

---

## Kapitel 5

### Eigenschaften der Na-Fe-Mo-Oxide

In diesem Kapitel werden die untersuchten Eigenschaften der Na-Fe-Mo-Oxide beschrieben und diskutiert. Dabei stehen die thermischen Stabilitäten und das magnetische Verhalten im Vordergrund. Ferner werden Vorversuche zur Charakterisierung der katalytischen Aktivität für die Partialoxidation von Propen vorgestellt.

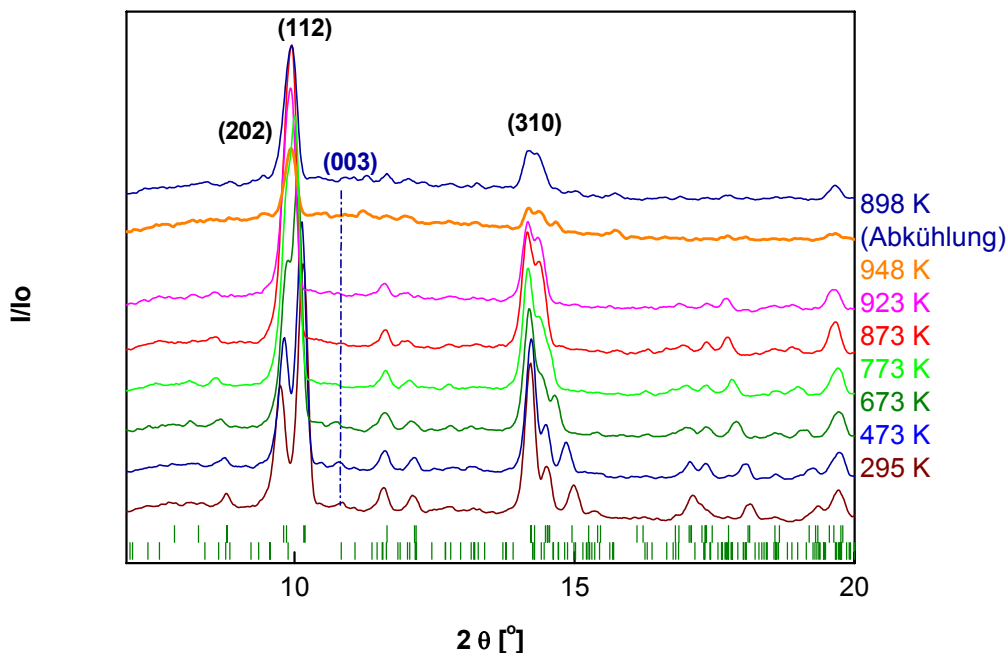
#### 5.1 Thermische Eigenschaften

Um das Hochtemperaturverhalten der Phasen im Na-Fe-Mo-O-System aufzuklären, wurden an Proben mit hoher Phasenreinheit thermoanalytische Experimente (DSC) und Pulverdiffraktometrie bei hohen Temperaturen durchgeführt. Das besondere Interesse lag hierbei auf den Stabilitätsbereichen der einzelnen Phasen, möglichen Phasenumwandlungen, Schmelzpunktbestimmung sowie dem Einfluss der Temperatur auf die Gitterparameter. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen erfolgten mit dem in Kapitel 4 beschriebenen STOE STADI/P Pulverdiffraktometer. Für Untersuchungen bei hohen Temperaturen sind die Proben in Quarzkapillaren eingefüllt, teilweise luftdicht versiegelt und Daten bis zu 1173 K in Debye-Scherrer-Geometrie mittels eines Bildplatten-detektors gesammelt worden. Die Auswertung der Pulverdiffraktometrie-Daten erfolgte wiederum mittels Rietveld-Verfeinerung. Die angegebenen Standardabweichungen für die thermischen Ausdehnungen der Gitterparameter stehen in Einklang mit der von Berar und Lelann 1991 vorgeschlagenen Berechnungsweise.

## 5.1.1 Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen und Oxidationsreaktionen

### 5.1.1.1 $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$

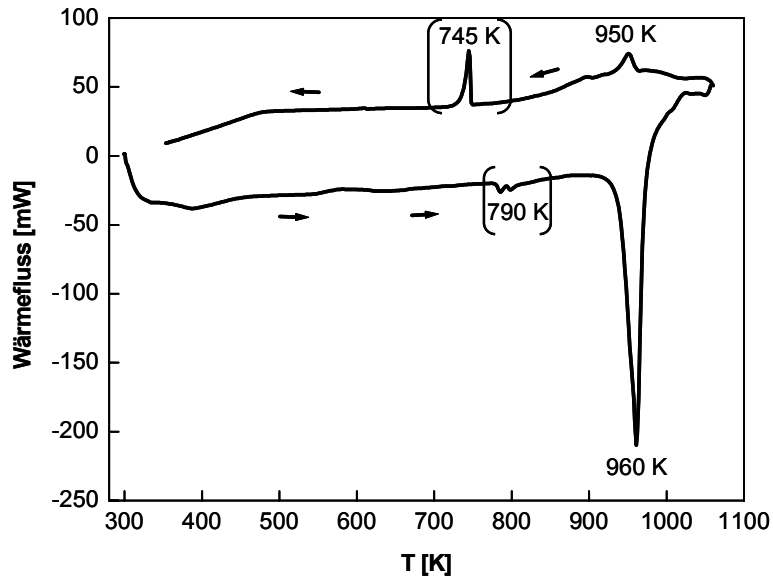
In einer Probe aus 93 %  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und 7 %  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  konnte die Fremdphase  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis zu einer Temperatur von 773 K nachgewiesen.  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  erwies sich in den Messungen bis 948 K stabil. Bei 948 K reduziert sich die Reflexintensität erheblich bei gleichzeitigem Anstieg des Untergrunds, ein Hinweis auf den Schmelzbeginn.



**Abbildung 5.1:** Gemessene Diffraktogramme aus Röntgenbeugungsanalysen von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Markierungen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (obere Reihe) und  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (untere Reihe). Reflexindizes von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  in schwarz, die von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in blau.

Diese Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen decken sich mit der DSC-Kurve. Hier trat bei 790 K ein erster kleiner Peak auf, der dem geringen  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Anteil zugeordnet wird. Ein großer endothermer Peak bei 960 K entspricht dem Schmelzvorgang. In der Abkühlkurve treten bei 950 K und 745 K zwei exotherme Peaks auf, der erste aufgrund der Kristallisation aus der Schmelze, der zweite ohne eindeutige Zuordnung. Da der zweite Peak auch in anderen Proben zu beobachten war, könnte es sich um ein Artefakt handeln. Bevor dies durch eine Leer- oder Standardmessung geklärt werden konnte, kam es zu einer irreparablen Schädigung des Messgeräts durch „zusätzliches Material“ im Rohr außerhalb des Tiegels. Diese Verunreinigung zeigt offensichtlich zwischen 700 und 800 K Übergänge. Klevtsova 1975 berichtet von einem inkongruenten Schmelzen bei einem Schmelzpunkt von 943 K, ferner von einer allmählichen Aufschmelzung, so daß das System bis auf 1043 K

überhitzt werden kann. Dies stimmt mit den eigenen Beobachtungen in weiteren DSC-Messungen überein, in denen der Schmelzpeak zwischen 940 K und 960 K gefunden wurde.

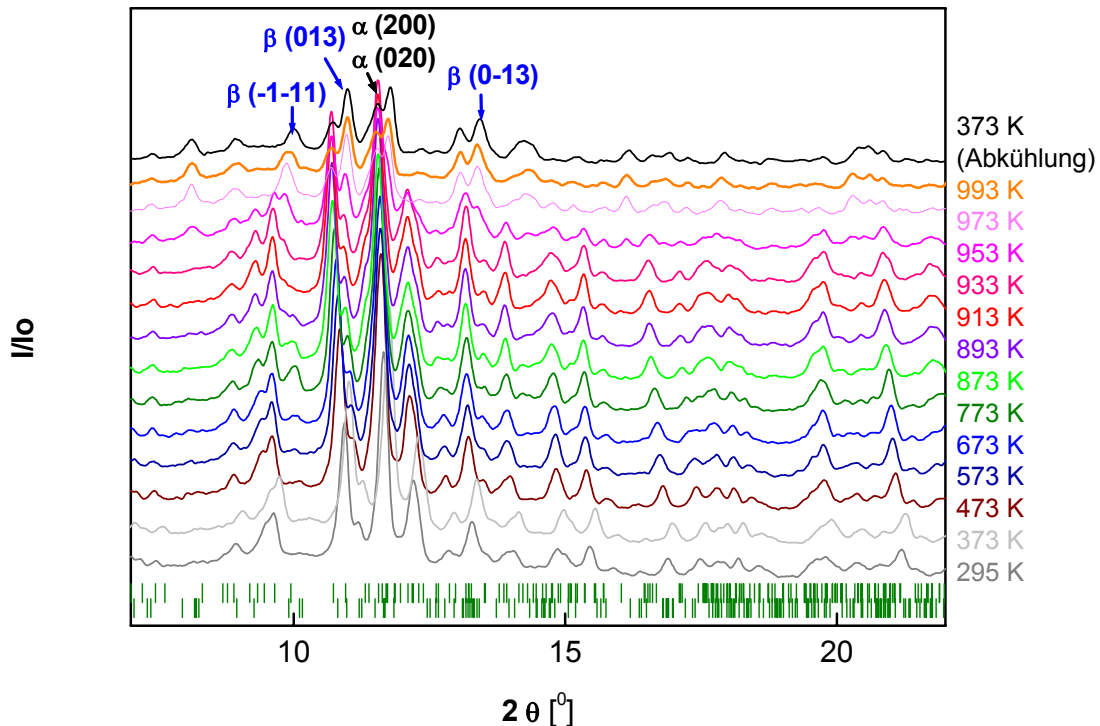


**Abbildung 5.2:** DSC-Kurve für  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $m=123$  mg, Heiz-/Kühlrate= 10 K/min. Die Klammern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die im Text beschriebenen Peaks probenunabhängig auftreten und als Artefakte interpretiert wurden.

Das thermische Verhalten von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  an Luft wurde ebenfalls untersucht. Die Diffraktogramme sind hier nicht aufgeführt, da diese den Diffraktogrammen aus den Untersuchungen in geschlossenen Quarzkapillaren mit einer Stabilität der Phase bis 948 K ähneln. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da in  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  sowohl Fe als auch Mo bereits in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen und eine Oxidationsreaktion somit nicht zu erwarten ist.

### 5.1.1.2 $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  steht die Frage nach der Phasenbeziehung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und den Umwandlungsbedingungen  $\alpha \rightarrow \beta$  im Vordergrund. Die im Kapitel 4 „Herstellung phasenreiner Proben“ beschriebenen Syntheseveruche ergaben, daß eine gezielte Herstellung der  $\beta$ -Modifikation nur durch Quenchen einer für 2 Tage bei 873 K getemperten ursprünglich aus  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bestehenden Probe möglich ist.



**Abbildung 5.3:** Gemessene Diffraktogramme aus Röntgenbeugungsanalysen von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Markierungen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (obere Reihe) und  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (untere Reihe). Indizierte Reflexe von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sind in schwarz angegeben, die von  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in blau.

Ausgehend von Röntgenbeugungsexperimenten im Temperaturbereich 290–993 K und Haltezeiten von 15 Minuten pro Temperaturintervall zeigt sich, daß  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis 933 K stabil bleibt. Ab 953 K läßt sich ein  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Anteil nachweisen, der bei 973 K signifikant zunimmt. Die Reflexe der 993 K-Messung können vollständig durch  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erklärt werden. Dies ändert sich auch beim anschließenden Abkühlen der Probe nicht mehr, wie in Abbildung 5.3 bei 373 K dokumentiert.

Zur genaueren Bestimmung der Umwandlungsparameter, wurde eine zweite  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten untersucht (Abbildung 5.4 und Tabelle 5.1).

In der zweiten Messung bestätigte sich die Stabilität von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis 933 K. Es zeigte sich allerdings auch, daß bei einer längeren Haltezeit eine nahezu vollständige Umwandlung zum  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bereits bei 953 K erfolgen kann.

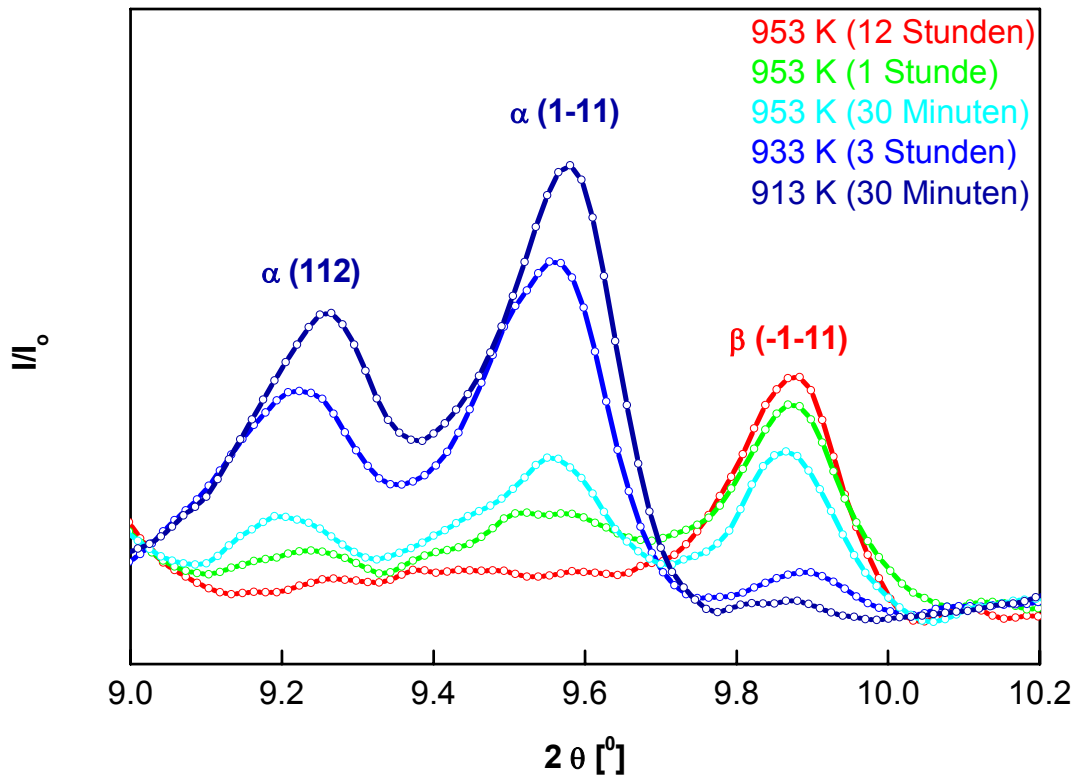


Abbildung 5.4: Diffraktogramme im Temperaturbereich der Phasenumwandlung von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  nach  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

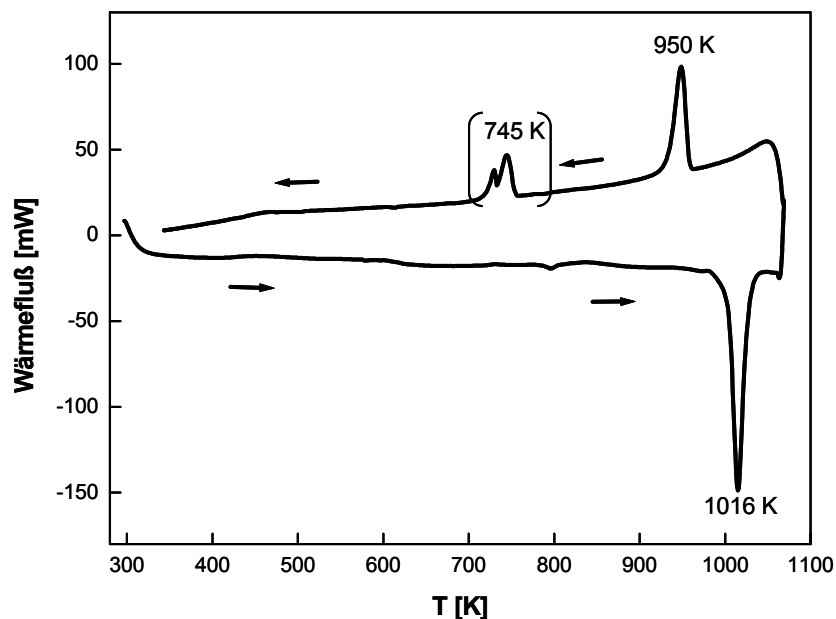
T [K]	Haltezeit [min]	$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [Gew.%]	$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [Gew.%]
873	30	100	0
893	30	100	0
913	30	100	0
933	30	100	0
953	30	34.9 ( 2.8)	65.1 ( 3.6)
953	60	15.4 ( 2.8)	84.6 ( 4.5)
953	90	10.0 ( 2.9)	90.0 ( 4.9)
953	120	6.0 (2.3)	94.0 ( 4.3)
953	150	3.6 (2.8)	96.4 (5.6)
953	180	3.8 (2.7)	96.2 (5.5)
953	720	8.3 (0.4)	91.7 (3.0)
933 (Abkühlung)	30	6.9 (0.7)	93.1 (5.0)
673 (Abkühlung)	30	4.9 (1.9)	95.1 (3.6)
373 (Abkühlung)	30	6.1 (0.9)	93.9 (6.4)

Tabelle 5.1: Anteile von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten.

