf. Das Präparat enthielt außerdem etwa 5 Gew%  $\text{SnO}_2$ , das aufgrund der  $\text{SnO}$ -Disproportionierung zurückbleibt, während elementares Zinn durch den Gasstrom ausgetragen wird, was die röntgenographische Bestimmung des Belags am Glasrohr außerhalb des Ofens ergab. Die Farbe war aufgrund der Fremdphase rotbraun. Da unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre offensichtlich das gleiche Problem auftritt wie im Vakuum wurden ebenfalls Versuche mit 1,5-fachem  $\text{TiO}_2$ -Überschuss unter Erhalt der übrigen Reaktionsbedingungen durchgeführt (kka179). Man erhielt neben  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  auch  $\text{SnWO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  sowie  $\text{TiO}_2$ . Da das entstandene  $\text{SnWO}_4$  mit dem überschüssigen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  wie bereits beschrieben (s. kka139) zu  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  abreagieren könnte, wurde der Ansatz mit einer längeren Reaktionszeit von 24h wiederholt (kka182). Dabei entstanden neben der Zielphase lediglich wenig  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$ . Um die Bildung von  $\text{SnO}_2$  zu verhindern, wurde versucht mit Hilfe eines geringeren Gasdurchfluss den Austrag an elementarem Sn zu verringern. Daher wurde der Versuch bei einem Durchfluss von 50 ml/min wiederholt (kka187). Als Produkt wurde  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  neben sehr wenig  $\text{TiO}_2$  erhalten. Es zeigte daher einen dunkelroten Farbton ohne störende Fremdeinflüsse. Abbildung 14 zeigt das Beugungsdiagramm im Vergleich mit der im Vakuum gewonnenen Probe.

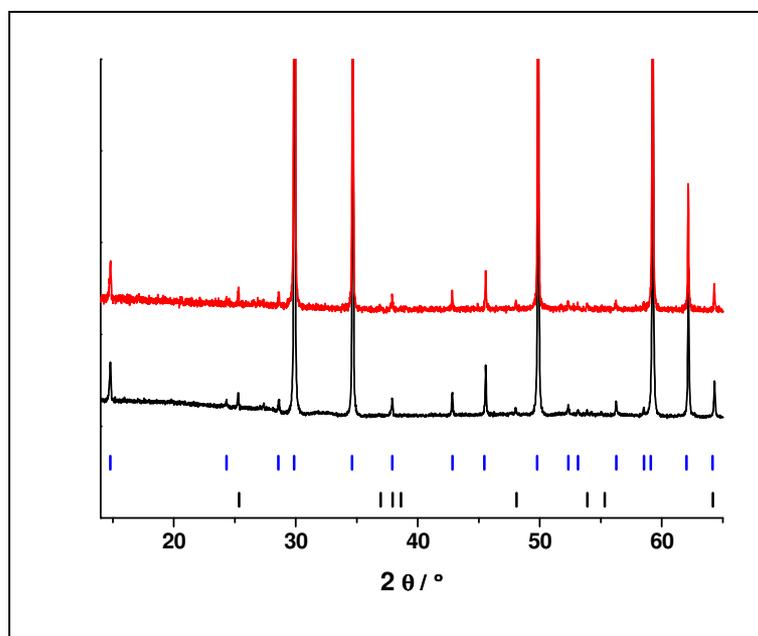


Abbildung 14 Beugungsdiagramme von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  mit 1,5fachem Überschuss  $\text{TiO}_2$ : kka174 (Vakuumpräparation)- schwarz und kka187 (Präparation im  $\text{N}_2$ -Strom) - rot; Linienreferenzen  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  PCD #307080 - blau,  $\text{TiO}_2$  PDF2 #020387 – schwarz

Es ist also möglich  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  sowohl im Vakuum als auch unter inerte Atmosphäre mittels Festkörperreaktion in vergleichbar guter Reinheit zu erhalten. In beiden Fällen sind die genaue Zusammensetzung und deren Auswirkungen auf die Struktur jedoch nicht vollständig geklärt. Tabelle 3 stellt zusammenfassend die Ergebnisse der Versuche mit stöchiometrischer sowie nichtstöchiometrischer Zusammensetzung bei unterschiedlichen Synthesebedingungen dar. Farblich zeigt sich die reine Verbindung in einem dunklen bordeauxrot.

**Tabelle 3 Überblick über die Herstellung und die Ergebnisse einiger Versuche zur Präparation von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$**

Nummer	Verhältnis der Edukte			Reaktion	Farbe	Produkte	
	SnO	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>				
kka114	2	1	1	Vak./24h 700°C	braun	88,7 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	11,3 SnWO <sub>4</sub>
kka174	2	1,5	1	Vak./24h 700°C	dunkel rot	96,9 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	3,1 TiO <sub>2</sub> (Anatas)
kka175	2	2	1	Vak./24h 700°C	dunkel rot	82,7 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	17,3 TiO <sub>2</sub> (Anatas)
kka178	2	1	1	N <sub>2</sub> , 100ml/min 700°C, 10h	braun	82,4 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	12,3 SnWO <sub>4</sub> 5,3 SnO <sub>2</sub>
kka179	2	1,5	1	N <sub>2</sub> , 100ml/min 700°C, 10h	braun rot	84,3 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	8,9 TiO <sub>2</sub> 3,5 SnO <sub>2</sub> 3,3 SnWO <sub>4</sub>
kka187	2	1,5	1	N <sub>2</sub> , 50ml/min 700°C, 24h	dunkel rot	96,5 Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub>	3,5 TiO <sub>2</sub>

### 3.2.2 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ , $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

#### 3.2.2.1 Theoretische Grundlagen

In der Literatur wurden  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  als gelbe Verbindungen mit Foordit- bzw. Pyrochlor-Struktur beschrieben, die über eine Festkörperreaktion erhalten wurden.[BD05, BDO05] Eine Dotierung der Niob-Position z.B. mit Wolfram ermöglichte eine Farbänderung. Der Feststoff kann zum Einfärben von Plastik und Glas verwendet werden.

Foordit ist ein seltenes Mineral der Zusammensetzung  $\text{Sn}^{2+}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ . Die Einheitszelle ist monoklin mit der Raumgruppe  $C2/c$ . [CS01] Die Struktur enthält zwei unterschiedliche Schichten (s. Abbildung 15). Eine besteht aus eckenverknüpften  $\text{NbO}_6$ -Oktaedern, die eine zwei Oktaeder dicke Schicht mit dichtest gepackten Anionen bildet. Die andere enthält kantenverknüpfte  $\text{SnO}_8$ -Antiprismen, die aufgrund des einsamen Elektronenpaares des  $\text{Sn(II)}$  stark verzerrt sind.

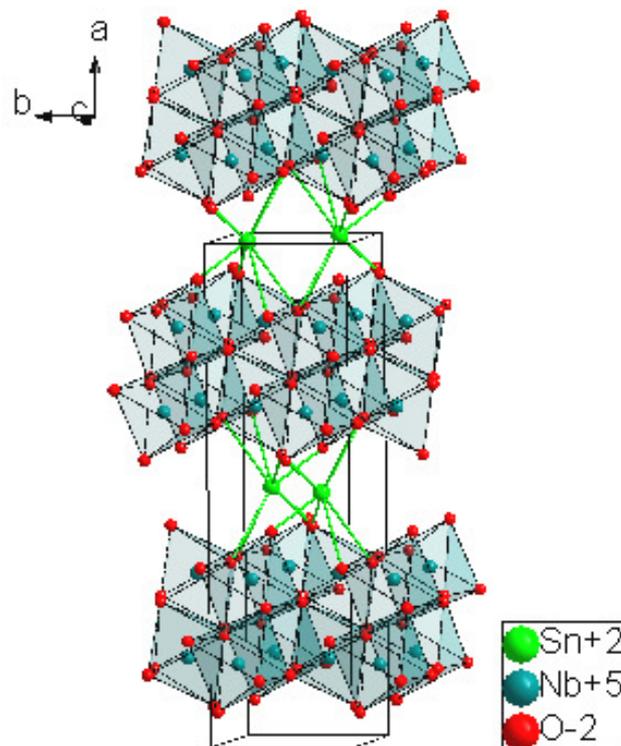


Abbildung 15 Kristallstruktur des  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  ICSD # 202827

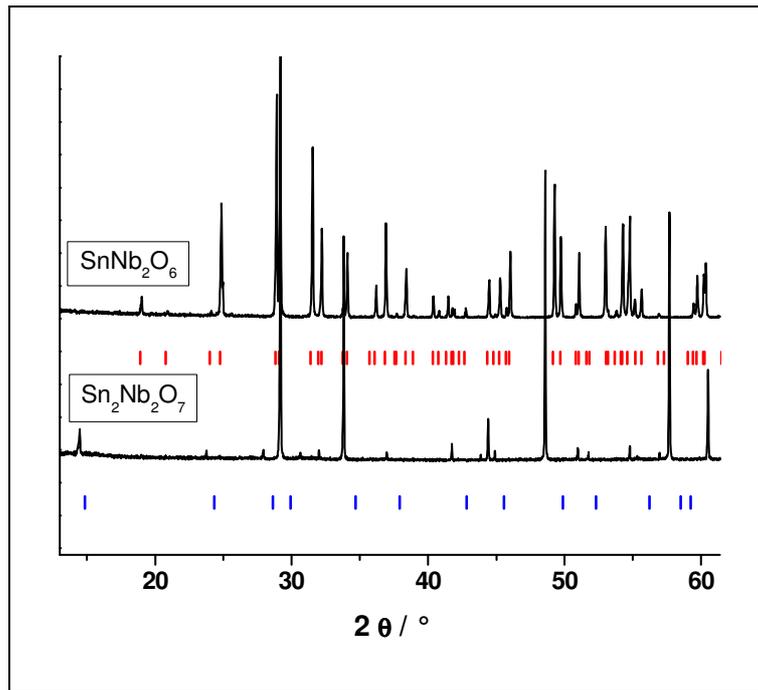
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  besitzt Pyrochlor-Struktur mit  $\text{Sn}^{2+}$  auf der A- und  $\text{Nb}^{5+}$  auf der B-Position (vgl. Kap. 3.2). Laut Literatur enthalten beide Verbindungen geringe Anteile an Sn(IV), was mittels  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauerspektroskopie bestätigt wurde.[CS01]

### 3.2.2.2 Präparation

Die Herstellung erfolgte sowohl im Vakuum als auch unter inerter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (vgl. Kap. 2.1.3). Die Synthesen wurden bei  $900^\circ\text{C}$  über 4h durchgeführt. Als Edukte kamen  $\text{SnO}$  (Across Organics, 99%) und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fluka, p. a.) zum Einsatz, deren Reinheit zuvor mittels Röntgenbeugung überprüft wurde. Tabelle A.3 gibt einen Überblick über die jeweiligen Versuchsbedingungen und deren Ergebnisse (s. Kapitel 8.2).

### 3.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden Versuche im Vakuum durchgeführt. Dazu wurden sowohl  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  (kka089) als auch  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (kka090) aus stöchiometrischen Mengen der Oxide bei  $900^\circ\text{C}$  über 4h getempert. Dabei konnte  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  phasenrein als gelbes Pulver erhalten werden. Bei  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  lagen als Nebenphasen ein geringer Anteil an elementarem Sn sowie  $\text{SnO}_2$  im gelb-orangen Produkt vor. Dies deutet darauf hin, dass die Disproportionierungsneigung von SnO mit steigendem Gehalt, eventuell aufgrund des höheren SnO-Partialdrucks, größer wird. Abbildung 16 zeigt die Beugungsdiagramme beider Phasen.



**Abbildung 16** Beugungsdiagramme von SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (kka089) und Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (mit Nullpunktverschiebung) (kka090) - schwarz; Linienreferenzen SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> PDF2 #841810 - rot, Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> PDF2 #230593 - blau

Da bereits bei der Synthese im Vakuum eine geringe Menge an Nebenphase entstand, wurden keine Versuche zur Herstellung von Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Stickstoffstrom durchgeführt. SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wurde im Kammerofen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei gleichen Reaktionsbedingungen wie im Vakuum behandelt (kka092). Neben der Zielphase lag SnO<sub>2</sub> im Produkt vor, das vermutlich aufgrund der SnO-Disproportionierung nach Austrag des elementaren Sn im Gasstrom verbleibt. Farblich zeigte dieses Produkt ebenso gute Eigenschaften wie das aus der Herstellung im Vakuum.

Beide Zielphasen konnten mittels Festkörperreaktion erhalten werden und zeigten gute koloristische Eigenschaften.

### 3.2.3 $M_{2-x}Bi_xSn_2O_7$ (M = Y, La)

#### 3.2.3.1 Theoretische Grundlagen

$Bi_2Sn_2O_7$  ist aus der Literatur in unterschiedlichen Modifikationen bekannt. Die  $\gamma$ -Form existiert oberhalb von 680 °C als ideale Pyrochlorstruktur.  $\beta$ - $Bi_2Sn_2O_7$  entsteht zwischen 90 °C und 680 °C und ist kubisch primitiv mit unbekannter Struktur, während die  $\alpha$ -Modifikation, die unterhalb von 90 °C vorliegt, tetragonal beschrieben wurde.[SB80] Ebenfalls dargestellt wurde die Verbindung  $YBiSn_2O_7$ , bei der es durch die Substitution mit Y gelungen ist, die Pyrochlorstruktur bei Raumtemperatur zu stabilisieren.[LZ06, HV97] Die Herstellung erfolgte über Hydrothermalsynthese bzw. Festkörperreaktion. Eine Verbindung der Form  $LaBiSn_2O_7$  ist nicht literaturbekannt, reines  $La_2Sn_2O_7$  existiert allerdings ebenfalls mit Pyrochlorstruktur.  $Bi_2Sn_2O_7$  ist in der Literatur als gelbe,  $Y_2Sn_2O_7$  und  $La_2Sn_2O_7$  als weiße Verbindung beschrieben. Die Farbigkeit von  $YBiSn_2O_7$  wird als hell gelb-orange beschrieben. Obwohl eine Verbindung mit La nicht in der Literatur bekannt ist, sollte eine Substitution aufgrund der ähnlichen Ionenradien von  $Bi^{3+}$  ( $IR(Bi^{3+})=1,03\text{\AA}$ ) und  $La^{3+}$  ( $IR(La^{3+})=1.032\text{\AA}$ ) problemlos möglich sein und war daher ein Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen.

In der erhaltenen Pyrochlorstruktur (s. Kap. 3.2) ist in diesem Fall die A-Position mit  $Bi^{3+}$  bzw.  $Y^{3+}$  sowie  $Ln^{3+}$  und die B-Position mit  $Sn^{4+}$  besetzt.

#### 3.2.3.2 Präparation

Die Synthesen erfolgten mittels Festkörperreaktion an Luft im Kammerofen aus  $Bi_2O_3$  (Alfa Aesar, 99,975%),  $Y_2O_3$  (Ventron Alfa Products, 99,99%),  $La_2O_3$  (Merck, >99%),  $Er_2O_3$  (Aldrich, 99,99%),  $Yb_2O_3$  (Kristallhandel Kelpin, 99,99%) und  $SnO_2$  (Riedel-de Haën, >99%), die zuvor mittels Röntgenbeugung untersucht und als phasenrein charakterisiert wurden. Die Reaktionszeit variierte von 6h über 12h bis 48h, die Temperatur zwischen 900 °C und 1400 °C. Die Versuche wurden unter Verwendung von Pt-Tiegeln durchgeführt, da Korundtiegel durch die Reaktion

angegriffen wurden. Tabelle A.4 fasst die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der genannten Ansätze zusammen (s. Kapitel 8.2).

### 3.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die unsubstituierte Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  hergestellt (ACF\_G1). Sie konnte über eine Festphasenreaktion bei  $900^\circ\text{C}$  an Luft in 6h aus stöchiometrischen Mengen der Oxide phasenrein erhalten werden, zeigte jedoch lediglich eine blassgelbe Farbe.

Der erste Versuch zur Synthese von  $\text{YBiSn}_2\text{O}_7$  erfolgte daraufhin nach den Literaturangaben bei  $1400^\circ\text{C}$  ebenfalls aus stöchiometrischen Mengen der Oxide an Luft. Es wurde zweimal 48h getempert mit zwischenzeitlichem Mörsern (kka110). Als Produkt erhielt man einen weißen Feststoff, in dem als Nebenphase  $\text{SnO}_2$  vorlag. Veränderungen im Beugungsdiagramm (s. Abbildung 17, kleine Abb.) weisen darauf hin, dass mehrere isostrukturelle Phasen mit variablem Substitutionsgrad existieren. Eine Untersuchung mittels RFA ergab einen Unterschuss an Bismut, der aufgrund von Verlusten an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  durch den bei  $1400^\circ\text{C}$  relativ hohen Dampfdruck ( $p(1250^\circ\text{C})=1.97\text{torr}$ ) bedingt sein könnte. Daher wurden Versuche bei verminderter Temperatur durchgeführt, um den Dampfdruck möglichst gering zu halten. Da keine Y-enhaltende Nebenphase vorlag, hat sich vermutlich eine Y-reiche Verbindung der Form  $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  mit  $x < 1$  gebildet.

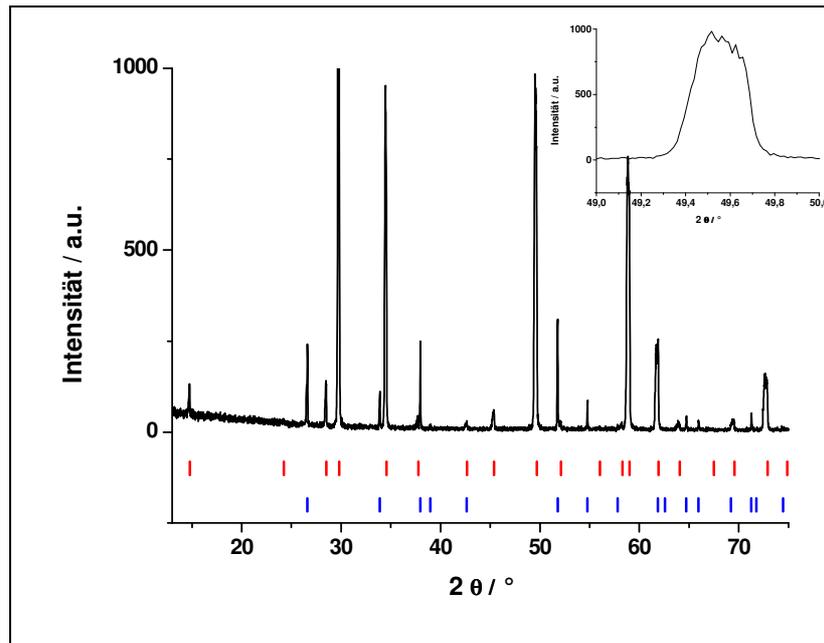


Abbildung 17 Beugungsdiagramm von YBiSn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (kka110) - schwarz; Linienreferenzen YBiSn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> PDF2 #880500 - rot, SnO<sub>2</sub> PDF2 #411445 - blau

Der folgende Versuch wurde bei einer geringeren Temperatur von 1200 °C unter Erhalt der übrigen Reaktionsbedingungen durchgeführt (kka113). Dabei konnte der Verlust an Bismut zwar verringert und die Ausbeute an Zielphase erhöht werden, das Produkt war jedoch nach wie vor weiß und enthielt SnO<sub>2</sub> (s. Abbildung 18).

Interessant war auch eine Substitution mit La, das aufgrund der ähnlicheren Ionenradien von La und Bi eventuell besser als dotierendes Element geeignet wäre (IR(La<sup>3+</sup>)=1.032 Å, IR(Bi<sup>3+</sup>)=1,03Å, IR(Y<sup>3+</sup>)=0,9 Å).[Sha76] Die Ansätze mit Lanthan wurden ebenfalls bei 1200 °C an Luft über 48h in Pt-Tiegeln aus stöchiometrischen Mengen der Oxide hergestellt. Der erste Versuch mit der Zusammensetzung LaBiSn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lieferte auf Anhieb ein nahezu phasenreines Ergebnis (kka123), war jedoch wie die Y-haltigen Produkte farblos. Ein Vergleich der Beugungsdiagramme zeigt, dass die Y-haltige Verbindung aufgrund des zum Bi<sup>3+</sup> abweichenden Ionenradius im Diffraktogramm deutlich verschobene Reflexlagen aufweist, während die mit La substituierte Verbindung in etwa den Reflexlagen des reinen Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entspricht (s. Abbildung 18). Im Folgenden wurden auch Versuche mit variierender Zusammensetzung der Form La<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durchgeführt, um so möglicherweise eine gewisse Farbigkeit zu erreichen. Dabei wurden Bi-reiche Verbindungen gewählt, da reines La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in der Literatur als weiß beschrieben wurde. Unter Erhalt der Reaktionsbedingungen wurden Zusammensetzungen mit x=1,8 (kka126),

$x=1,6$  (kka127) und  $x=1,4$  (kka128) untersucht. Die Produkte konnten problemlos hergestellt werden. Als Nebenphase entstand wenig  $\text{SnO}_2$ . Es zeigte sich in allen Fällen jedoch nur eine schwache Farbigkeit (beige), die für die Nutzung als Pigment ungeeignet ist.

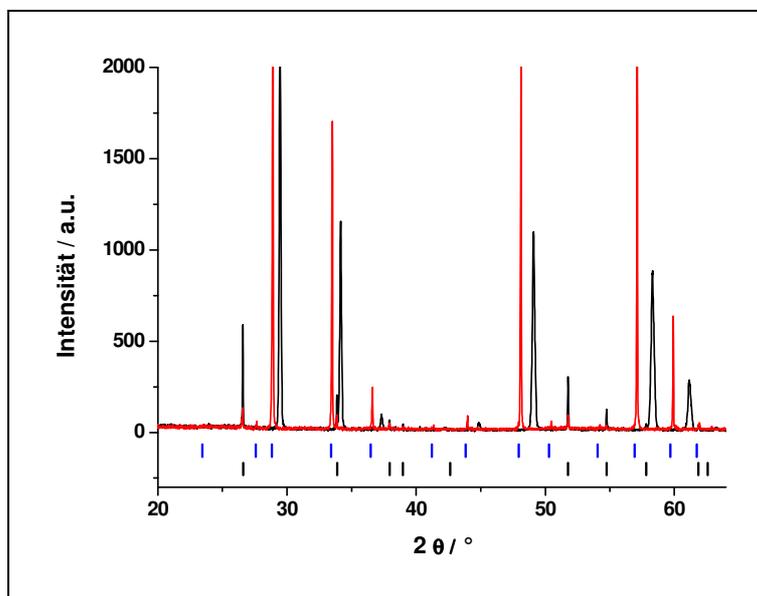


Abbildung 18 Beugungsdiagramme von  $\text{YBiSn}_2\text{O}_7$  (kka113) - schwarz und  $\text{LaBiSn}_2\text{O}_7$  (kka123) - rot; Linienreferenzen  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  PDF2 #870284 - blau,  $\text{SnO}_2$  PDF2 #411445 - schwarz

Bei Einzelversuchen mit Er (kka111, rosa) und Yb (kka112, weiß) ergab sich das gleiche Problem wie bei der Substitution mit Y. Die entstandene Phase scheint nicht im thermodynamischen Gleichgewicht zu sein. Auch hier sind die Ionenradien deutlich kleiner als der des Bi ( $\text{IR}(\text{Yb}^{3+})=0,868 \text{ \AA}$ ,  $\text{IR}(\text{Er}^{3+})=0,89 \text{ \AA}$ ). [Sha76] Die Versuche wurden weiterhin bei  $1400^\circ\text{C}$  durchgeführt, weshalb auch hier vermutlich ein Verlust an Bismut entstand. Farblich waren die erhaltenen Produkte ebenfalls uninteressant.

### 3.2.4 $\text{Sn}_{2-x}\text{M}_x\text{TiNbO}_{6-x}\text{F}_{1+x}$ (M = Na, K)

#### 3.2.4.1 Theoretische Grundlagen

$\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  wurde in der Literatur als orange Verbindung mit Pyrochlorstruktur beschrieben, die mit Hilfe einer Festkörperreaktion bei 700 °C im Vakuum hergestellt werden kann.[MG71, MW08] In diesem Fall ist die X-Position in der Struktur durch  $\text{F}^-$ -Ionen besetzt. Der Ladungsausgleich, der durch den Austausch von  $\text{O}^{2-}$  mit  $\text{F}^-$  nötig wird, wird durch eine Mischbesetzung der eigentlich fünfwertigen Kationenposition mit  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  ausgeglichen. Ebenfalls dargestellt wurde die mit Natrium substituierte Variante  $\text{NaSnTiNbO}_5\text{F}_2$ , in der Na die Sn-Positionen besetzen soll. Von beiden Verbindungen wurden bislang keine Farbeigenschaften untersucht.

#### 3.2.4.2 Präparation

Die Herstellung erfolgte sowohl im Vakuum in evakuierten Kieselglasampullen als auch im Röhrenofen unter  $\text{N}_2$ - bzw. Ar-Atmosphäre aus stöchiometrischen Mengen der Edukte. Dazu kamen  $\text{SnO}$  (Across Organics, 99%),  $\text{SnF}_2$  (Alfa Aesar, 97,5%),  $\text{NaF}$  (Merck, 99%),  $\text{TiO}_2$  (Herkunft/Reinheit unbekannt) sowie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fluka, 99%) zum Einsatz, die zuvor mittels Röntgenbeugung auf ihre Reinheit überprüft wurden.  $\text{KF}$  (Merck, >99%) wurde zuvor zusätzlich bei 350 °C im Vakuum getrocknet und anschließend ohne Röntgenbeugungsmessung eingesetzt, da die Substanz feuchtigkeitsempfindlich ist. Die Versuche wurden bei 700 °C mit unterschiedlichen Aufheizraten und Zwischenstufen durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle A.5 Kapitel 8.2 zusammengefasst.

### 3.2.4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$

Die Herstellung erfolgte zu Beginn im Vakuum in Kieselglasampullen bei 700 °C über 10h aus stöchiometrischen Mengen der Oxide bzw. des Zinn-Fluorids. Aufgrund des bei höherer Temperatur leicht flüchtigen Fluorids, wurde eine Ampulle mit großem Volumen (~20 ml) benötigt. Vor Erreichen der eigentlichen Reaktionstemperatur wurde zunächst bei 300 °C einige Stunden getempert. Man erhielt das Produkt als einen orangen Feststoff in guter Reinheit (kka231), der gute farbliche Eigenschaften aufwies. Als Nebenphase wurde lediglich wenig  $\text{SiO}_2$  aufgrund der Reaktion des Fluorids mit der Ampullenwandung im Beugungsdiagramm sichtbar. Diese könnte eventuell durch die Verwendung von Korundhülsen in den Ampullen, die die Glaswandung schützen, verhindert werden. Abbildung 19 zeigt das erhaltene Diffraktogramm.

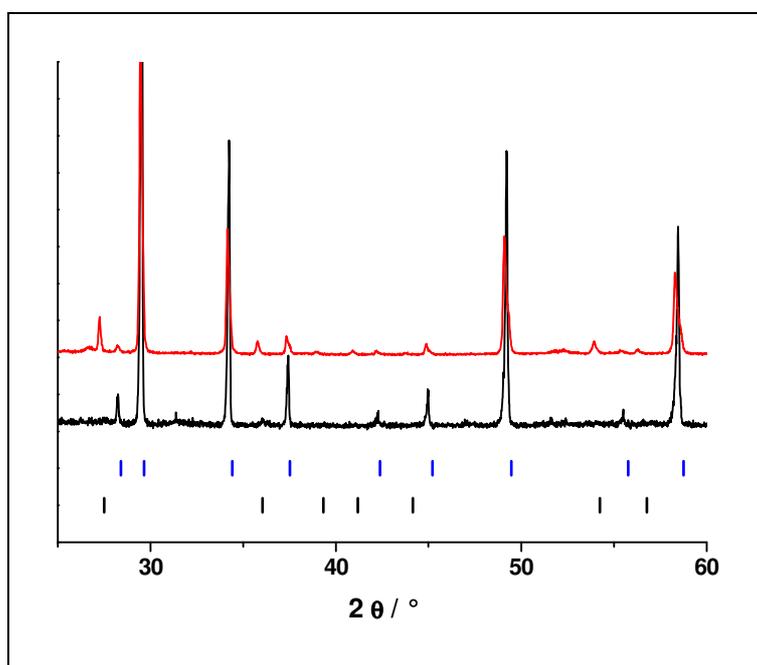


Abbildung 19 Beugungsdiagramme von  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$ : kka231 (Vakuumpräparation) - schwarz (nicht zugeordnete Reflexe gehören zu  $\text{SiO}_2$ ) und kka274 ( $\text{N}_2$ -Präparation) - rot; Linienreferenzen  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  PCD #307075 - blau,  $\text{TiO}_2$  PDF2 #011292 - schwarz

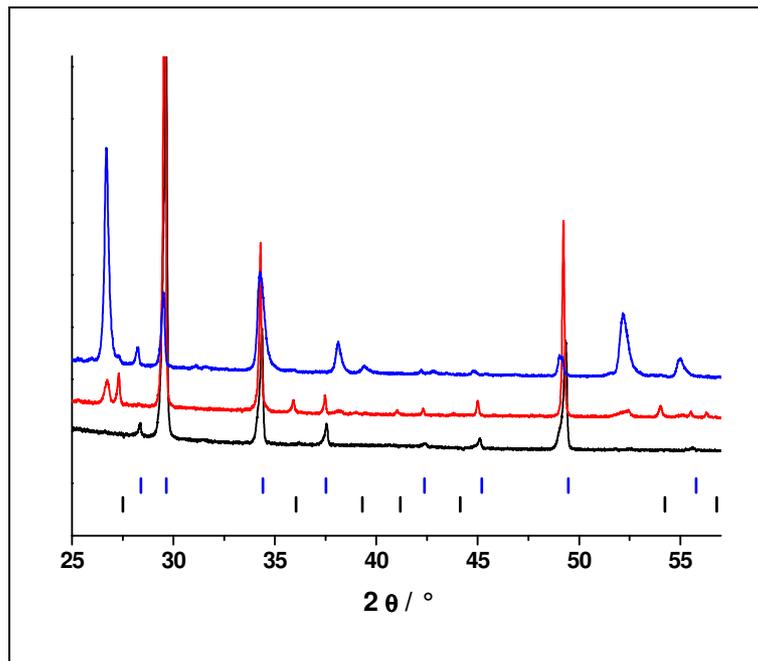
Da die Synthese im Vakuum erfolgreich verlief, wurde auch eine Synthese unter inerter Atmosphäre versucht. Dazu wurde im Röhrenofen unter Argon bzw. Stickstoff gearbeitet und ebenfalls bei 700 °C getempert. Es wurden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen unter Verwendung verschiedener Aufheizraten, Reaktionszeiten und Haltestufen durchgeführt, um optimale Synthesebedingungen zu erreichen. Weiterhin wurde der Gasfluss von 10-10 ml/min variiert sowie ein Gegenstromrohr verwendet, um den Austrag v. a. von SnF<sub>2</sub> und Sn zu verringern. Das beste Ergebnis wurde bei 700 °C unter Argon bei einem Durchfluss von 10 ml/min und einem vorangegangenen Halteschritt bei 350 °C als dunkelrotes Pulver erhalten (kka274). Das Diffraktogramm zeigt, dass neben Sn<sub>2</sub>TiNbO<sub>6</sub>F nur TiO<sub>2</sub> (weiß) als Fremdphase vorlag (s. Abbildung 19). Optisch waren jedoch schwarz-graue Verunreinigungen zu sehen, die im Beugungsdiagramm keiner Phase zugeordnet werden konnten.