Die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  erfolgt also mit einer ausgeprägten kinetischen Hemmung. Dies ist ebenso wenig überraschend wie die extreme Hysterese beim anschließenden Abkühlen, da es sich bei dem Phasenübergang zwischen den beiden isosymmetrischen Polymorphen um einen Übergang erster Ordnung handeln muß (Christy 1995).

In thermoanalytischen Experimenten (DSC) im Temperaturbereich zwischen 290-1073 K wird für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ein endothermer Peak bei 1016 K ermittelt. In der Abkühlkurve treten 2 Peaks auf, der erstere bei 950 K aufgrund der Erstarrung aus der Schmelze, der zweite ohne eindeutige Zuordnung. Da der zweite Peak auch in der  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ -Probe zu beobachten war, könnte es sich um einen Artefakt handeln, wie bereits in Unterabschnitt 5.1.1.1 ausgeführt.

Demnach findet die Phasenumwandlung von  $\alpha \rightarrow \beta$  kurz unterhalb des Schmelzpunktes statt. Die Temperaturdiskrepanzen zwischen Herstellungstemperatur und Ofentemperatur könnten auf die unterschiedlichen Heizumgebungen und -bedingungen zurück zu führen sein. Die absoluten Temperaturen lassen sich daher nur begrenzt vergleichen.



**Abbildung 5.5:** DSC-Experiment an  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $m=152$  mg, Heiz-/Kühlrate = 10 K/min. Vermutete Artefakte sind eingeklammert.

Die Temperaturstabilität von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  an Luft wurde ebenfalls mittels Hochtemperaturröntgenpulverbeugung analysiert. Die dafür verwendete Probe enthielt neben 90 %  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  einen Bestandteil von 10 %  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ .  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bleibt bis 720 K stabil. Ab 770 K erscheinen zusätzliche Reflexe von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ . Bei 820 K werden

weitere Reflexe von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  beobachtet, hingegen keine Reflexe von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Der  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Anteil steigt bei 720 K auf 20 % und bleibt bis 820 K konstant.

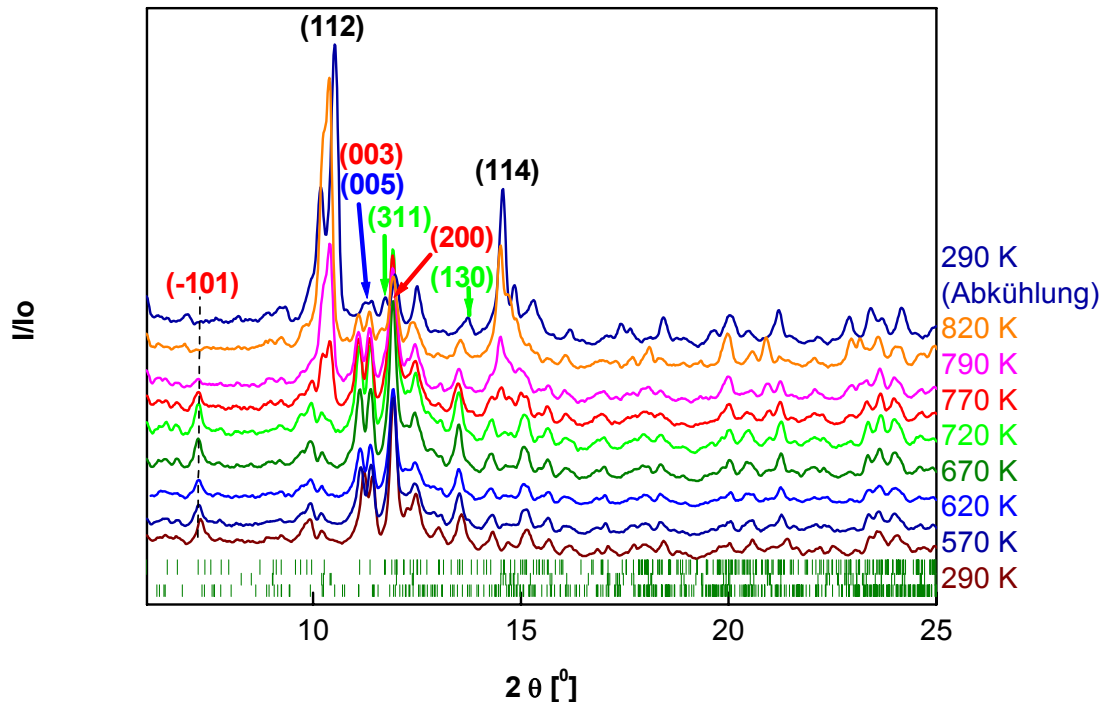


Abbildung 5.6: Gemessene Diffraktogramme von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen an Luft. Die Reflexreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (obere Reihe),  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (mittlere Reihe) und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (untere Reihe). Indizierte Reflexe von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in rot, von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  in blau, von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  in schwarz und von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in grün.

### 5.1.1.3 $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Ausgehend von einer 90 %  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe mit 10 %  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , ergeben die Röntgenbeugungsexperimente einen Stabilitätsbereich für  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis 973 K. Übrig bleibt bei 1023 K der  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Anteil der ursprünglichen Probe. Auch beim Abkühlen dominiert dieser Anteil. So enthält die Ausgangsprobe nach Abkühlung auf 573 K 88.3 %  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , 5.9 %  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und 5.8 %  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Der hohe  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Anteil steht im Einklang mit den Syntheseversuchen in Kapitel 2. Bei diesen Versuchen erhielt man ebenfalls  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Anteile durch Tempern der Phase bei ausreichend hohen Temperaturen.

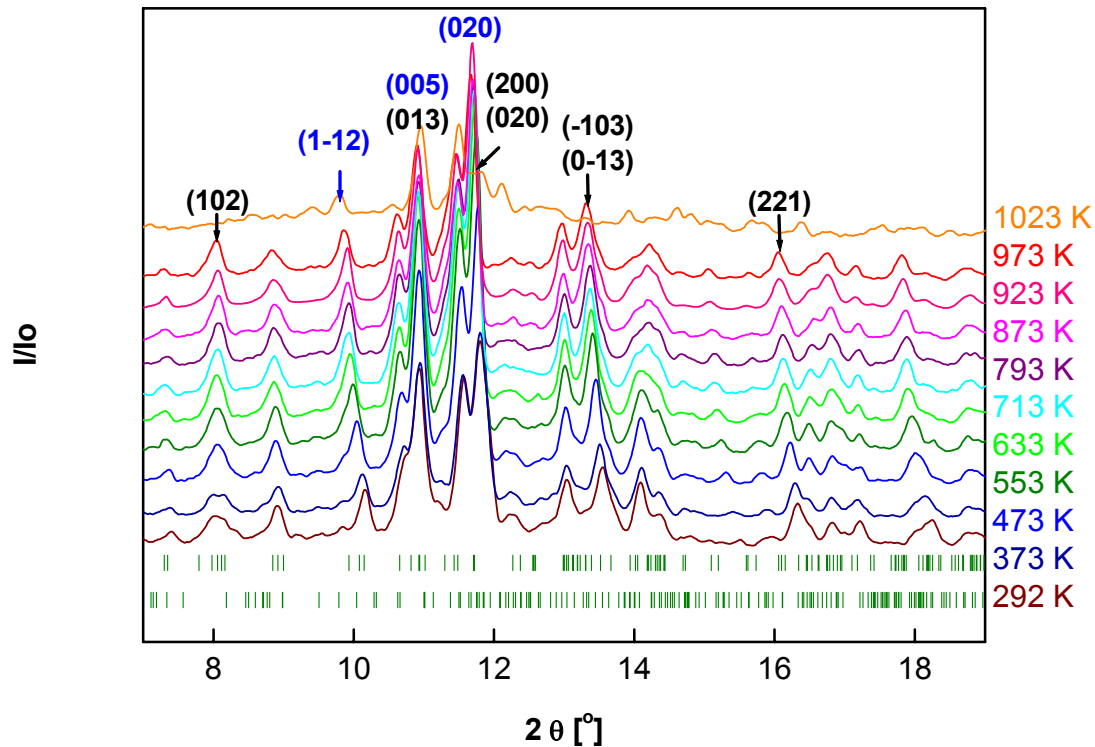


Abbildung 5.7: Gemessene Diffraktogramme aus Röntgenbeugungsanalysen von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Markierungen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (obere Reihe) und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (untere Reihe). Indizierte Reflexe  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in schwarz und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  in blau.

Der Schmelzpunkt für  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wird in der DSC-Kurve bei 1000 K beobachtet. Die Erstarrung der Schmelze erfolgt bei 943 K. Die weiteren endothermen Peaks bei 785 K, 797 K sowie die exothermen Peaks bei 762 K und 730 K können keiner Phasenumwandlung zugeordnet werden. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1.2. beschrieben, ließ sich auch hier nicht mehr prüfen, ob es sich um ein Messartefakt handelt.

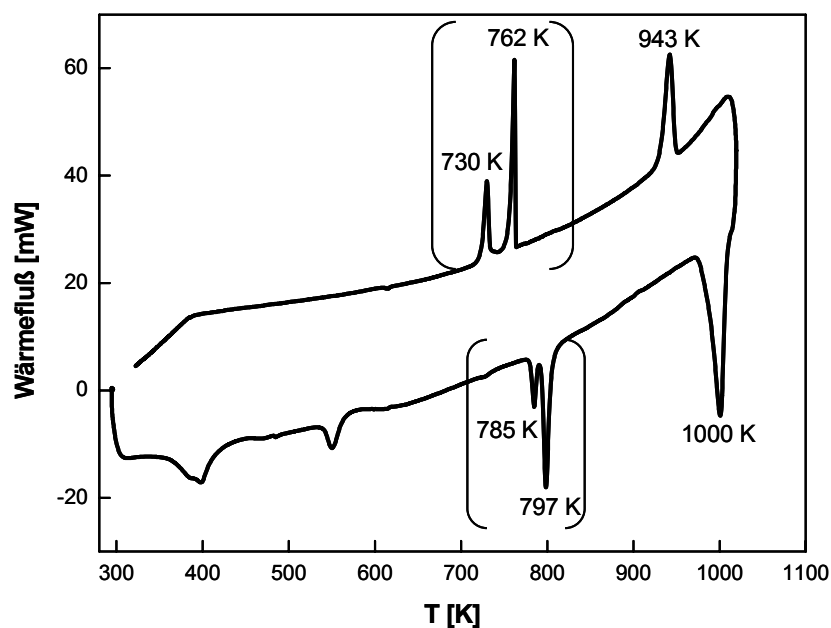


Abbildung 5.8: DSC-Experiment an  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $m=123$  mg, Heiz-/Kühlrate = 5 K/min. Vermutete Artefakte sind eingeklammert.

An Luft bleibt  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis 673 K stabil. Ab 750 K ließ sich  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  nachweisen. Bei 873 K wurde  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  vollständig zu  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxidiert. Die Phasenanteile (in Gew.-%: 68 %  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ , 28%  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) führen zu folgender Reaktionsgleichung:

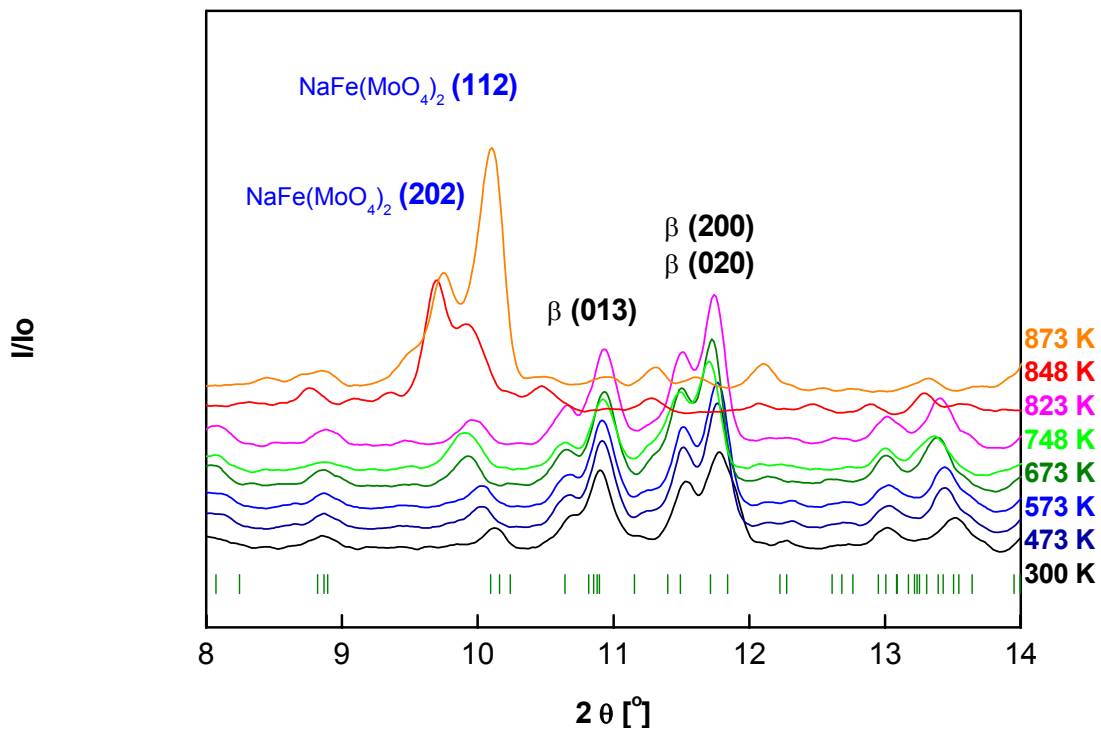


Abbildung 5.9: Gemessene Diffraktogramme von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen an Luft. Die Reflexreihe entspricht den Bragg-Reflexen von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

### 5.1.1.4 NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

Ausgehend von einer Probe bestehend aus 71.8 % NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, 15.5 % α-FeMoO<sub>4</sub>, 8.3 % β-NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und 4.4 % NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurden im Temperaturbereich 302-1173 K die Zusammensetzungen der kristallinen Bestandteile bestimmt:

T [K]	NaFe <sub>4</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> [Gew.%]	α-FeMoO <sub>4</sub> [Gew.%]	β-NaFe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Gew.%]	NaFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Gew.%]
302	71.8 (2.8)	15.5 (1.3)	8.36 (2.5)	4.48 (0.9)
373	71.6 (3.8)	15.1(1.4)	8.8(2.9)	4.6 (1.0)
473	69.1 ( 4.2)	16.4( 1.5)	9.0 ( 3.2)	5.6 ( 1.0)
573	70.4 ( 4.5)	16.5 ( 1.7)	8.6 ( 3.4)	4.5 ( 1.0)
673	77.0 ( 5.7)	4.0 ( 1.7)	13.4 ( 4.1)	5.6 ( 1.4)
753	77.0 ( 1.9)	3.8 ( 0.1)	13.6 ( 0.2)	5.7 ( 0.1)
833	89.6 ( 2.4)	0	7.2 ( 0.2)	3.2 ( 0.1)
973	89.4 (1.69)	0	7.4 (0.1)	3.2 (0.1)
1023	100	0	0	0
1073	100	0	0	0
1123	100	0	0	0
1173	100	0	0	0

**Tabelle 5.2:** Kristalline Phasenzusammensetzung der NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Probe bei verschiedenen Temperaturen.

Mit steigender Temperatur erhöhte sich der NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Phasenanteil bis 100 % bei 1023 K. Dementsprechend veränderte sich der Anteil der restlichen Phasen mit steigender Temperatur: Die NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- und β-NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Anteile erreichen bei 973 K ihre obere thermische Stabilitätsgrenze. Der Phasenanteil von β-NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bleibt bei 295 – 573 K mit 7-8 % annähernd konstant, erreicht im Temperaturbereich von 673-753 K sein Maximum mit ca. 13 % und nimmt anschließend ab. NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> bleibt bis 1073 K stabil. Die Intensität der NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Reflexe verringert sich deutlich in der 1123 K- und 1213 K-Messung. Bei Abkühlen der Probe erscheinen wieder die NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Reflexe.