Da noch überschüssiges TiO<sub>2</sub> vorlag und SnF<sub>2</sub> am wahrscheinlichsten mit dem Gasfluss verloren geht, wurde ein Ansatz mit 1,2fachem Überschuss an SnF<sub>2</sub> unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen versucht (kka283). Es entstanden deutlich weniger sichtbare Verunreinigungen, während sich im Beugungsdiagramm kaum Veränderungen zeigten. Theoretisch wäre es möglich, dass es sich dabei um amorphes elementares Sn handelt. Jedoch müssten die Verunreinigungen dann bei erhöhtem Sn-Anteil vermehrt auftreten. Messungen an der RFA lieferten kein eindeutiges Ergebnis. Farblich hatte das unter inerter Atmosphäre erhaltene Produkt daher weniger gute Eigenschaften als das aus der Vakuumpräparation.

### **MSnTiNbO<sub>5</sub>F<sub>2</sub> (M=Na, K)**

Auch bei der Herstellung von NaSnTiNbO<sub>5</sub>F<sub>2</sub> wurde zunächst mit der Präparation in Ampullen begonnen und unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des Sn<sub>2</sub>TiNbO<sub>6</sub>F gearbeitet. Neben SnF<sub>2</sub> kam hier auch NaF als Fluoridkomponente zum Einsatz. Man erhielt das Produkt als grünliches Pulver, das sehr viel Nebenphase enthielt (kka236). Daher wurde im Folgenden auch hier das Temperaturprogramm unter Verwendung verschiedener Aufheizraten, Halte- und Reaktionszeiten variiert. Das Produkt konnte jedoch nicht phasenrein gewonnen werden. Neben TiO<sub>2</sub> lag auch immer eine unbekannte Fremdphase vor (s. Abbildung

20). Da die Phase nicht identifiziert werden konnte, konnte auch die Zusammensetzung der Edukte nicht entsprechend angepasst werden, um den Fremdphasenanteil zu verringern. Deshalb wurde versuchsweise der Anteil an NaF um die Hälfte reduziert und der Versuch erneut durchgeführt (ACF\_G8b). Auch hier bildete sich die bislang unbekannte Fremdphase. Es lag allerdings deutlich weniger im Produkt vor.



**Abbildung 20** Beugungsdiagramme von  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  (ACF\_G8a) - schwarz,  $\text{Na}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{TiNbO}_{5,5}\text{F}_{1,5}$  (ACF\_G8b) - rot,  $\text{NaSnTiNbO}_5\text{F}_2$  (ACF\_G8c) - blau; Linienreferenzen  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  PCD #307075 - blau,  $\text{TiO}_2$  PDF2 #011292 - schwarz

Offensichtlich wird Na nur schlecht ins Gitter eingebaut, da auch bei geringen Mengen schon ein erheblicher Nebenphasenanteil entstand. Die unbekannte Fremdphase zeigt Reflexe bei  $2\theta$ -Werten von ungefähr  $27^\circ$ ,  $38,5^\circ$  und  $53^\circ$  in den Diffraktogrammen der Na enthaltenden Produkte. In Abbildung 20 ist die Zunahme mit ansteigendem Na-Gehalt deutlich erkennbar. Natrium befindet sich laut Literatur auf den Sn-Positionen im Gitter. Da es jedoch kleiner ist als Sn wurde des Weiteren versucht ein größeres Alkaliion anzubieten, um so eventuell den Einbau ins Gitter zu begünstigen und das Entstehen der Nebenphase zu verhindern. Der Versuch wurde daher mit KF ( $r(\text{K}^+) = 1,37\text{\AA}$ ) statt NaF ( $r(\text{Na}^+) = 0,99$ ) und der Zusammensetzung  $\text{KSnTiNbO}_5\text{F}_2$  wiederholt. Das Diffraktogramm zeigte die gleiche unbekannte Fremdphase wie bei den Versuchen mit Natrium. Beide Alkaliionen

scheinen gar nicht oder nur schlecht ins Kristallgitter der Verbindung eingebaut zu werden, was zur Entstehung der nicht identifizierten Fremdphase führt. Da schon die Synthese im Vakuum nicht das gewünschte Produkt lieferte, wurde auf Versuche unter inerter Atmosphäre verzichtet.

## 4. STABILISIERUNG VON $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - MODIFIKATIONEN

Es wurde der Einfluss verschiedener substituierender Elemente auf die Stabilität unterschiedlicher  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen untersucht. Dazu kamen  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  und  $\text{Mo}^{6+}$  in verschiedenen Gehalten zum Einsatz. Untersucht wurde auch die Abhängigkeit der stabilisierten Phase von Art und Menge des eingesetzten Elementes. Die Farbe variierte je nach erhaltener Modifikation. Die folgenden Kapitel geben zunächst einen Überblick über die theoretischen Grundlagen und die Präparationen. Anschließend sind die Ergebnisse der untersuchten Systeme aufgeführt.

### 4.1 Theoretische Grundlagen

Von Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sind vier verschiedene Modifikationen mit unterschiedlichen Eigenschaften bekannt, von denen v. a. die  $\beta$ -Phase farblich interessant ist. Bei Raumtemperatur ist die monokline  $\alpha$ -Phase stabil. Weiterhin existieren die kubische Hochtemperatur  $\delta$ -Phase sowie metastabiles, tetragonales  $\beta$ - und metastabiles, kubisch-innenzentriertes  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Abbildung 21 gibt einen Überblick über die temperaturabhängigen Umwandlungen der polymorphen Phasen.

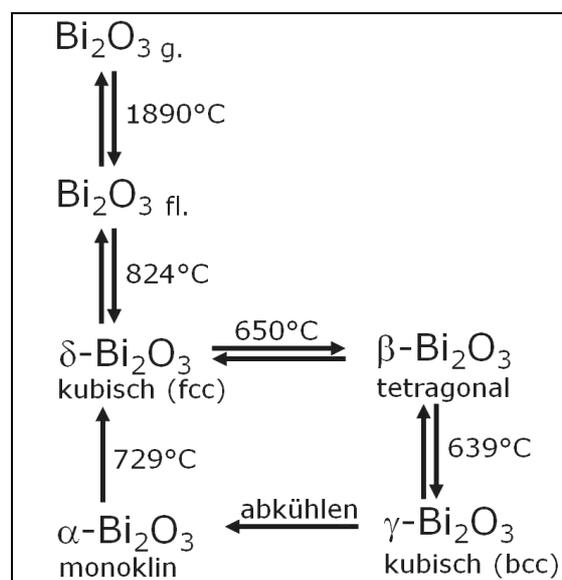


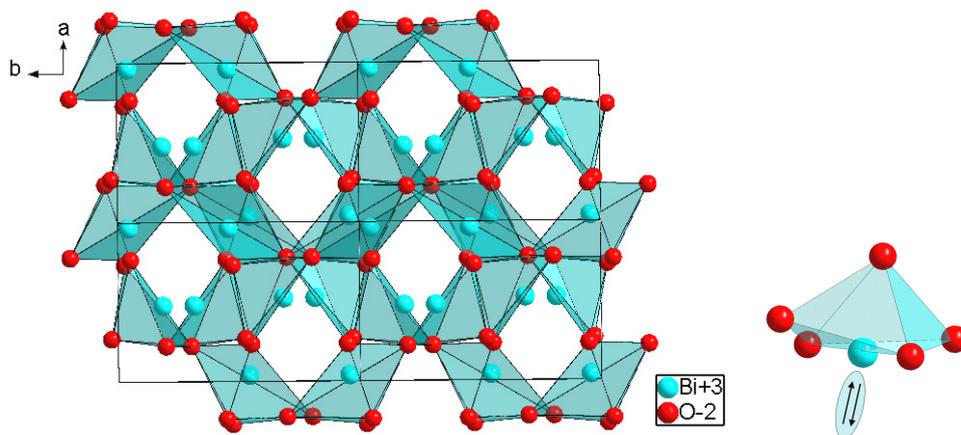
Abbildung 21 Phasenumwandlungen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen nach Angaben aus [Har78]

In Tabelle 4 sind die Strukturen der verschiedenen Modifikationen kurz zusammengefasst. Ausführliche Daten finden sich in den Tabellen B.5-B.8 in Kapitel 8.3.

**Tabelle 4 Raumgruppe und Gitterparameter der unterschiedlichen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen (ausführliche Daten s. Tabelle B.5-B.8)**

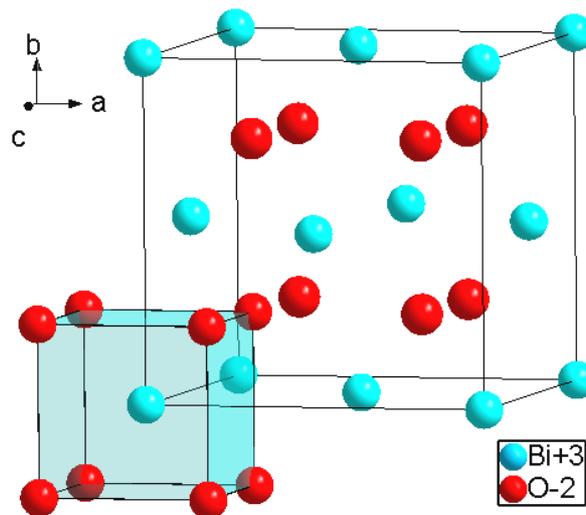
Modifikation	Raumgruppe	Gitterparameter [Å]		
		a	b	c
α	P2 <sub>1</sub> /c	5.8915(1)	8.1772(4)	7.5286(4)
β	P4 <sub>2</sub> /c	7.741(3)	7.741(3)	5.634(2)
δ	Fm3̄m	5,6542(5)	5,6542(5)	5,6542(5)
γ	I23	10.2501(5)	10.2501(5)	10.2501(5)

Die monokline α-Phase ist in Abbildung 22 dargestellt und wurde bereits 1937 von Sillen beschrieben.[Sil37] Sie besitzt eine Schichtstruktur, in der abwechselnd Schichten aus Bismut und Sauerstoff vorliegen. Die quadratisch-pyramidale BiO<sub>5</sub>-Einheiten mit verzerrt-pseudooktaedrisch koordiniertem Bi (ns<sup>2</sup>-Kation) bilden ein Netzwerk aus leeren Kanälen, in die das freie Elektronenpaar des Bismuts zeigt.

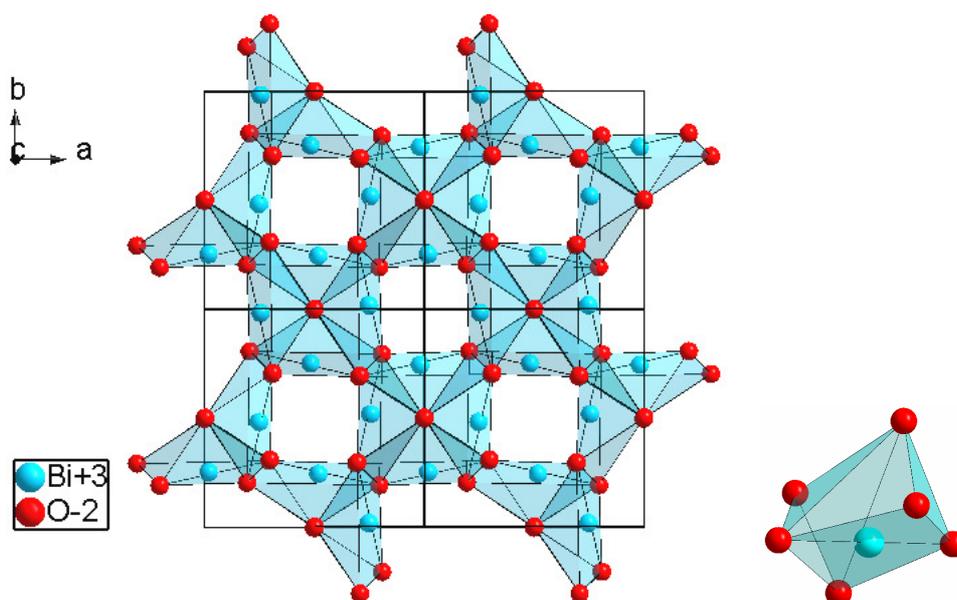


**Abbildung 22 Struktur des α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICSD #94231 und Koordinationspolyeder BiO<sub>5</sub>**

Die δ-Phase von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist eine Hochtemperaturphase und einer der besten bekannten Sauerstoffionenleiter. Durch Dotierung kann diese Struktur bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Bei dieser kubischen Modifikation handelt es sich um eine verzerrte CaF<sub>2</sub>-Struktur mit Anionendefekt, in der Bismut achtfach von Sauerstoff koordiniert ist. Die in Abbildung 23 angegebenen Sauerstoffpositionen sind statistisch zu 75% besetzt.

Abbildung 23 Struktur des  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  PCD # 1212223

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ist eine tetragonale, metastabile Phase. Sie besitzt eine zweidimensionale Überstruktur des Fluorit-Typs mit einem Anionendefekt ( $a=\sqrt{2} \cdot a_{\text{Fluorit}}$ ,  $c=a_{\text{Fluorit}}$ ), in der sich ebenfalls leere Kanäle ausbilden. In diesem Fall besteht eine 5 + 1 Koordination. Zu dem ursprünglichen  $\text{BiO}_5$ -Polyeder, in dem der maximale Bi-O Bindungsabstand bei 2,736 Å läge, wurde das nur geringfügig weiter entfernte Sauerstoffatom mit einem Abstand von 2,988 Å hinzugefügt. Dadurch erhält man ein zweifach überkappetes Quadrat mit einer verzerrten Grundfläche als Koordinationspolyeder (s. Abbildung 24).

Abbildung 24 Struktur des  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ICSD #62979 und Koordinationspolyeder

Die Strukturverwandtschaft zur  $\delta$ -Form lässt sich auch über eine kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehung nach Bärnighausen zeigen. Tabelle 5 fasst zunächst die kristallographischen Daten der  $\delta$ -Modifikation vor dem Symmetrieabbau zusammen.

**Tabelle 5  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fm $\bar{3}$ m) vor Symmetrieabbau**

$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225) nach PCD # 1212223					
a=5,6542(5) Å, $\alpha=90^\circ$					
b=5,6542(5) Å, $\beta=90^\circ$					
c=5,6542(5) Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	4a	0	0	0	1
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.75

Von der Hochtemperaturmodifikation ( $\delta$ ) mit der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m (225) gelangt man über den in Abbildung 25 dargestellten Symmetrieabbau zur Raumgruppe P $\bar{4}$ <sub>2</sub>c (114) der  $\beta$ -Modifikation. Die Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m steht mit der Raumgruppe I4/mmm (139) über einen translationengleichen Übergang vom Index 3 in Beziehung. Anschließend folgen zwei klassengleiche Übergänge vom Index 2, die zur Raumgruppe P4<sub>2</sub>/mcm (132) führen. Dabei spaltet die Sauerstoffposition 4d zunächst in die Positionen 2f und 2e auf. Im nächsten Schritt spaltet die 2e-Lage in 2b und 2d auf. Bis zu diesem Punkt wurde der Abbau durch die Ordnung des Sauerstoffs bestimmt. Für eine vollständige Ordnung werden Anionenlagen im Verhältnis 1:3 benötigt, welches durch die erhaltenen Lagen 4e, 2b, 2d theoretisch schon erreicht wäre. Vermutlich erfolgt der weitere Abbau zur Raumgruppe P $\bar{4}$ <sub>2</sub>c (114) lediglich, da sich die dadurch zusätzlich gewonnenen Freiheitsgrade günstig auf die Struktur auswirken.

Tabelle 6 zeigt, dass die durch den Abbau erhaltenen Daten nach einer abschließenden Nullpunktverschiebung der gewonnenen Lagen um  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  von denen der Literatur nur geringfügig abweichen.

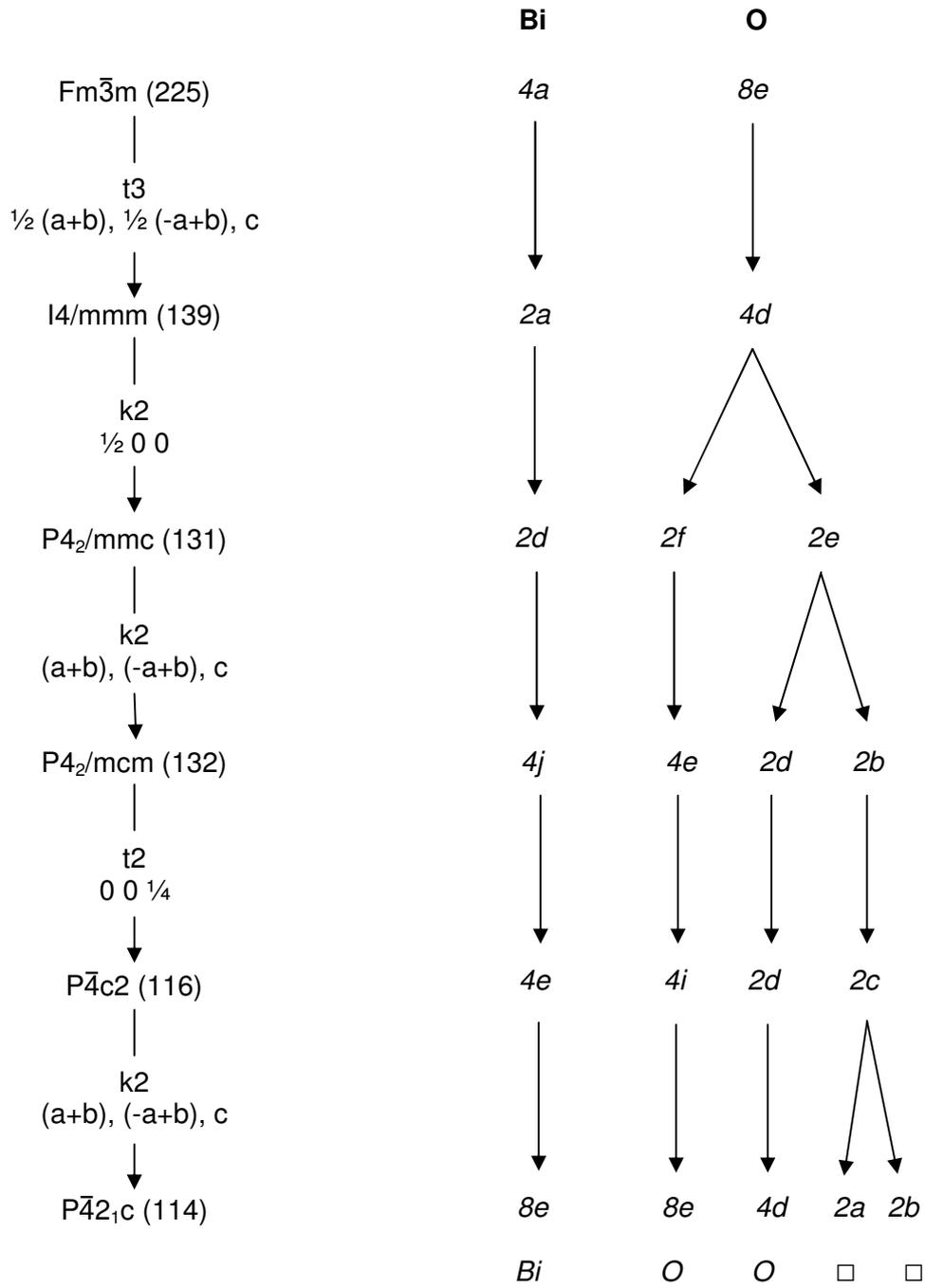


Abbildung 25 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $\delta$ - und  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

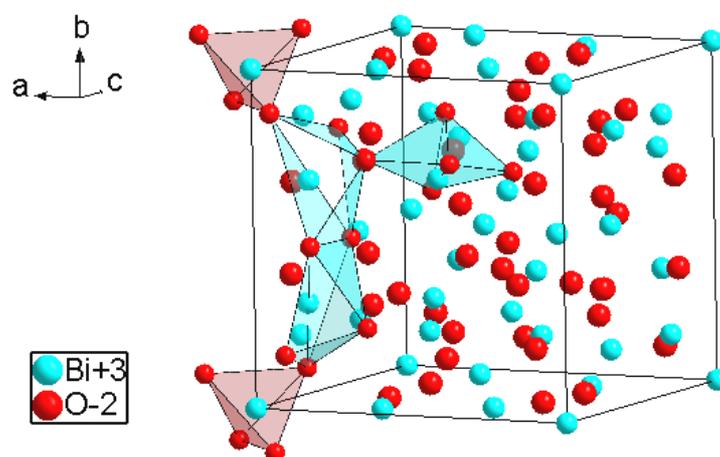
**Tabelle 6 Vergleich zwischen durch Symmetrieabbau gewonnenen und Literaturdaten von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P $\bar{4}$ 21c)**

$\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 21c (Nr. 114) nach Symmetrieabbau						$\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 21c (Nr. 114) nach ICSD # 62979					
a=7.996 Å, $\alpha=90^\circ$						a=7.741 Å, $\alpha=90^\circ$					
b=7.996 Å, $\alpha=90^\circ$						b=7.741 Å, $\alpha=90^\circ$					
c=5.654 Å, $\alpha=90^\circ$						c=5.634 Å, $\alpha=90^\circ$					
		x	y	z	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ →	x	y	z	x	y	z
Bi1	8e	0,5	0,25	0,75		0	0,75	0,25	0,982*	0,746*	0,253*
O1	2a	0	0	0		0,5	0,5	0,5	-	-	-
O2	2b	0	0	0,5		0,5	0,5	0	-	-	-
O3	4d	0,5	0	0		0	0,5	0,5	0*	0,5*	0,601*
O4	8e	0,25	0,75	0	0,75	0,25	0,5	0,795*	0,193*	0,473*	

\* angegeben sind berechnete Symmetrieäquivalente der Literaturdaten

Die vollständigen Daten zur Gruppe-Untergruppe-Beziehung sind in Kapitel 8.3 Tabelle B.10 dargestellt. Zur Theorie der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen findet sich ausführlichere Literatur unter [Bär80] und [Mue04].

Die letzte der Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen ist die  $\gamma$ -Modifikation. Sie ist eine metastabile, kubisch-innenzentrierte Phase, die isomorph oder eng verwandt mit der Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>-Struktur ist.[HW78] Neben den quadratisch-pyramidalen BiO<sub>5</sub>-Einheiten, die untereinander teilweise kanten- und teilweise eckenverknüpft sind, treten zusätzlich auch tetraedrisch koordinierte Bi-Atome auf. Abbildung 26 zeigt die einfache Elementarzelle der  $\gamma$ -Phase.



**Abbildung 26 Struktur des  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ICSD #39619**

## 4.2 Präparation

Alle Verbindungen wurden durch Festkörperreaktion bei Temperaturen von 750-820 °C in einem Zeitraum von 10-72 h an Luft aus stöchiometrischen Mengen der Oxide hergestellt.

Eine Ausnahme bildet eine Synthese zur Herstellung von BiO<sub>1,5</sub>\*CeO<sub>2</sub>, bei der eine lösliche Ce(IV)-Komponente in Form von Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> eingesetzt wurde. Diese wurde nach dem Lösen in stöchiometrischen Mengen Bismutoxid zugesetzt und die Mischung unter Rühren eingetrocknet, um eine feinere Verteilung des Ce(IV) auf der Oberfläche der Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel zu erreichen. Mit den getrockneten Edukten wurde dann analog zu den übrigen Festkörperreaktionen verfahren.

Zum Abschrecken einiger Proben nach dem Tempern wurden Pt-Tiegel, ansonsten Korundtiegel verwendet. Die genauen Parameter der jeweiligen Reaktionen sind in Tabelle A.6 Kapitel 8.2 zusammengefasst.

Als Edukte kamen die in Tabelle 7 dargestellten Substanzen zum Einsatz, die zuvor mittels Röntgenbeugung überprüft und als rein charakterisiert wurden.

**Tabelle 7 Übersicht über die verwendeten Edukte**

Substanz	Hersteller	Reinheit [%]	M [g/mol]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,975	465,959
CeO <sub>2</sub>	Fluka	>99,0	172,123
Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Fluka	>98,0	548,226
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99,99	382,523
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck	>99,0	325,809
MoO <sub>3</sub>	Merck	p.A.	143,943
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fluka	p.A.	265,813
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kristallhandel Kelpin	99,99	336,478
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alfa Aesar	99,00	441,893
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aldrich	>99,6	181,883
WO <sub>3</sub>	/	/	231,848
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ventron Alfa Prod.	99,99	225,813
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kristallhandel Kelpin	99,99	394,078
ZrO <sub>2</sub>	/	/	123,223

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Bi<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

In der Literatur wird eine Dotierung von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Form Bi<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> häufig im Zusammenhang mit der stabilisierten Hochtemperaturmodifikation und der guten Sauerstoffionenleitfähigkeit in dieser Phase erwähnt.[BC86] Weiterhin wird auch die Stabilisierung der  $\beta$ -Phase bei einem Dotierungsgrad von  $x=0,125$  beschrieben. [DT96]

Die koloristischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind kaum erforscht. Es ist lediglich bekannt, dass es sich um gelb-orange Produkte handelt.

Zusammensetzungen mit  $x > 1$  sind offensichtlich nicht bekannt und haben in eigenen Versuchen immer zu einer Bi-reichen Phase und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Nebenphase geführt.

Zunächst wurde versucht beide Modifikationen phasenrein herzustellen, um einen Eindruck ihrer Farbigkeit zu erlangen. Abbildung 27 zeigt das Diffraktogramm der kubischen fluoritähnlichen  $\delta$ -Phase, die bei einem Dotierungsgrad von  $x=0,6$  erhalten wurde. Man sieht im Vergleich zur Referenz (Referenz PCD # 1212223), die einer Hochtemperaturmessung des reinen  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht, dass die Reflexlagen durch die Substitution mit den kleineren Y-Atomen deutlich zu höheren  $2\Theta$ -Werten verschoben sind ( $IR(\text{Bi}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Y}^{3+}) = 0,9 \text{ \AA}$ ).[Sha76]

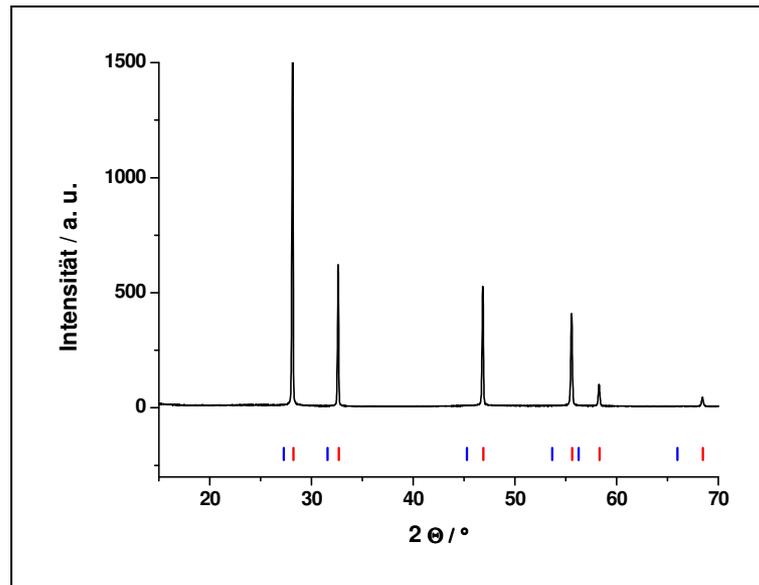


Abbildung 27 Beugungsdiagramm des Produktes Bi<sub>1,4</sub>Y<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub> (kka115) - schwarz, Linienreferenz Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m PCD # 1212223 - blau, nach Anpassung mit Topas - rot

Nach Verfeinerung der Gitterkonstanten mit den Daten der eigenen Messung ergaben sich die in Abbildung 27 in rot dargestellten Linienlagen. Der Gitterparameter des unsubstituierten  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt  $a=5,6542(5)$  Å und wurde durch eine Hochtemperaturmessung gewonnen, da die  $\delta$ -Phase in reiner Form nicht bei Raumtemperatur stabil ist. Solche Gitterparameter sind in der Regel aufgrund des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\sim 10^{-5}$  / K) geringfügig größer als bei Raumtemperatur gewonnene. Nach Substitution mit Yttrium ergibt die Verfeinerung mit Topas lediglich  $a=5,475(1)$  Å, was ebenso wie das verringerte Zellvolumen ( $V_{\text{Ref}}=180,2$  Å<sup>3</sup>,  $V_{\text{ber}}=164,14(3)$  Å<sup>3</sup>) ein Hinweis für einen gelungenen Einbau in die Struktur darstellt.

In Abbildung 28 ist das Beugungsdiagramm der tetragonalen  $\beta$ -Phase nach der Anpassung mit Topas dargestellt. Vergleicht man die beiden Abbildungen sieht man deutlich die Aufspaltung der Reflexe in der tetragonalen Modifikation. Die Gitterparameter der undotierten tetragonalen Phase liegen bei  $a=7,741$  Å und  $c=5,634$  Å [BG88], die der dotierten bei  $a=7,764(1)$  Å und  $c=5,640(1)$  Å. Auch das mittels Topas bestimmte Zellvolumen liegt über dem der Referenz ( $V_{\text{Ref}}=337,6$  Å<sup>3</sup>,  $V_{\text{ber}}=340,06(1)$  Å<sup>3</sup>). Theoretisch müssten sich sowohl Gitterparameter als auch Zellvolumen durch Substitution des kleineren Y-Atoms verringern. Unter Umständen überwiegen jedoch Unordnungseffekte. Da die Verbindung phasenrein vorlag und undotiert bei Raumtemperatur nicht stabilisiert werden kann, ist von einem Einbau

des Yttriums in die Struktur auszugehen, kann aber durch die bestimmten Gitterparameter bzw. das Zellvolumen nicht bestätigt werden.

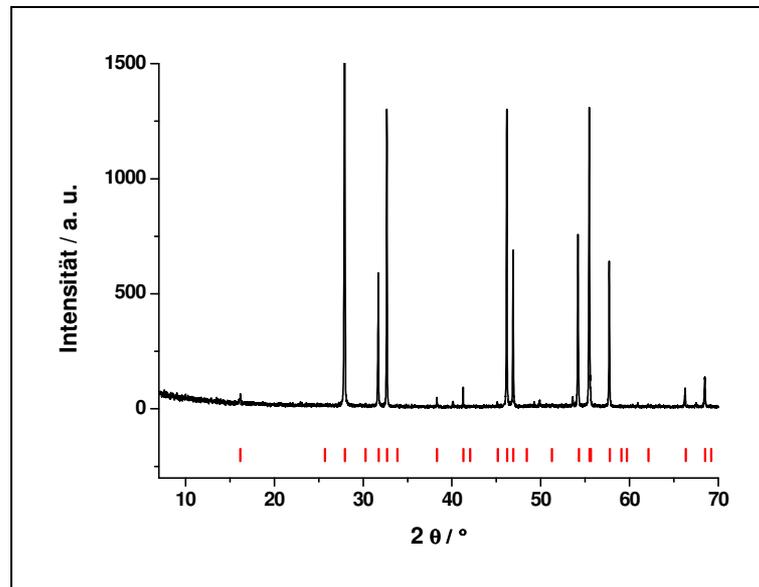


Abbildung 28 Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{Bi}_{1,875}\text{Y}_{0,125}\text{O}_3$  (kka186) - schwarz, Linienreferenz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  P42,c ICSD #62979 - rot

Es wurde festgestellt, dass die Synthesebedingungen abweichend von den Literaturangaben für beide Modifikationen gleich gehalten werden konnten. D. h. die Stabilisierung der unterschiedlichen Formen ist lediglich abhängig vom Substitutionsgrad. Daher wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der bei gleich bleibenden Reaktionsbedingungen von 800 °C über 12 h an Luft in Pt-Tiegeln lediglich der Substitutionsgrad variiert wurde, um zu untersuchen bei welchem Einfluss die unterschiedlichen Modifikationen stabil sind. Abbildung 29 zeigt die erhaltenen Modifikationen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad  $x$  für  $x=0-1$ .

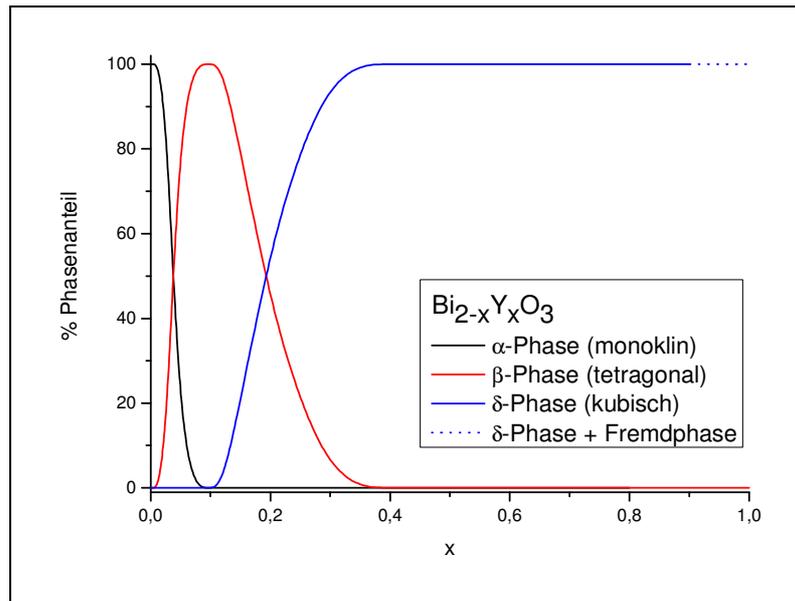


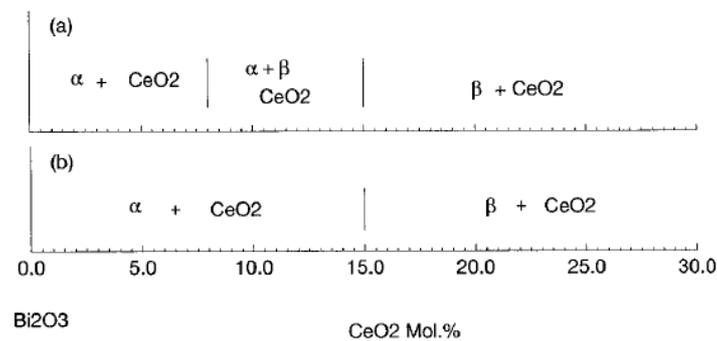
Abbildung 29 Gewonnene Phasen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad am Beispiel  $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  für Substitutionsgrade von  $x=0-1$

Schon ab einem Substitutionsgrad von  $x=0,025$  (kka247) bildet sich zum Teil die  $\beta$ -Phase und ist bis  $x=0,125$  (kka186) allein stabil. Eine Dotierung von  $x=0,2$  (kka116) bewirkt die teilweise Entstehung von  $\delta$ -Phase, die bis  $x=0,8$  (kka245) als einzige stabilisiert wird. Die Ansätze mit  $x=0,9$  (kka248) bzw. 1 (kka249) führten neben der  $\delta$ -Modifikation zu einer bislang nicht identifizierten Nebenphase. Daher wurden sie bei gleichen Reaktionsbedingungen mit anschließendem Abschrecken wiederholt, um eine eventuelle Auswirkung auf die Phasenreinheit bzw. die Stabilisierung der Modifikationen zu untersuchen. Es konnte jedoch keine Veränderung der Ergebnisse beobachtet werden.

Es zeigt sich, dass die  $\beta$ -Phase bei niedrigen, die  $\delta$ -Phase bei höheren Substitutionsgraden stabilisiert wurde.

### 4.3.2 Das System $\text{BiO}_{1,5}^*\text{CeO}_2$

In der Literatur wurde die Möglichkeit beschrieben die tetragonale  $\beta$ -Modifikation mit Hilfe von  $\text{CeO}_2$  durch thermische Behandlung bei  $820^\circ\text{C}$  über 72h und anschließendem Abschrecken zu stabilisieren.[Hun64, CE96] Die Art der Stabilisierung ist dabei nicht geklärt. Als eine Möglichkeit wurde eine Substitution in so geringen Graden beschrieben, dass sie nicht nachgewiesen werden kann.  $\text{CeO}_2$  muss immer in hohen Anteilen vorhanden sein, liegt später jedoch im Produkt als Nebenphase vor. Es wird daher weiterhin vermutet, dass es sich hierbei um eine mögliche Keimbildung durch  $\text{CeO}_2$  handeln könnte, auf dessen Oberfläche das  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  aufwächst und so bei Raumtemperatur stabil bleibt. Aus diesem Grund ist die gewünschte Phase auch erst ab einem gewissen Prozentsatz ohne weitere Nebenphase außer dem immer vorliegenden Cerdioxid erreichbar (vgl. Abbildung 30).



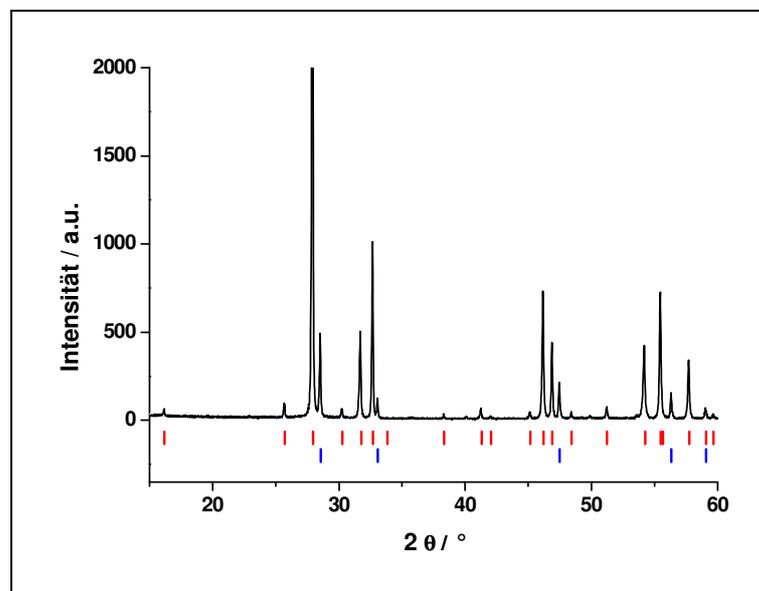
**Abbildung 30 Phasenbeziehungen im System  $\text{BiO}_{1,5}\text{-CeO}_2$  (a) abgeschreckt und (b) bei  $400^\circ\text{C}$  eine Woche getempert [CE96]**

Auch im Fall dieser Substanz findet sich lediglich die Aussage, dass es sich um ein gelb-oranges Produkt handelt. Weitere Untersuchungen der Farbe scheinen nicht zu existieren.

Zunächst wurde versucht nach Angaben der Literatur ein Produkt aus  $\beta$ -Phase und  $\text{CeO}_2$  bei Gehalten von 16 Mol% (kka156) und 26 Mol%  $\text{CeO}_2$  (kka157) zu erhalten. Bei 26 Mol% entstand bei der Präparation nach Literaturangaben lediglich die gewünschte  $\beta$ -Form neben  $\text{CeO}_2$ . Der relativ hohe Nebenphasenanteil führt jedoch zu einer Aufhellung des Produktes, die v. a. beim Kugelmahlen deutlich wird (kka184). Die Probe mit 16 Mol% enthielt allerdings immer noch die  $\alpha$ -Modifikation,

d.h. es konnte nicht alles  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  stabilisiert werden, weshalb es sich zum Teil in die an Raumtemperatur stabile  $\alpha$ -Form umwandelte. Trotz vorheriger Behandlung in der Kugelmühle, längerem Tempern über 24 h und zwischenzeitlichem Mörsern konnte die  $\beta$ -Modifikation bei dem verringerten  $\text{CeO}_2$ -Gehalt nicht allein gewonnen werden. Der Anteil der  $\alpha$ -Modifikation wurde zwar geringer, sie trat als Nebenphase neben  $\text{CeO}_2$  jedoch weiterhin auf, woraus sich schließen lässt, dass entweder ein höherer Anteil an  $\text{CeO}_2$  zur Stabilisierung nötig ist oder die geringere Menge besser verteilt sein müsste.

Da ein höherer Gehalt an  $\text{CeO}_2$  auch zu einem größeren Phasenanteil im Produkt führt, wurde versucht eine bessere Verteilung zu erzielen. Das Reaktionsgemisch wurde nach einer thermischen Behandlung von 72 h bei  $820^\circ\text{C}$  und darauf folgendem Abschrecken jeweils 1 h kugelmahlen. Anschließend wurde erneut 24 h getempert und danach abgeschreckt. Auf diesem Weg konnte die  $\beta$ -Phase ohne weitere  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nebenphase bei einem Gehalt von 16 Mol%  $\text{CeO}_2$  (kka160b) erhalten werden (s. Abbildung 31). Als Nebenphase trat lediglich  $\text{CeO}_2$  auf. Die Probe hatte eine kräftige gelb-orange Farbe. Je mehr  $\text{CeO}_2$  als Nebenphase enthalten ist, desto heller wird der Farbeindruck. Die  $\alpha$ -Phase vermittelt dagegen eher einen matten, graustichigen Farbton.



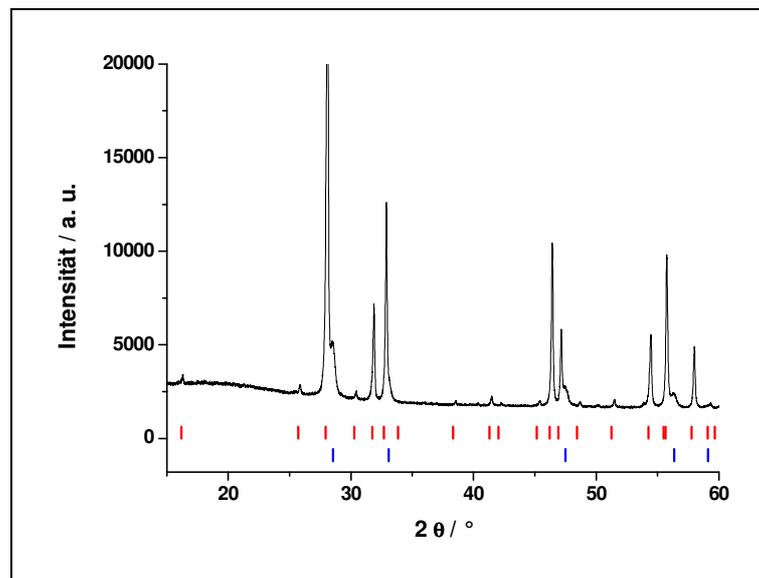
**Abbildung 31** Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{BiO}_{1,5} \cdot 16\text{Mol}\% \text{CeO}_2$  (kka160b) - schwarz, Linienreferenzen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $P4_21c$  ICSD #62979 - rot,  $\text{CeO}_2$   $Fm\bar{3}m$  PDF2 #780694 - blau

Nachdem das gewünschte Produkt hergestellt werden konnte, wurde versucht unter Erhalt der übrigen Reaktionsbedingungen die Reaktionszeit zu verkürzen. Dazu wurde zweimal 30 h getempert bei zwischenzeitlicher Behandlung in der Kugelmühle über 1 h. Es zeigt sich jedoch, dass trotz der Bemühung eine möglichst homogene Verteilung zu erreichen die Probe nicht vollständig zu  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abreagiert war und noch  $\alpha$ -Phase enthielt. Ein weiterer Tempersschritt, vor dem ebenfalls gemahlen wurde, lieferte das gewünschte Resultat. Eine Verkürzung der Reaktionszeit bei gleich bleibendem Ergebnis scheint demnach nicht möglich. Von einer Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde abgesehen, weil ein Aufschmelzen des Reaktionsgemisches vermieden werden sollte.

Durch die Synthese über dreimal 30 h bei 820 °C mit anschließendem Abschrecken und zwischenzeitlicher mechanischer Behandlung in der Kugelmühle konnten neben 16 Mol% (kka262) auch bei 12 (kka261) und bei 8 Mol% CeO<sub>2</sub> (kka260) Produkte erhalten werden, die neben CeO<sub>2</sub> nur die  $\beta$ -Modifikation enthielten. Die Farben ähnelten jedoch den Proben, die noch  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten und wirkten matt und graustichig. Um auszuschließen, dass der Achat-Abrieb aus der Kugelmühle die verschlechterte Farbgebung bewirkte, wurde der Versuch unter Verwendung von ZrO<sub>2</sub>-Perlen (Durchmesser 0,6 - 0,8 mm, ER 120S Saint Gobain) beim Mahlen erneut durchgeführt (kka295). Da sich dadurch jedoch keine Farbverbesserung erzielen ließ, liegt der Grund für die Verschlechterung wahrscheinlich in der durch das wiederholte Mahlen stark verminderten Teilchengröße. Ein negativer Einfluss durch feiner verteiltes CeO<sub>2</sub> kann ausgeschlossen werden, da bei der Synthese über 72h /24 h der gleiche Nebenphasenanteil entsteht, der bei weiterem Mahlen lediglich zu einer Aufhellung führt. Bei einem Anteil von 4 Mol% (kka296) lag als Nebenphase wieder die  $\alpha$ -Form vor, d. h. der CeO<sub>2</sub>-Anteil scheint für eine vollständige Stabilisierung nicht auszureichen.

Eine weitere Möglichkeit eine feinere Verteilung des Cerdioxides zu erreichen, war das Einsetzen einer löslichen Ce(IV)-Komponente, zu der unter Rühren das Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt wurde (vgl. Kapitel 4.2). Das verwendete Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> bildet beim Erhitzen durch thermischen Zerfall CeO<sub>2</sub> unter Freiwerden von nitrosen Gasen bzw. Ammoniak. Auf diese Art lässt sich eine sehr homogene Vermischung der Edukte erzielen. Es wurde 60 h getempert und anschließend abgeschreckt. Dadurch erhielt

man  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  bei 26 (kka250), 16 (kka269) und 8 (ACF\_G9) Mol% Ce(IV)-Komponente neben  $\text{CeO}_2$ . Bei 4 Mol% entstand lediglich ein sehr geringer Anteil von 0,6 Gew% an  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (kka293). Jedoch ist auch bei diesen Produkten der Farbeindruck eher matt und graustichig, was ebenfalls durch die Partikelgröße erklärbar ist, da diese aufgrund der Herstellungsmethode kleiner ist als bei einer Festkörperreaktion aus den Oxiden. Das Diffraktogramm in Abbildung 32 zeigt anhand der verbreiterten Reflexe, dass das gebildete  $\text{CeO}_2$  deutlich weniger kristallin ist als das direkt als Oxid zugesetzte.



**Abbildung 32** Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{BiO}_{1,5} \cdot 16\text{Mol\% CeO}_2$  (kka269) - schwarz, Linienreferenzen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  P42<sub>1</sub>c ICSD #62979 - rot,  $\text{CeO}_2$  Fm3m PDF2 #780694 - blau

Die bisherigen Experimente erbrachten keinen Beweis für eine Dotierung. Die Gitterparameter waren lediglich im Rahmen der Messgenauigkeit verändert und als Nebenphase erhielt man immer einen hohen Anteil an  $\text{CeO}_2$ , der im Prinzip dem eingesetzten Gehalt entsprach.

Um zu klären, ob die Stabilisierung der tetragonalen Modifikation durch Substitution oder Keimbildung verursacht wird, wurden daher besondere Versuche durchgeführt. Dabei wurde auf eine Tablette aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine weitere aus  $\text{CeO}_2$  aufgepresst und die so entstandene Grenzfläche zwischen den Tabletten untersucht. Bei vollständiger Umwandlung der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Tablette in die  $\beta$ -Form wäre Ce(IV) ins Gitter eingebaut, was auf eine Substitution hinweisen würde. Eine Umwandlung nur im Grenzbereich wäre ein Indiz für eine Keimbildung, da hierfür immer ausreichend  $\text{CeO}_2$  zur Stabilisierung

vorhanden sein muss. Jedoch könnte dies auch auf ein unvollständiges Abreagieren der Tablette deuten, weshalb eine Dotierung nicht ausgeschlossen werden könnte.

Nach der thermischen Behandlung, die analog zu den Festkörperreaktionen erfolgte, wurde die Tablette röntgenographisch untersucht (kka181). Dabei wurden der untere Bereich sowie die Grenzfläche separat untersucht. Die beiden Teile der Grenzflächentablette konnten sehr leicht getrennt werden, da  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  recht stark versintert und zu einem Einschrumpfen der Tablette führt, während  $\text{CeO}_2$  sich kaum verändert. Es zeigte sich, dass sich lediglich im Grenzbereich die  $\beta$ -Phase bildete. Auf der unteren Seite konnte kein tetragonales  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. D. h. es konnte nicht eindeutig geklärt werden, auf welche Weise die Stabilisierung erfolgt. Die Keimbildung erscheint glaubhafter, da es bei einer so geringgradigen Substitution theoretisch möglich sein müsste auch mit einem verminderten  $\text{CeO}_2$ -Anteil bei guter Verteilung allein die  $\beta$ -Modifikation bei Raumtemperatur zu stabilisieren.

### 4.3.3 $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$

Auch durch Substitution mit Zirkonium ist es laut Literatur möglich die tetragonale Struktur der  $\beta$ -Modifikation zu stabilisieren. Hund beschreibt dies bereits 1964 ausgehend von  $\text{ZrO}_2$  bei Gehalten von 10-70 Mol%  $\text{ZrO}_2$ . [Hun64] Die Farbe variiert dabei von gelb, über gelborange bis hin zu orange mit steigendem Bi-Gehalt. Spätere Veröffentlichungen gehen nur von einem Dotierungsgrad von  $0,2 \leq x \leq 0,5$  [WP00] aus. Die Herstellung erfolgte über eine Festkörperreaktion aus den Oxiden. Untersuchungen über Farbeigenschaften sind nicht bekannt.

In eigenen Versuchen zeigt sich, dass es sich bei der Farbaufhellung nach [Hun64] von orange nach gelb mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt um eine Mischfarbe aufgrund eines erhöhten Nebenphasengehaltes handelt. Durchgeführt wurden Ansätze mit  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten nach Hund von 10, 30, 50 und 70 Mol%, was Dotierungsgraden von  $x=0,2$  (kka163), 0,6 (kka165), 1 (kka164) und 1,4 (kka162) entspricht und nach [WP00] mit Dotierungsgraden von  $x=0,2$  (kka170), 0,3 (kka171), 0,4 (kka172) und 0,5 (kka173). Ausgehend von den Oxiden wurde bei  $750^\circ\text{C}$  an Luft über 48 h in Korund-

tiegeln getempert. Keine der Verbindungen konnte phasenrein erhalten werden. Die Probe mit  $x=0,2$  lieferte das beste Ergebnis. Als Nebenphasen lagen immer  $\text{ZrO}_2$  sowie  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  vor. Der Nebenphasenanteil erhöhte sich mit steigendem Zirkondioxidgehalt.

Daraufhin wurde die Reaktionszeit in zweimal 24 h geteilt und das Reaktionsgemisch dazwischen in der Kugelmühle behandelt. Es wurden Proben mit Substitutionsgraden von  $x=0,1$  (kka180), 0,3 (ACF\_G2a), 0,5 (ACF\_G2b) und 0,7 (ACF\_G2c) untersucht. Auch auf diese Weise entstanden Nebenphasen, jedoch lag kein freies  $\text{ZrO}_2$  mehr vor. Stattdessen wurden in geringen Mengen  $\gamma$ - und  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  stabilisiert. Auch bei dem Ansatz mit  $x=0,1$  konnte die tetragonale Phase erhalten werden, obwohl sich in der Literatur darüber keine Aussage findet. Als Nebenphase lag lediglich 1,5 Gew%  $\gamma$ -Phase vor (s. Abbildung 33).

Durch Substitution des kleineren Zr-Ions ( $r(\text{Bi}^{3+})=1,03 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Zr}^{2+})=0,72 \text{ \AA}$  [Sha76]) ist eine Erniedrigung der Gitterparameter und des Zellvolumens im Vergleich zur undotierten Verbindung zu erwarten. Die Betrachtung der Gitterparameter zeigt, dass die der dotierten Phase mit  $a=7,710(1) \text{ \AA}$  und  $c=5,631(1) \text{ \AA}$  im Vergleich zur undotierten ( $a=7,741 \text{ \AA}$  und  $c=5,634 \text{ \AA}$  [BG88]) v. a. in Richtung der a-Achse deutlich verringert sind. Ebenso beträgt das Zellvolumen nur noch  $334,80(1) \text{ \AA}^3$  ( $V_{\text{Ref}}=337,6 \text{ \AA}^3$ ). Ein Einbau des Zirkoniums in die Struktur hat also offensichtlich stattgefunden.

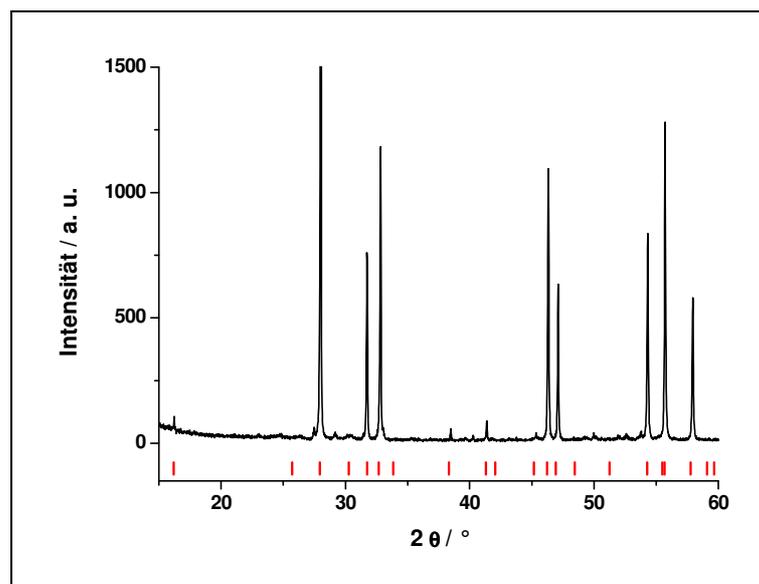


Abbildung 33 Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{Bi}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$  (kka180) - schwarz, Linienreferenz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  P42,c ICSD #62979 – rot; nicht zugeordnete Reflexe gehören zu  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Farblich waren v. a. die Produkte mit niedrigen Substitutionsgraden interessant, da hier auch der Anteil der Fremdphase geringer war und somit nur wenig Einfluss auf die Farbe hatte. Sie zeigten eine leuchtende gelb-orange Färbung.

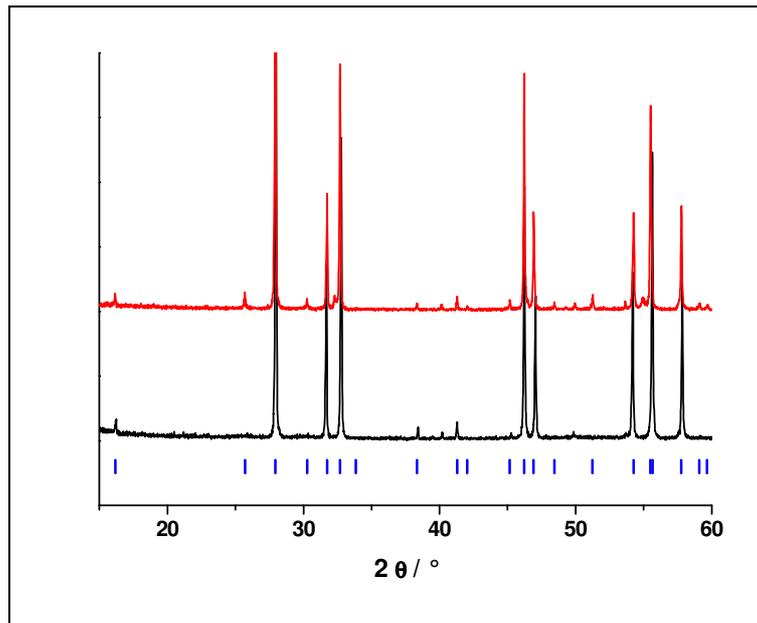
#### 4.3.4 $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{3+x}$ (M = Nb, Ta, V)

Laut Literatur ist es möglich durch Dotierung mit Niob, Tantal oder Vanadium je nach Gehalt die tetragonale Phase oder die kubische Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Das farblich interessantere  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  wurde für Nb- und Ta-Substitutionen bei  $x=0.05$ ,  $0.1$  und  $0.15$  und für V bei  $x=0,05$  erhalten. Allerdings ging es hierbei um aus der Schmelze abgeschreckte dünne Filme für Röntgenbeugungs- und Fotoleitfähigkeitsmessungen, in denen unter Umständen andere Modifikationen stabil sind als im Pulver. [ST85]

Es wurde unter Verwendung der literaturbekannten Substitutionsgrade bei  $750^\circ\text{C}$  über  $10\text{ h}$  im Platintiegel getempert und anschließend bei Raumtemperatur abgeschreckt. Als Edukte kamen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in den jeweiligen stöchiometrischen Mengen zum Einsatz.

Im Fall der Niobdotierung entstanden bereits beim niedrigsten Gehalt von  $x=0,05$  (kka191) neben der gewünschte  $\beta$ -Modifikation auch sehr geringe Mengen der  $\delta$ -Phase. Der Phasenanteil des  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  in den Produkten erhöhte sich weiter mit zunehmendem Nb-Gehalt der Proben bei  $x=0,1$  (kka192) und  $x=0,15$  (kka193), was einen negativen Einfluss auf die Farbgebung hatte. Daher wurden keine höheren Dotierungen mehr untersucht.

Unter Ta-Einfluss erhielt man bei  $x=0,05$  (kka195) tetragonales  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phasenrein. Bei  $x=0,1$  (kka196) ergab sich ein Produktgemisch aus  $\beta$ -Phase und kubischer Hochtemperaturmodifikation, bei  $x=0,15$  (kka197) entstand bereits nur  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 34** Beugungsdiagramme der Produkte  $\text{Bi}_{1,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_3$ :  $\text{M}=\text{Ta}$  (kka195) - schwarz,  $\text{M}=\text{Nb}$  (kka191) - rot; Linienreferenz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  P42<sub>1</sub>c ICSD #62979 – blau

Ähnlich wie bei der Zr-Dotierung wurden auch bei der Substitution mit den kleineren Nb- und Ta-Ionen ( $\text{IR}(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})=0,64 \text{ \AA}$  [Sha79]) erniedrigte Gitterparameter sowie ein verringertes Zellvolumen erwartet. Die Auswertung mit Topas ergab zwar in beiden Fällen eine Verkleinerung der Zelle ( $a_{\text{Nb}}=7,735(6) \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{Nb}}=5,632(1) \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{Nb}}=337,01(1) \text{ \AA}^3$  und  $a_{\text{Ta}}=7,720(1) \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{Ta}}=5,6345(1) \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{Ta}}=336,44(1) \text{ \AA}^3$ ) im Vergleich zu undotiertem  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $a=7,741 \text{ \AA}$  und  $c=5,634 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{Ref}}=337,6 \text{ \AA}^3$  [BG88]). Im Verhältnis zur Zr-Dotierung wurde jedoch ein größeres Zellvolumen erhalten (vgl.  $V_{\text{Zr}}=334,80(1) \text{ \AA}^3$ ), was aufgrund des kleineren Ionenradius von Nb und Ta im Vergleich mit Zr nicht zu erwarten war. Erklärbar ist dieses Ergebnis durch die aufgrund der höheren Oxidationsstufe der eingesetzten Ionen ebenfalls erhöhte Anzahl der Sauerstoffatome in der Struktur, deren Platzbedarf zu einer Vergrößerung der Elementarzelle führen kann.