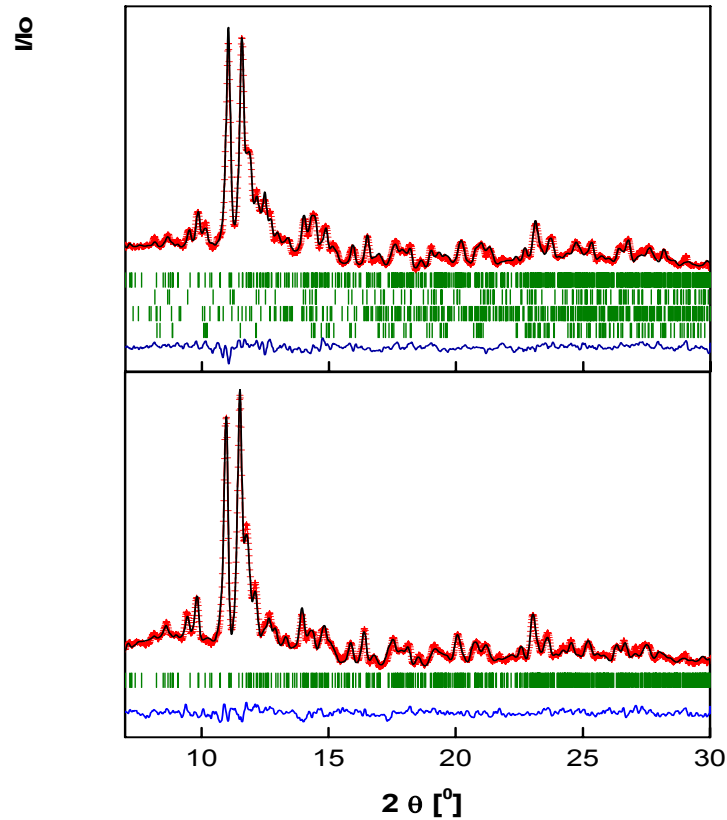


Abbildung 5.10: Gemessene und berechnete Diffraktogramme von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  bei Zimmertemperatur (oben) und 1023 K (unten). Eingezeichnet sind die Bragg-Reflexe für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ,  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (Reihenfolge von oben nach unten).

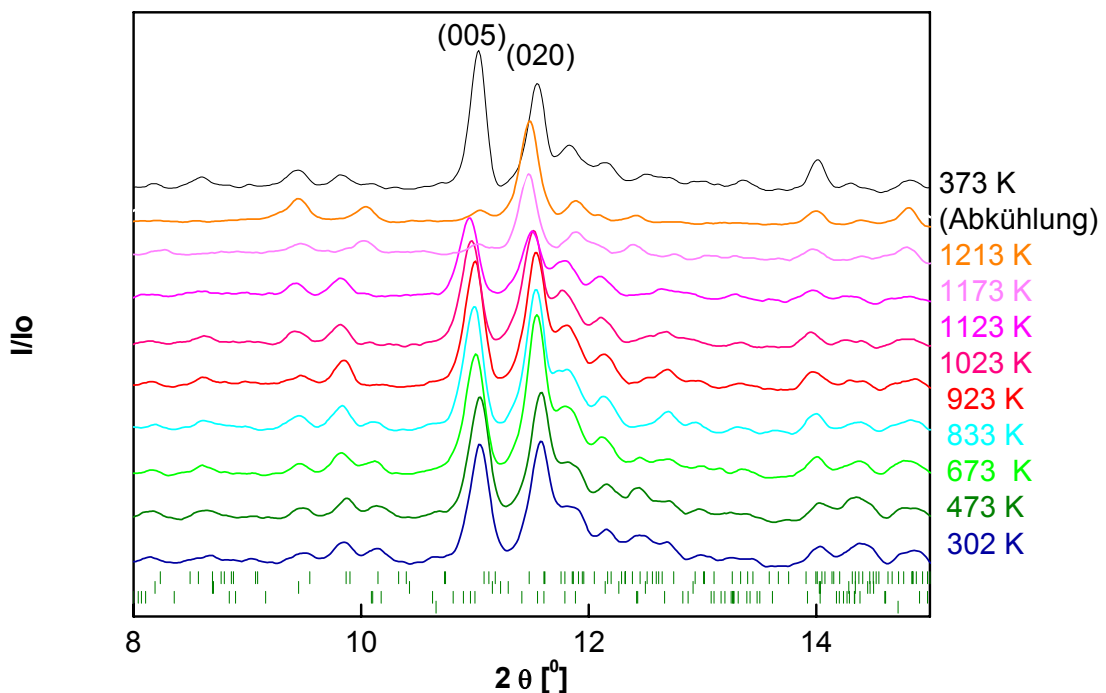
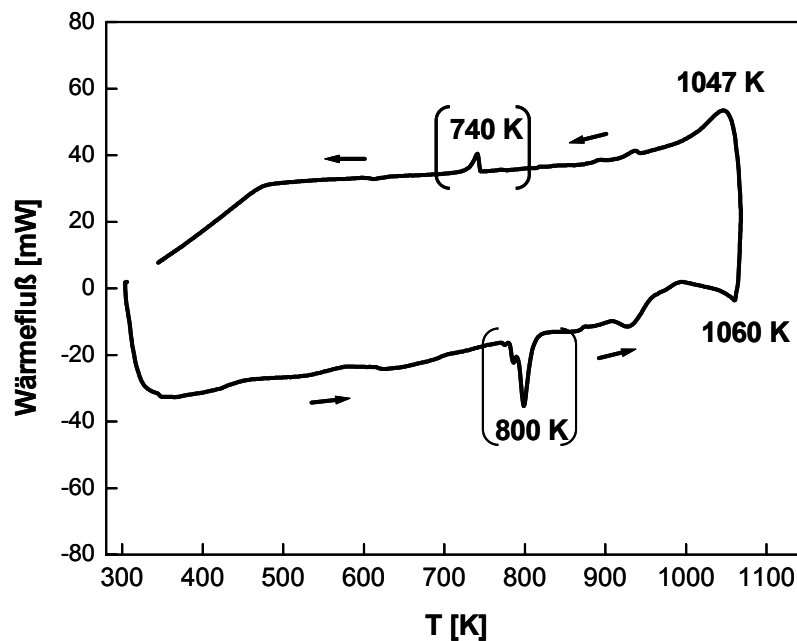


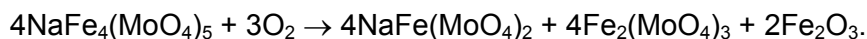
Abbildung 5.11: Wie Abbildung 5.10, aber nur ein Ausschnitt bei verschiedenen Temperaturen. Indiziert sind die beiden stärksten Reflexe der Hauptphase. Die Markierungsreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (obere Reihe),  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  (mittlere Reihe) und  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (untere Reihe).

Die Heizkurve der thermoanalytischen Messung ist durch 2 endotherme Peaks bei 800 K und 1060 K charakterisiert. Während der 800 K Peak, in Anbetracht der Zunahme der Hauptphase und Reduktion der Nebenbestandteile in diesem Temperaturbereich, höchstwahrscheinlich durch die Reaktion von  $\alpha$ -FeMoO<sub>4</sub> und eines Teils von  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zu NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> zustande kommt, kennzeichnet der Kurvenanstieg am oberen Ende des Messbereichs bei 1060 K vermutlich den beginnenden Phasenübergang, der wie in Abbildung 5.11 gezeigt, auf 1213 K bestimmt wurde. Für die isotype Verbindung NaMg<sub>3</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> wird der Schmelzpunkt mit 1263 K angegeben (Klevtsova et al. 1993).



**Abbildung 5.12:** DSC-Experiment an NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, m=121 mg, Heiz-/Kühlrate = 10 K/min. Vermutete Artefakte sind eingeklammert.

In Hochtemperaturphasenanalysen an Luft erwies sich NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> bis 673 K stabil.  $\alpha$ -FeMoO<sub>4</sub>-Reflexe ließen sich bis 573 K nachweisen. Bei 773 K bildeten sich Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Anteil erhöhte sich bei dieser Temperatur (Tabelle 5.3). Bei 873 K kommt es zu einer vollständigen Umwandlung von NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> zu NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Reaktion hierfür lautet:



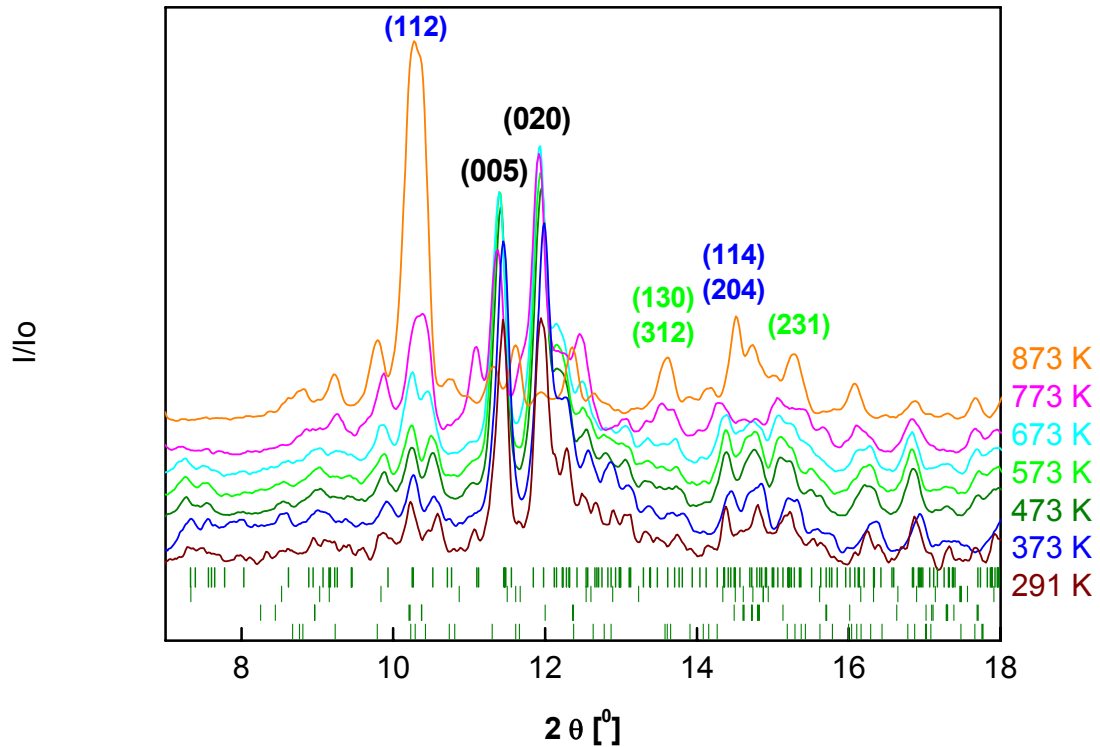


Abbildung 5.13: Gemessene Diffraktogramme von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  an Luft bei verschiedenen Temperaturen. Die Markierungsreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (obere Reihe),  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  (2.Reihe),  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (3.Reihe) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (untere Reihe). Indizierte Reflexe  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  in schwarz,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  in blau, und  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in grün.

T [K]	$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ [Gew. %]	$\alpha\text{-FeMoO}_4$ [Gew. %]	$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ [Gew. %]	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [Gew. %]	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ [Gew. %]
302	90.2 (2.1)	4.6(0.8)	5.2(0.4)	0	0
373	90.0(4.0)	5.2( 0.2)	4.8( 0.2)	0	0
473	89.5(4.9)	6.1( 2.3)	4.4( 1.1)	0	0
573	89.4 (7.5)	5.9( 0.1)	4.57( 0.1)	0	0
673	88.7( 5.1)	2.0( 0.3)	9.4( 0.30)	0	0
773	51.6( 4.4)	3.5( 1.5)	13.3( 3.5)	7.1( 1.5)	24.4( 2.8)
873	0	0	8.2( 2.2)	51.3( 5.1)	40.5( 3.7)

Tabelle 5.3: Kristalline Phasenzusammensetzung der  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen an Luft.

### 5.1.1.5 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Wie bei den meisten bisher beschriebenen Phasen (Ausnahme  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) zeigt auch  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  keinen Phasenübergang vor der Schmelze, sondern bleibt bis zum Schmelzen stabil. Für die Untersuchung kam eine Probe mit 92 %  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , 7 %  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  sowie einer weiteren Fremdphase von ca. 1 %, die aufgrund des geringen Anteils nicht identifiziert werden konnte, zum Einsatz. Bei 823 K verschwinden die  $\alpha\text{-Na}_2(\text{MoO}_4)$ -Reflexe, die bei 773 K letztmals nachweisbar sind.

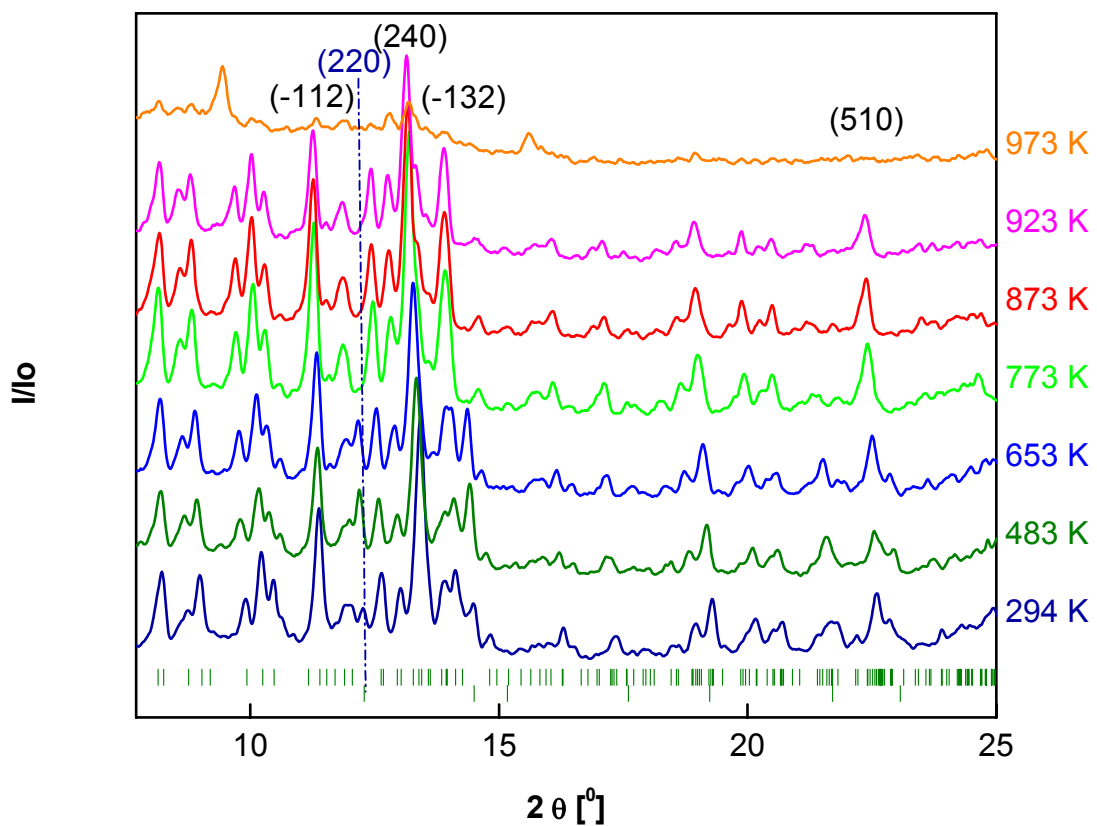


Abbildung 5.14: Gemessene Röntgendiffraktogramme von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  im Temperaturbereich 294-1173 K. Indiziert sind die Reflexe der Hauptphase sowie ein signifikanter  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Reflex (gestrichelte Linie). Die Reflexreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (obere Reihe) und  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (untere Reihe).

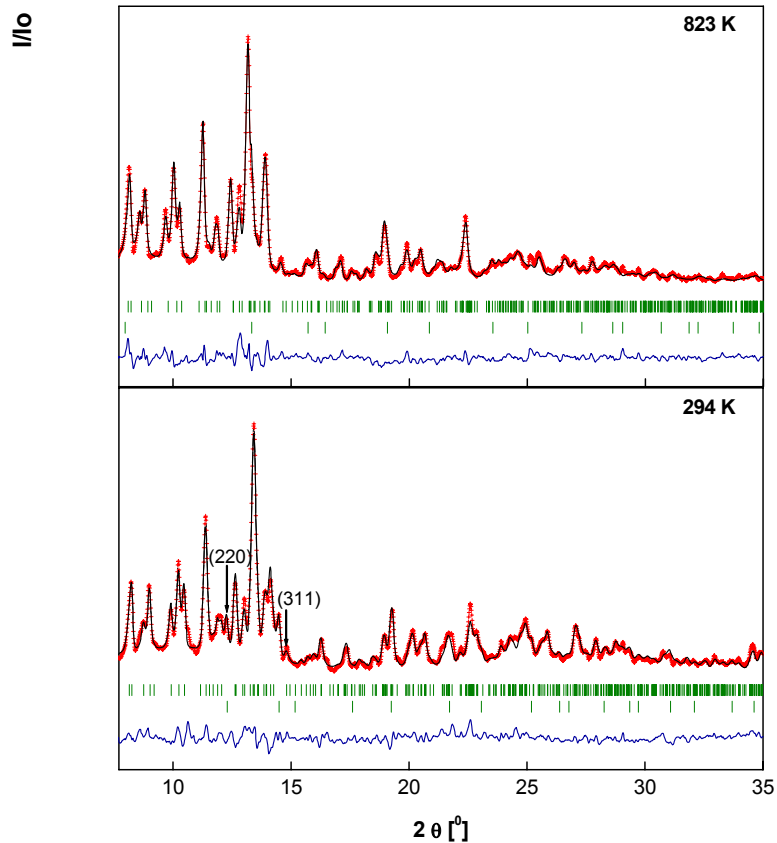


Abbildung 5.15: Gemessene und berechnete Diffraktogramme von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei Zimmertemperatur und 823 K. Reflexe von  $\alpha\text{-Na}_2(\text{Mo}_4)$  bei Zimmertemperatur sind mit Pfeilen markiert.