Im Fall der V-Dotierung erhielt man ein unerwartetes Ergebnis. Bei dem untersuchten Substitutionsgrad von  $x=0,05$  (kka198) wurde die kubisch innenzentrierte  $\gamma$ -Modifikation stabilisiert. Zusätzlich erhielt man lediglich 3 Gew%  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Vermutlich ist die Stabilisierung dieser Struktur aufgrund des verringerten Platzbedarfs des auch im Vergleich mit Nb und Ta relativ kleinen V-Ions ( $\text{IR}(\text{V}^{5+})=0,54 \text{ \AA}$  [Sha76]) möglich.

Die Gitterkonstante der undotierten  $\gamma$ -Modifikation aus Hochtemperaturmessungen beträgt  $a=10,250 \text{ \AA}$ , das Volumen  $V=1076,9 \text{ \AA}^3$ . [RS92] Die mit Hilfe von Topas ermittelten Werte liegen kaum verändert bei  $a=10,253(9) \text{ \AA}$  sowie  $V=1078,00(3) \text{ \AA}^3$ . Das auch hier keine Verkleinerung der Gitterparameter und des Zellvolumens beobachtet werden kann, lässt sich vermutlich ebenfalls mit dem Platzbedarf der zusätzlichen Sauerstoffionen erklären.

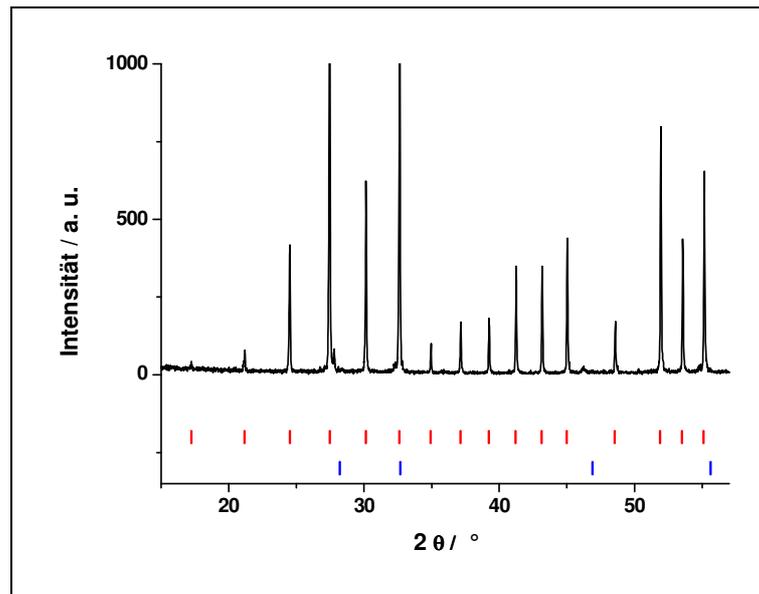


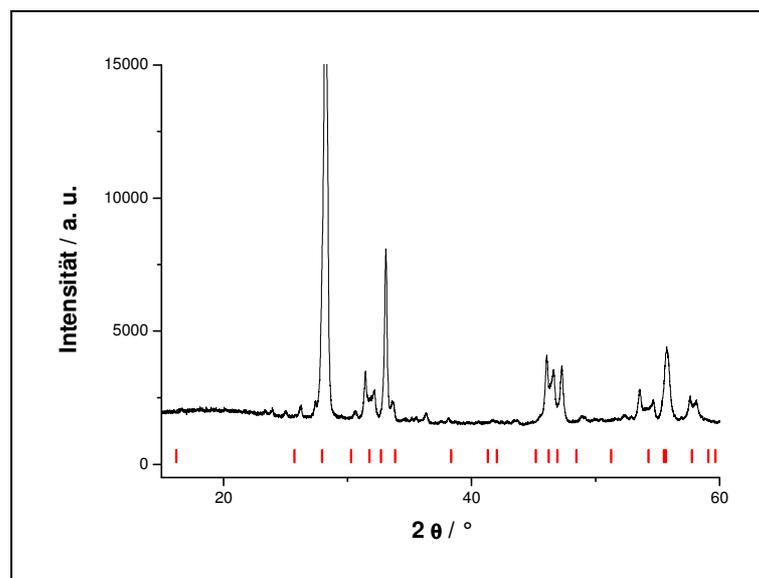
Abbildung 35 Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{Bi}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  (kka198) – schwarz; Linienreferenzen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  I23 PDF2 #451344- rot,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Fm $\bar{3}$ m ICSD#60197 – blau

Farblich war vor allem die Nb-dotierte Verbindung mit dem niedrigsten Gehalt von  $x=0,05$  interessant. Obwohl hier als Nebenphase zu 3,7 Gew% die  $\delta$ -Modifikation entstand, hatte das Produkt eine leuchtend gelb-orange Farbe. Trotz der phasenreinen Entstehung der  $\beta$ -Phase bei einer Ta-Dotierung von  $x=0,05$  wirkte die Farbe eher matt. Im Fall der V-Substitution hatte das erhaltene  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine blassgelbe Färbung.

#### 4.3.5 $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{3+3/2x}$ ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ )

Auch diese Möglichkeit der Stabilisierung wird in der Literatur erwähnt. Genau wie bei der zuvor beschriebenen Substitution wurden jedoch auch hier aus abgeschreckter Schmelze dünne Filme gewalzt und vermessen, so dass das Ergebnis nicht zwangsläufig auf Pulverproben übertragbar ist. Es wurden Dotierungsgrade von  $x=0,025$  und  $0,05$  ausgehend von  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  untersucht. Die Farbe wurde als rot-orange beschrieben.[ST86]

Die Versuche wurden bei  $750^\circ\text{C}$  über 10 h an Luft in Pt-Tiegeln mit und ohne anschließendes Abschrecken aus den Oxiden für die aus der Literatur bekannten Dotierungsgrade durchgeführt. Lediglich bei einem Substitutionsgrad von  $x=0,05$  und anschließendem Abschrecken konnte die  $\beta$ -Modifikation sowohl für W als auch für Mo neben einer bislang unbekanntem Fremdphase stabilisiert werden (s. Abbildung 36). In allen anderen Fällen bildete sich  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 36 Beugungsdiagramm des Produktes  $\text{Bi}_{1,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_3$  (ACF\_G5) - schwarz, Linienreferenz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  P42<sub>1</sub>c PDF2 #781793 – rot; die übrigen Reflexe konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden**

Die Farbe wirkte trotz der tetragonalen Phase graustichig blassgelb. Nach ca. einer Woche zeigt sich eine deutliche Braunfärbung an der Oberfläche, vor allem bei der Wolfram enthaltenden Probe. Eine erneute Röntgenbeugungsmessung konnte ausschließen, dass es sich dabei um eine Reaktion mit Luftsauerstoff oderfeuchtigkeit handelte, da im Diffraktogramm keine Veränderungen sichtbar wurden.

Daher ist anzunehmen, dass ein Photochromieeffekt vorliegt. Die Proben wurden geteilt. Ein Teil wurde an Licht, der andere unter Lichtausschluss aufbewahrt. Unter Lichtausschluss verfärbten sich die Produkte nicht weiter, behielten ihre Braunfärbung zunächst jedoch bei. An Licht setzte sich der Prozess weiter fort und die Proben wurden dunkler. Aufgrund zu geringer Probenmenge konnten keine vergleichenden Reflexionsspektren aufgenommen werden.

Ein photochromer Effekt ist bei WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> bereits bekannt. Die Photochromie entsteht aufgrund einer lichtinduzierten Bildung neuer elektronischer Zentren. Über den Mechanismus liegen in beiden Fällen recht genaue Vorstellungen vor. Es wird angenommen, dass eine Reduktion des Übergangsmetalls bei der Belichtung die zentrale Rolle spielt und eine mehr oder weniger ausgeprägte Blaufärbung zur Folge hat.[BO93]

Zur Klärung des aufgetretenen Photochromieeffektes der Produkte wurde daher versucht, die Wolfram-haltige Probe mittels XPS zu vermessen, um eventuell einen Hinweis auf reduzierte W-Spezies zu erhalten. Die Messung lieferte jedoch kein auswertbares Ergebnis, da es aufgrund der fehlenden Leitfähigkeit des Materials zur elektrischen Aufladung kam. Weiterhin war der Dotierungsgrad zu gering, um eine Aussage über die W-Spezies treffen zu können und es kam zu einer Überlagerung der W- und Bi-Linien, so dass keine genaue Zuordnung möglich war.

## 5. DOTIERUNGSEFFEKTE IM GRÜNPIGMENT $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$

Es wurden sowohl die reine Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  als auch Dotierungen der Form  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$  und  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$  untersucht. Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, die Präparationen und die jeweiligen Ergebnisse der untersuchten Proben.

### 5.1 Theoretische Grundlagen

#### 5.1.1 Allgemeines

Zur Herstellung eines neuen Grünpigmentes, welches in seinen Farbeigenschaften in Konkurrenz zum häufig verwendeten Chromoxid-Grün ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) treten könnte, wurden Versuche mit der laut Literatur smaragdgrünen Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  durchgeführt.[SK54] Viele Mn-Verbindungen wie z.B.  $\text{KMnO}_4$  sind aufgrund von Charge-Transfer-Übergängen stark gefärbt. In seinen chemischen Verbindungen tritt Mangan hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +7 auf, wobei letztere nur in Oxoverbindungen zu finden ist.

Die Besonderheit der hier gezeigten Verbindung liegt daher in ihrer seltenen Oxidationsstufe +5, was einem Hypomanganat entspricht. Hypomanganate der leichten Alkali-elemente Lithium, Natrium und Kalium sind in der Literatur ebenfalls bekannt.[SK54, WS99] Die Synthese von Lithium- und Kaliumhypomanganat wurde aus ihren Hydroxiden durchgeführt, wohingegen für die Herstellung von Natrium-Manganat(V) Natriumoxid verwendet wurde. Dabei zeigte die Lithiumverbindung eine leuchtend blaugüne, die Kaliumverbindung eine dunkelblaugüne und die Natriumverbindung eine blaue Färbung.

Hypomanganate der Erdalkalimetalle sind lediglich mit deren schweren Vertretern Barium und Strontium, in den Farben smaragdgrün und blaugrün bekannt. Beide kristallisieren in einer interessanten Struktur, welche eine Stabilisierung der seltenen Oxidationsstufe des Mangans ermöglicht. Die Bariumverbindung ist präparativ sehr einfach über eine Festkörperreaktion erreichbar. Die Synthese der Strontium-

Verbindung durch Oxidation des Hydroxylsalzes stellt vor allem aufgrund der Aufreinigung mit siedendem Methanol einen hohen apparativen Aufwand dar.

### 5.1.2 Struktur

Die Struktur des Hypomanganats variiert in Abhängigkeit der Feuchtigkeit des Reaktionsmediums während der Synthese. Wenn im feuchten Gasstrom gearbeitet wird, erhält man eine Kristallstruktur, die dem Hydroxylapatit ähnelt. Arbeitet man im trockenen Gasstrom wird eine Bariumphosphat analoge Struktur gebildet. Die gleiche Struktur wird bei den Bariumverbindungen des fünfwertigen Chroms, des fünfwertigen Vanadiums und des fünfwertigen Arsens beobachtet.

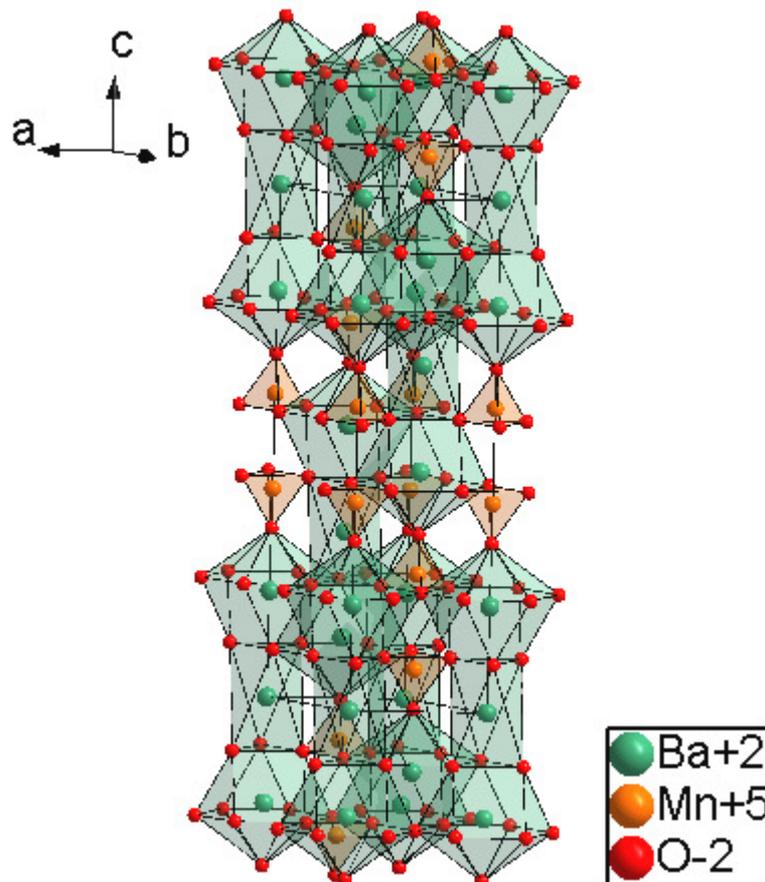


Abbildung 37 Struktur des Bariumhypomanganats ICSD #280045

In der Struktur (s. Abbildung 37) sind alle Mn-Ionen tetraedrisch von Sauerstoffionen umgeben. Barium besetzt zwei Positionen unterschiedlicher Größe, eine kleinere bei der es sich um eine sechsfach Koordination in Form eines trigonalen Antiprismas handelt und eine größere mit Koordinationszahl 10. Bei der zehnfach koordinierten Ba-Position ist das Barium äquidistant von sechs O-Atomen umgeben, die als Hexagon in einer Ebene vorliegen, welches auf einer Seite von einem, auf der anderen von drei Sauerstoffatomen überkappt ist. Das einzelne O-Atom weist einen kürzeren Abstand auf. Über die von den drei anderen O-Atomen aufgespannte Fläche sind die unterschiedlichen Polyeder der KZ=6 bzw. KZ=10 miteinander verknüpft.

Bariumhypomanganat kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ . [WS99] Das Verhältnis der beiden Ba-Positionen beträgt 6:3 zehnfach koordiniertes Barium zu antiprismatisch koordiniertem Barium für die gezeigte Struktur.

## 5.2 Präparation

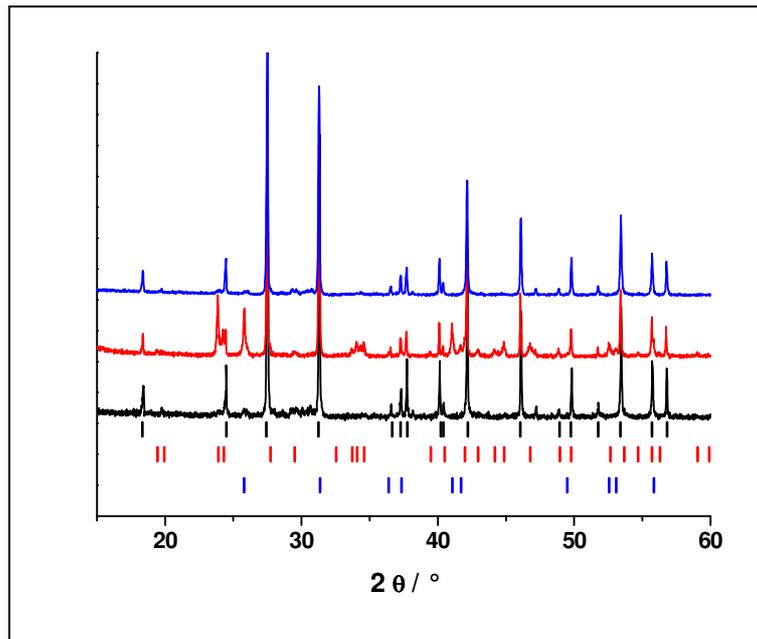
Alle Synthesen wurden mittels Festkörperreaktionen in Korundtiegel durchgeföhrt. Die Reaktionszeiten und -temperaturen variierten je nach erwünschter Verbindung. Es wurden sowohl Versuche an Luft als auch unter Sauerstoff durchgeföhrt. Als Edukte kamen  $\text{MnO}_2$  (Merck, 90%),  $\text{BaO}_2$  (ABCR, 84%),  $\text{BaCO}_3$  (JMC Products, 99%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Hersteller/Reinheit unbekannt) und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Hersteller/Reinheit unbekannt) verwendet. Weiterhin wurden einzelne Versuche mit  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (Hersteller/Reinheit unbekannt) und  $\text{SrCO}_3$  (Fluka, 99%) durchgeföhrt. Alle Substanzen wurden zunächst röntgenographisch untersucht und konnten als phasenrein charakterisiert werden. Die genauen Parameter der jeweiligen Reaktion können Tabelle A.7 Kapitel 8.2 entnommen werden.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$

$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  ist schon seit dem Jahr 1954 aus Forschungsarbeiten von Scholder bekannt und wurde als smaragdgrüne Verbindung beschrieben. Erhalten wurde sie durch Umsetzung eines Oxides oder Oxidhydrates des 2-4 wertigen Mangans mit  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{BaO}_2$  in stöchiometrischen Verhältnissen im  $\text{O}_2$ -Strom bei 800-900 °C.[SK54] Weiterhin ist die Herstellung aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  möglich.[WS99]

Zunächst wurde versucht die Verbindung phasenrein herzustellen, um eine Aussage über die Farbe machen zu können. Dazu wurden  $\text{BaO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  im Sauerstoffstrom bei 900 °C über 5h getempert. Man erhielt ein kräftig dunkelgrünes Produkt (kka147), das mittels Röntgenbeugung als die gewünschte Verbindung identifiziert werden konnte. Abbildung 38 zeigt das Diffraktogramm und die dazugehörige Referenz. Im vorderen Bereich des Diagramms bei ca. 26° und 30° zeigen sich niedrige, breite Reflexe die trotz intensiver Datenbankrecherche keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Diese Unregelmäßigkeiten im Beugungsdiagramm zeigten sich auch bei allen weiteren Versuchen, was darauf schließen lässt, dass in geringem Maß eine neue bislang unbekannte Fremdphase entstand, die unabhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen gebildet wurde.



**Abbildung 38** Beugungsdiagramme von  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  im Vergleich: kka147 (aus  $\text{BaO}_2/\text{O}_2$ ) - schwarz, kka194 (aus  $\text{BaCO}_3/\text{O}_2$ ) - rot, kka200 (aus  $\text{BaO}_2/\text{Luft}$ ) - blau; Linienreferenzen  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2 #231026 - schwarz,  $\text{BaCO}_3$  PDF2 #050378 - rot,  $\text{BaMnO}_3$  PDF2 #260168 - blau

Weiterhin wurde versucht unter Beibehalten der übrigen Reaktionsbedingungen  $\text{BaCO}_3$  als Ba-Komponente einzusetzen. Es zeigte sich jedoch, dass sich das Carbonat dabei nicht vollständig umsetzte und daher neben der Zielphase zurückblieb. Des Weiteren bildete sich  $\text{BaMnO}_3$  (s. Abbildung 38 kka194).  $\text{BaCO}_3$  ist thermodynamisch sehr stabil und zerfällt laut Literatur erst bei ungefähr  $1360^\circ\text{C}$ . [FH90] Da das Hypomanganat bei höheren Temperaturen jedoch beginnt wieder Sauerstoff abzugeben, wobei Mangan reduziert wird, scheint eine Temperaturerhöhung trotz Sauerstoffstrom nicht sinnvoll. Daher wurde in späteren Versuchen lediglich die Reaktionszeit auf 24h verlängert, was für eine vollständige Umsetzung des Bariumcarbonats jedoch ausreichte (kka257).

Da es theoretisch möglich sein sollte unter Verwendung von  $\text{BaO}_2$  das gewünschte Produkt auch ohne Sauerstoffstrom herzustellen, wurden ebenfalls solche Versuche an Luft durchgeführt. Neben einer leichteren Präparation würde die Möglichkeit an Luft zu arbeiten auch eine Verringerung der Herstellungskosten bieten. Bei  $900^\circ\text{C}$  wurden daher über 12 h  $\text{MnO}_2$  und  $\text{BaO}_2$  an Luft getempert (s. Abbildung 38 kka200). Als Ergebnis erhielt man  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  ohne weitere Nebenphase als dunkelgrünes Pulver in gleicher farblicher Qualität wie zuvor aus der Synthese im Sauerstoffstrom.

### 5.3.2 $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$

Barium ist gesundheitlich bedenklich. Es kann sich im Körper anreichern und zu Muskelkrämpfen, Lähmungen bis hin zum Versagen des zentralen Nervensystems führen. Ein Pigment, das statt Ba ein leichteres Analogon enthält, könnte die toxikologischen Risiken deutlich senken. Daher wäre eine Verbindung der Form  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ , die ähnlich gute optische Eigenschaften aufweist und leicht zugänglich ist, interessant.

Da  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  als analoge Sr-Verbindung bereits aus der Literatur bekannt ist, wurden zunächst Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt.[SK54] Die Synthese ist jedoch laut Literatur mit erheblichem Aufwand verbunden und liefert keine phasenreinen Produkte. Daher wurde zunächst versucht, dieses bzw. dotierte Produkte der Form  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$  über eine Festkörperreaktion herzustellen. Unter der Annahme, dass Sr ( $\text{IR}(\text{Sr}^{2+})=1,18 \text{ \AA}$ ) und Ca ( $\text{IR}(\text{Ca}^{2+})=1,00 \text{ \AA}$ ) aufgrund ihrer geringeren Größe im Vergleich zum Ba ( $\text{IR}(\text{Ba}^{2+})=1,35 \text{ \AA}$ ) [Sha76] lediglich die 6-fach koordinierte Position in der Struktur besetzen können, sollte es theoretisch möglich sein mindestens ein Drittel der Ba-Positionen zu substituieren, was einem Substitutionsgrad von  $x=1$  entspräche.

Im Hinblick auf die Farbigkeit wurde versucht, die guten farblichen Eigenschaften der undotierten Verbindung zu erhalten.

Es wurden zu Beginn mehrere Versuche an Luft unter den aus der Synthese des reinen Ba-Hypomanganat bekannten Reaktionsbedingungen ausgehend von  $\text{BaO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als Sr-Komponente durchgeführt. Als Anfangszusammensetzung wurde  $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_2\text{O}_8$  gewählt. Zwar ist es bei diesem mittleren Dotierungsgrad möglich, dass eine Mischungslücke vorliegt, es sollte sich dann jedoch neben einer Phase mit niedrigerem Substitutionsgrad eine zusätzliche Nebenphase bilden, so dass grundsätzlich über die Eignung der Herstellungsmethode eine Aussage getroffen werden kann.

Da  $\text{SrCO}_3$  ähnlich wie  $\text{BaCO}_3$  eine relativ hohe Zerfallstemperatur besitzt ( $1290^\circ\text{C}$  [FH90]), reagieren die übrigen Edukte vermutlich schon vorher ab, weshalb auf diesem Weg auch nach einer Temperaturerhöhung keine Dotierung erreicht werden konnte (kka201).

Bei Experimenten mit  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  entstand ein Produktgemisch, dessen Hauptphasen  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  und  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  waren (s. Abbildung 39 kka207). Die übrigen Reflexe konnten keinen bekannten Referenzen zugeordnet werden. Ähnlich wie das Oxalat hat auch Sr-Nitrat eine niedrigere Zerfallstemperatur als  $\text{SrCO}_3$  ( $\sim 560^\circ\text{C}$ ). Da Versuche mit  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  im direkten Vergleich jedoch ein vielversprechenderes Ergebnis mit geringerem Nebenphasenanteil lieferten (kka206), wurde im Folgenden auf die Verwendung von Oxalat und Carbonat als Sr-Komponente verzichtet.

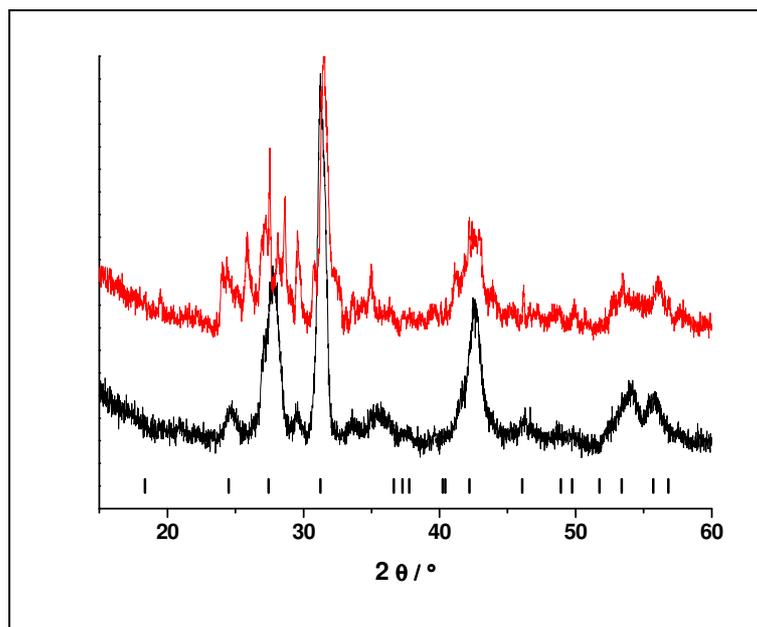
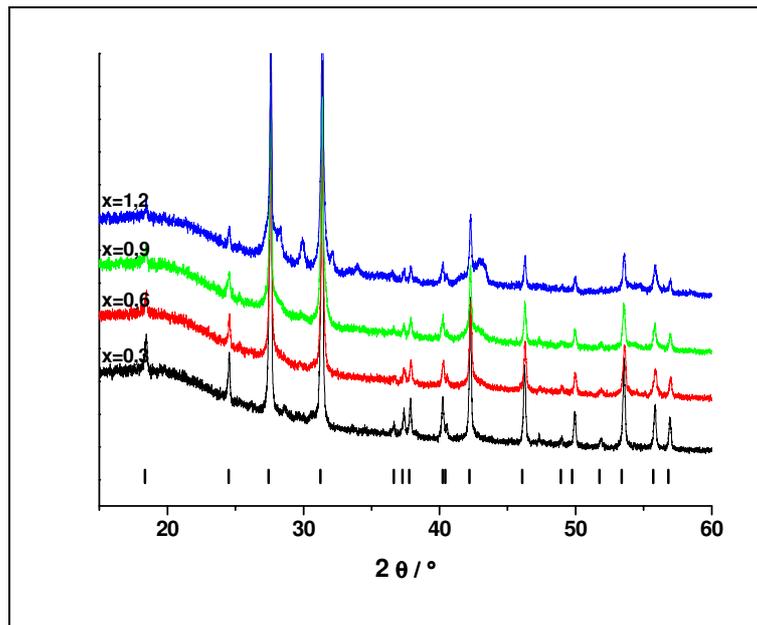


Abbildung 39 Röntgendiffraktogramme der Versuche  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$ : kka206 (aus  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) – schwarz, kka207 (aus  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ) – rot, Linienreferenz  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2 #260168

Des Weiteren wurde zusätzlich wieder unter Sauerstoff gearbeitet, da das bessere Ergebnis der Nitratroute eventuell auch durch die oxidative Wirkung des beim Nitrat-Zerfall freiwerdenden Sauerstoffs beeinflusst wurde, obwohl dessen Entwicklung theoretisch bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur abgeschlossen sein sollte.

Zur Überprüfung, ob tatsächlich eine Dotierung möglich ist bzw. ob eine Mischkristallreihe vorliegt wurde eine Reihe von Ansätzen mit steigendem Substitutionsgrad unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es wurde bei  $900^\circ\text{C}$  20 h unter Sauerstoff getempert, während der Substitutionsgrad zunächst zwischen  $x=0.3$  (kka208), 0.6 (kka209), 0.9 (kka210), 1.2 (kka211) und 1.5 (kka212) variierte. Abbildung 40 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme der Versuche.



**Abbildung 40** Röntgendiffraktogramme der Versuche  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$ : kka208 (schwarz), kka209 (rot), kka210 (grün), kka211 (blau), Linienreferenz  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2 #260168

Bei genauer Betrachtung ist zu erkennen, dass ab einem Dotierungsgrad von  $x=0,6$  eine Nebenphase gebildet wird. Bei  $2\theta$ -Werten von  $28,5^\circ$ ,  $31,5^\circ$  und  $43^\circ$  entstehen Schultern, die sich bei steigender Dotierung zu neuen Reflexen weiterbilden, während die Intensität der Zielphase immer geringer wird. Bei Winkeln von  $30^\circ$  und  $54,5^\circ$  werden ebenfalls neue Signale detektiert. Des Weiteren zeigt sich, dass die Signale der Zielphase ihre Lage nicht mehr verändern. Dies weist darauf hin, dass keine weiteren Strontium-Ionen mehr in die Bariumverbindung eingelagert werden. Die folgenden Versuche befassten sich daher damit die Löslichkeitsgrenze genauer zu bestimmen. Dazu wurden weitere Proben mit Substitutionsgraden von  $x=0,1$  (kka216),  $0,2$  (kka217),  $0,4$  (kka218) und  $0,5$  (kka219) hergestellt und untersucht (s. Abbildung 41).

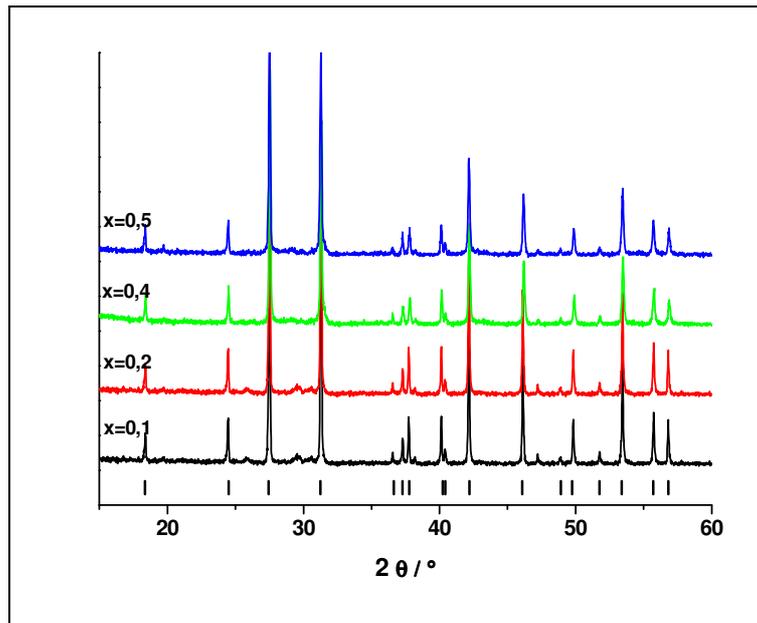


Abbildung 41 Röntgendiffraktogramme der Ansätze  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$ : kka216 (schwarz), kka217 (rot), kka218 (grün) und kka219 (blau), Linienreferenz  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2 #260168

Bis zu einem Dotierungsgrad von  $x=0,5$  wurde keine erkennbare Nebenphase bildet, was für einen vollständigen Einbau der Sr-Ionen ins Gitter spricht.

Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Bestimmung der Gitterparameter. Mit höherem Strontiumgehalt wird aufgrund der geringeren Größe der Strontiumionen eine Verkleinerung der Gitterparameter und somit auch des Zellvolumens erwartet. Dabei sollte die Veränderung in c-Richtung deutlicher sein, da es hier zu einer Verkleinerung der trigonalen Antiprismen kommt.

In der Literatur werden als Gitterparameter für die undotierten Proben  $a=5,710 \text{ \AA}$  und  $c=21,443 \text{ \AA}$  (ICSD #280045) angegeben und weichen damit nur geringfügig von den selbst bestimmten Werten für die undotierte Probe ab.

Tabelle 8 Gitterparameter der Einheitszelle

Dotierungsgrad	$x=0$	$x=0,3$	$x=0,4$	$x=0,5$	$x=0,6$
$a \text{ [\AA]}$	5,7086(1)	5,7062(3)	5,7061(3)	5,7061(2)	5,7062(1)
$c \text{ [\AA]}$	21,4426(5)	21,4043(1)	21,3925(2)	21,3864(3)	21,3987(7)

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die erhaltenen Gitterparameter. Wie erwartet verändert sich  $a$  im Laufe der Dotierung kaum. Im Gegensatz dazu ist eine deutliche Verkleinerung der Elementarzelle in Richtung der c-Achse zu beobachten. Im Falle des Dotierungsgrades  $x=0,6$  ist scheinbar wieder eine Aufweitung der Zelle zu

erkennen. Dieser Effekt ist jedoch auf die Bildung der Nebenphase zurück zu führen, die teilweise mit den Reflexen der Zielphase überlagert. Der erreichte Dotierungsgrad von  $x=0,5$  liegt deutlich unter dem theoretisch möglichen von  $x=1$ . Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Eventuell kommt es durch den Einbau von Sr auf die kleineren Positionen zu einer Spannung im Gitter, da die Antiprismen direkten Kontakt mit den größeren Polyedern haben.

Die reine Sr-Verbindung konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht synthetisiert werden (kka215). Es entstand stattdessen  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  und eine vermutlich strontiumärmere Nebenphase, die nicht identifiziert werden konnte. Die Herstellung von  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  durch Festkörperreaktion scheint daher nicht möglich. In der Literatur finden sich ebenfalls keine Hinweise darauf.

Einen weiteren Versuch stellte die Synthese eines gering substituierten ( $x=0,3$ ) Barium-Strontium-Mischkristalls an Luft dar (kka225). Dabei konnte die dotierte Zielphase nur stark verunreinigt erhalten werden. Der Luftsauerstoff scheint also trotz  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als dotierende Komponente für die Oxidation nicht ausreichend.

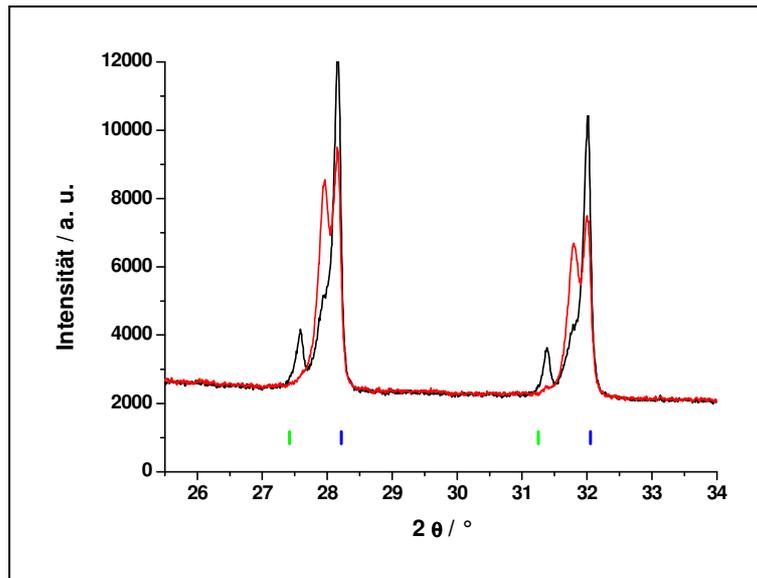
Da bereits bei den Versuchen mit Strontium Probleme auftraten und nur sehr geringe Dotierungsgrade erreicht werden konnten, wurden bislang keine Untersuchungen mit Calcium durchgeführt.

### 5.3.3 $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$

Es wurde weiterhin versucht eine Mischkristallreihe der Form  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$  herzustellen.  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  kristallisiert in der gleichen Struktur wie Bariumhypomanganat, hat allerdings im Gegensatz zum Manganat (ionisch) eher kovalenten Charakter. Es sind weiter zahlreiche isotype Verbindungen bekannt, unter anderem auch ein reines  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$  sowie Mischkristalle der Form  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{P}_2\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). [PM02] Daher ist es eventuell auf diesem Weg möglich, mehr Sr in die Struktur zu bringen.

Da die Herstellung des  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  von der des  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  erheblich abweicht, konnten die Mischkristallphasen nicht direkt aus den ursprünglichen Edukten gewonnen werden. Daher wurden zunächst die Randphasen hergestellt und anschließend gemeinsam umgesetzt. Das Hypomanganat wurde dabei wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben synthetisiert. Bei einer dem Phosphat angeglichenen Synthese traten Mn(IV)-haltige Nebenphasen auf, da es vermutlich aufgrund der höheren Temperatur und des fehlenden Sauerstoffstroms zu einer Abgabe von Sauerstoff kommt.  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  wurde aus stöchiometrischen Mengen von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  an Luft erhalten. Dabei wurden beim Aufheizen zwei notwendige Haltestufen von 3h bei  $300^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  durchlaufen. Auf diesem Weg konnte das gewünschte Produkt phasenrein erhalten und im Folgenden als Edukt für die Mischkristallphasen eingesetzt werden (kka285b).

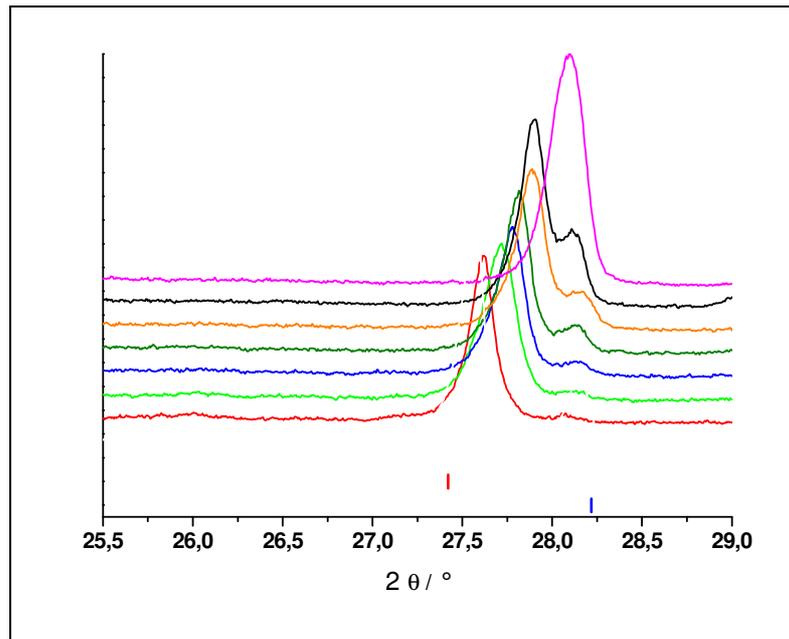
Zur Herstellung der Mischphasen wurden zunächst geeignete Reaktionsbedingungen gesucht. Dazu wurden Versuche mit konstanter Zusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten mit und ohne Sauerstoffstrom durchgeführt. Als Edukte kamen die zuvor selbst hergestellten Randphasen zum Einsatz. Die besten Ergebnisse wurden bei  $1000^\circ\text{C}$  über 48h im Sauerstoffstrom ohne Haltestufen gewonnen. Diese Produkte enthielten keine unerwünschten Mn(IV)-haltigen Nebenprodukte mehr, die aufgrund von Sauerstoffabgabe entstanden. Es lagen lediglich die Randphasen sowie eine mögliche Mischkristallphase vor, die bei erneutem Tempern zunächst weiter zunahm (s. Abbildung 42).



**Abbildung 42 Vergleich der Diffraktogramme von kka280  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{0,4}\text{P}_{1,6}\text{O}_8$  nach 48h Tempern (schwarz) und weiterem Tempern für 48 h nach vorherigem Kugelmahlen (rot); Linienreferenzen  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2#231026 – grün,  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  PDF2#85904 - blau**

Daher wurden diese Reaktionsbedingungen zur Untersuchung einer Mischkristallreihe eingesetzt. Es wurden stöchiometrische Ansätze mit  $x=0,2-1,8$  für  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$  durchgeführt. Theoretisch sollte sich ein Mischkristallreflex bei einer vollständigen Mischkristallbildung je nach Gehalt von Mn bzw. P zwischen den Reflexen der Randphasen verschieben. Aufgrund des größeren Ionenradius des Mangans ( $r(\text{Mn}^{5+})=0,33\text{Å}$ ,  $r(\text{P}^{5+})=0,17\text{Å}$ ) [Sha79] verschiebt sich also der Reflex einer Mn-reichen Phase zu kleineren  $2\theta$ -Werten und umgekehrt.

Bei Betrachtung der erhaltenen Diffraktogramme der Mischkristallphasen wird deutlich, dass die Eduktgemische außer bei  $x=0,2$  bzw.  $1,8$  nie vollständig umgesetzt waren. Dennoch ist in allen Fällen eine Änderung der Reflexlage des ehemaligen Hypomanganats in die erwartete Richtung erkennbar. Abbildung 43 zeigt einen Ausschnitt aus den Beugungsdiagrammen der Produkte im Vergleich.



**Abbildung 43** Ausschnitt aus den Beugungsdiagrammen der Produkte  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$  im Vergleich  $x=0,2$  (rot),  $x=0,6$  (hellgrün),  $x=0,8$  (blau),  $x=1$  (dunkelgrün),  $x=1,2$  (orange),  $x=1,4$  (schwarz),  $x=1,8$  (violett); Linienreferenzen  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  PDF2#231026 (rot),  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  PDF2#85904 (blau)

Man erkennt deutlich die Verschiebung des vorderen Reflexes, der zuvor dem  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  zugeordnet werden konnte, zu höheren  $2\theta$ -Werten in Richtung des Phosphates. Es ist daher anzunehmen, dass es sich hierbei um die neu entstandene Mischphase handelt. Dennoch ist weiterhin auch der Reflex des  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$  sichtbar, der kaum eine Lageänderung aufweist.

Einige Proben wurden versuchsweise länger getempert (max. 100 h). Während zunächst noch eine weitere Verschiebung der Reflexe beobachtet werden konnte, zeigte sich am Ende keine Änderungen mehr. Trotz der langen Temperdauer konnte v. a. bei den phosphatreichen Ansätzen keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Obwohl die Mischkristallphase offensichtlich thermodynamisch stabil ist, scheint eine kinetische Hemmung zu ihrer Bildung vorzuliegen.

Die Auswertung der Diffraktogramme mittels Topas ergab die in Tabelle 9 zusammengefassten Gitterparameter sowie die Gewichtsprozent der im Produkt enthaltenen Phasen.

**Tabelle 9 Gitterparameter und Gewichtsprozent der Mischkristallphasen Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2-x</sub>PxO<sub>8</sub>**

x	Nr.	a <sub>Mn-reich</sub> [Å]	c <sub>Mn-reich</sub> [Å]	Gew% Mn-reiche Phase	Gew% P-reiche Phase	a <sub>P-reich</sub> [Å]	c <sub>P-reich</sub> [Å]
2	273b			0	100	5,5989(1)	20,9735(2)
1,8	292c			0	100	5,6067(1)	21,0111(4)
1,6	280d	5,6301(1)	21,1167(5)	54,93	45,07	5,5986(1)	20,9824(5)
1,4	291c	5,6414(1)	21,1647(4)	*64,41	*30,26	5,6013(1)	20,9984(6)
1,2	290c	5,6457(1)	21,1863(4)	81,11	18,89	5,5980(1)	20,9818(1)
1,0	289c	5,6581(1)	21,2347(4)	88,97	11,03	5,5998(2)	20,9918(1)
0,8	288c	5,6645(1)	21,2607(5)	94,98	5,02	5,5961(3)	20,9854(2)
0,6	287c	5,675181)	21,2985(6)	97,28	2,72	5,6030(7)	20,9992(5)
0,4	279d	5,6890(2)	21,3575(8)	91,45	8,55	5,6299(2)	21,1570(1)
0,2	286c	5,7000(1)	21,4045(6)	100	0		
0	200	5,7086(1)	21,4426(5)	100	0		

\* + 5,33 Gew% Ba<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Es zeigt sich, dass sich die Gitterparameter der Mn-reichen Phase mit sinkendem Dotierungsgrad x vergrößern, was aus der schrittweisen Substitution des Mangans durch Phosphor folgt und trotz unvollständiger Umsetzung für eine Mischkristallreihe spricht. Zwischen x=1,8 und x=1,6 ist ein Sprung erkennbar, der auf eine Mischungslücke hindeuten könnte. Die Gitterparameter sollten danach jedoch zumindest in einem bestimmten Bereich konstant bleiben, was hier allerdings nicht der Fall ist.

Anhand der Gitterparameter der P-reichen Phase ist keine eindeutige Tendenz erkennbar. Die Werte schwanken nur geringfügig um die der reinen Phase, weshalb ein Einbau der Mn-Ionen unwahrscheinlich ist. Die Ergebnisse für den Substitutionsgrad x=0,4 können nicht als aussagekräftig betrachtet werden, da sich in diesem Fall auch der Anteil der P-reichen Phase untypischerweise wieder erhöht.

Bezüglich der Farbigkeit lässt sich sagen, dass mit steigendem Gehalt an P-reicher Phase im Produkt eine deutliche Aufhellung der Probe sichtbar wird. Dabei handelt es sich um eine Mischfarbe des dunkelgrünen Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit dem weißen Phosphat, was einen mehr oder weniger stark türkise Farbe zur Folge hat, die als Pigment nicht geeignet ist.

## 6. KOLORISTIK

### 6.1 Theoretische Grundlagen

Farbe ist keine Materialeigenschaft. Die wahrgenommene Farbe ist vielmehr das komplexe Resultat einer Ursache-Wirkungskette. Grundlage hierfür ist das Licht. Fällt weißes Licht auf ein Objekt werden selektiv Wellenlängen absorbiert bzw. gestreut. Das gestreute Licht bildet den Farbreiz, der aufs Auge trifft. Er kann mit Hilfe der Farbreizfunktion  $\varphi(\lambda)$  beschrieben werden, die das Produkt aus spektraler Strahlungsfunktion  $S(\lambda)$  der Lichtquelle und spektralem Reflexionsfaktor  $R(\lambda)$  darstellt. Das Auge ist nur der Empfänger und verfügt über drei Rezeptoren (rot, grün, blau) zum Farbsehen. Die Farbempfindung entsteht erst im Gehirn und ist daher ein subjektiver Sinneseindruck. Ein Großteil der Menschen nimmt Farben sehr unterschiedlich wahr oder ist sogar farbfahlsichtig. Aus industrieller Sicht ist daher eine zahlenmäßige und empfindungsfreie Beschreibung von Farbe als Kommunikationsbasis zwischen Kunde und Hersteller oder zur Produktkontrolle notwendig. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Farbmeterik als ein Bewertungssystem, mit dessen Hilfe Farbempfindungen und Farbdifferenzen beurteilt werden können. Die Verbindung zwischen den farbmeterischen Größen und dem farbigen Objekt bildet das Reflexionsspektrum. Aus ihm können Farbmaßzahlen berechnet werden, die es ermöglichen, Farbe in einem dreidimensionalen Farbraum exakt zu beschreiben. Auf den dazu am häufigsten verwendeten CIELab-Farbraum wird in Kapitel 6.1.2 genauer eingegangen. Zunächst sollen jedoch einige Grundbegriffe erläutert werden, die zum Verständnis farbmeterischer Zusammenhänge notwendig sind. Die Theorie dazu wurde in Anlehnung an [Gal10] und [Bin10] zusammengestellt.

### 6.1.1 Farbmetriek

Farbmetrische Untersuchungen sind Bestandteil diverser Prüfmethode. Gemessen wird dabei im Prinzip nicht die Farbe sondern ihre Ursache, die Reflexion oder Remission. Die Farbmetriek geht davon aus, dass gleiche Farbreize immer die gleiche Wirkung, d. h. die gleiche Farbempfindung erzielen.

Das Auge funktioniert nicht wie ein Spektralphotometer und empfängt Strahlen einzelner Wellenlängen. Es kann nur die Farben rot, grün und blau wahrnehmen und analysiert dann eine Farbe auf ihren Gehalt dieser drei Primärfarben. Die CIE, die Commission Internationale de l'Eclairage (Internationale Beleuchtungskommission) schuf 1931 eine Basis für ein internationales farbmetrisches System, in dem sie diese drei Spektralfarben als Primärvalenzen  $R$ ,  $G$  und  $B$  festlegte. Dadurch ist es jedoch möglich, dass manche Farben einen negativen Farbwert aufweisen. Daher hat man sich auf die virtuellen Primärvalenzen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  geeinigt, die aus  $R$ ,  $G$  und  $B$  nach einer bestimmten Rechenvorschrift abgeleitet wurden, wodurch keine negativen Farbwerte mehr auftreten können. Mit den  $X, Y, Z$ -Werten lässt sich jede Farbe im dreidimensionalen Farbenraum eindeutig beschreiben. Sie stellen ein Maß für den Gehalt an rot, grün und blau dar.

Bei der Bestimmung der Mischungsbeiträge muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Netzhaut des Auges bezüglich der Verteilung der Farbrezeptoren nicht homogen aufgebaut ist. In der Augenmitte ist die Farbsehempfindlichkeit am höchsten. Daher ändert sich der visuelle Eindruck einer Farbe bei unterschiedlichen geometrischen Verhältnissen oder bei wechselnder Beleuchtung. Es ist also sinnvoll sich zur Beschreibung von Farben auf bestimmte Beobachtungsgeometrien bzw. Lichtverhältnisse zu einigen. Es wurde untersucht wie der Mensch Farben sieht und daraufhin das durchschnittliche Sehverhalten als Normalbeobachter festgelegt.

#### Normalbeobachter

Die CIE legte zwei Sätze von Funktionen fest (Normspektralwertfunktionen), die Arten von Normalbeobachtern beinhalten. Zunächst wurde 1932 der erste Satz für Gesichtsfelder bis zu  $4^\circ$  ( $2^\circ$ -Beobachter) definiert.[CIE31] Dieser  $2^\circ$ -Beobachter entspricht einem Probendurchmesser von 1,4 cm bei einem Betrachtungsabstand von

40 cm. Nach einigen Korrekturen wurde 1964 die praxishere 10°-Beobachtungsgeometrie veröffentlicht.[CIE64] Sie entspricht einem Probendurchmesser von 7 cm bei einem Betrachtungsabstand von ebenfalls 40 cm. Früher wurde aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit häufig der 2°-Beobachter verwendet. Da es jedoch unüblich ist kleine Gegenstände in so großem Abstand zu beurteilen, wird heute fast ausschließlich der 10°-Beobachter benutzt, da diese Norm eher der Realität entspricht. Für beide Beobachter wurden Normspektralwertfunktionen (Empfindlichkeitsfunktionen) definiert. Auf denen für das 10°-Gesichtsfeld basieren heute fast alle Auswertprogramme.

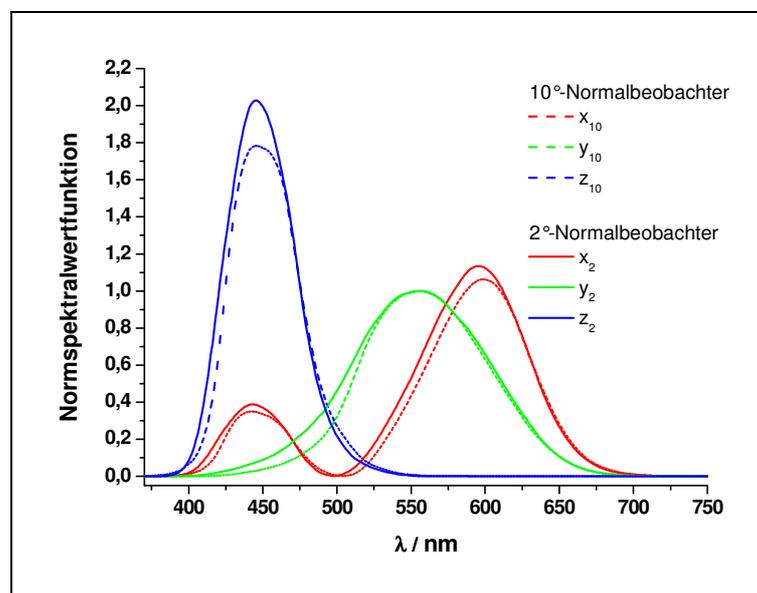
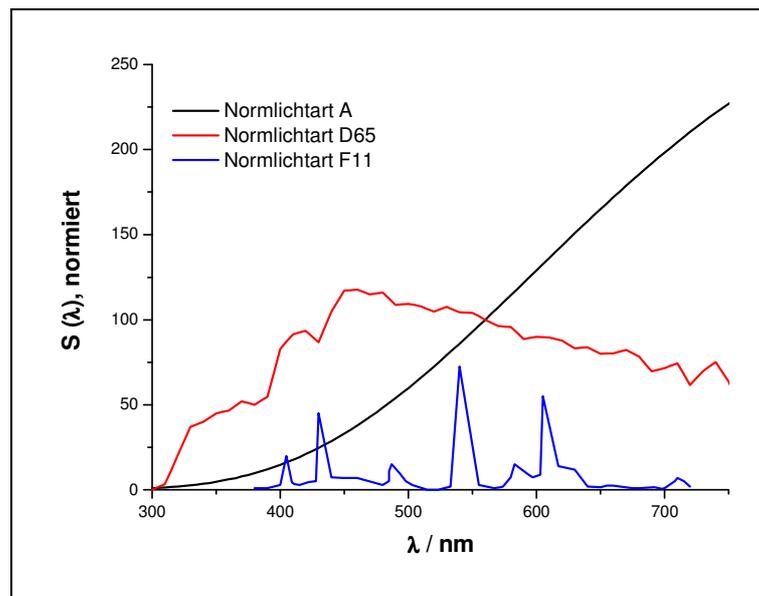


Abbildung 44 Normspektralwertfunktionen für den 2°- und den 10°-Beobachter

## Normlicht

Weil ein Körper nur diejenigen Lichtwellen remittieren kann, die auf ihn einfallen, ist die Berücksichtigung der Lichtart bei der Bestimmung der Farbwerte ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Um eine systematische Beschreibung von Farben zu ermöglichen, werden daher Normlichtarten verwendet, die durch charakteristische Strahlungsfunktionen definiert sind. Weißes Licht ist eine gleichmäßige Zusammensetzung aller Spektralfarben. Abhängig von der Verteilung der Strahlungsenergie über den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes erscheint das Licht unter Umständen durch mehr Blauanteile kälter oder durch erhöhten Rotanteil wärmer. Abbildung 45 gibt einen Überblick über häufig verwendete Normlichtarten.



**Abbildung 45 Strahlungsfunktionen einiger wichtiger Lichtarten; D65 (Tageslicht), A (Glühlampe), F11 (Leuchtstoffröhre)**

Als D65 bezeichnet man so genanntes genormtes Tageslicht, das am ehesten natürlichem Tageslicht entspricht. Bei Lichtart A handelt es sich um Licht einer Glühlampe. Wie in der Abbildung erkennbar ist, enthält es deutlich mehr rote als blaue Anteile und erscheint daher warm. Leuchtstoffröhren, deren Licht als F11 bezeichnet wird haben sehr starke Emissionen in den empfindlichsten Bereichen des menschlichen Auges, weshalb mit relativ geringer Energie viel Leuchtkraft erzielt werden kann.

### Normvalenzsystem

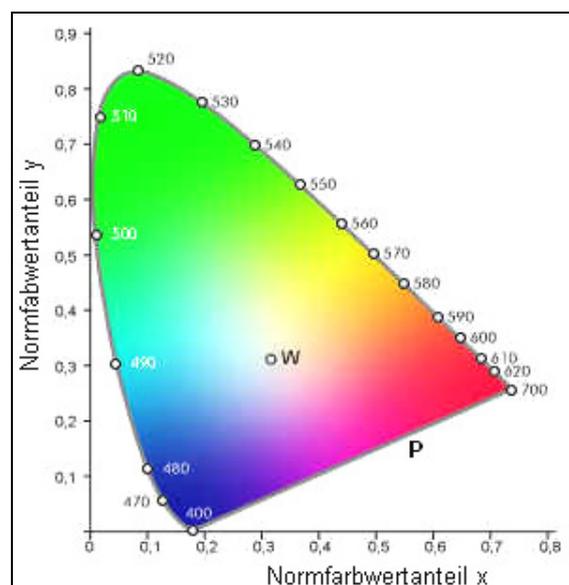
Das Normvalenzsystem bildete die Grundlage für das im Folgenden beschriebene CIE Lab-System. Die CIE entwickelte zunächst eine zweidimensionale Normfarbtafel, um den dreidimensionalen Farbraum übersichtlicher zu gestalten.

Die Normfarbwerte X, Y und Z bilden die senkrecht aufeinander stehenden Koordinaten eines dreidimensionalen Raumes, der als Farbraum des Normvalenzsystems bezeichnet wird. In diesem ist es möglich jeder Farbe durch die drei Zahlenwerte X, Y und Z einen genauen Punkt zuzuordnen. Mit Hilfe eines Normierungsfaktors kann der Wert Y zum Hellbezugswert umformuliert werden, der die Helligkeit einer Körperfarbe kennzeichnet, wie sie unser Auge bewertet und auf

den ideal mattweißen Körper normiert ist. Daher ist der „Grünwert“ einer Farbe gleichzeitig auch ein reales Maß für ihre Helligkeit. Da für viele Fälle eine Darstellung der Farbe im Farbraum nicht erforderlich ist, sondern eine zweidimensionale Darstellung in der Ebene ausreicht, ist es möglich aus den Normfarbwerten X, Y und Z die Normfarbwertanteile x und y zu berechnen.

$$x = \frac{X}{(X + Y + Z)} \qquad y = \frac{Y}{(X + Y + Z)} \qquad (\text{Gl. 5, 6})$$

Dadurch gelangt man zur so genannten Normfarbtafel. Wie Abbildung 46 zeigt, bilden die Spektralfarben einen gekrümmten, nicht geschlossenen Kurvenzug in Form einer Schuhsohle. Dessen unteres Ende ist mit der so genannten Purpurgeraden P abgeschlossen, auf der Mischfarben zwischen rot und blau liegen, die im Spektrum in der Form nicht existieren. In der Mitte der Normfarbtafel liegt der Weiß- oder Unbuntpunkt. Alle Farben mit denselben Normfarbwertanteilen x und y liegen unabhängig von ihrer Helligkeit an der gleichen Stelle und werden als Farbe gleicher Farbart bezeichnet. x und y beschreiben in Zusammenhang mit dem Hellbezugswert Y, der senkrecht zur x,y-Ebene aufzutragen wäre, eine Farbe ebenso eindeutig wie die drei Normfarbwerte X, Y und Z.



**Abbildung 46 Normfarbtafel des Normvalenzsystems für den 10°-Beobachter;  
P=Purpurgerade, W=Weißpunkt [Hal10]**

Eine Besonderheit dieses Farbraumes ist, dass Mischfarben auf geraden Verbindungslinien liegen und das Mischungsverhältnis die Position auf dieser Linie bestimmt. Komplementärfarben erhält man durch eine Gerade durch den Weißpunkt W.

### 6.1.2 CIELab-System

Das CIELab-System ist heute wohl das gebräuchlichste Farbsystem. Es baut sich aus den Koordinaten  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  auf und beruht auf einer nichtlinearen Transformation des X,Y,Z-Farbenraums. Die X,Y,Z-Werte werden durch die entsprechenden  $X_n$ ,  $Y_n$  und  $Z_n$ -Werte dividiert, die Farbwerte eines absoluten Weiß bei der jeweiligen Normlichtart darstellen.

$$X^* = \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} \quad Y^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \quad Z^* = \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \quad (\text{Gl. 7, 8, 9})$$

Daraus erhält man dann die Farbmaßzahlen des Lab-Farbraums.

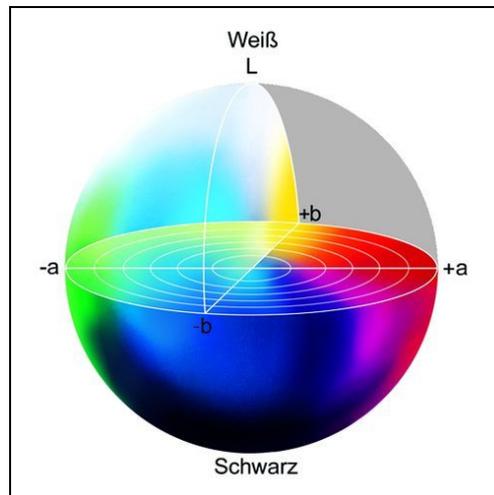
$$L^* = 116 \cdot Y^{*-16} \quad a^* = 500 \cdot (X^* - Y^*) \quad b^* = 200 \cdot (Y^* - Z^*) \quad (\text{Gl. 10, 11, 12})$$

Für sehr kleine Farbwerte  $\leq 0,008856$  werden  $X^*$  und analog  $Y^*$  und  $Z^*$  wie folgt berechnet

$$X^* = 7,787 \frac{X}{X_n} + 0,138 \quad (\text{Gl. 13})$$

Durch  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  kann die Farbe exakt im dreidimensionalen Farbenraum beschrieben werden. Die drei Koordinatenachsen stehen im CIELab-System rechtwinklig aufeinander. Die Helligkeitsachse  $L^*$  (Lightness) reicht dabei von 100, was perfektem Weiß entspricht, bis 0 einem perfekten Schwarz.  $a^*$  ist die rot-grün Achse, auf der negative Werte grün sind und positive für rote Farben stehen,  $b^*$  die

gelb-blau Achse, bei der negative Werte blauen Farbtönen und positive Gelben entsprechen. Abbildung 47 zeigt eine idealisierte Darstellung des Lab-Farbraumes.