Die DSC-Heizkurve zeigt bei 970 K einen endothermen Peak, der sich dem Schmelzpunkt von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zuordnen lässt. Der exotherme Peak bei 914 K kennzeichnet die Erstarrung aus der Schmelze.

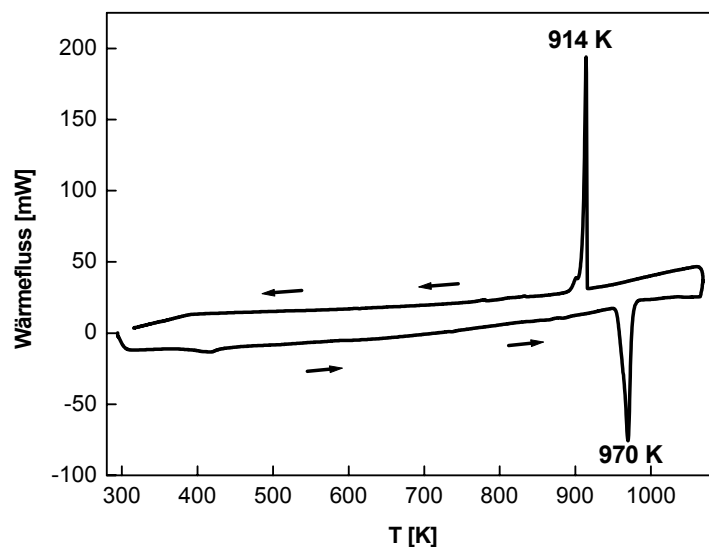


Abbildung 5.16: DSC-Experiment von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $m=128$  mg, Heiz-/Kühlrate = 5 K/min. Dies war die erste DSC-Messung, bei der sich noch kein „zusätzliches Material“ im Rohr befand. Daher enthält die Kurve keine Artefakte.

An Luft bleibt  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bis 650 K stabil. Ab 698 K bilden sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sowie mindestens eine weitere nicht identifizierte Phase, die eine komplizierte Struktur mit hohen d-Werten aufweist. Dieses Reaktionsprodukt konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Als Einkristall in einer für Röntgenstrukturanalyse ausreichenden Größe wurde nur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gefunden.

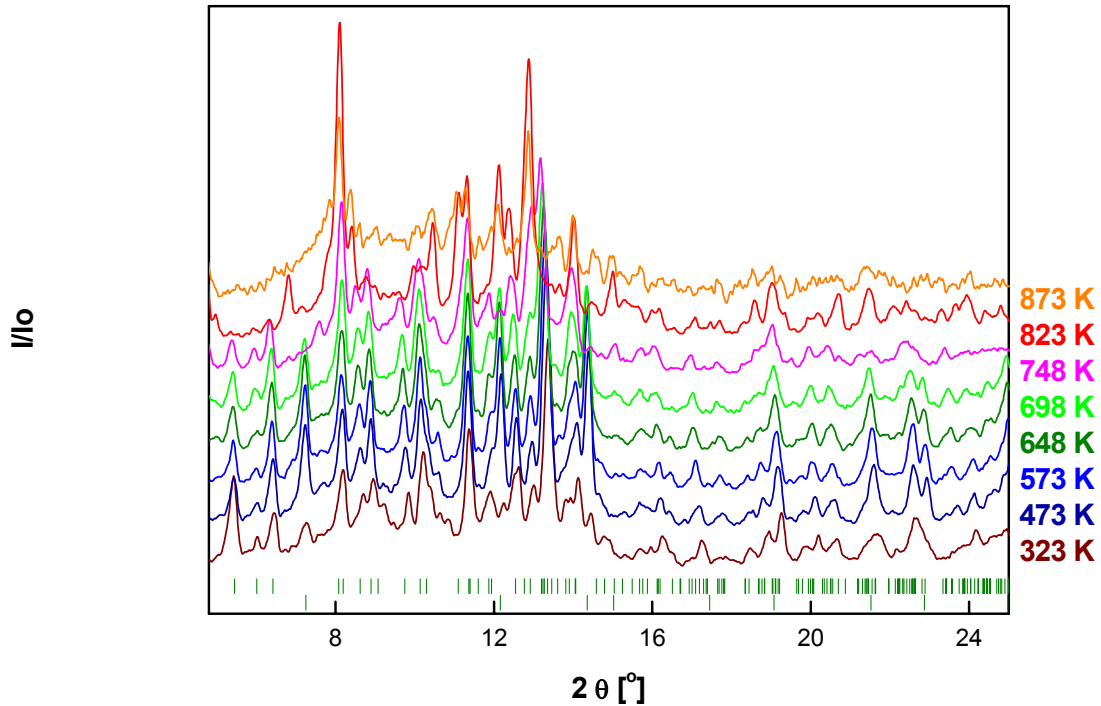
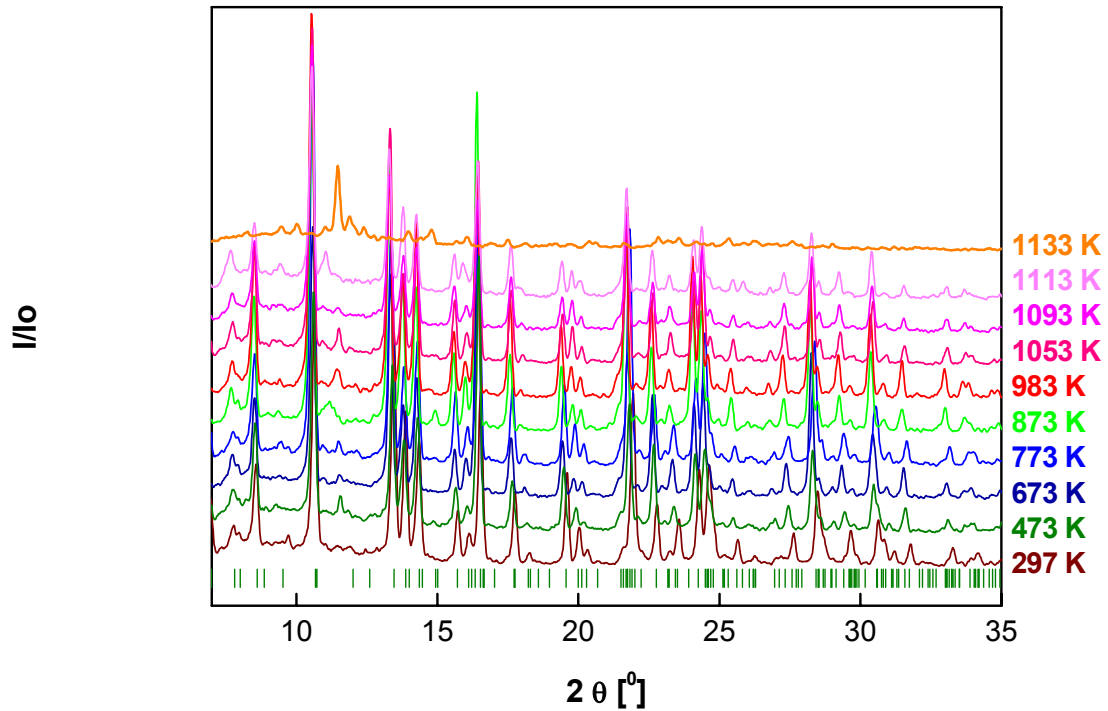


Abbildung 5.17: Gemessene Diffraktogramme von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Temperaturen an Luft. Die Reflexreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (oben) und  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (unten).

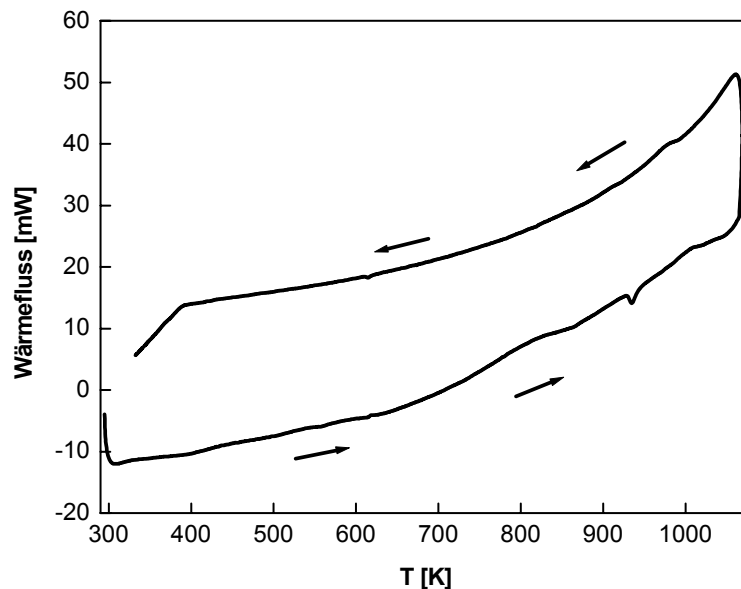
#### 5.1.1.6 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  zeigt sich über einen großen Temperaturbereich stabil. In Abbildung 5.18 ist zu erkennen, daß sich der Schmelzpunkt zwischen 1113 K und 1133 K befindet. Bei den Reflexen des 1133 K–Diffraktogramms handelt es sich um einen nicht identifizierbaren Streubeitrag, der bei mehreren Messungen aufgetreten ist.



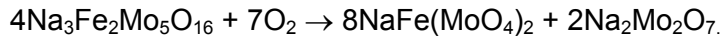
**Abbildung 5.18:** Gemessene Diffraktogramme aus Röntgenbeugungsanalysen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Reflexreihen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ .

Die DSC-Kurve weist keinen deutlichen Peak unterhalb von 1073 K auf, was zum einen auf keine Phasenumwandlung unterhalb der Schmelztemperatur, zum anderen auf einen über 1073 K liegenden Schmelzpunkt deutet.



**Abbildung 5.19:** DSC-Experiment an  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $m=170$  mg, Heiz-/Kühlrate = 10 K/min. Dies war eine der ersten DSC-Messungen, bei der sich noch kein „zusätzliches Material“ im Rohr befand. Daher enthält die Kurve keine Artefakte.

Die Temperaturstabilität von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  an Luft wurde ebenfalls untersucht (Abbildung 5.20).  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  bleibt bis 650 K stabil. Ab 700 K erscheinen Reflexe von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Bei 800 K zersetzt sich die  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Phase in ein zweiphasiges Gemenge von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  im Verhältnis 2:1 (Gewichtsprozent aus der Rietveld-Verfeinerung: 68% und 32%). Dieses Ergebnis stimmt gut mit der vorgeschlagenen Umwandlungsreaktion



überein.

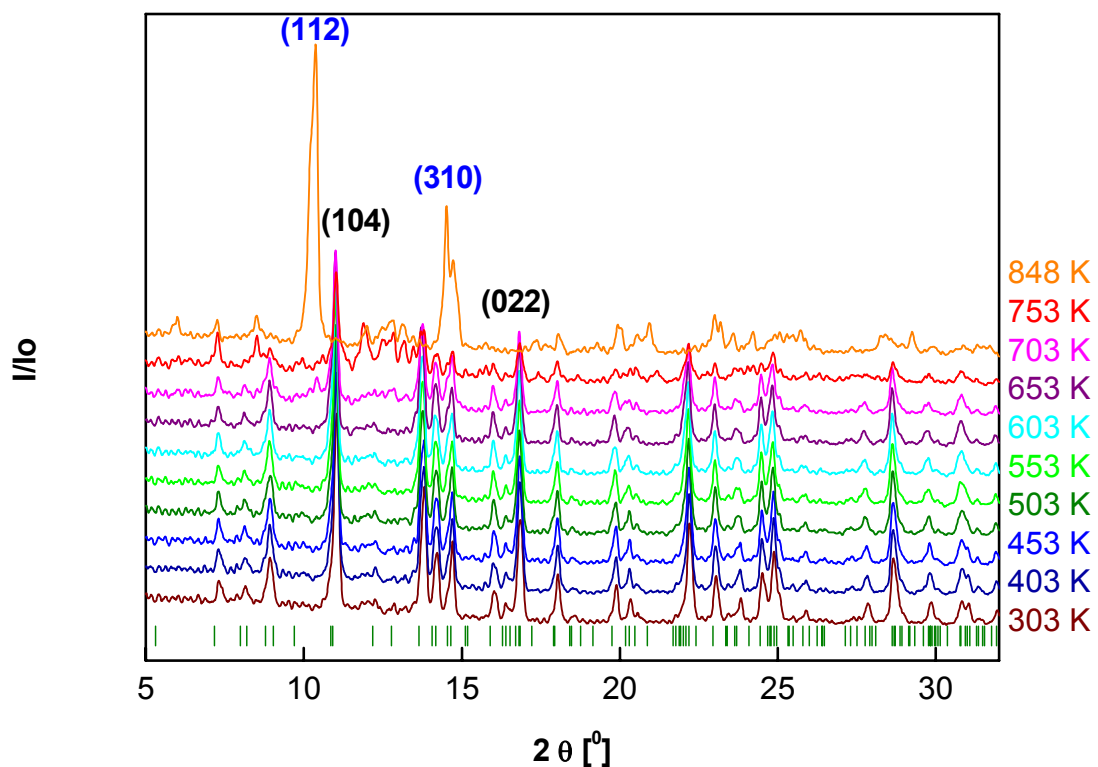


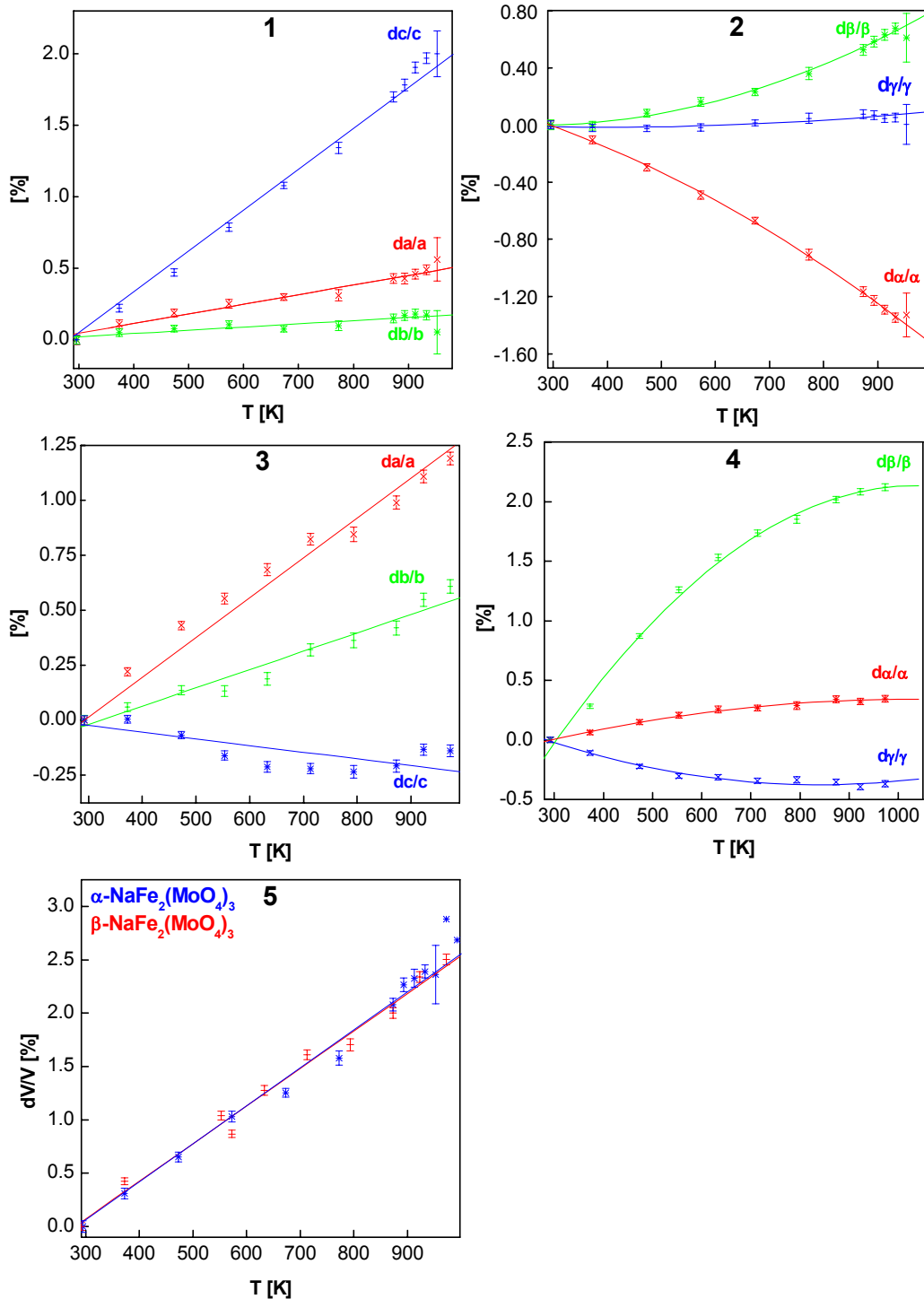
Abbildung 5.20: Gemessene Diffraktogramme von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  bei verschiedenen Temperaturen an Luft. Die Markierungen entsprechen den Bragg-Reflexen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ . Indizierte Reflexe  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  in schwarz,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  in blau.

### 5.1.2 Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Die thermische Ausdehnung wurde für alle etablierten quarternären Phasen im Na-Fe-Mo-O-System untersucht. Ausgehend von Zimmertemperatur wurde die Temperaturabhängigkeit innerhalb des Stabilitätsbereichs der Phasen, allerdings bis maximal 1223 K, ermittelt.

Die relativen Veränderungen der Gitterparameter von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sind in Abbildung 5.21 illustriert. Die thermische Ausdehnung verläuft anisotrop, und die relativen Änderungen der Gitterparameter verhalten sich nicht proportional zu ihrer Größe: Zum Beispiel ist in  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  die c-Achse länger als die b-Achse, die relative thermische Ausdehnung entlang der b-Achse allerdings höher. Bei den beiden triklinen Phasen ist, mit Ausnahme der b-Achse von  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , eine Zunahme der Achsenlängen zu verzeichnen. Die maximalen relativen Längenänderungen (bei der höchsten Temperatur) pro Phase liegen bei 1.2 % für  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (a-Achse, Bild 3) und 1.9 % bei  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (c-Achse, Bild 1). Die Anisotropie der thermischen Ausdehnung wird durch die Winkeländerungen mit der Temperatur noch mehr betont: Während beispielsweise bei  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  der Winkel  $\beta$  zunimmt (Bild 2), erfährt der Winkel  $\alpha$  eine starke Abnahme mit steigender Temperatur. Der Winkel  $\gamma$  bleibt hingegen annähernd konstant. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich für  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Bild 4) mit signifikanter Zunahme des Winkels  $\beta$  mit der Temperatur, bei geringfügig steigendem Winkel  $\alpha$  und abnehmendem Winkel  $\gamma$ . Die Volumenänderungen sind durchweg positiv. Abbildung 5.21, Bild 5 verdeutlicht die Ähnlichkeit der relativen Volumenänderung der beiden  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Modifikationen, was in Anbetracht der Polymorphie auch zu erwarten war.

Abbildung 5.22 beschreibt das thermische Verhalten der Gitterparameter von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ . Auch bei diesen Phasen verläuft die thermische Ausdehnung anisotrop und die Gitterparameter verändern sich vorwiegend monoton mit der Temperatur. Im monoklinen  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Bild 3) beträgt die relative Längenänderungen am oberen Bereich der Temperaturstabilität bei 923 K 1.1 % für die c-Achse, für die a-Achse hingegen 2.2% und für die c-Achse 2.3 %. Im monoklinen  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (Bild 4) lässt sich für a und c eine wenn auch geringe negative Ausdehnung (-0.99% für die a-Achse, -0.08% im linearen Fit für die c-Achse) mit steigender Temperatur beobachten.



**Abbildung 5.21:** Veränderung der Gitterparameter von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Bild 1,2,5) und  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Bild 3,4,5) im Temperaturbereich 292-973 K mit linearen bzw. Polynom-Fit.

Die b-Achse erfährt mit 3.8 % bei 948 K dagegen eine deutliche positive thermische Ausdehnung. Im Fall des trigonalen  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  beträgt die relative Längenänderung bei 1123 K 0.7 % für a- und b-Achse sowie 1.5 % für die c-Achse (Bild 2).

Bei Betrachtung des thermischen Verhaltens im triklinen  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (Bild 5) fällt auf, daß die relativen Längenänderungen ähnlich verlaufen und bei 1123 K klein ausfallen: 0.4 % für a, 0.7 % für b sowie 0.8 % für c.

Die temperaturabhängigen Winkeländerungen lassen sich den Bildern 3, 4 und 6 entnehmen. Der Winkel  $\beta$  nimmt bei Temperaturerhöhung im  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  ab und in  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zu. Die Winkeländerungen im  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  unterstreichen beispielhaft die Anisotropie der thermischen Ausdehnung. Mit steigender Temperatur nimmt der Winkel  $\beta$  zu (0.3%), der Winkel  $\alpha$  allerdings ab (-0.2%).

Im Gegensatz zu den ansonsten monotonen Änderungen der Gitterparameter mit steigender Temperatur ist im polynomiellen Fit der Winkel von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  für den Winkel  $\gamma$  allerdings ein schwach ausgeprägtes Minimum bei etwa 700 K zu finden.

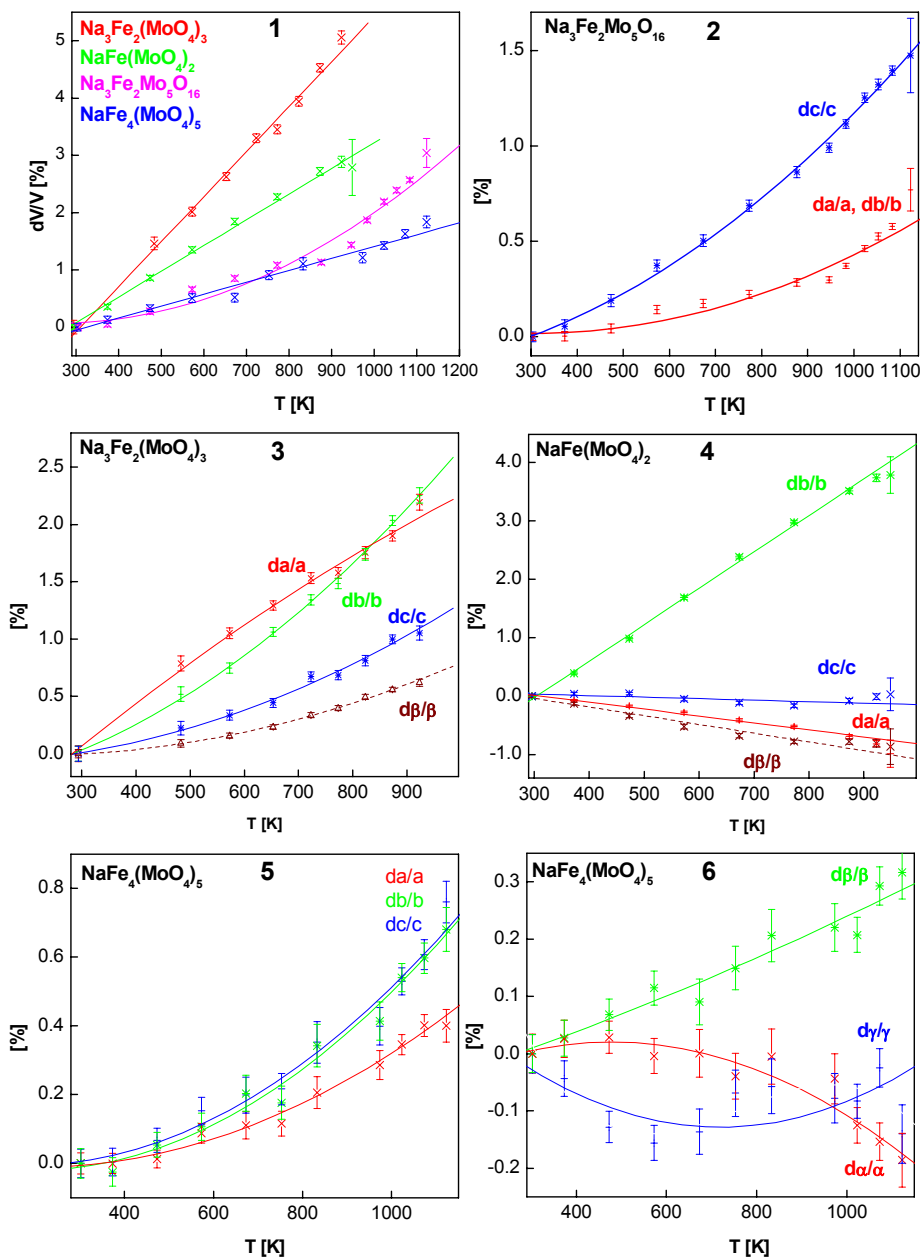


Abbildung 5.22: Temperaturabhängige Veränderung der Gitterparameter von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  mit linearen bzw. polynomiellen Fit.

Bild 1 von Abbildung 5.22 gibt die relative Volumenänderungen von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  wieder. Die Reihenfolge der maximalen relativen Volumenänderungen  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (1.8%) <  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  (2.7%) <  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (2.8%) <  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (5.1%) entspricht der umgekehrten Reihenfolge der oberen thermischen Stabilitätsgrenze der einzelnen Phasen:  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (923 K) <  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  (948 K) <  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  (1123 K) =  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (1123 K). Ein Vergleich der relativen Volumenänderungen aller Phasen im Na-Fe-Mo-System bei einer gemeinsamen Temperatur, wie in Tabelle 5.4 für 773 K gezeigt, betont die Tendenz. Dies unterstützt die Annahme, daß die Na-Fe-Mo-Oxide nur bis zu einer bestimmten thermischen Ausdehnung stabil bleiben und daß eine kritische Ausdehnungsgrenze existiert, oberhalb derer die Verbindungen schmelzen oder sich umwandeln.

Phase	dV/V [T=773 K]	Obere Stabilitätsgrenze [K]
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.46(0.08)	923 (DSC 967/970)
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	2.28 (0.05)	948 (DSC 960)
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	1.70(0.05)	973 (DSC 1000)
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	1.68(0.06)	953 (DSC 1016)
$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	1.08(0.05)	1123 (DSC >1060)
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	0.91(0.07)	1123 (DSC >1073)

**Tabelle 5.4: Relative Volumenänderungen bei 773 K und obere thermische Stabilitätsgrenzen im Vergleich.**

## 5.2 Magnetisches Verhalten der Na-Fe-Mo-Oxide

Die Fe-Ionen haben aufgrund ihrer nicht abgeschlossenen Elektronenschalen ein permanentes magnetisches Moment. Diese magnetischen Momente sind nicht völlig unabhängig voneinander, sondern von Ion zu Ion miteinander gekoppelt. Bei hinreichend tiefen Temperaturen kommt es zur magnetischen Ordnung, in der die magnetischen Momente eine wohldefinierte Ausrichtung relativ zueinander und relativ zum Kristallgitter einnehmen. Sehr häufig ist der einfache Fall realisiert, daß alle magnetischen Momente parallel oder antiparallel sind; man spricht dann von einer kollinearen Struktur und nennt die durch die Ausrichtung der magnetischen Momente ausgezeichnete Richtung die „leichte Richtung“ im Kristall.

Als magnetische Wechselwirkungen in Isolatoren sind neben der relativ schwachen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Austauschkopplungen von Bedeutung. Ein „direkter Austausch“ ist nur möglich, wenn die Elektronenwellenfunktionen benachbarter magnetischer Ionen hinreichend stark überlappen. Dies ist in Oxiden meist nicht der Fall, vielmehr wird die magnetische Wechselwirkung über ein (oder zwei) Sauerstoff-Ion(en) vermittelt und deshalb als Super(super)austausch bezeichnet. Quantitativ wird die resultierende Wechselwirkung als Paarkopplung durch das Heisenberg-Modell beschrieben, das einen magnetischen Beitrag zur Gesamtenergie

$$E_{\text{Heisenberg}} = - J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

für zwei miteinander gekoppelte Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  annimmt. Die Stärke der magnetischen Kopplung wird durch das sogenannte Austauschintegral  $J_{ij}$  erfasst, wobei  $J_{ij} < 0$  antiferromagnetische Wechselwirkung und  $J_{ij} > 0$  ferromagnetische bedeutet. Äquivalente Spinpaare werden auch durch dasselbe  $J_{ij}$  miteinander gekoppelt, während zur gesamten magnetischen Energie des Systems im allgemeinen mehrere nicht-äquivalente Kopplungen beitragen:

$$E_{\text{gesamt}} = - \sum_{(ij)} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

Summiert wird über alle Spin-Paare (ij) mit signifikanter Kopplung  $J_{ij} \neq 0$ .

Für die magnetischen Eigenschaften der Na-Fe-Mo-Oxide sind vorwiegend die magnetischen Kopplungen durch Supersuperaustausch über zwei Sauerstoffe entlang von

Fe-O-O-Fe-Pfaden von Bedeutung, bei denen die beiden Sauerstoffe zu einem Koordinationspolyeder eines diamagnetischen Ions, in diesem Fall zu einem  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder, gehören. Die Stärke und Vorzeichen dieser Austauschkopplungen hängen von der Geometrie der Fe-O-O-Fe Pfade ab.

Ein geeignetes System zur Untersuchung dieser Geometrieabhängigkeit stellt beispielsweise das ternäre  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  dar, welches von Battle 1982 und in eigenen Arbeiten (Ehrenberg et al. 2003) untersucht wurde. In  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  liegen alle vier Fe-Lagen in oktaedrischer Koordination vor, hingegen alle sechs Mo-Lagen in tetraedrischer Koordination. Alle 24 O-Lagen des  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  gehören zu genau einem  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder und einem  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder. Daher existieren keine Superaustauschkopplungen Fe-O-Fe, und alle magnetischen Kopplungen, neben den relativ schwachen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, werden entlang von  $\text{Fe}^{3+}$ -O-O- $\text{Fe}^{3+}$  Pfaden vermittelt. Je weiter sich die Winkel Fe-O-O und O-O-Fe  $180^\circ$  annähern, als desto stärker antiferromagnetisch wird die entsprechende Supersuperaustausch-Kopplung Fe-O-O-Fe angenommen. Die gleiche empirische Regel wurde bereits bei  $\text{Cu}^{2+}$ -O-O- $\text{Cu}^{2+}$  (Ehrenberg et al. 1998) und  $\text{Mn}^{2+}$ -O-O- $\text{Mn}^{2+}$  (Ehrenberg et al. 1999) Austauschkopplungen angewendet, um die unterschiedlichen Magnetstrukturen der isomorphen Verbindungen  $\text{CuMoO}_4$ -III und  $\text{CuWO}_4$  zu erklären. Ferner wird diese Annahme durch die Magnonendispersionskurven von  $\text{CuWO}_4$  (Lake et al. 1996) und  $\text{MnWO}_4$  (Ehrenberg et al. 1999) bestätigt. Auf Grundlage geometrischer Untersuchungen der Fe-O-O-Fe Pfade gelang für diese relativ komplexe Kristallstruktur die Vorhersage der Magnetstruktur, die von Battle 1982 und in eigenen Arbeiten (Ehrenberg et al. 2003) mit Neutronenpulverbeugungsanalysen bestätigt werden konnte.

Die quarternären Na-Fe-Orthooxomolybdate erscheinen besonders geeignete Systeme zu sein, diese empirische Regel für die Geometrieabhängigkeit der Fe-O-O-Fe Supersuperaustauschkopplungen zu prüfen und eventuell um quantitative Aussagen zu erweitern. In diesen Verbindungen sind die dominanten magnetischen Supersuperaustauschwechselwirkungen durch den unterschiedlichen Na-Gehalt gegenüber  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  verschieden stark ausgedünnt. Auch hier sollte deshalb zumindest eine Teilvorhersage der magnetischen Strukturen anhand der zugrunde liegenden Kristallstrukturen möglich sein. Deshalb wurde zunächst eine geometrische Analyse der Kopplungspfade durchgeführt und hieraus magnetische Untergitter abgeleitet (Kapitel 5.2.1). Anschließend wurden die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Phasen anhand der Temperaturabhängigkeiten der Magnetisierungen charakterisiert (Kapitel 5.2.2). Mit Hilfe der Neutronenpulverbeugung sollten die Magnetstrukturen experimentell aufgeklärt (Kapitel 5.2.3) und mit den Vorhersagen verglichen werden (Kapitel 5.2.4).