**Abbildung 47 Theoretische Darstellung des Lab-Farbraums**

Die  $a^*, b^*$ -Ebene entspricht im Prinzip einem Farbkreis, in dessen Mitte auf der  $L^*$ -Achse unbuntes grau liegt. Auf der  $L^*$ -Achse liegen alle unbunten Farben, die allein durch ihre Helligkeit gekennzeichnet sind und je nach Wert weiß, schwarz oder grau darstellen. Alle errechneten Farbwerte sind dimensionslos und beschreiben die exakte Position im CIELab-Farbraum. Der zur Berechnung verwendete Normalbeobachter sowie das verwendete Normlicht muss dabei jedoch stets angegeben werden.

In Wirklichkeit ist das CIELab-System keine perfekte Kugel. Analysiert man beispielsweise blaue Farben, so findet man in der Praxis  $b^*$ -Werte lediglich im Bereich von 0 bis -70, während kein Blauton mit einem Wert von -100 existiert. Die Koordinaten  $L^*=50$ ,  $a^*=60$  und  $b^*=0$  ergeben visuell betrachtet keine neutrales Rot, sondern würden leicht violett stichig wirken. Solange immer dasselbe System verwendet wird, hat dies jedoch keinen Einfluss auf die Farbmessung.

Die Vorstellung der Farben im kartesischen Koordinatensystem ist zwar leicht verständlich, entspricht jedoch nicht unbedingt unserer Wahrnehmung. Der Mensch würde bei einem Vergleich zweier Orangetöne nie sagen einer sei röter oder gelber sondern eher einen als kräftiger oder bunter bezeichnen. Um dieser Empfindung Folge zu leisten existiert eine weitere mögliche Darstellung von Farben im CIELab-

Farbraum. Diese beschreibt die Farbe über die Buntheit  $C^*$  (Chroma) und den Bunttonwinkel  $h$  (Hue). Der  $L^*$  Wert gibt weiterhin die Helligkeit an.

Beide Systeme führen zum gleichen Ergebnis. In Abbildung 48 wird der Zusammenhang der beiden unterschiedlichen Systeme deutlich. Dargestellt ist die  $a^*,b^*$ -Ebene des CIELab-Systems, auf deren Mitte die Helligkeitsachse senkrecht zur Papierebene stehen würde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde sie jedoch nicht abgebildet. Wenn Punkt F eine beliebige Farbe kennzeichnet, so kann ihr Farbton durch den Bunttonwinkel  $h$  und seine Buntheit oder Chroma  $C^*$  angegeben werden oder durch die Koordinaten  $a^*$  und  $b^*$ .

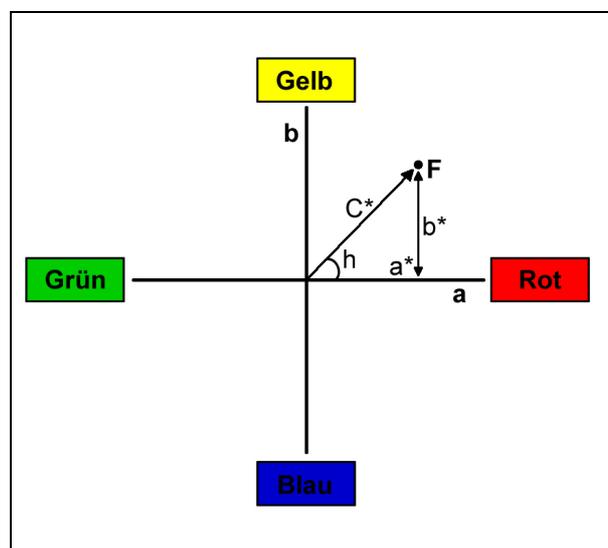


Abbildung 48  $a^*,b^*$ -Ebene des CIELab-Systems

Jedoch haben  $C^*$  und  $h$  eine anschaulichere Bedeutung. Der Bunttonwinkel  $h$  beschreibt die Art der Buntheit einer Farbe und gibt direkt den Farbton im Farbkreis an. Die Buntheit oder Chroma  $C^*$  ist ein Maß für die Farbsättigung. Je größer der Wert von  $C^*$  ist, umso weiter außen liegt der Punkt auf dem Farbkreis und desto kräftiger und bunter wirkt die Farbe. Eine Farbe desselben Bunttons kann also entweder in ihrer Farbsättigung variieren oder in ihrer Helligkeit.

Man beschreibt daher oft unbunte Farben mit dem  $a^*,b^*$ -System, da hierbei tatsächlich eine Farbänderung wahrgenommen wird und wählt für bunte Farben  $C^*$  und  $h$ .

### 6.1.3 Interpretation der Reflexionsspektren und Farbparameter

Es gibt unterschiedliche Arten von Reflexionsspektren je nach Ursache der Farbigkeit der untersuchten Probe. Vergleicht man Spektren von Valenzband-Leitungsband- und von Charge-Transfer-Übergängen ist der Unterschied deutlich erkennbar. Abbildung 49 zeigt ein Beispiel für beide Übergänge.

Im Fall des Charge-Transfer-Übergangs weist das Reflexionsspektrum einen Peak im Bereich der maximalen Remission auf. An diesem ist die Farbe der Verbindung anhand der entsprechenden Wellenlänge direkt ablesbar. In dem hier aufgeführten Beispiel liegt das Maximum bei etwa 520 nm, was einem grün-blauen Farbton entspricht.

Bei Valenzband-Leitungsband-Übergängen wird eine Bandkante sichtbar, die im optimalen Fall senkrecht abfällt und einen direkten Übergang in die angrenzenden horizontalen Bereiche zeigt. Ein Abflachen der Kante oder der Übergänge hätte einen matten Farbeindruck zur Folge. Anhand der Bandkante ist zunächst nur die Komplementärfarbe zu erkennen. In diesem Beispiel läge diese bei ca. 500 nm und somit im blaugrünen Bereich, so dass sich als Farbe der Verbindung orange ergeben würde.

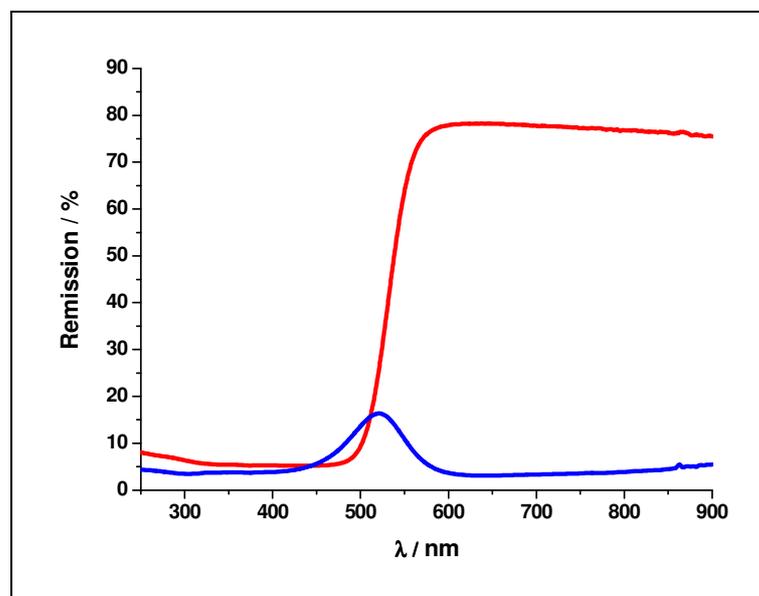


Abbildung 49 Reflexionsspektren von Valenzband-Leitungsband- Übergang (rot) und Charge-Transferübergang (blau) im Vergleich

Bei den Farbparametern ermöglichen, wie in Kapitel 6.1.1 bereits erwähnt,  $L^*$  und  $C_{ab}^*$  eine direkte Vorstellung der Farbe. Niedrige  $L^*$ -Werte (Lightness) bedeuten eine geringe Helligkeit der Probe. Ein erniedrigter  $C_{ab}^*$ -Wert (Chroma) sagt aus, dass der Farbeindruck weniger intensiv und brillant ist, d. h. die Farbe wirkt eher matt. Farben mit hohen  $L^*$ - und  $C_{ab}^*$ -Werten werden vom Betrachter häufig als angenehm empfunden.  $a^*$ ,  $b^*$  und  $h_{ab}^*$  machen eine Aussage über den Farbton der jeweiligen Probe.

Schwierig ist allerdings, dass v. a. auf  $L^*$  und  $C_{ab}^*$  die Probenpräparation und die Partikelgröße großen Einfluss haben.  $C_{ab}^*$ -Werte, die aus Reflexionsspektren von Lacken gewonnen wurden liegen deutlich höher als solche, die aus gepressten Pulverproben stammen. Eine größere Teilchengröße resultiert häufig in einem dunkleren Farbeindruck. Dies sollte daher bei der Beurteilung von Farbparametern immer berücksichtigt werden.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

Von den hergestellten Produkten wurden zunächst die Reflexionsspektren gemessen und anschließend daraus die Farbparameter bestimmt (s. Kapitel 2.2.2). Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse. Die Farbigkeit der meisten Proben lag im gelb-roten Bereich, lediglich die Hypomanganate waren grün gefärbt. Die Ursachen der Farbigkeit sind ebenfalls unterschiedlich. Bei den Sn-haltigen oxidischen Pigmenten und den Bismutoxid-Modifikationen handelt es sich um Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband, bei den Hypomanganaten um Charge-Transfer-Übergänge.

Proben, die farblos oder aufgrund zu schwacher Färbung bzw. Verunreinigung farblich uninteressant waren, wurden hier nicht betrachtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden im Folgenden nicht alle übrigen Produkte dargestellt, sondern lediglich einige exemplarisch ausgewählt. In allen Reflexionspektren findet sich ein Reflex bei ca. 1400 nm, bei dem es sich um ein Geräteartefakt handelt. Weiterhin wird teilweise ein Reflex bei 850 nm sichtbar, der durch das Umschalten der Lampen des Vis- zum NIR-Bereich entsteht.

### 6.2.1 Sn-haltige oxidische Pigmente

Die zuvor in Kapitel 3 einzeln behandelten Substanzen wurden hier für einen Vergleich der Reflexionsspektren und Farbparameter zusammengefasst. Da bei den Verbindungen  $M_{2-x}Bi_xSn_2O_7$  ( $M = Y, La$ ) keine gefärbten Produkte erhalten wurden, wurde hier auf deren Betrachtung verzichtet.

Abbildung 50 zeigt einen Vergleich der aus ZnO, SnO und  $TiO_2$  gewonnenen orange-roten Buntpigmente nach Vakuumpräparation und Herstellung unter  $N_2/CO$ -Atmosphäre. Das Vakuumprodukt war mit einer Ausbeute über 90 Gew% deutlich reiner als das Produkt im offenen System, weshalb auch das Reflexionsspektrum den Einfluss der Nebenphasen aufweist. Es ist erkennbar, dass nicht nur die maximale Remission stark abgesunken ist, sondern auch der Kurvenverlauf im unteren Bereich deutlich von der optimalen Form abweicht. Dies zeigt sich auch in den in Tabelle 10 zusammengefassten Farbparametern.

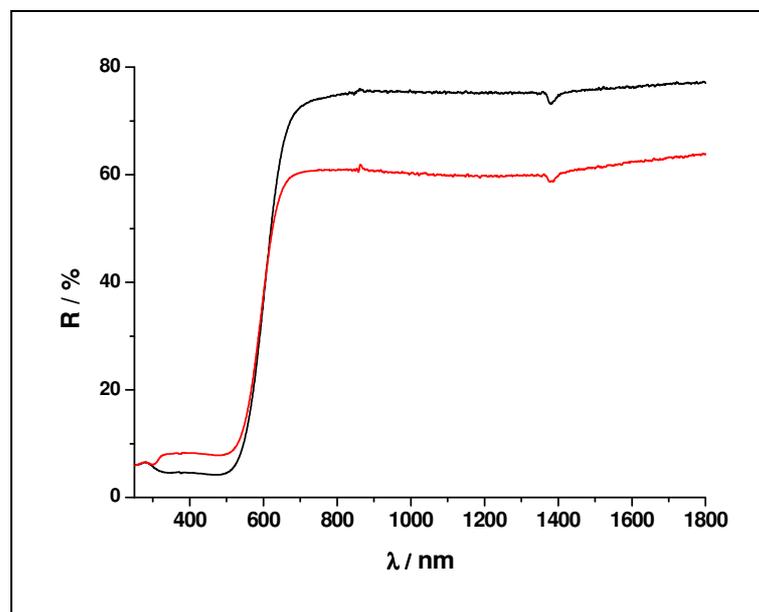
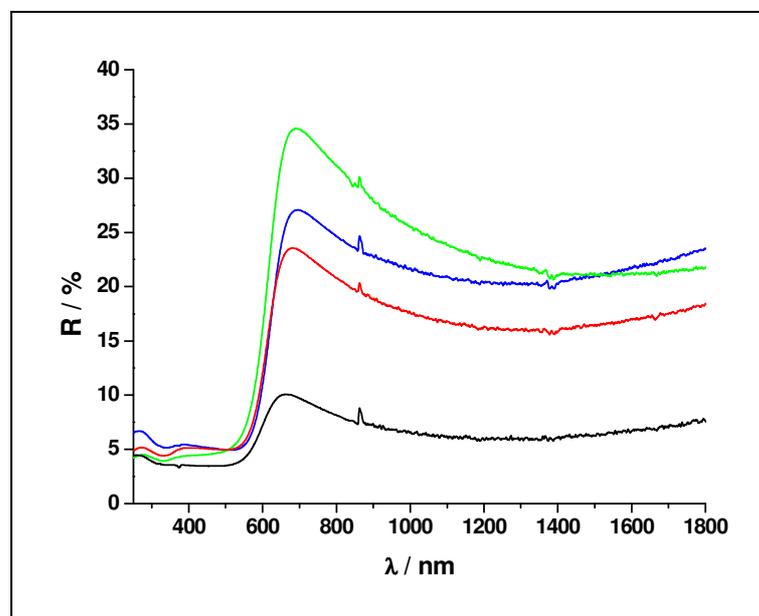


Abbildung 50 Reflexionsspektren von  $ZnO \cdot SnO \cdot TiO_2$  im Vergleich: kka009 (Vakuumpräparation) - schwarz, kka078 ( $N_2/CO$ -Präparation) – rot

Die in Abbildung 51 dargestellten Reflexionsspektren von dunkelrotem  $Sn_2TiWO_7$  entstammen Produkten aus unterschiedlichen Herstellungsmethoden oder haben unterschiedliche Zusammensetzung. Die genauen Parameter zur Synthese wurden bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Der Ansatz aus stöchiometrischen Mengen der

Edukte (kka114) führte zu sehr viel  $\text{SnWO}_4$ , die als dunkle Nebenphase die Farbqualität erheblich verschlechterte. Dies wird deutlich im Spektrum sichtbar, dessen Bandkante sehr schräg verläuft und das aufgrund der dunklen Färbung nur eine sehr niedrige Remission zeigt. Vergleicht man diesen Ansatz direkt mit der bei gleichen Reaktionsbedingungen gewonnenen Probe, der jedoch ein 1,5facher Überschuss an  $\text{TiO}_2$  zugesetzt wurde (kka174), so weist diese eine höhere maximale Remission und eine relativ steil abfallende Bandkante auf. Dies spiegelt sich auch in den in Tabelle 10 aufgeführten Farbparametern durch eine Erhöhung der  $L^*$ - und  $C_{ab}^*$ -Werte wieder. Ein einstündiger Mahlprozess führt zu einer weiteren Erhöhung bei dem nichtstöchiometrischen Produkt (kka174b). Im Spektrum zeigt sich hier ebenfalls eine Steigerung der maximalen Remission im sichtbaren Bereich, die sich jedoch nicht auf den NIR-Bereich erstreckt, was im Vergleich mit dem Kurvenverlauf der anderen Spektren zu einem starken Abfallen führt. Bei der Präparation im  $\text{N}_2$ -Strom bei 1,5fachem Überschuss an  $\text{TiO}_2$  erhält man ein Ergebnis, das in seinen farblichen Eigenschaften nur geringfügig von dem der Vakuumpräparation abweicht (kka187). Insgesamt waren jedoch alle Produkte eher dunkel und wenig brillant, was sich anhand der im Vergleich mit anderen Verbindungen niedrigen  $C_{ab}^*$ -Werte zeigt.



**Abbildung 51 Reflexionsspektren von  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  im Vergleich: kka114 (stöchiometrisch/Vakuum) - schwarz, kka187 (1,5facher Überschuss/  $\text{N}_2$ ) - rot, kka174 (1,5facher Überschuss/Vakuum) - blau, kka174b (kka174/1hgemahlen) - grün**

$\text{SnNb}_2\text{O}_6$  ist die Verbindung mit den farblich besten Eigenschaften (kka089, gelb-orange). Dies zeigt sich bereits im Reflexionsspektrum, das einen nahezu idealen Kurvenverlauf aufweist (s. Abbildung 52). Bei den Farbparametern wird ein  $C_{ab}^*$ -Wert von über 85 erreicht, der den intensiv leuchtenden Farbeindruck widerspiegelt. Im Vergleich dazu ist bei  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (kka090, gelb-orange) im Bereich des oberen Übergangs zur Bandkante ein ungünstiger Verlauf der Krümmung zu beobachten, was auch zu schlechteren Farbwerten führt. Beide Substanzen sind gelb gefärbt.

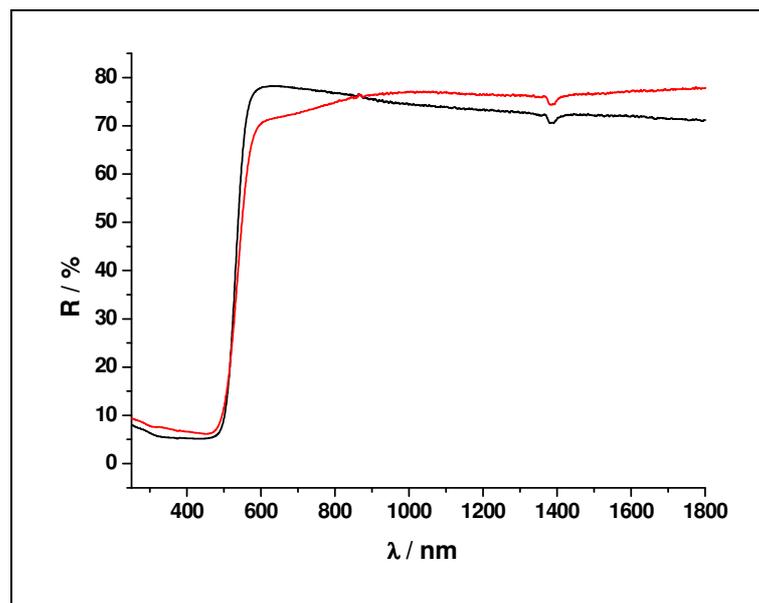


Abbildung 52 Reflexionsspektren von  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  (kka089) - schwarz und  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (kka090) - rot

Das Produkt  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  aus der Vakuumpräparation (s. Kapitel 3.2.4) zeigt einen kräftigen, brillanten orangen Farbton, was auch im Reflexionsspektrum zum Ausdruck kommt (kka231). Durch die Präparation im Ar-Strom entsteht eine dunkle Nebenphase, die im Diffraktogramm nicht sichtbar ist (kka274). Sie hat jedoch erheblichen Einfluss auf die Farbe. Im Reflexionsspektrum äußert sich dies durch eine deutlich niedrigere Remission und eine sehr schräge Bandkante. Bei Betrachtung der Farbparameter werden stark verminderte  $L^*$ - und  $C_{ab}^*$ -Werte erkennbar.

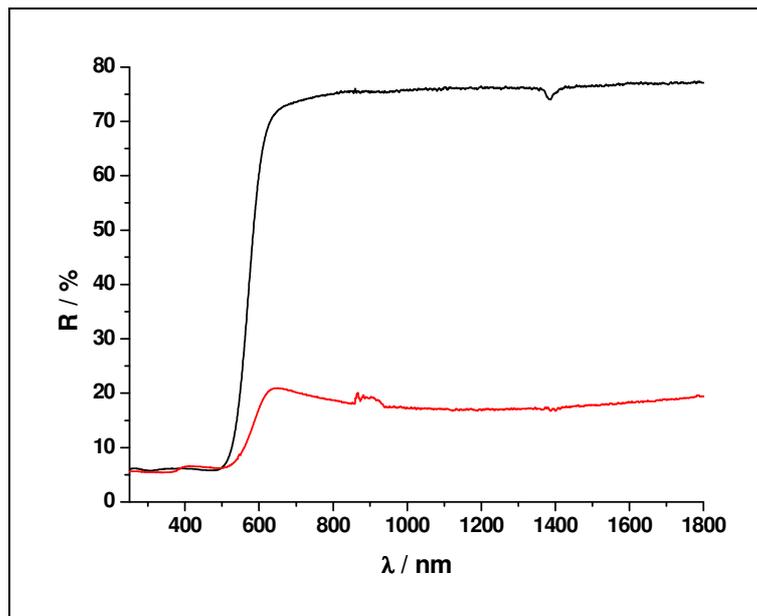


Abbildung 53 Reflexionsspektren von  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$ : kka231 (Vakuumpreparation) - schwarz und kka274 (Ar-Preparation) – rot

Die Farbwerte der untersuchten Substanzen sowie deren Bandlückenenergien sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

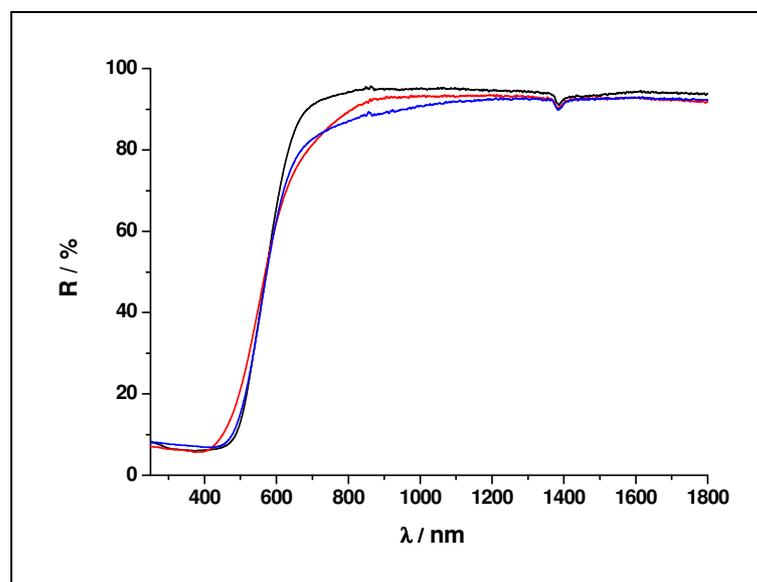
Tabelle 10 Farbparameter und Bandlücken Sn-haltiger oxidischer Pigmente im Vergleich

Nr.	Verbindung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}^*$	$e_g$ [ev]
kka009	$\text{ZnO}^*\text{SnO}^*\text{TiO}_2$	48,91	41,44	44,21	60,59	46,85	2,14
kka078	$\text{ZnO}^*\text{SnO}^*\text{TiO}_2$	51,94	34,46	30,97	46,33	41,94	2,09
kka089	$\text{SnNb}_2\text{O}_6$	77,47	18,87	83,79	85,89	77,31	2,47
kka090	$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	73,44	20,17	72,30	75,06	74,41	2,51
kka114	$\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	26,72	11,91	8,43	14,59	35,31	2,41
kka174	$\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	32,79	20,90	9,70	23,04	24,89	2,31
kka174b	$\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	37,20	25,70	20,26	32,73	38,25	2,27
kka187	$\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	33,54	20,46	11,51	23,47	29,36	2,25
kka231	$\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$	60,82	40,48	54,30	67,72	53,30	2,35
kka274	$\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$	39,06	18,24	14,85	23,52	39,16	2,43

### 6.2.2 Stabilisierte $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen

Die Stabilisierung der Bismutoxidmodifikationen erfolgte mittels unterschiedlicher dotierender Elemente (s. Kapitel 4). Zur Betrachtung der farblichen Eigenschaften wurden einige der behandelten Verbindungen gemeinsam erfasst. In anderen Fällen wurde der Einfluss der Synthesemethode bzw. des dotierenden Elementes auf die Farbe betrachtet. Tabelle 11 gibt am Ende des Kapitels einen Überblick über alle gewonnenen Farbparameter im Vergleich. Alle Produkte waren mehr oder weniger intensiv gelb-orange gefärbt.

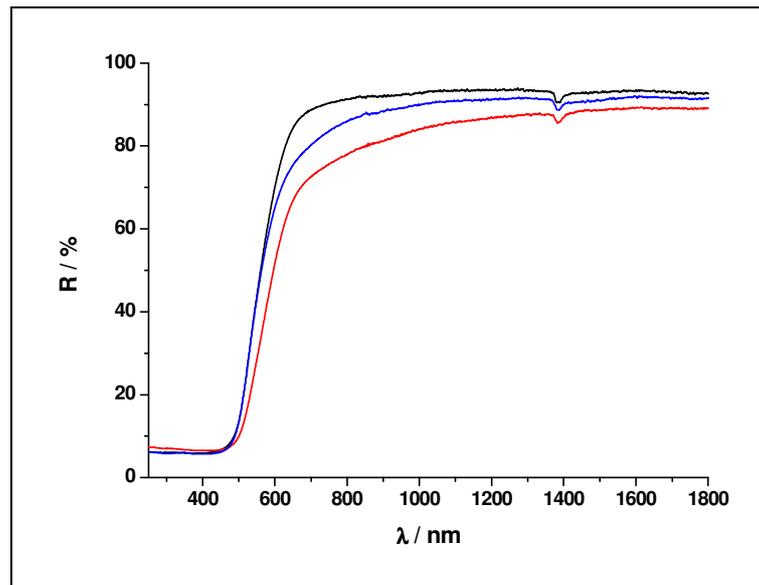
Abbildung 54 vergleicht durch Y-Dotierung gewonnenes  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  mit der  $\beta$ -Form sowie mit  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , welches durch Zr-Substitution erhalten wurde. Es wird deutlich sichtbar, dass die  $\delta$ -Modifikation heller wirkt. Ein Vergleich der beiden  $\beta$ -Phasen zeigt, dass die Bandkante des  $\text{Bi}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3,1}$  steiler ist als die des  $\text{Bi}_{1,875}\text{Y}_{0,125}\text{O}_3$ , was bei Betrachtung der Farbe durch einen brillanteren Eindruck der Zr-Probe zum Tragen kommt.



**Abbildung 54 Reflexionsspektren von  $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3$   $\delta$ -Modifikation - schwarz (kka115,  $x=0,6$ ),  $\beta$ -Modifikation- rot (kka186,  $x=0,125$ ) und  $\text{Bi}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3,1}$   $\beta$ -Modifikation - blau (kka170) im Vergleich**

Im Bereich der Stabilisierung mit  $\text{CeO}_2$  sollen zunächst verschiedene Herstellungsmethoden bei gleich bleibendem  $\text{CeO}_2$ -Gehalt verglichen werden. Bei 16 Mol%  $\text{CeO}_2$  wurde dazu eine Probe die 70h getempert und zuvor kugelmahlen wurde (kka160b), eine Probe die dreimal 30h getempert und dreimal gemahlen wurde

(kka262) sowie ein Ansatz für den statt  $\text{CeO}_2$  eine  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ -Lösung als Edukt verwendet wurde (kka269) in Abbildung 55 verglichen. Die besten farblichen Eigenschaften hatte hierbei das Produkt, das 70h getempert und lediglich einmal gemahlen wurde, was auch an der Form der Reflexionsspektren erkennbar ist. Die beiden anderen Synthesemethoden resultieren in deutlich kleineren Partikelgrößen, wodurch ein matter Farbeindruck hervorgerufen wird.



**Abbildung 55 Reflexionsspektren von  $\text{BiO}_{1,5}^* 16 \text{ Mol\% CeO}_2$  im Vergleich: kka160b (aus Oxiden/während Synthese 1x kugelgemahlen) - schwarz, kka262 (aus Oxiden/während Synthese 3x kugelgemahlen) - rot, kka269 (aus Lösung) - blau**

Ein Problem bei dieser Stabilisierung ist das in relativ hohen Anteilen im Produkt vorliegende  $\text{CeO}_2$ . V. a. nach Behandlung des Produktes in der Kugelmühle wird eine deutliche Aufhellung sichtbar, die man auch an den in Abbildung 56 dargestellten Spektren beobachten kann. Zusätzlich ergibt sich auch eine Verschiebung der Bandkante bei den gemahlten Proben, die für einen grünstichigeren Farbeindruck sprechen. Dies zeigt sich auch anhand des steigenden Bunttonwickels  $h_{ab}^*$  (s. Tabelle 11).