### 5.2.1 Geometrische Analyse der magnetischen Supersuperaustauschkopplungen und Vorhersage von magnetischen Untergittern

Der Ansatz zur Ermittlung der magnetischen Einheitszelle erfolgt, wie oben dargestellt, mit Hilfe der empirischen Regel, daß Supersuperaustauschkopplungen Fe-O-O-Fe über zwei Brückensauerstoffe eines  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeders relativ stark und antiferromagnetisch vorliegen, wenn sich die Fe-O-O und O-O-Fe-Winkel  $180^\circ$  annähern und deshalb die dazugehörigen Fe-Fe-Abstände groß sind. Aus den Kristallstrukturen erstellt man Tabellen mit einer Auflistung der möglichen Supersuperaustauschkopplungen für die einzelnen Phasen, sortiert nach Größe der Fe-Fe-Abstände (und damit der dazugehörigen Winkel Fe-O-O und O-O-Fe). Aus den Tabellen werden antiferromagnetische Untergitter wie folgt abgeleitet: Durch die als dominant angenommene Kopplung  $J_1$  mit dem größten zugehörigen Fe-Fe-Abstand werden antiparallele Spinpaare gebildet. Jedes dieser Spinpaare wird so lange in der Reihenfolge abnehmender Kopplungsstärke mit anderen Spins antiparallel verknüpft, bis jede weitere Kopplung zur Konkurrenz führt. So resultieren die in diesem Abschnitt gezeigten antiferromagnetischen Unterteilgitter.

Die Superaustauschpfade Fe-O-Fe der kantenverknüpften  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederdimere wurden ebenfalls betrachtet. Sie sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  findet in dieser geometrischen Betrachtung keine Berücksichtigung, da in dem vorliegenden Clustersystem andere magnetische Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Phase	J	Geometrie des Fe-O-Fe Superaustausch Pfades					d[Å]
$\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$J_A$	Fe(1)	-	99.160	-	Fe(2)[ $1\bar{1}0$ ]	3.220
			2.107	O(8)	2.123		
$\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$J_A$	Fe(1)	-	98.570	-	Fe(2)	3.220
			2.131	O(24)'	2.118		
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	$J_A$	Fe(3)	-	102.480	-	Fe(4)[ $0\bar{1}0$ ]	3.292
			2.064	O(11)	2.156		
			-	101.420	-		
	$J_B$	Fe(3)	2.113	O(13)[100]	2.14		
			-	100.880	-	Fe(1)	3.188
			2.090	O(10)	2.046		
-	96.620	-					
$J_C$	Fe(2)	-	97.340	-	Fe(2')[ $1\bar{1}0$ ]	3.186	
		2.137	O(1)[ $0\bar{1}0$ ]	2.115			
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$J_A$	Fe(1)	-	95.840	-	Fe(1)'	3.426
			2.246	O(6)[100] ( $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$ )	2.369	( $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$ )	

**Tabelle 5.5:** Mögliche Superaustauschpfade über ein Sauerstoff in  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederdimeren. Bindungslängen sind in Å angegeben. Zusätzliche Verschiebungen werden durch  $[uvw]$  angezeigt. Die Symbole bezeichnen die folgenden äquivalenten Positionen: ' =  $(1-x, 1-y, 1-z)$ ; Die letzte Spalte enthält die korrespondierenden Fe-Fe Abstände. Äquivalente Pfade sind nicht aufgeführt.

### 5.2.1.1 $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$

Für  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  sind als mögliche Supersuperaustausch-Kopplungen zwei Austauschpfade ( $J_1$  und  $J_2$ ) zu berücksichtigen, siehe Tabelle 5.6. Die dritte Austauschkopplung  $J_3$  ist ebenfalls aufgelistet. Bei  $J_3$  kommt es bereits zu einer Konkurrenz mit den Kopplungen  $J_1$  und  $J_2$ , da die durch  $J_3$  gekoppelten Spins bei antiferromagnetischen Kopplungen  $J_1$  und  $J_2$  parallel zueinander sind, siehe Tabelle 5.6. Demnach sind bei Dominanz von  $J_1$  und  $J_2$  (wegen der größeren Fe-O-O und O-O-Fe Winkel) antiferromagnetische Schichten parallel zur ab-Ebene zu erwarten. Eine Verdopplung der magnetischen Elementarzelle gegenüber den kristallographischen Gitterkonstanten ist nach diesem Ansatz entlang a und b nicht zu erwarten, während in dieser einfachen Betrachtung keine Aussage über die Kopplung benachbarter Schichten entlang der c-Achse möglich ist. Die Beobachtung einer dreidimensional geordneten Magnetstruktur zeigt deutlich, daß weitere magnetische Kopplungen relevant sein müssen, die über das einfache verwendete Modell hinausgehen.

J	Geometrie des Fe-O-O-Fe Supersuperaustausch Pfades						d[Å]	
J <sub>1</sub>	Fe(1) (x,y,z)	-	113.98°	-	151.96°	-	Fe(1) ( $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ )	5.604
		1.994	O(2) (-x,1-y,z)	2.984	O(4) (-x,1-y,z)	1.994		
J <sub>2</sub>	Fe(1) (x,y,z)	-	113.27°	-	151.78°	-	Fe(1) ( $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$ )	5.604
		1.965	O(4) [00 $\bar{1}$ ] ( $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ )	2.941	O(3) [00 $\bar{1}$ ] ( $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ )	2.003		
J <sub>3</sub>	Fe(1) (x,y,z)	-	100.72°	-	146.67°	-	Fe(1)[010] (x,1+y,z)	5.31
		1.994	O(2) (-x,1-y,-z)	2.901	O(5)[010] (-x,1-y,-z)	2.003		

Tabelle 5.6: Mögliche Supersuperaustauschpfade über zwei benachbarte Sauerstoffe eines [MoO<sub>4</sub>]-Tetraeders in NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. In runden Klammern sind die Symmetrieparameter angegeben, mit denen die Koordinaten der jeweiligen Atome aus den Strukturparametern von Tabelle 7.3 zu berechnen sind. Zusätzliche Translationen werden durch [uvw] angezeigt. Bindungslängen sind in Å angegeben. Die letzte Spalte enthält die korrespondierenden Fe-Fe Abstände. Äquivalente Pfade sind nicht aufgeführt. Die doppelte Trennlinie kennzeichnet die Trennung zwischen den als dominant antiferromagnetisch angenommenen Kopplungen J<sub>1</sub> und J<sub>2</sub> und der dazu konkurrierenden Kopplung J<sub>3</sub> mit deshalb parallelen Spins.

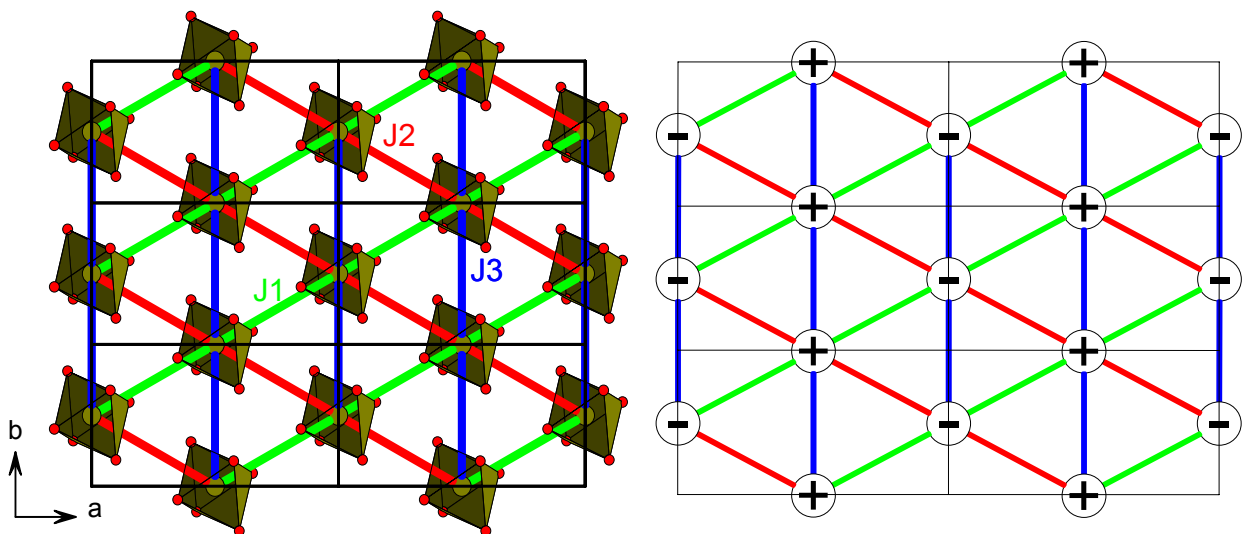


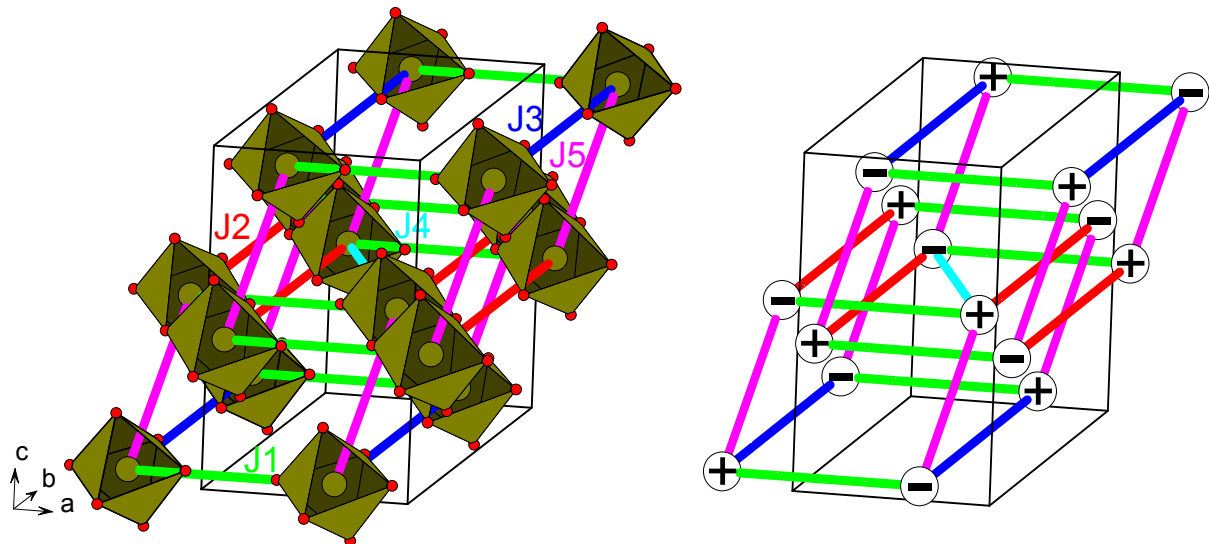
Abbildung 5.23: Aus der Geometrie der Kopplungspfade abgeleitete Untergitter in der Magnetstruktur von NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### 5.2.1.2 $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Für  $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> enthält Tabelle 5.7 die Fe-O-O-Fe Kopplungspfade. Bei der Ableitung der Magnetstruktur ist bei Berücksichtigung der als stärksten angenommenen antiferromagnetischen Kopplungen J<sub>1</sub> bis J<sub>5</sub> eine magnetische Ordnung entlang Bändern zu erkennen (Abbildung 5.24). Es ist zu sehen, daß a-Achse und b-Achse verdoppelt sein müssten. Über die erwartete Abfolge der Bänder (parallele oder antiparallel) der c-Achse sagt dieses Modell nichts aus.

J	Geometrie des Fe-O-O-Fe Supersuperaustausch Pfades						d[Å]	
J <sub>1</sub>	Fe(1)	-	162.53°	-	162.36 <sup>0</sup>	-	Fe(1)[100]	6.925
		2.107	O(8)[100]	2.863	O(7)[100]	2.035		
J <sub>2</sub>	Fe(1)	-	154.31°	-	157.96 <sup>0</sup>	-	Fe(1)[0 $\bar{1}$ 0]	6.951
		2.122	O(8)[0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ ]	2.908	O(10)[0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ ]	2.076		
J <sub>3</sub>	Fe(2)	-	164.35°	-	166.21 <sup>0</sup>	-	Fe(2)[010]	6.951
		2.015	O(12)[010]	2.981	O(2)[010]	2.014		
J <sub>4</sub>	Fe(1)	-	152.69°	-	153.16 <sup>0</sup>	-	Fe(1)'	5.786
		2.035	O(7)[001]	2.863	O(10)[001]	2.076		
J <sub>5</sub>	Fe(2)	-	123.83°	-	137.38 <sup>0</sup>	-	Fe(1)[001]	5.625
		2.015	O(5)	2.893	O(12)	2.055		
J <sub>6</sub>	Fe(1)	-	157.96°	-	103.25°	-	Fe(1)[00 $\bar{1}$ ]	5.557
		2.107	O(10)[00 $\bar{1}$ ]	2.908	O(8)[00 $\bar{1}$ ]	2.076		

**Tabelle 5.7: Mögliche Supersuperaustauschpfade über zwei benachbarte Sauerstoffe eines [MoO<sub>4</sub>]-Tetraeders in  $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Zusätzlich zu den Erläuterungen in der Tabellenunterschrift von Tabelle 5.6 bezeichnet das Symbol 'die äquivalente Position (1-x,1-y,1-z); Doppelte Trennlinien markieren zum einen die starke Abnahme der Fe-Fe Abstände zwischen J<sub>3</sub> und J<sub>4</sub>, zum anderen die Trennung der antiferromagnetischen Kopplungen J<sub>1</sub>-J<sub>5</sub> von der "ersten" konkurrierenden Kopplung J<sub>6</sub> mit parallelen Spins.**



**Abbildung 5.24:** Mögliche Teilgitter, aus der Herleitung der magnetischen Struktur von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  resultierend.

Allerdings sind die Fe-Fe-Abstände zwischen Kopplungen  $J_5$  mit  $5.625 \text{ \AA}$  und der in Konkurrenz stehenden Kopplung  $J_6$  mit  $5.557 \text{ \AA}$  recht ähnlich und daher können die Kopplungen als ähnlich stark angenommen werden. Aus diesem Grund ist fraglich, ob  $J_5$  oder  $J_6$  dominiert. Werden nur  $J_1$  bis  $J_4$  als die dominanten Supersuperaustauschkopplungen angenommen, ergibt sich für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  nur eine magnetische Ordnung in Schichten. Ein solcher Zustand würde in der Neutronenbeugung zu eindimensionalen „Streifen“ im reziproken Raum führen, die einer Untersuchung am Pulver nicht zugänglich wären – im Gegensatz zur Ausprägung scharfer Reflexe bei dreidimensionaler magnetischer Ordnung. Nach Ableitung der magnetischen Struktur von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  über  $J_1$ - $J_4$  lassen sich zwei Schichten unterscheiden. In der 1. Schicht befinden sich zwei Untergitter. In Abbildung 5.25 ist deutlich zu sehen, daß auch bei dieser Annahme die a-Achse und b-Achse verdoppelt sein müssten. Über die erwartete Länge der c-Achse der magnetischen Zelle sagt dieses Modell nichts aus.

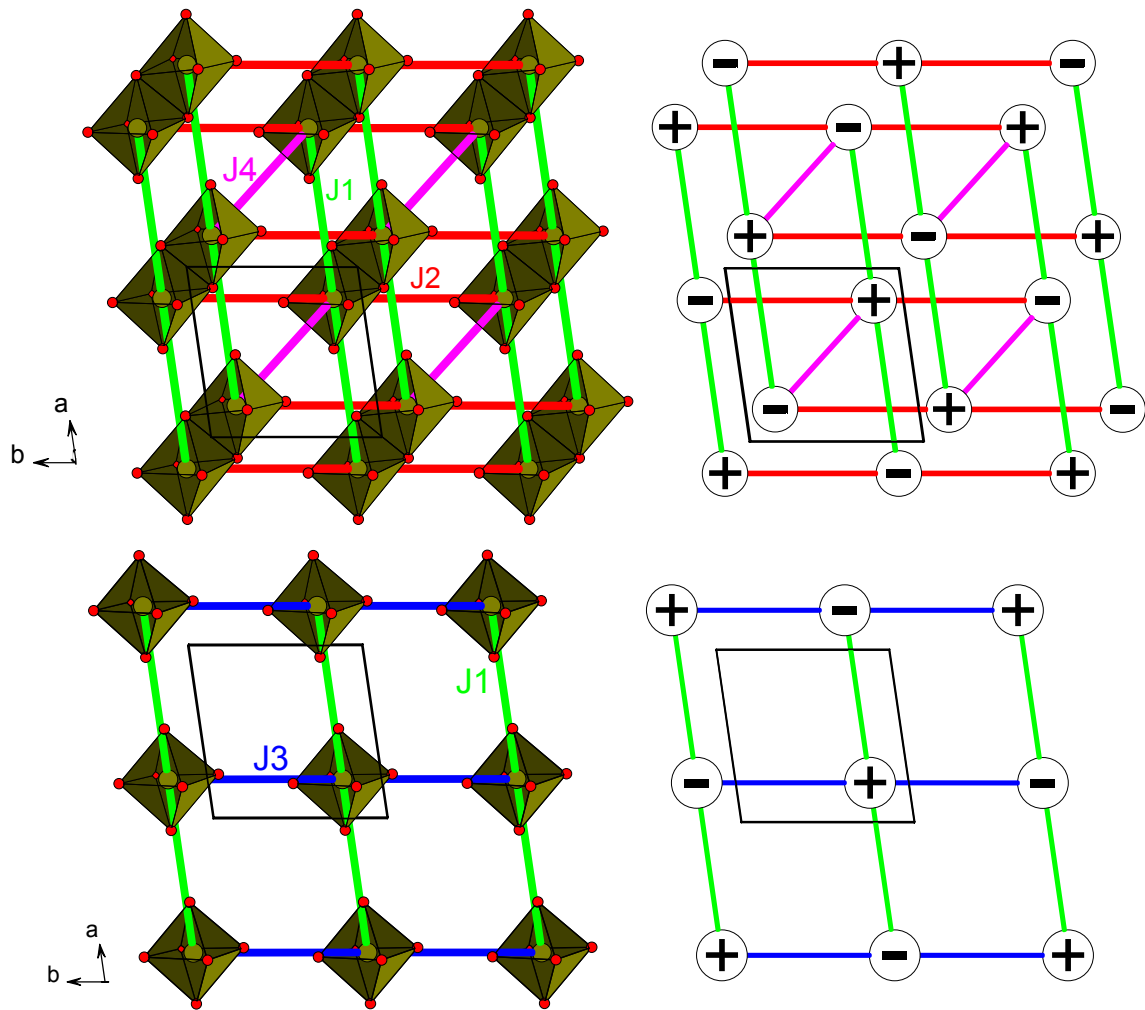


Abbildung 5.25: Mögliche Teilgitter der magnetischen Struktur von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , unter Berücksichtigung der Kopplungspfade  $J_1$ - $J_4$  resultierend.