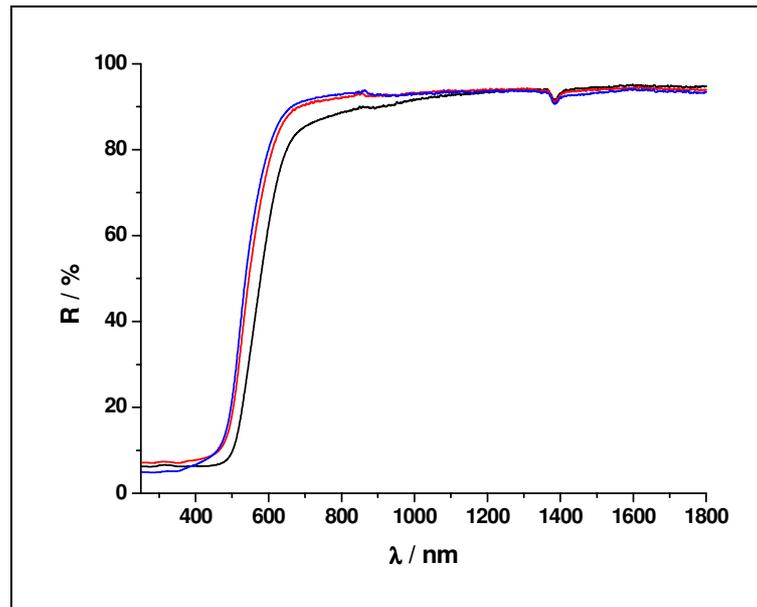


Abbildung 56 Reflexionsspektren von BiO<sub>1,5</sub>\* 26 Mol% CeO<sub>2</sub> im Vergleich: kka184a (unbehandelt) - schwarz, kka184b (Produkt 1h kugelmahlen) - rot, kka184c (Produkt 3h kugelmahlen) - blau

Zur Substitution mit fünfwertigen Ionen kamen sowohl Nb<sup>5+</sup> als auch Ta<sup>5+</sup> und V<sup>5+</sup> zum Einsatz. Wie schon in Kapitel 4.3.4 erläutert wurde durch Nb und Ta die  $\beta$ -, durch V die  $\gamma$ -Modifikation stabilisiert. Dabei war Bi<sub>1,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>3,05</sub> farblich eher unauffällig und matt blaugelb. Das Reflexionsspektrum (s. Abbildung 57) zeigt eine relativ flach abfallende Bandkante, die sehr ungleichmäßig verläuft. Bi<sub>1,95</sub>Nb<sub>0,05</sub>O<sub>3,05</sub> und Bi<sub>1,95</sub>Ta<sub>0,05</sub>O<sub>3,05</sub> waren farblich trotz gleicher Modifikation sehr unterschiedlich. Während die Nb-Dotierung eine kräftig leuchtend gelbe Färbung hervorrief, wirkte die Ta-Dotierung eher matt. Vergleicht man die Spektren wird der Unterschied im Kurvenverlauf im oberen Bereich des Übergangs zur Bandkante deutlich sichtbar.

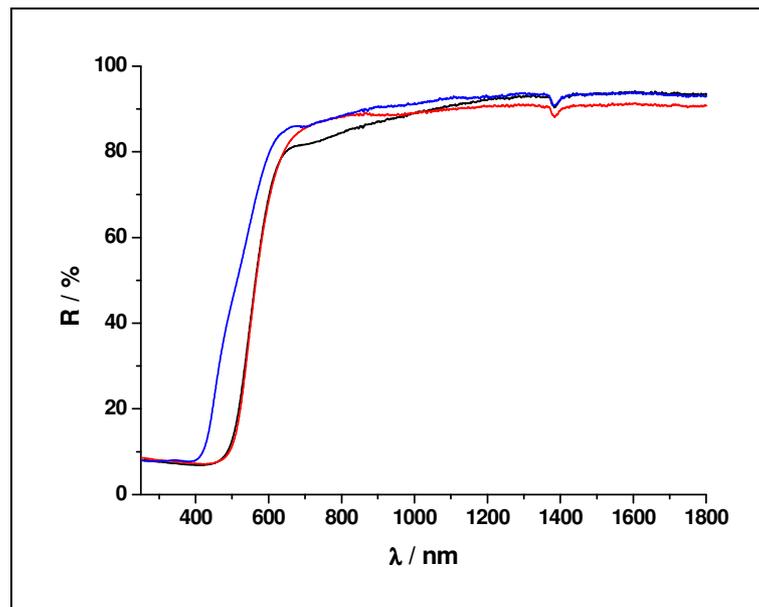


Abbildung 57 Reflexionsspektren von  $\text{Bi}_{1,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3,05}$  im Vergleich: kka195 (M=Ta) - schwarz, kka191 (M=Nb) – rot, kka198 (M=V) – blau

Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Stabilisierungen zusammen. V. a. die  $\beta$ -Modifikation zeigt gute Farbeigenschaften, die bei Einsatz von Niob-, Cer- und Zirkonoxid besonders zur Geltung kommen.  $\delta$ - und  $\gamma$ -Phase sind dagegen eher blass oder matt und daher weniger zur Verwendung als Pigment geeignet. Es wurden ebenfalls die Bandlücken der entsprechenden Verbindungen bestimmt.

Tabelle 11 Farbparameter dotierter Bismutoxide im Vergleich

	Nr.	Verbindung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}^*$	$e_g$ [eV]
$\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	kka115	$\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{O}_3$	70,88	17,43	53,91	56,66	72,08	2,79
$\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	kka160b	$\text{BiO}_{1,5}^*$ 16 Mol% $\text{CeO}_2$	72,06	24,43	67,66	71,93	70,15	2,61
	kka170	$\text{Bi}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3,1}$	69,39	27,25	62,41	68,10	66,42	2,57
	kka184a	$\text{BiO}_{1,5}^*$ 26 Mol% $\text{CeO}_2$	66,36	31,04	60,04	67,59	62,66	2,53
	kka184b	- /1h Km	76,34	20,39	66,26	69,33	72,89	2,67
	kka184c	- /3h Km	79,05	16,47	69,74	71,66	76,71	2,69
	kka186	$\text{Bi}_{1,875}\text{Y}_{0,125}\text{O}_3$	68,79	23,91	58,52	63,21	67,77	2,61
	kka191	$\text{Bi}_{1,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3,05}$	69,71	28,84	62,04	68,42	65,07	2,57
	kka195	$\text{Bi}_{1,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{3,05}$	70,56	26,89	63,35	68,82	67,00	2,74
	kka262	$\text{BiO}_{1,5}^*$ 16 Mol% $\text{CeO}_2$	62,31	27,16	52,18	58,82	62,51	2,55
	kka269	$\text{BiO}_{1,5}^*$ 16 Mol% $\text{CeO}_2$	70,70	21,21	67,12	70,39	72,46	2,65
$\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	kka198	$\text{Bi}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{3,05}$	83,14	5,27	47,02	47,32	83,60	3,27

### 6.2.3 Dotierungseffekte im Grünpigment $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$

Auch hier wurden zum besseren Vergleich die in Kapitel 5 behandelten Verbindungen  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  und  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$  zusammengefasst. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 erwähnt, handelt es sich bei der Farbe des  $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$  lediglich um eine Mischfarbe der beiden Randphasen, weshalb diese Proben nicht genauer untersucht wurden.

Die undotierte Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  wurde auf unterschiedlichen Synthesewegen erhalten. Dennoch zeigen sich, vergleicht man die Reflexionsspektren, farblich kaum Unterschiede wie in Abbildung 58 deutlich wird. Betrachtet man den sichtbaren Bereich zwischen ca. 380 und 780 nm sind Abweichungen der Reflexionsspektren der auf unterschiedlichen Synthesewegen gewonnenen Produkte nur im Rahmen der Messgenauigkeit vorhanden. Lediglich im nahen Infrarotbereich werden Unterschiede sichtbar, die für die Farbgebung jedoch unbedeutend sind. Die berechneten Farbparameter zu den abgebildeten Spektren finden sich in Tabelle 12 und bestätigen das Ergebnis, dass die Farbe unabhängig von der Herstellungsmethode bleibt.

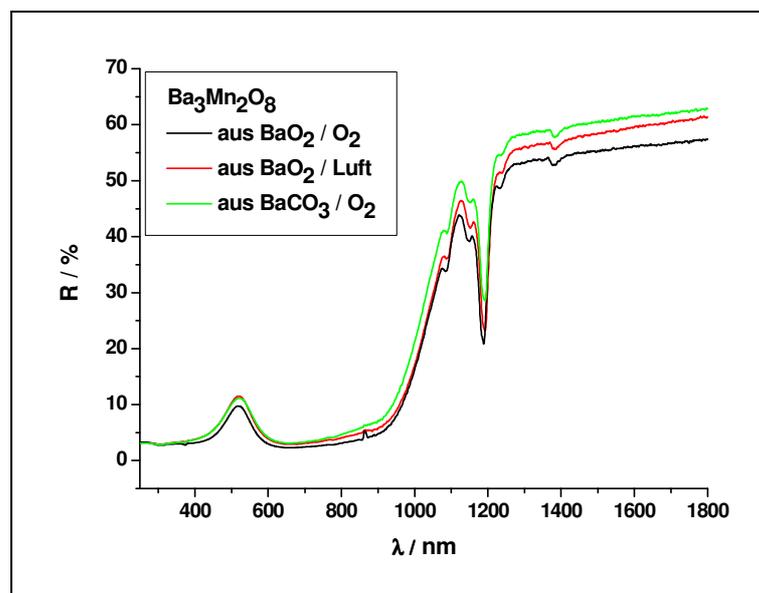


Abbildung 58 Reflexionsspektren von  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  im Vergleich: kka147 (aus  $\text{BaO}_2/\text{O}_2$ ) - schwarz, kka200 (aus  $\text{BaO}_2/\text{Luft}$ ) - rot, kka257 (aus  $\text{BaCO}_3/\text{O}_2$  nach vollständiger Umsetzung) – grün

Vergleicht man die dotierten Verbindungen  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$  miteinander und mit der undotierten (s. Abbildung 59) so zeigt sich, dass sich bei niedrigem Dotierungsgrad ( $x=0,3$ ), der ein reinphasiges Produkt zur Folge hat, kaum eine Veränderung zur undotierten Probe ergibt. Bei einem Dotierungsgrad von  $x=0,4$  und größer sieht man deutlich ein Absinken der maximalen Remission im sichtbaren Bereich. Dies folgt aus der Entstehung der dunklen Nebenphase  $\text{BaMnO}_3$ . Ähnlich wie bei den Produkten aus unterschiedlicher Herstellung sind auch hier Abweichungen im NIR-Bereich zu erkennen. Obwohl die undotierte und die Probe mit niedrigem Dotierungsgrad im sichtbaren Bereich nahezu deckungsgleich sind, ist im NIR eine Zunahme der Reflektivität des dotierten Produktes zu beobachten. Die Möglichkeit die IR-Remission durch Dotierungen bewusst zu steuern, hätte große Vorteile, da Pigmente, die im IR-Bereich stark reflektieren, als Wärmeschutz eingesetzt werden können und v. a. im Grünbereich selten zu finden sind.

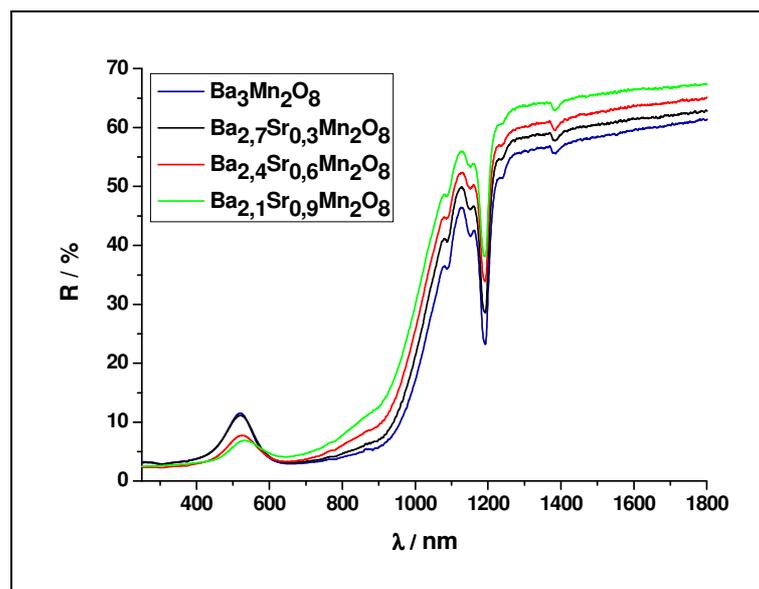


Abbildung 59 Reflexionspektren im Vergleich:  $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$  (kka200) - blau,  $\text{Ba}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_8$  (kka208) - schwarz,  $\text{Ba}_{2,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_8$  (kka209) - rot,  $\text{Ba}_{2,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_8$  (kka210) - grün

Die berechneten Farbwerte bestätigen das Ergebnis, dass die Farbe des  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  unabhängig von der Herstellungsmethode erhalten bleibt. Vergleicht man die Werte der dotierten Produkte, so ist eine deutliche Änderung zu erkennen. Betrachtet man die  $L^*$ - und  $C_{ab}^*$ -Werte zeigt sich eine Erniedrigung mit steigendem Dotierungsgrad. Verringerte  $L^*$ -Werte und somit eine geringere Helligkeit der Probe ist auf die Nebenphase zurückzuführen. Der matte Farbeindruck spiegelt sich im erniedrigten  $C_{ab}^*$ -Wert wieder. Die Bandlücken, die in diesem Fall bestimmt wurden, liegen nicht

im sichtbaren Bereich, da die Farbe durch Charge-Transfer-Übergänge hervorgerufen wird.

**Tabelle 12 Farbparameter der Verbindungen  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_8$  im Vergleich**

Nr.	Verbindung	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C_{ab}^*$	$h_{ab}^*$	$e_g$ [eV]
kka147	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	29,70	-23,54	6,09	24,32	165,49	1,340
kka200	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	32,95	-23,37	6,40	24,23	164,68	1,359
kka208	$\text{Ba}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_8$	33,13	-22,05	6,77	23,07	162,94	1,363
kka209	$\text{Ba}_{2,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_8$	29,14	-14,76	8,08	16,83	151,31	1,396
kka210	$\text{Ba}_{2,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Mn}_2\text{O}_8$	28,69	-9,43	9,37	13,30	135,19	1,412
kka257	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	33,63	-22,15	6,53	23,89	163,94	1,339

## 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbindungen verschiedener Substanzklassen und ihre mögliche Verwendung als Pigment geprüft. Die meisten der betrachteten Stoffe waren bereits aus der Literatur bekannt, die farblichen Eigenschaften jedoch nicht näher erforscht. In nahezu allen Fällen gelang eine leicht zugängliche Synthese mittels Festkörperreaktion unter Erhalt von Präparaten in guter Reinheit und Ausbeute. Die Produkte wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung und Reflexionspektroskopie untersucht. Die aus den Reflexionspektren bestimmten Farbparameter des CIE Lab-Systems ließen eine erste Aussage über die Tauglichkeit als Pigment zu.

Als erste Substanzklasse wurden Sn-haltige oxidische Pigmente betrachtet. Es wurden mehrere Verbindungen mit zum Teil unterschiedlicher Kristallstruktur untersucht.

Zunächst wurde versucht, die Substanz  $x\text{ZnO}\cdot y\text{SnO}\cdot z\text{TiO}_2$ , die ursprünglich von Jenkins in breiter Zusammensetzung beschrieben [Jen84] und deren Herstellung im Vakuum und unter inerte Atmosphäre bereits in vorangegangenen Arbeiten erforscht wurde, auch aus Sn(IV)oxid an Stelle von SnO zu gewinnen. Da im Pigment jedoch offensichtlich Sn(II) vorliegt, wurde unter reduzierender Atmosphäre aus einem Gemisch von CO und  $\text{N}_2$  gearbeitet. Durch Variation des Kohlenmonoxidgehaltes (5, 10, 20 Vol%), der Reaktionstemperatur (750-950 °C) und -zeit (3-7h) zur Beeinflussung des Boudouardgleichgewichtes und somit der reduktiven Kraft des Systems, konnte das Pigment bei einer Eduktzusammensetzung von 28 Mol% ZnO, 34 Mol%  $\text{SnO}_2$  und 38 Mol%  $\text{TiO}_2$  in guter Reinheit und Ausbeute erhalten werden. Die Struktur ist nach wie vor nicht geklärt. Als Modell wurde eine  $3\times 3\times 3$ -Überstruktur des  $\text{CaF}_2$ -Typs mit einem Gitterparameter von 14.894 Å angenommen. Das Pigment lag farblich im orange-roten Bereich und erzielte gute Farbwerte.

Als weitere Sn-haltige Verbindung wurde  $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$  untersucht, welches in der Pyrochlorstruktur kristallisiert. Die Präparation erfolgte standardmäßig bei 700 °C aus den Oxiden im Vakuum sowie unter inerte  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Neben Ansätzen mit stöchiometrischen Mengen der Ausgangsstoffe wurden auch Experimente mit variablem Sn- und Ti-Gehalt durchgeführt, da der stöchiometrische Ansatz außer dem gewünschten Produkt immer auch  $\text{SnWO}_4$  als Nebenphase ergab. Erst ein

1,5facher Überschuss an  $\text{TiO}_2$  führte zu einem nahezu phasenreinen Produkt. Um daraus die tatsächliche Zusammensetzung des Pigments zu bestimmen wurden XPS-Messungen durchgeführt, die zwar einen leichten Sn-Überschuss an der Oberfläche der Körner ergaben, für Pulverproben alleine aber nicht aussagekräftig sind. Farblich zeigte sich die Verbindung in einem dunklen Rot. Die Farbparameter bestätigten jedoch den matten, wenig intensiven Farbeindruck.

Ebenfalls betrachtet wurden Zinnniobate der Form  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , die in der Foordit- bzw. Pyrochlorstruktur kristallisierten. Beide konnten problemlos mittels Festkörperreaktion im Vakuum sowie unter Stickstoffatmosphäre bei  $900^\circ\text{C}$  aus stöchiometrischen Mengen von  $\text{SnO}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als gelbes bzw. gelb-oranges Pulver gewonnen werden. V. a.  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  zeigte durch seine intensiv leuchtende Farbe hervorragende Eigenschaften, was die bestimmten Farbmaßzahlen bestätigten.

Durch Substitution mit Y bzw. La auf Bi-Positionen von  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  konnte die laut Literatur gelbe Hochtemperatur- $\gamma$ -Form der Verbindung bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Die Herstellung erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der Oxide an Luft zwischen  $900$  und  $1400^\circ\text{C}$ . Sehr hohe Temperaturen führten bei den dotierten Proben zu mehreren isostrukturellen Phasen mit variablem Substitutionsgrad. Bei  $1200^\circ\text{C}$  konnten die substituierten Phasen neben wenig  $\text{SnO}_2$  erhalten werden, waren jedoch immer farblos und wurden daher nicht farbmetrisch untersucht.

Als letzte Sn-haltige Substanz wurde die Verbindung  $\text{Sn}_2\text{TiNbO}_6\text{F}$  sowie deren mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$  auf der Sn-Position dotierte Varianten betrachtet. Laut Literatur handelt es sich dabei um einen orangen Feststoff mit Pyrochlorstruktur. Zur Synthese kamen stöchiometrische Mengen an  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zum Einsatz. Als dotierende Komponente wurde  $\text{NaF}$  bzw.  $\text{KF}$  verwendet. Durch Tempern bei  $700^\circ\text{C}$  konnte die unsubstituierte Verbindung im Vakuum in guter Reinheit und mit ausgezeichneten farblichen Eigenschaften als kräftig leuchtendes oranges Pulver gewonnen werden. Bei der Synthese unter inerter Atmosphäre war optisch eine dunkle Verunreinigung zu erkennen, im Diffraktogramm zeigte sich jedoch lediglich  $\text{TiO}_2$  als Nebenphase. Ein Versuch mit erhöhtem  $\text{SnF}_2$ -Gehalt, welches am wahrscheinlichsten im  $\text{N}_2$ -Strom verloren geht, ergab optisch weniger Verunreinigungen. Ohne genaue Kenntnis, wobei es sich bei der Fremdphase handelt, lässt sich aber keine weitere Verbesserung erzielen, weshalb die Produkte farblich nicht an die aus der Vakuumpräparation heranreichten. Die mit Na im Vakuum dotierten Proben enthielten schon bei niedrigen Substitutionsgraden eine nicht identifizierte

Nebenphase. Der Einbau ins Gitter ist offensichtlich nicht begünstigt. Ein Versuch mit dem größeren Kalium führte zu dem gleichen Ergebnis. Auch hier ist ein weiteres Vorgehen ohne Identifikation der Fremdphase schwierig.

Die zweite Substanzklasse stellten die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikationen und deren Stabilisierung dar. Von Bismutoxid existieren vier unterschiedliche Phasen, die an Raumtemperatur stabile monokline  $\alpha$ -Phase, die metastabile tetragonale  $\beta$ -Phase, eine kubisch-flächenzentrierte Hochtemperatur- $\delta$ -Phase sowie die kubisch-innenzentrierte metastabile  $\gamma$ -Phase. Zwischen der  $\delta$ - und der  $\beta$ -Modifikation konnte mit Hilfe eines Symmetrieabbaus eine Verwandtschaft belegt werden. Farblich ist v. a. die gelb-orange  $\beta$ -Form interessant, weshalb unter anderem versucht wurde, diese mittels Substitution bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Als substituierende Elemente kamen  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  und  $\text{Mo}^{6+}$  in verschiedenen Gehalten zum Einsatz. Alle Verbindungen wurden durch Festkörperreaktion bei Temperaturen von 750-820°C an Luft aus stöchiometrischen Mengen der Oxide hergestellt. Eine Ausnahme bildet eine Synthese, in der eine lösliche Ce(IV)-Komponente in Form von  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  eingesetzt wurde.

Untersucht wurde auch die Abhängigkeit der Stabilisierung vom Substitutionsgrad anhand einer Y-Dotierung. Dabei ergab sich, dass bei niedrigen Gehalten zunächst die  $\beta$ -Phase, bei höheren die  $\delta$ -Modifikation erhalten wurde. Farblich waren keine der Y-dotierten Proben interessant.

Bei der Umsetzung mit  $\text{CeO}_2$  kommt es laut Literatur nicht zum Einbau des  $\text{Ce}^{4+}$  ins Kristallgitter. Stattdessen erfolgt die Stabilisierung der  $\beta$ -Phase durch Keimbildung, weshalb diese auch erst ab einem Prozentsatz von 15 Mol% stabilisiert wird und daher ein relativ hoher  $\text{CeO}_2$ -Anteil als Nebenphase im Produkt vorlag. Auch nach den hier durchgeführten Versuchen konnten keine Beweise für eine Substitution der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Struktur gefunden werden. Die Stabilisierung gelang jedoch bis zu einem Gehalt von lediglich 4 Mol% Ce(IV). Auch farblich zeigten diese Produkte gute Eigenschaften.

Substitutionen mit  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  führten ebenfalls immer zur  $\beta$ -Modifikation. Dabei wiesen v. a. die Produkte mit der Zr- und Nb-Dotierung sehr gute Farbwerte auf und zeigten sich in einem intensiv leuchtenden orange-gelben Farbton. Nach Dotierung mit  $\text{V}^{5+}$  wurde die  $\gamma$ -Modifikation erhalten, die farblich jedoch uninteressant war.

Durch den versuchsweisen Einbau von  $W^{6+}$  und  $Mo^{6+}$  wurden photochrome Proben erhalten, die farbmetrisch nicht näher untersucht wurden.

Als letzte Substanzklasse wurde das dunkelgrüne, Mn(V) enthaltende  $Ba_3Mn_2O_8$  sowie Dotierungsvarianten der Form  $Ba_{3-x}Sr_xMn_2O_8$  und  $Ba_3Mn_{2-x}P_xO_8$  betrachtet. Alle Synthesen wurden mittels Festkörperreaktionen bei je nach erwünschter Verbindung variierenden Reaktionsbedingungen aus den Oxiden bzw. Carbonaten durchgeführt.

Die undotierte Verbindung konnte problemlos aus unterschiedlichen Edukten in guter Reinheit erhalten werden. Der Einbau von Sr-Ionen auf Ba-Positionen erfolgte mit  $Sr(NO_3)_2$  als dotierender Komponente und sollte aus strukturellen Gründen theoretisch bis zu einem Drittel möglich sein. Praktisch ergibt sich jedoch lediglich bis zu einem Substitutionsgrad von  $x=0,5$ , was einem Sechstel entspricht, ein phasenreines Produkt. Bei höheren Gehalten entstand immer eine bislang unbekannte Nebenphase. Bei den Versuchen mit Phosphor wurden zunächst die Randphasen hergestellt und dann gemeinsam umgesetzt. Neben einer Mn-reichen Mischkristallphase lag jedoch auch immer  $Ba_3P_2O_8$  im Produkt vor.

Farblich waren sowohl die reine Verbindung als auch die niedrig dotierten Sr-Verbindungen interessant, während die Substitutionsversuche mit P aufgrund des im Produkt verbleibenden weißen Bariumphosphates lediglich zu einer Mischfarbe der Edukte führten.

Ansatzpunkte für die weitere Forschung ergeben sich in einigen Fällen sowohl in der Präparation als auch in kristallchemischen Analysen, v. a. aber im koloristischen Bereich. Technisch gesehen ist die Bestimmung der Farbmaßzahlen und deren Betrachtung lediglich ein erstes Indiz, um eine Aussage über die Farbe einer Substanz zu treffen. Die hier erhaltenen farblich interessanten Verbindungen müssten in weiterführenden Arbeiten anwendungsbezogene Untersuchungen durchlaufen. Notwendig wären Angaben über die chemische und thermische Stabilität, die Farbstärke und -sättigung, das Deckvermögen sowie die Lichtechtheit, da erst anhand dieser Parameter eine endgültige Aussage über die Tauglichkeit des Pigmentes für die Anwendung getroffen werden kann. Auch verarbeitungstechnische Eigenschaften wie die Dispergierbarkeit in Lacken spielen hierbei eine wichtige Rolle und müssten zunächst näher betrachtet werden.

## 8. ANHANG

### 8.1 Literaturverzeichnis

- [Bär80] Bärnighausen H., Group-Subgroup Relations Between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry, *MATCH* **1980**, 9, 139-175
- [BC83] Battle P., Catlow C., *J. Physical Chemistry*, **1983**, 16, 561-566
- [BC86] Battle P., Catlow C., *J. Solid State Chemistry*, **1986**, 185, 8-15
- [BD05] Booth J., Dann S., Int. Patent WO2005/052067 A1, **2005**
- [BDO05] Booth J., Dann S., Int. Patent WO2005/052068 A1, **2005**
- [BG88] Blower S.K., Greaves C., *Acta Crystallographica C*, **1988**, 44, 587-589
- [Bin10] Binder M., Farbe - ein Phänomen, Rev. Januar 2010, <http://www.binder-muc.de/index.php>
- [BO93] Bechinger C., Oefinger G., *J. Appl. Phys.*, **1993**, 74, 4527-4533
- [BP99] Patzke G., Binnewies M., *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, 1, 33-44
- [Bro05] Bronckhorst High-Tech B.V., *Benutzerhandbuch*, **2005**
- [BW98] Boldish S. I., White W. B., *Am. Miner.*, **1998**, 83, 865-871
- [CE91] Castro A., Enjalbert R., *Physica C*, **1991**, 185, 457-458
- [CE96] Chen X.I., Eysel W., *J. Solid State Chemistry*, **1996**, 127, 128-130
- [CIE32] CIE, *Commission Internationale de l'Éclairage Proceedings*, 1931, Cambridge University Press, Cambridge, **1932**
- [CIE64] CIE Proceedings (1964) Vienna Session, **1963**, B, 209-220, (Committee Report E-1.4.1), Bureau Central de la CIE, Paris
- [CS01] Cruz L.P., Savariault J.M., *J. Solid State Chemistry*, **2001**, 156, 349-354
- [DT96] Ducke J., Trömel M., *Acta Cryst.*, **1996**, C52, 1329-1331
- [EH95] Ercit T.S., Hawthorne F.C., *The Canadian Mineralogist*, **1995**, 33, 1223-1229

- [FH90] Ford A. N., Helou G., *Thermochim. Acta*, **1990**, 164, 395-40
- [Gal10] Gall L., Messen-Kontrollieren-Rezeptieren, Rev. Januar 2010, <http://www.farbmetrik-gall.de/index.html>
- [Hab04] Haberkorn R., ErlRay Version 5.0 – Programm zur Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen, Saarbrücken, **2004**
- [Hal10] Haller H., led-info das Rechercheportal, Rev. Juni 2010, <http://www.led-info.de/grundlagen/farbe/cie-farbtafel.html>
- [Har78] Harwig H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 444, 151-166
- [Hun64] Hund F., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, 333, 248-255
- [HV97] Hunter B. A., Vogt T., *J. Solid State Chemistry*, **1997**, 131, 317-325
- [HW95] Hollemann A.F., Wiberg E., *Lehrbuch d. anorg. Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, **1995**
- [HW78] Harwig A., Weenk J.W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 444, 167-177
- [ICS90] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database (Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmelinInstitut 1990), Release 97/1
- [ITC05] International Tables of Crystallography Vol. A, Space group Symmetry, Springer Verlag, **2005**
- [Jen84] Jenkins J.W., US Patent 4.448.608, **1984**
- [JS72] Jeitschko W., Sleight A. W., *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 3174
- [Kau07] Kaufmann K., Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung Cd-freier gelb-Rot-Pigmente, Diplomarbeit, Saarbrücken, **2007**
- [Kor69] Kortüm G., *Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, **1969**
- [LZ06] Li K., Zhang T., *J. Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 1029-1034
- [MG71] Miranday J., Gauthier G., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. C*, **1971**, 273, 970-971
- [MH09] Müller F., Hübner S., *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 3902
- [Mue96] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1996**
- [Mue04] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2004**, 630, 1519-1537
- [MW08] Mizoguchi H., Wattiaux A., *Mater. Res. Bull.*, **2008**, 43, 1943-1948

- [PCD07] Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA Release 2007/8
- [PDF01] PDF2-Datenbank, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, Release **2001**
- [PE00] Advanced Spectroscopy Software Package Version 2.0, Perkin-Elmer **2000**
- [PM02] Popovic L., Manoun B., *J. Alloys Compds*, **2002**, 343, 82-89
- [Ra05] Ra H.S., Synthese und optische Charakterisierung von Metallvanadaten, -niobanten und -tantalaten des Typs  $AB_2O_6$ , *Diplomarbeit*, Saarbrücken, **2005**
- [RS92] Radaev S. F., Simonov V.I., *Kristallographiya*, **1992**, 37, 914-941
- [SB80] Shannon R.D., Bierlein J.D., *J. Phys. Chem. Solids*, **1980**, 41, 117-122
- [Sha76] Shannon R.D., *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751
- [Sil37] Sillen L.G., *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, **1937**, 12A, 1
- [SK54] Scholder R., Klemm W. *Ang.Chem.*, **1954**, 66, 461-492
- [ST85] Sekiya T., Tsuzuki A., *Mat. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1383-1389
- [ST86] Sekiya T., Tsuzuki A., *Mat. Res. Bull.*, **1986**, 21, 601-608
- [TOP03] TOPAS Version 2.1, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Bruker AXS, Karlsruhe, **2003**
- [WP00] Warda S., Pietzuch W., *J. Solid State Chemistry*, **2000**, 149, 209-21
- [WS99] Weller M.T., Skinner S.J., *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 154-156

## 8.2 Tabellen aller Ansätze

In den folgenden Tabellen sind für viele Ansätze die wichtigsten Informationen zusammengefasst. Diese umfassen die Molprozentage der eingesetzten Edukte, die Reaktionsbedingungen sowie die Produkte teilweise mit Angabe der Gewichtsprozentage. Proben, die aufgrund von Problemen während der Reaktionsführung nicht sinnvoll charakterisiert werden konnten, sind hierbei nicht aufgeführt. Ebenso wurde mit Versuchen verfahren, die nur aus Gründen der Reproduzierbarkeit durchgeführt wurden.