### 5.2.1.3 $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Der Ansatz zur Ermittlung der Magnetstruktur von  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> folgt den Kopplungspfaden in Tabelle 5.8. Für die Betrachtung der Geometrie des antiferromagnetischen Modells werden die Supersuperaustausch-Kopplungen J<sub>1</sub>-J<sub>8</sub> herangezogen. Die nachfolgenden Kopplungen J<sub>9</sub> und J<sub>10</sub> stehen in Konkurrenz zu diesem Modell und finden daher keine Berücksichtigung.

J<sub>1</sub> und J<sub>2</sub> entsprechen Pfaden entlang der b-Achse mit Länge der entsprechenden Gitterkonstanten. Dies deutet auf eine Verdopplung der b-Achse hin. Sowohl die durch die Austauschkopplungen J<sub>3</sub> als auch die durch J<sub>4</sub> gekoppelten Fe-Ionen gehören jeweils zur selben Lage und sind um a gegeneinander verschoben (Tabelle 5.8).

J	Geometrie des Fe-O-O-Fe Supersuperaustausch Pfades						d[Å]	
J <sub>1</sub>	Fe(1)	-	151.26°	-	154.54°	-	Fe(1)[0 $\bar{1}$ 0]	6.893
	2.147	O(4)	2.903	O(5)[0 $\bar{1}$ 0]	2.038			
J <sub>2</sub>	Fe(2)	-	160.38°	-	157.32°	-	Fe(2)[0 $\bar{1}$ 0]	6.893
	2.031	O(2)[0 $\bar{1}$ 0]	2.86	O(1)[0 $\bar{1}$ 0]	2.118			
J <sub>3</sub>	Fe(1)	-	171.98°	-	171.57°	-	Fe(1)[ $\bar{1}$ 00]	6.834
	1.976	O(8)[ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ]	2.86	O(6)[ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ]	2.017			
J <sub>4</sub>	Fe(2)	-	159.9°	-	160.21°	-	Fe(2)[ $\bar{1}$ 00]	6.834
	2.066	O(8)	2.797	O(3)[ $\bar{1}$ 00]	2.073			
J <sub>5</sub>	Fe(1)	-	161.44°	-	147.68°	-	Fe(2)[00 $\bar{1}$ ]	6.823
	2.063	O(11)[00 $\bar{1}$ ]	2.804	O(4)[00 $\bar{1}$ ]	2.073		↕	
J <sub>6</sub>	Fe(1)	-	122.4°	-	153.86°	-	Fe(2)'	5.831
	2.145	O(6)[00 $\bar{1}$ ]	2.925	O(12)[00 $\bar{1}$ ]	2.063			
J <sub>7</sub>	Fe(1)	-	161.44°	-	106.69°	-	Fe(1)[00 $\bar{1}$ ]	5.718
	2.063	O(11)[00 $\bar{1}$ ]	2.925	O(4)[00 $\bar{1}$ ]	2.063			
J <sub>8</sub>	Fe(2)	-	138.52°	-	116.93°	-	Fe(2)[ $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	5.606
	2.066	O(7)	2.876	O(2)[ $\bar{1}$ 00]	2.032			
J <sub>9</sub>	Fe(1)	-	120.57°	-	142.64°	-	Fe(2)[ $\bar{1}$ 00]	5.553
	1.976	O(8)[ $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	2.882	O(12)[ $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	1.985			
J <sub>10</sub>	Fe(2)	-	126.41°	-	127.72°	-	Fe(2)[01 $\bar{1}$ ]	5.512
	2.063	O(11)[00 $\bar{1}$ ]	2.868	O(5)[00 $\bar{1}$ ]	2.034			

**Tabelle 5.8:** Wie Tabelle 5.7, aber für  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

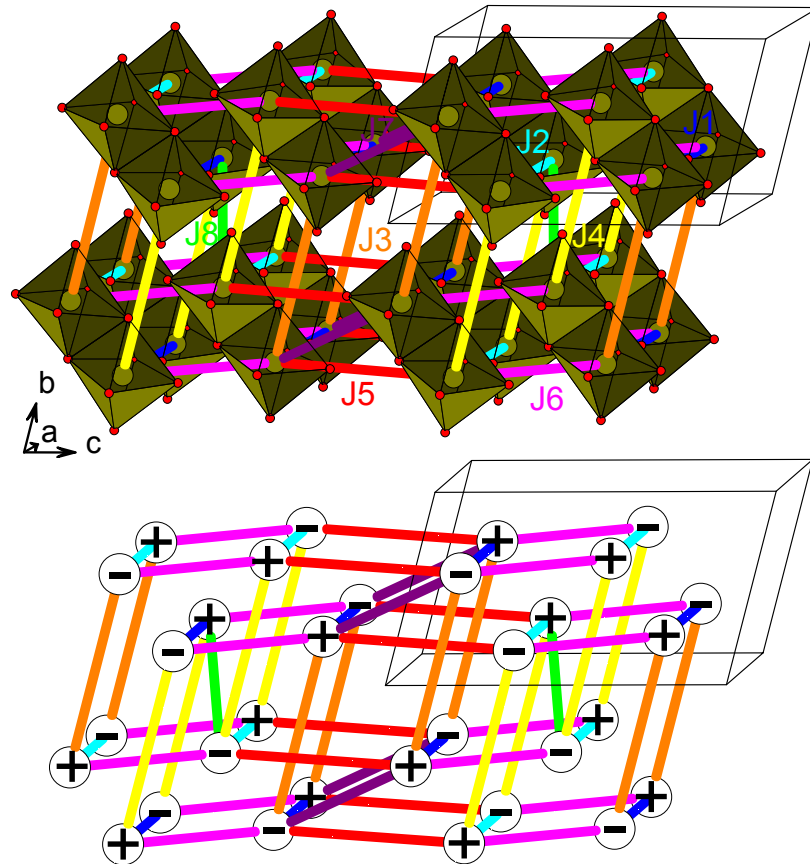


Abbildung 5.26: Mögliche Untergitter der magnetischen Struktur von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

#### 5.2.1.4 $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

In  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ist der Fe-Fe Abstandsvektor der ersten 4 Austauschkopplungen  $J_1$ - $J_4$  (Tabelle 5.9) parallel der  $b$ -Achse und entspricht einer primitiven Translation entlang dieser. Die Supersuperaustauschkopplungen  $J_6$ - $J_9$  stimmen in Länge und Richtung mit der  $a$ -Achse überein. Unter Berücksichtigung der Kopplungen  $J_1$ - $J_{12}$  ergibt sich für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ein relativ komplexes dreidimensionales Gitter.  $J_{13}$  steht in Konkurrenz mit  $J_1$ - $J_{12}$  und wird deshalb nicht mehr berücksichtigt. Aus der Darstellung lässt sich eine Verdoppelung der  $a$ -Achse und der  $b$ -Achse erwarten. Eine Verdoppelung der  $c$ -Achse lässt dieses Modell nicht erwarten.

J	Geometrie des Fe-O-O-Fe Supersuperaustausch Pfades						d[Å]	
J <sub>1</sub>	Fe(1)	-	159.09°	-	161.80°	-	Fe(1) [0 $\bar{1}$ 0]	7.020
		2.118	O(12)	2.979	O(18)	2.031		
J <sub>2</sub>	Fe(2)	-	154.86°	-	158.73°	-	Fe(2)[0 $\bar{1}$ 0]	7.020
		2.122	O(10)[0 $\bar{1}$ 0]	2.951	O(17)[0 $\bar{1}$ 0]	2.093		
J <sub>3</sub>	Fe(3)	-	150.86°	-	154.29°	-	Fe(3)[0 $\bar{1}$ 0]	7.020
		2.064	O(11)	3.092	O(10)[0 $\bar{1}$ 0]	2.089		
J <sub>4</sub>	Fe(4)	-	94.86°	-	163.479°	-	Fe(4)[010]	7.020
		2.140	O(13)[110]	2.955	O(7)[110]	2.078		
J <sub>5</sub>	Fe(3)	-	156.72°	-	157.44°	-	Fe(2)	6.948
		2.152	O(12)	2.863	O(5)	2.064		
J <sub>6</sub>	Fe(1)	-	167.22°	-	170.07°	-	Fe(1)[100]	6.934
		2.049	O(14)[100]	2.907	O(6)[100]	2.012		
J <sub>7</sub>	Fe(2)	-	161.11°	-	161.91°	-	Fe(2)[00 $\bar{1}$ ]	6.934
		2.038	O(2)	2.870	O(1)'	2.115		
J <sub>8</sub>	Fe(3)	-	163.48°	-	163.54°	-	Fe(3)[ $\bar{1}$ 00]	6.934
		2.034	O(20)	2.857	O(13)	2.113		
J <sub>9</sub>	Fe(4)	-	156.61°	-	153.70°	-	Fe(4)[ $\bar{1}$ 00]	6.934
		2.156	O(11)[010]	2.140	O(9)[010]	2.104		
J <sub>10</sub>	Fe(1)	-	162.44°	-	158.54°	-	Fe(1)[11 $\bar{1}$ ]	6.904
		2.080	O(14)[11 $\bar{1}$ ]	2.879	O(6)[11 $\bar{1}$ ]	2.046		
J <sub>11</sub>	Fe(4)	-	162.22°	-	166.33°	-	Fe(2)'[100]	6.882
		2.096	O(15)[110]	2.821	O(16)[100]	2.030		↕
J <sub>12</sub>	Fe(4)	-	143.38°	-	129.59°	-	Fe(4)'[0 $\bar{1}$ 0]	5.964
		2.104	O(3)'[0 $\bar{1}$ 0]	2.85	O(9)'[0 $\bar{1}$ 0]	2.08		
J <sub>13</sub>	Fe(2)	-	158.73°	-	104.26°	-	Fe(2)'	5.720
		2.093	O(17)	2.951	O(1)	2.115		

Tabelle 5.9: Wie Tabelle 5.7, aber für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.

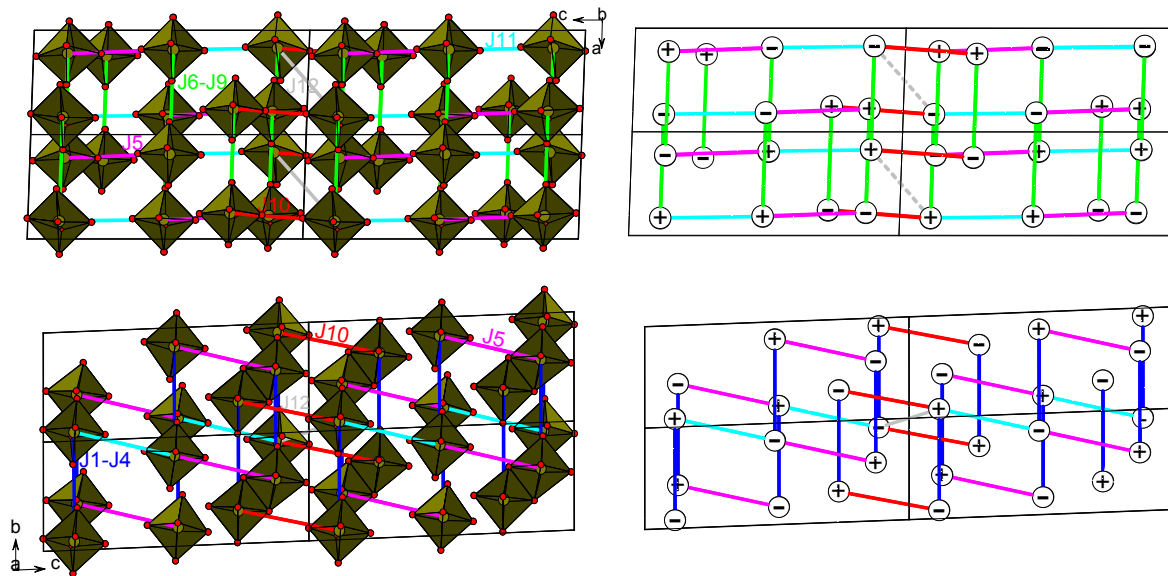


Abbildung 5.27: Wie Abbildung 5.1, aber für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ . Striche deuten eine antiferromagnetische Ordnung zur nächsten Schicht entlang a an.

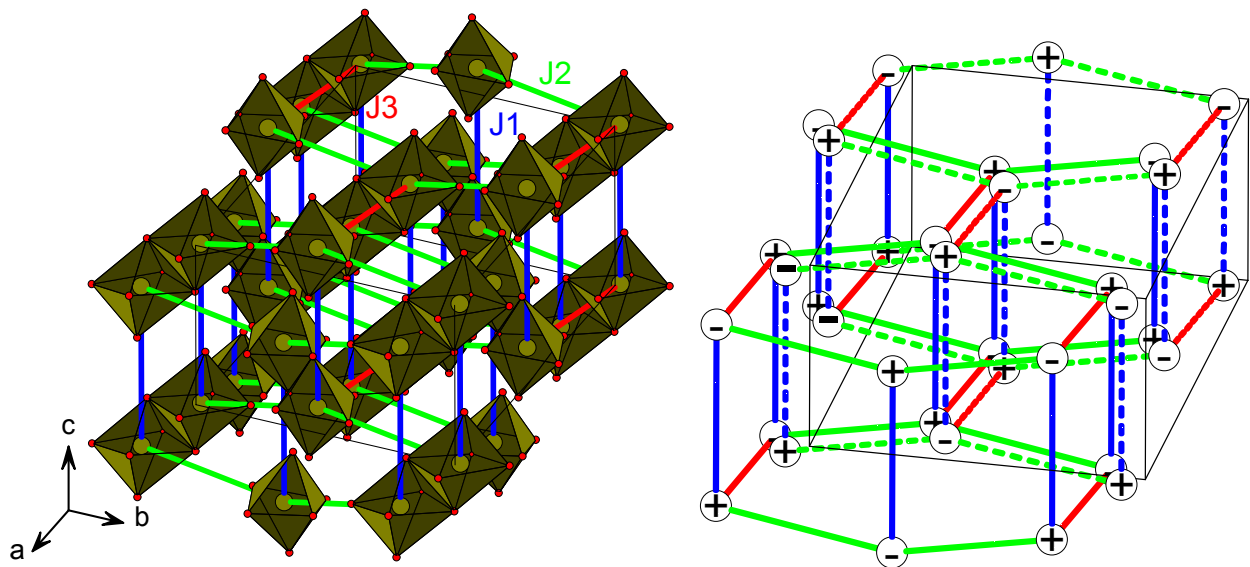
### 5.2.1.5 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Bei Betrachtung der Kopplungspfade für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wird aus Tabelle 5.10 ersichtlich, daß nur wenige Pfade zu berücksichtigen sind. Die Fe-Ionen der Austauschkopplung  $J_1$  gehören alle zu einer Fe-Lage und sind gegeneinander in Länge und Richtung um die c-Achse verschoben, so daß entlang c eine Verdopplung der magnetischen Einheitszelle zu erwarten ist.