Tabelle A. 1 Versuche zu ZnO*SnO*TiO <sub>2</sub> , Art und Gehalt der entstehenden Phasen										
Nr.	ZnO	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Rb	Pigment	Sn	Spinell Zn <sub>2</sub> Sn <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> (Rutil)	SnO <sub>2</sub>	Weitere
kka009	23	35 SnO	42	850 °C/6h/Vak	92,0	2,7		2,1	3,2	
kka023	28	34 SnO	38	800 °C/5h/N <sub>2</sub>	91,3	0,3		5,9	2,5	
kka048	28	34	38	800 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	62,4	5,6	26,8	1,3	3,9	
kka049	28	34	38	860 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	59,6	8,1	28,6	1,6	2,0	
kka050	28	34	38	800 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	4,5	3,3	19,8	1,1	41,9	29,4 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka052	28	34	38	860 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	31,8	0,3	31,7	8,0	28,9	
kka070	28	34	38	800 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	65,9	4,1	25,7	0,7	3,5	
kka072	28	34	38	750 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10		3,0	19,3	1,0	39,3	30,1 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 6,5 Anatas
kka073	28	34	38	900 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	51,7	6,3	36,4	3,0	2,7	
kka074	28	34	38	780 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	36,1	8,9	20,5	1,4	11,9	18,4 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 2,8 Anatas
kka075	28	34	38	830 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	60,7	5,8	28,3	2,1	3,1	
kka076	28	34	38	860 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	55,2	0,4	22,5	7,3	14,7	
kka077	28	34	38	815 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10	64,1	2,5	27,3	1,7	4,5	
kka078	28	34	38	900 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	67,5	1,3	19,3	5,5	6,3	
kka079	28	34	38	950 °C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	62,2	0,5	21,2	4,1	12,0	

Fortsetzung Tabelle A. 1 Versuche zu ZnO*SnO*TiO <sub>2</sub>										
Nr.	ZnO	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Rb	Pigment	Sn	Spinell Zn <sub>2</sub> Sn <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> (Rutil)	SnO <sub>2</sub>	Weitere
kka080	28	34	38	800°C /5h N <sub>2</sub> /CO-90:10 50 ml/min	59,6	2,6	25,1	1,9	6,3	4,6 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka082	28	34	38	800°C /5h N <sub>2</sub> /CO-80:20 50 ml/min	31,2	18,4	34,2	2,4	1,5	12,2 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka083	28	34	38	780°C /5h N <sub>2</sub> /CO-80:20 50 ml/min	19,7	19,6	28,8	2,0	0,5	25,8 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 3,6 Anatas
kka084	28	34	38	830°C /5h N <sub>2</sub> /CO-80:20 50 ml/min	28,4	14,6	35,6	9,5	1,4	10,5 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka085	28	34	38	900°C /3h N <sub>2</sub> /CO-95:5	60,0	5,7	28,4	2,1	3,8	
kka086	28	34	38	860°C /3h N <sub>2</sub> /CO-95:5	33,9		30,7	6,5	28,9	
kka087	28	34	38	860°C /7h N <sub>2</sub> /CO-95:5	63,1	0,2	27,5	0,3	9,0	
kka088	28	34	38	900°C /7h N <sub>2</sub> /CO-95:5	74,2	2,3	19,2	1,1	3,2	
kka094	28	34	38	800°C /7h N <sub>2</sub> /CO-95:5	17,2	2,9	16,7	0,5	33,2	30,5 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka095	28	34	38	800°C /3h N <sub>2</sub> /CO-95:5	6,3	1,5	20,4		43,9	27,9 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka096	28	34	38	800°C /3h N <sub>2</sub> /CO-90:10	10,2	1,8	22,2		40,8	25,1 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka098	28	34	38	800°C /7h N <sub>2</sub> /CO-90:10	68,8	2,4	24,9		4,0	
kka100	28	34	38	860°C /7h N <sub>2</sub> /CO-90:10	52,0	9,0	33,7	3,2	2,1	
kka101	28	34	38	860°C /3h N <sub>2</sub> /CO-90:10	52,6	0,3	26,2	2,4	18,6	
kka102	28	34	38	780°C /7h N <sub>2</sub> /CO-90:10	40,5	12,4	22,0		4,8	19,2 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 1,1 Anatas
kka107	28	34	38	800°C /5h N <sub>2</sub> /CO-95:5	6,0	1,2	16,0		41,2	35,1 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
kka108	28	34	38	780°C /3h N <sub>2</sub> /CO-90:10	6,5	4,8	19,5	0,3	36,0	27,3 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 5,6 Anatas
kka109	28	34	38	800°C /3h N <sub>2</sub> /CO-90:10	29,1	4,2	21,3	0,2	26,2	19,1 Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle A. 2 Versuche zu $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$ (Herstellung aus $\text{SnO}$ , $\text{TiO}_2$ und $\text{WO}_3$ )						
Nr.	Rb	Produkte				Bemerkung
ACF_G2	Vak/6h 700°C	72,0 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	8,4 $\text{SnWO}_4$	$\text{SnO}_2$	Sn	1,4fach $\text{SnO}$
kka114	Vak/24h 700°C	88,7 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	11,3 $\text{SnWO}_4$			
kka114b	Vak/ 2 x 24h 700°C	85,0 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	15,0 $\text{SnWO}_4$ Pnna, P2,3			
kka124	Vakuu/24h 850°C	67,0 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	33,0 $\text{SnWO}_4$			
kka137	Vak/48h 700°C	$\text{SnWO}_4$	100 $\text{SnWO}_4$			
kka138	Vak/700°C 48h	86,7 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	10,4 $\text{SnWO}_4$	1,8 $\text{SnO}_2$	1,1 Sn	kka114 + $\text{SnO}$
kka139	Vak/24h 700°C	85,2 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	14,8 $\text{SnWO}_4$ Pnna, P2,3			$\text{SnWO}_4$ als Edukt
kka140	Vak/24h 700°C	91,3 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	8,3 $\text{SnWO}_4$	0,4 Sn		1,2fach $\text{SnO}$
kka141	Vak/24h 950°C	51,3 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	48,7 $\text{SnWO}_4$			
kka174	Vak/24h 700°C	96.9 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	3.1 $\text{TiO}_2$ (Anatas)			1,5fach $\text{TiO}_2$
kka174b		96.4 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	3.6 $\text{TiO}_2$ (Anatas)			3h kugel -gemahlen
kka175	Vak/24h 700°C	82.7 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	17.3 $\text{TiO}_2$ (Anatas)			2fach $\text{TiO}_2$
kka178	$\text{N}_2$ /10h 700°C	82.4 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	12.3 $\text{SnWO}_4$	5.3 $\text{SnO}_2$		100ml/min
kka179	$\text{N}_2$ /10h 700°C	84.3 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	3.3 $\text{SnWO}_4$	8.9 $\text{TiO}_2$ (Anatas)	3.5 $\text{SnO}_2$	100ml/min 1,5fach $\text{TiO}_2$
kka182	$\text{N}_2$ /24h 700°C	92.1 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	6.8 $\text{TiO}_2$ (Anatas)	1.1 $\text{SnO}_2$		
kka187	$\text{N}_2$ /24h 700°C	96.5 $\text{Sn}_2\text{TiWO}_7$	3.5 $\text{TiO}_2$ (Anatas)			50ml/min 1,5fach $\text{TiO}_2$

Tabelle A. 3 Versuche zu Sn-Nb-Oxiden (Herstellung aus $\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{SnO}$ )				
Nr.	Verbindung	Rb	Produkte	
kka089	$\text{SnNb}_2\text{O}_6$	Vak/4h 900°C	100 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$	
kka090	$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Vak/4h 900°C	98,7 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1,3 $\text{SnO}_2$
kka092	$\text{SnNb}_2\text{O}_6$	$\text{N}_2$ /4h 900°C	95,3 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$	0,9 Sn 0,4 $\text{SnO}_2$
kka089	$\text{SnNb}_2\text{O}_6$	Vak/4h 900°C	100 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$	4,7 $\text{SnO}_2$

Tabelle A. 4 Versuche zu $M_{2-x}Bi_xSn_2O_7$ (M = Y, La)						
Nr.	Verbindung	Edukte $Bi_2O_3$ , $SnO$ +	Rb	Produkte		
ACF_G1	$Bi_2Sn_2O_7$		Luft/6h 900 °C	$Bi_2Sn_2O_7$		
kka110	$YBiSn_2O_7$	$Y_2O_3$	Luft, 2x48h 1400 °C	87,9 $YBiSn_2O_7$	12,1 $SnO_2$	nicht im thermodyn. Glg.
kka111	$ErBiSn_2O_7$	$Er_2O_3$	Luft, 2 x 48h 1400 °C	93,5 $ErBiSn_2O_7$	6,5 $SnO_2$	nicht im thermodyn. Glg.
kka112	$YbBiSn_2O_7$	$Yb_2O_3$	Luft, 2 x 48h 1400 °C	91,4 $YbBiSn_2O_7$	8,6 $SnO_2$	nicht im thermodyn. Glg.
kka113	$YBiSn_2O_7$	$Y_2O_3$	Luft, 2 x 48h 1200 °C	93,0 $YBiSn_2O_7$	7,0 $SnO_2$	nicht im thermodyn. Glg.
kka123	$LaBiSn_2O_7$	$La_2O_3$	Luft/48h 1200 °C	95,0 $LaBiSn_2O_7$	5,0 $SnO_2$	
kka126	$Bi_{1,8}La_{0,2}Sn_2O_7$	$La_2O_3$	Luft/48h 1200 °C	$Bi_{2-x}La_xSn_2O_7$	$SnO_2$	
kka127	$Bi_{1,6}La_{0,4}Sn_2O_7$	$La_2O_3$	Luft/48h 1200 °C	$Bi_{2-x}La_xSn_2O_7$	$SnO_2$	
kka128	$Bi_{1,4}La_{0,6}Sn_2O_7$	$La_2O_3$	Luft/48h 1200 °C	$Bi_{2-x}La_xSn_2O_7$	$SnO_2$	

Tabelle A. 5 Versuche zu $Sn_{2-x}M_xTiNbO_{6-x}F_{1+x}$ (M = Na, K) (Herstellung aus $SnF_2$ , $SnO$ , $TiO_2$ , $Nb_2O_5$ )							
Nr.	Verbindung	weitere Edukte	Rb	Produkte			
kka230	$Sn_2TiNbO_6F$		300 °C/3h, 700 °C/10h, Vak	81 $Sn_2TiNbO_6F$	19 $SiO_2$		
kka231	$Sn_2TiNbO_6F$		300 °C/6h, 700 °C/12h, Vak	96 $Sn_2TiNbO_6F$	4 $SiO_2$		
kka232	$Sn_2TiNbO_6F$		700 °C/20h, Ar (50 ml/min)	$Sn_2TiNbO_6F$	n. i.		
kka234	$Sn_2TiNbO_6F$		300 °C/2h, 700 °C/5h , $N_2$ (10 ml/min)	90 $Sn_2TiNbO_6F$	10 $TiO_2$		
kka263	$Sn_2TiNbO_6F$		400 °C/1h, 700 °C/ 12h, $N_2$ (30 ml/min)	$Sn_2TiNbO_6F$	$TiO_2$	n. i.	
kka274	$Sn_2TiNbO_6F$		350 °C/2h, 700 °C/ 12h, Ar (10 ml/min)	77,8 $Sn_2TiNbO_6F$	22,2 $TiO_2$		
kka283	$Sn_2TiNbO_6F$		350 °C/2h, 700 °C/ 12h, Ar (10 ml/min)	84,1 $Sn_2TiNbO_6F$	15,9 $TiO_2$		1,2facher Über- schuss $SnF_2$
kka236	$NaSnTiNbO_5F_2$	$NaF$	300 °C/6h, 700 °C/12h, Vak	$NaSnTiNbO_5F_2$	$TiO_2$ $SiO_2$	n. i.	
kka238	$NaSnTiNbO_5F_2$	$NaF$	700 °C/12h, Vak	$NaSnTiNbO_5F_2$	$TiO_2$	n. i.	
kka240	$KSnTiNbO_5F_2$	$KF$	300 °C/6h, 700 °C/12h, Vak	$KSnTiNbO_5F_2$	$TiO_2$	n. i.	
ACFG8a	$Sn_2TiNbO_6F$		300 °C/3h , 700 °C/10h, Vak	$Sn_2TiNbO_6F$			
ACFG8b	$Na_{0,5}Sn_{1,5}TiNbO_{5,5}F_{1,5}$	$NaF$	300 °C/3h , 700 °C/10h, Vak	$NaSnTiNbO_5F_2$	$TiO_2$	n. i.	
ACFG8b	$NaSnTiNbO_5F_2$	$NaF$	300 °C/3h , 700 °C/10h, Vak $N_2/CO$ -95:5	$NaSnTiNbO_5F_2$	$TiO_2$	n. i.	

Tabelle A. 6 Stabilisierte Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen

Nr.	Verbindung	Edukt Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	Rb	Produkte			Bemerkung
kka115	Bi <sub>1,4</sub> Y <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m			
kka116	Bi <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m		
kka117	BiYO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m	n.i.		
kka153	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/72h 820 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	CeO <sub>2</sub>		nicht ab- geschreckt
kka154	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (26Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/72h 820 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	CeO <sub>2</sub>		nicht ab- geschreckt
kka156	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/72h 820 °C; abg.	71.2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	14.7 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	14.1 CeO <sub>2</sub>	
kka157	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (26Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/72h 820 °C, abg.	72.3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	27.7 CeO <sub>2</sub>		
kka160	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	50.2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	35.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	14.7 CeO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka161	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (26Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	73.9 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	26.1 CeO <sub>2</sub>		kugel- gemahlen
kka166	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	52.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	34.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	13.8 CeO <sub>2</sub>	kugelgemahlen Tablette
kka167	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/120h 820 °C, abg.	39.4 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	46.6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	14.0 CeO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka168	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/120h 820 °C, abg.	71.4 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	11.4 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	14.2 CeO <sub>2</sub>	
kka170	Bi <sub>1,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>3,1</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Luft/48h 750 °C	87.2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	4.7 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23	8,1 ZrO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka171	Bi <sub>1,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> O <sub>3,15</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Luft/48h 750 °C	82.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	4.9 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23	13 ZrO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka172	Bi <sub>1,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>3,2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Luft/48h 750 °C	72.5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	9.5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23	18 ZrO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka173	Bi <sub>1,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>3,25</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Luft/48h 750 °C	56 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	17 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23	27 ZrO <sub>2</sub>	kugel- gemahlen
kka176	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (20 Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	78.6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	1.8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m	19.5 CeO <sub>2</sub>	

Fortsetzung Tabelle A. 6 Stabilisierte Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modifikationen							
Nr.	Verbindung	Edukt Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	Rb	Produkte			Bemerkung
kka177	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	94.8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	5.2 CeO <sub>2</sub>		Tablette
				99.1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	0.9 CeO <sub>2</sub>		Tablette gemörsert
kka180	Bi <sub>1,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>3,05</sub>		Luft/48h 750 °C	98.5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	1.5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23		
kka181	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Luft/72h 820 °C, abg	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1			Tablette unten gemessen
				CeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	Tablette oben gemessen.
				Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	CeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	Tablette gemörsert
kka184	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (26Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/70h 820 °C, abg.	73.8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	26.2 CeO <sub>2</sub>		größerer Ansatz für Kugelmühle
kka185	Bi <sub>1,875</sub> Y <sub>0,125</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c			
kka186	Bi <sub>1,875</sub> Y <sub>0,125</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C, abg.	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c			
kka191	Bi <sub>1,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> O <sub>3,05</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	93.7 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	6.3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka192	Bi <sub>1,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> O <sub>3,1</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	81.4 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	18.6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka193	Bi <sub>1,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>3,15</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka195	Bi <sub>1,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> O <sub>3,05</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c			
kka196	Bi <sub>1,9</sub> Ta <sub>0,1</sub> O <sub>3,1</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka197	Bi <sub>1,85</sub> Ta <sub>0,15</sub> O <sub>3,15</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	91.7 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c	8.3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka198	Bi <sub>1,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3,05</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Luft/10h 750 °C, abg.	97.0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23	3.0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m		
kka241	Bi <sub>1,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P42 <sub>1</sub> c			
kka242	Bi <sub>1,7</sub> Y <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	100 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm3m			

Fortsetzung Tabelle A. 6 Stabilisierte Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modifikationen							
Nr.	Verbindung	Edukt Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	Rb	Produkte			Bemerkung
kka243	Bi <sub>1,6</sub> Y <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m			
kka244	Bi <sub>1,3</sub> Y <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m			
kka245	Bi <sub>1,2</sub> Y <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m			
kka246	Bi <sub>1,1</sub> Y <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m	n.i.		
kka247	Bi <sub>1,975</sub> Y <sub>0,025</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1			
kka248	Bi <sub>1,1</sub> Y <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C, abg.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m	n.i.		
kka249	BiYO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luft/12h 800 °C, abg.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m	n.i.		
kka250	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (26Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/60h 820 °C, abg.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	CeO <sub>2</sub>		aus Ce(IV)- Lsg.
kka260	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (8Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	87,8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	12,2 CeO <sub>2</sub>		mit zwischen- mahlen
kka261	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (12Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	88,4 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	11,6 CeO <sub>2</sub>		mit zwischen- mahlen
kka262	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	92,1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	8,9 CeO <sub>2</sub>		mit zwischen- mahlen
kka269	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (16Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/60h 820 °C, abg.	74,9 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	25,1 CeO <sub>2</sub>		aus Ce(IV)- Lsg.
kka293	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (4Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/60h 820 °C, abg.	94,8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	4,6 CeO <sub>2</sub>	0,6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	aus Ce(IV)- Lsg.
kka294	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (8Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	86,5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	13,5 CeO <sub>2</sub>		mit zwischen- mahlen
kka295	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (8Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	87,3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	12,7 CeO <sub>2</sub>		mit zwischen- mahlen, ZrO <sub>2</sub> - Perlen
kka296	BiO <sub>1,5</sub> *CeO <sub>2</sub> (4Mol%)	CeO <sub>2</sub>	Luft/820 °C 3x30h	69,8 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P4 <sub>2</sub> 1c	5,3 CeO <sub>2</sub>	24,9 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P 12 <sub>1</sub> /c1	mit zwischen- mahlen

Tabelle A.7 Dotierungsversuche von Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>						
Nr.	Edukte			Verbindung	Rb	
kka147	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /10h 900 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka194	BaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /5h 900 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaMnO <sub>3</sub>
kka200	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/12h 900 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka201	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	SrCO <sub>3</sub>	Ba <sub>1,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/12h 900 °C	Sr <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka206	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>1,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/24h 900 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,2,98</sub>
kka207	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>1,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/24h 900 °C	Sr <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka208	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka209	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka210	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Nebenphase
kka211	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>1,8</sub> Sr <sub>1,2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Nebenphase
kka212	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>1,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /12h 900 °C	Ba <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Nebenphase
kka215		MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Sr <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>15</sub> SrMnO <sub>3</sub>
kka216	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka217	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka218	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka219	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /20h 900 °C	Ba <sub>2,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
kka225	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sub>2,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/20h 900 °C	Ba <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Nebenphase
kka257	BaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /24h 900 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

Fortsetzung Tabelle A.7 Dotierungsversuche von Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>						
Nr.	Edukte			Verbindung	Rb	
kka258	BaCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/50h 1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka259	BaO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/50h 1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka264	BaCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /24h 300/600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka265	BaO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /24h 300/600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka266	BaCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/24h 300/600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka267	BaO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/24h 300/600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> wenig Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
kka268	BaO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/24h 300/600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
kka273	BaO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/3h 300 °C, 3h 600 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
kka275	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>1,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>8</sub>	Luft/48h 900 °C	Edukte + unbekannte Nebenphase
kka276	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>0,4</sub> P <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	Luft/48h 900 °C	Edukte
kka277	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>1,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>8</sub>	Luft/48h 950 °C	Edukte + unbekannte Nebenphase
kka280	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>0,4</sub> P <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	Luft/48h 1000 °C	Edukte + unbekannte Nebenphase
kka279d	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Ba <sub>3</sub> Mn <sub>1,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> /4x48h 1000 °C	Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + Mischkristall
kka285b	BaCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Luft/2x48h 600/1000 °C	Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

Fortsetzung Tabelle A.7 Dotierungsversuche von $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$						
Nr.	Edukte			Verbindung	Rb	
kka286c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{1,8}\text{P}_{0,2}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka287c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{1,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka288c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{1,8}\text{P}_{0,2}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka289c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{MnPO}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka290c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{0,8}\text{P}_{1,2}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka291c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{0,6}\text{P}_{1,4}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall
kka292c	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$		$\text{Ba}_3\text{Mn}_{0,2}\text{P}_{1,8}\text{O}_8$	$\text{O}_2/3 \times 48\text{h}$ 1000 °C	$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Mischkristall

## 8.3 Kristallographische Daten

Tabelle B.1				
Y <sub>2.22</sub> Dy <sub>0.3</sub> Ho <sub>0.12</sub> Er <sub>0.3</sub> Tm <sub>0.06</sub> Yb <sub>0.3</sub> Lu <sub>0.06</sub> Na <sub>4.06</sub> Ca <sub>0.36</sub> Mn <sub>0.18</sub> Ti <sub>9.56</sub> Nb <sub>1.56</sub> Zn <sub>2.81</sub> FeSi <sub>0.11</sub> O <sub>32.34</sub> F <sub>8</sub>				
Muratait F $\bar{4}3m$ (Nr. 216) nach ICSD # 81595				
a=14.886 Å, $\alpha=90^\circ$ V=3298.633 Å <sup>3</sup>				
b=14.886 Å, $\beta=90^\circ$				
c=14.886 Å, $\gamma=90^\circ$				
	x	y	z	SOF
Y	0.18120	0	0	0.37000
Dy	0.18120	0	0	0.05000
Ho	0.18120	0	0	0.02000
Er	0.18120	0	0	0.05000
Tm	0.18120	0	0	0.01000
Yb	0.18120	0	0	0.05000
Lu	0.18120	0	0	0.01000
Na	0.18120	0	0	0.35000
Ca	0.18120	0	0	0.06000
Mn	0.18120	0	0	0.03000
TiM1	0.16290	0.16290	0.50870	0.76000
NbM1	0.16290	0.16290	0.13000	0.50870
NaM1	0.16290	0.16290	0.50870	0.11000
ZnM2	-0.17220	-0.17220	-0.17220	0.48000
FeM2	-0.17220	-0.17220	-0.17220	0.25000
NaM2	-0.17220	-0.17220	-0.17220	0.16000
TiM2	-0.17220	-0.17220	-0.17220	0.11000
ZnT	0.50000	0.50000	0.50000	0.89000
SiT	0.50000	0.50000	0.50000	0.11000
O1	0.29760	0.07290	0.07290	1.00000
O2	0.39620	0.39620	0.74200	0.82000
O3	0.57380	0.57380	0.57380	1.00000
O4	0.25000	0.25000	0.76700	0.08333
O5	0.01500	0.25000	0.25000	0.70000
F5	0.01500	0.25000	0.25000	0.30000
O6	-0.07900	-0.07900	-0.07900	0.45000
F6	-0.07900	-0.07900	-0.07900	0.55000
F	0.10600	0.10600	0.08500	0.33333

Tabelle B.2					
CaF <sub>2</sub> Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225) nach ICSD # 41413					
a=5.463 Å, $\alpha=90^\circ$ V=163,04 Å <sup>3</sup>					
b=5.463 Å, $\beta=90^\circ$					
c=5.463 Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	4a	0	0	0	1.0
O1	8c	0.25	0.25	0.25	1.0

Tabelle B.3					
Sn <sub>2</sub> TiWO <sub>7</sub> Fd $\bar{3}$ m (Nr. 227) nach PCD # 307080					
a=10.36 Å, $\alpha=90^\circ$ V=1111.9 Å <sup>3</sup>					
b=10.36 Å, $\beta=90^\circ$					
c=10.36 Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
O1	48f	0.4286	0.125	0.125	1
Ti	16d	0.5	0.5	0.5	0.5
W	16d	0.5	0.5	0.5	0.5
Sn	16c	0	0	0	1
O2	8a	0.125	0.125	0.125	1

Tabelle B.4					
SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> C2/c (Nr.15) nach ICSD # 202827					
a=17.093 Å, $\alpha=90^\circ$ V=463.3 Å <sup>3</sup>					
b=4.877Å, $\beta=90.85^\circ$					
c=5.558Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Sn1	4e	0	0.24046(11)	0.25	1
Nb	8f	0.33007(2)	0.25807(7)	0.32770(7)	1
O1	8f	0.4269(2)	0.4201(10)	0.4013(8)	1
O2	8f	0.3574(2)	0.0419(10)	0.0692(8)	1
O3	8f	0.2192(2)	0.0632(9)	0.3527(7)	1

Tabelle B.5					
$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14) nach ICSD # 94231					
a=5.8915(1) Å, $\alpha=90^\circ$ V=334.28 Å <sup>3</sup>					
b=8.1772(4) Å, $\beta=112.83(1)^\circ$					
c=7.5286(4) Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	4e	0.5238(5)	0.1852(3)	0.3631(3)	1
Bi2	4 e	0.0381(5)	0.0428(3)	0.7769(3)	1
O1	4 e	0.7779(6)	0.3022(4)	0.7071(5)	1
O2	4 e	0.2356(6)	0.0515(4)	0.1271(3)	1
O3	4 e	0.2689(6)	0.0276(4)	0.5121(5)	1

Tabelle B.6					
$\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c (Nr. 114) nach ICSD # 62979					
a=7.741 Å, $\alpha=90^\circ$ V=337.6 Å <sup>3</sup>					
b=7.741 Å, $\beta=90^\circ$					
c=5.634 Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	8 e	0.0178(8)	0.2539(7)	0.2532(10)	1
O1	8 e	0.295(1)	0.3074(7)	0.027(2)	1
O2	4 d	0	0.5	0.101(2)	1

Tabelle B.7					
$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225) nach PCD # 1212223					
a=5,6542(5) Å, $\alpha=90^\circ$ V=180.76 Å <sup>3</sup>					
b=5,6542(5) Å, $\beta=90^\circ$					
c=5,6542(5) Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	4a	0	0	0	1.0
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.75

Tabelle B.8					
$\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I23 (Nr. 197) nach ICSD # 39619					
a=10.2501(5) Å, $\alpha=90^\circ$ V=1076.92 Å <sup>3</sup>					
b=10.2501(5) Å, $\beta=90^\circ$					
c=10.2501(5) Å, $\gamma=90^\circ$					
		x	y	z	SOF
Bi1	24 f	0.1760(5)	0.3203(5)	0.0096(5)	1
Bi2	2 a	0	0	0	0.8
O1	24 f	0.1365(8)	0.2476(8)	0.5038(8)	1
O2	8 c	0.1874(8)	0.1874(8)	0.1874(8)	1
O3	8 c	0.8885(8)	0.8885(8)	0.8885(8)	0.8

Tabelle B.9					
Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub> R $\bar{3}$ mH (Nr. 166) nach ICSD # 280045					
a=5.710730(16) Å, $\alpha=90^\circ$ V=605.64 Å <sup>3</sup>					
b=5.710730(16) Å, $\beta=90^\circ$					
c=21.44382(10) Å, $\gamma=120^\circ$					
		x	y	z	SOF
Ba1	3 a	0	0	0	1
Ba2	6 c	0	0	0.20692(6)	1
Mn1	6 c	0	0	0.40708(10)	1
O1	18 h	0.16175(12)	0.3235(2)	0.56538(4)	1
O2	6 c	0	0	0.32914(7)	1

**Tabelle B.10 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $\delta$ - und  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

(1)	<b>Fm<math>\bar{3}</math>m (225)</b>			<b>I4/mmm (139)</b>			<b>P4<math>_2</math>/mmc (131)</b>			<b>P4<math>_2</math>/mcm (132)</b>			<b>P4c2 (116)</b>			<b>P4<math>_2</math>,c (114)</b>			<b>P4<math>_2</math>,c (114)</b>			
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
(2)	a=5.654 Å b=5.654 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a= 3.998 Å b= 3.998 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a= 3.998 Å b= 3.998 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=5.654 Å b=5.654 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=5.654 Å b=5.654 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=5.654 Å b=5.654 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.996 Å b=7.996 Å c=5.654 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
(3)	$I\bar{3}$ $\frac{1}{2}(a+b)$ , $\frac{1}{2}(-a+b)$ , c	$k2$ Nullpunkts- verschiebung $\frac{1}{2} 0 0$	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ Nullpunkts- verschiebung $0 0 \frac{1}{4}$	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c	$k2$ (a+b), (-a+b), c
Bi1	4a	0 0 0	2a	0 0 0	2d	0,5 0 0	4j	0,5 0,75 0	4e	0,25 0,25 0,75	4e	0,25 0,25 0,75	4e	0,25 0,25 0,75	8e	0 0,75 0,25	8e	0 0,75 0,25	8e	0 0,75 0,25	8e	0 0,75 0,25
O1					2f	0,5 0,5 0,25	4e	0,5 0 0,25	4i	0,5 0 0	4i	0,5 0 0	4i	0,5 0 0	8e	0,5 0,5 0,5	8e	0,5 0,5 0,5	8e	0,5 0,5 0,5	8e	0,5 0,5 0,5
O2							2d	0,5 0,5 0,25	2d	0,5 0,5 0,25	2d	0,5 0,5 0,25	2d	0,5 0,5 0,25	4d	0,5 0 0	4d	0,5 0 0	4d	0,5 0 0	4d	0,5 0 0
O3					2e	0 0 0,25	2b	0 0 0,25	2c	0 0 0	2c	0 0 0	2c	0 0 0	2a	0 0 0,5	2a	0 0 0,5	2a	0 0 0,5	2a	0 0 0,5
O4															2b	0 0 0,5	2b	0 0 0,5	2b	0 0 0,5	2b	0 0 0,5

(1) Raumgruppe (Nr.)

(2) Elementarzelle (gegebenenfalls nach Transformation)

(3) Transformationsbedingungen