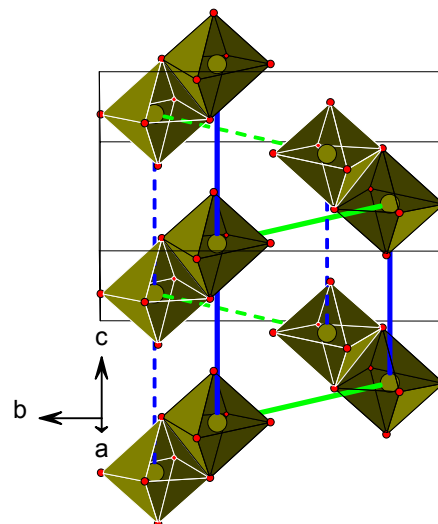
J	Geometrie des Fe-O-O-Fe Supersuperaustausch Pfades						d[Å]	
$J_1$	Fe(1)	-	$164.68^\circ$	-	$157.07^\circ$	-	Fe(1) $[00\bar{1}]$	7.206
		2.246	O(6)', $_{,,,}[100]$	2.881	O(3)', $_{,,,}[100]$	2.207		
$J_2$	Fe(1), $_{,,}$	-	$154.92^\circ$	-	$141.47^\circ$	-	Fe(1)', $_{,,}[0\bar{1}1]$	7.053
		2.369	O(6),	2.904	O(4),	2.232		
$J_3$	Fe(1)	-	$156.81^\circ$	-	$156.81^\circ$	-	Fe(1)', $_{,,}[1\bar{1}1]$	6.848
		2.164	O(5)', $_{,,,}[001]$	3.092	O(5)', $_{,,}$	2.164		
$J_4$	Fe(1)	-	$150.63^\circ$	-	$117.88^\circ$	-	Fe(1), $[\bar{1}0\bar{1}]$	6.452
		2.153	O(13)[110]	2.844	O(7)[110]	2.164		

Tabelle 5.10: Mögliche Supersuperaustauschpfade über zwei benachbarte Sauerstoffe eines  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeders in  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bezogen. Die Strukturparameter sind in Tabelle 7.7 aufgeführt. Die Symbole bezeichnen die folgenden äquivalenten Positionen:  $' = (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ ;  $_{,,} = (x, -y, z+\frac{1}{2})$ ;  $_{,,,} = (x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z)$ ;  $\bar{\prime} = (1-x, 1-y, 1-z)$ . Zusätzliche Verschiebungen werden durch  $[uvw]$  angezeigt. Bindungslängen sind in Å angegeben. Die letzte Spalte enthält die korrespondierenden Fe-Fe Abstände. Äquivalente Pfade werden nicht ausgegeben.

Aus den Kopplungspfaden  $J_1$ - $J_3$  resultiert ein Modell mit zwei separaten Gittern, die topologisch ähnlich sind (Abbildung 5.29). Die Verknüpfung der beiden Untergitter erfolgt über Superaustauschkopplungen, siehe Abbildung 5.29. Die ersten 3 Kopplungen  $J_1$ - $J_3$  definieren die Magnetstruktur zweideutig. Die beiden Untergitter können parallel oder antiparallel zueinander vorliegen.



**Abbildung 5.28:** Mögliche Teilgitter, aus der Herleitung der magnetischen Struktur von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  resultierend. Die Form der Bindungslinien (gestrichelt/durchgehend) kennzeichnet die Zugehörigkeit zu dem jeweiligen Untergitter.



**Abbildung 5.29:** Ausschnitt aus den möglichen Teilgittern von Abbildung 5.28. Die Zugehörigkeit der  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder zu den jeweiligen Untergitter ist durch Farbe der Oktaederkanten und den Bindungslinien gekennzeichnet.

Anhand der in diesem Abschnitt beschriebenen Untergitter können Aussagen zu den magnetischen Einheitszellen getroffen werden. Tabelle 5.11 faßt die Erwartungen hinsichtlich der Gitterkonstanten der magnetischen Einheitszellen zusammen sowie der schwächsten antiferromagnetischen Kopplung, die in dem jeweiligen Modell noch zur Ableitung berücksichtigt wurde und deren Fe-Fe-Abstände. Je mehr Kopplungen widerspruchsfrei einbezogen werden können, desto zuverlässiger kann die Modellvorhersage angesehen werden. Werden zur Ableitung der dreidimensionalen Ordnung hingegen Kopplungen benötigt, die zu relativ kurzen Fe-Fe-Abständen gehören, ist deren zugehörige relative Spinausrichtung unsicher. Die Erwartungen an die Gitterkonstanten der magnetischen Einheitszellen sollten mittels Neutronenpulverbeugungsexperimenten überprüft werden. Für die Neutronenpulverbeugung sind Messungen ober- und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperaturen erforderlich. Diese Temperaturen ergeben sich aus der zu messenden Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten.

Phase	$a_m$	$b_m$	$c_m$	Schwächste berücksichtigte AF Kopplung / $d_{\text{Fe-Fe}}$
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	a	b	?	$J_1, J_2 / 5.606 \text{ \AA}$
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2a	2b	?	$J_5 / 5.625 \text{ \AA}$
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2a	2b	?	$J_8 / 5.606 \text{ \AA}$
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	2a	2b	c	$J_{13} / 5.964 \text{ \AA}$
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	a	b	2c	$J_3 / 6.848 \text{ \AA}$

**Tabelle 5.11: Erwartete Gitterkonstanten der magnetischen Einheitszellen bezogen auf die kristallographischen Gitterkonstanten, abgeleitet aus den Geometrien der Supersuper-austauschpfade. „?“ kennzeichnet, daß die Ableitung des Strukturmodells keine Aussage zu der erwarteten Größe der magnetischen Gitterkonstante enthält.**

## 5.2.2 Magnetische Suszeptibilitäten

Informationen über magnetische Ordnungstemperaturen und Ordnungstyp (ferromagnetische Komponente oder Antiferromagnet) lieferten Experimente an polykristallinen Proben. Zur Bestimmung dieser magnetischen Eigenschaften stand ein SQUID (superconducting quantum interference device) von Quantum Design zur Verfügung.

Die temperaturabhängige Magnetisierung  $M(T)$  im paramagnetischen Temperaturbereich gehorcht einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz. Auf die Feldstärke  $H$  bezogen und um einen temperaturabhängigen Beitrag  $M_0$  ergänzt, gilt:

$$M(T)/H = \frac{C}{T - \Theta} + M_0/H.$$

Die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta$  spiegelt die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander wider. Die folgende Formel für die Curie-Konstante  $C$  verbindet die makroskopisch gemessene Größe  $C$  mit den zugrunde liegenden atomaren Größen:

$$C = n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B},$$

$n_0$  = Gesamtzahl der Atome pro Volumeneinheit,

$\mu_0$  = magnetische Induktionskonstante  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{S}/(\text{A}\cdot\text{m}) = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ V}\cdot\text{s}/(\text{A}\cdot\text{m})$ ,

$k_B$  = Boltzmann-Konstante =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .

In diesem Term ist  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Es gilt  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ .

$g$  ist der Landé-Faktor, der das Verhältnis zwischen der Größe des magnetischen Moments  $|\vec{\mu}|$  und zugrunde liegender Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl  $J$  gemäß der Formel

$$|\vec{\mu}| = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

definiert. Der Landé-Faktor  $g$  beträgt für ein freies Ion (d.h. ohne Kristallfeldeinflüsse)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \text{ für}$$

$J$  = Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl,

$S$  = Spin-Quantenzahl,

$L$  = Bahndrehimpuls-Quantenzahl.

$$p = g \sqrt{J(J+1)}$$

bezeichnet man als die effektive Magnetonzahl, da sie die Größe eines magnetischen Moments als Vielfaches von  $\mu_B$  angibt. Sie lässt sich aus der Curie-Konstante wie folgt bestimmen:

$$C = n_0 \frac{p^2 \mu_B^2}{3k_B}$$

Im Festkörper führt das Kristallfeld zu einer Aufspaltung der Bahndrehimpuls-Niveaus und damit zu einer Verminderung (Quenching) des Bahndrehimpulsbeitrags zum magnetischen Moment. Dies ist insbesondere bei den 3d-Übergangsmetallionen der Fall, da die Elektronenwellenfunktion hier nicht mehr von abgeschlossenen äußeren Schalen gegen das Kristallfeld abgeschirmt werden. Häufig ist deshalb die Näherung der vollständigen Vernachlässigung des Bahndrehimpulsbeitrags (spin-only) besser geeignet:

$$p = g_s \sqrt{S(S+1)}, g_s \approx 2.0.$$

Aus den Messungen im Temperaturbereich  $T_{\text{Mess}}$  wurden die Größen  $M_0$ ,  $\Theta$ ,  $C$  und die effektive Magnetonzahl  $p$  bei definierter Magnetfeldstärke  $H$  innerhalb des angefitzten Bereiches  $T_{\text{Fit}}$  bestimmt.  $T_{M_{\text{max}}}$  bezeichnet die Temperatur maximaler Magnetisierung als Näherung für die antiferromagnetische Ordnungstemperatur  $T_N$  (Néel-Temperatur),  $m$  die Probenmasse. Die Daten sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

Phase	$T_{\text{Mess}}$ [K]	$T_{\text{Fit}}$ [K]	$T_{M_{\text{max}}}$ [K]	$\Theta$ [K]	$C$ [emu * K]	$M_0$ [emu]	Eff. Magn. [ $\mu_B$ ]	$H$ [G]	$m$ [mg]
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	2-351	15-351	8.0	- 39	$5.35 \cdot 10^{-2}$	$3.14 \cdot 10^{-5}$	6.37	1000	42
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	200-300	200-300	%	-43	$3.15 \cdot 10^{-2}$	$2.58 \cdot 10^{-7}$	6.29	50	50
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2-150	20-150	7.0	-5	$9.78 \cdot 10^{-3}$	$6.14 \cdot 10^{-5}$	4.14	1000	14
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2-249	40-249	13.6	-10	$7.39 \cdot 10^{-2}$	0	5.91	96.5	54
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	2-348	-	-	-	-	-	-	-	53
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2-350	-	-	-	-	-	-	-	51
$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	2-351	16-351	10.0	-10	$5.83 \cdot 10^{-2}$	$6.79 \cdot 10^{-5}$	5.85	500	28

**Tabelle 5.12:** Aus den Magnetisierungsexperimenten abgeleitete Größen. Für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  und  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  machte die Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in den Pulverproben eine sinnvolle Auswertung unmöglich (siehe Abbildung 5.34 und Abbildung 5.37).

### 5.2.2.1 NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Wie aus der temperaturabhängigen Magnetisierung bei konstanter Feldstärke von 1 kG zu ersehen ist, ordnet NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unterhalb eines breiten Maximums bei 7-9 K antiferromagnetisch. In der negativen Curie-Weiss Temperatur von  $\Theta = -39$  K (Tabelle 5.12, 1.Zeile) spiegelt sich auch die Vorherrschaft der antiferromagnetischen Kopplungen wider. Das magnetische Moment ist mit  $6.37 \mu_B$  für Fe<sup>3+</sup> ungewöhnlich hoch. In einer 2. unabhängigen Messung an einer anderen Probe mit einer Masse von 51 mg wurden später diese Ergebnisse im wesentlichen bestätigt (Tabelle 5.12, 2.Zeile).

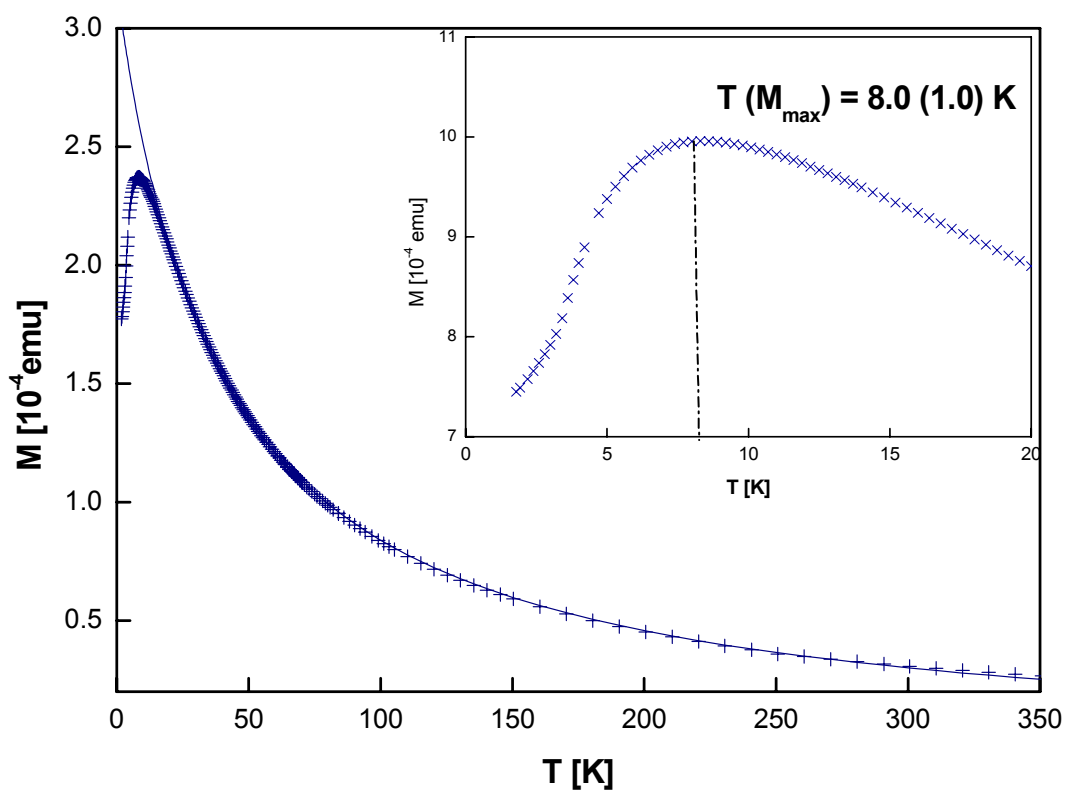


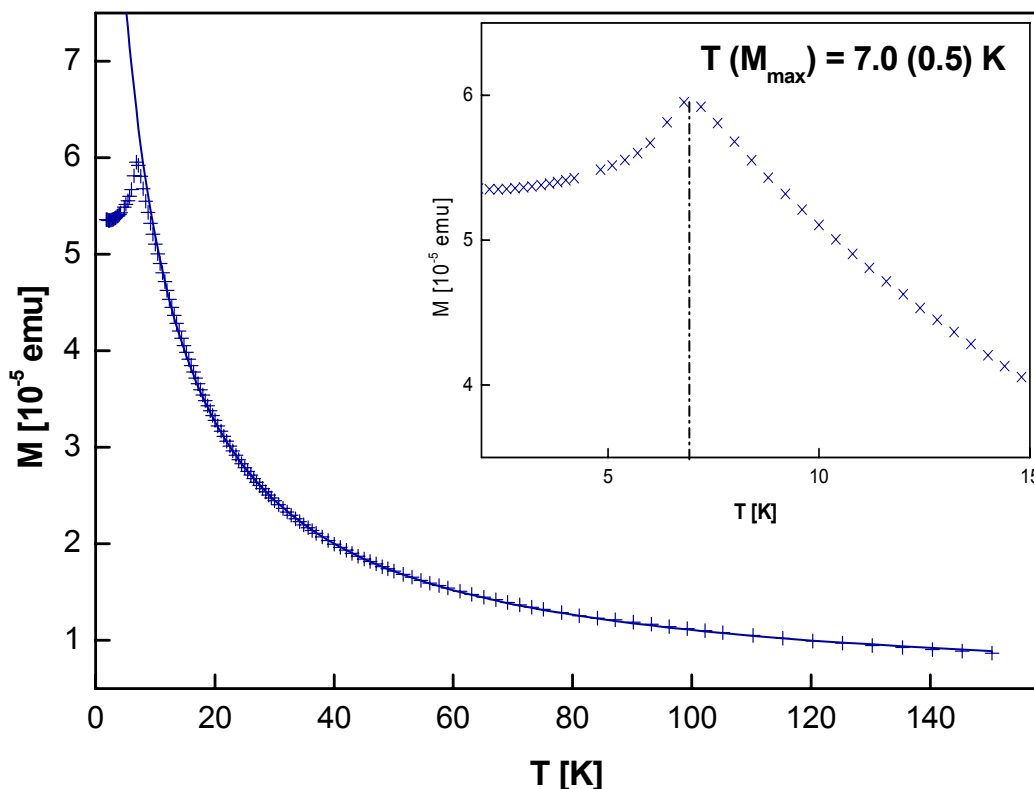
Abbildung 5.30: Magnetisierung im Temperaturbereich von 1.8-351 K von NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> für ein angelegtes Feld von 1kG und einer Probenmasse von 42 mg.

### 5.2.2.2 $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde zuerst an einem Pulver bestimmt. Die Magnetisierung gehorcht ebenfalls einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz mit  $\Theta = -5$  K.

Ein magnetisches Moment von  $4.14 \mu_B$  pro Fe-Ionen wurde aus der Curie Konstanten  $C$  berechnet, was mit dem Wert für  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in einem  $^5D_4$  Zustand vergleichbar ist (theoretischer Wert  $4.90 \mu_B$  pro Fe-Ion (Kubo und Nagamiya 1969)). Daher können kleine Beiträge von Mo-Ionen zur Gesamtmagnetisierung vernachlässigt werden.

Von dem ausgeprägten Maximum in  $M(T)$  bei  $T(M_{\max}) = 7.0$  (0.5) K läßt sich auf eine antiferromagnetische Ordnung schließen. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 5.31 dargestellt.



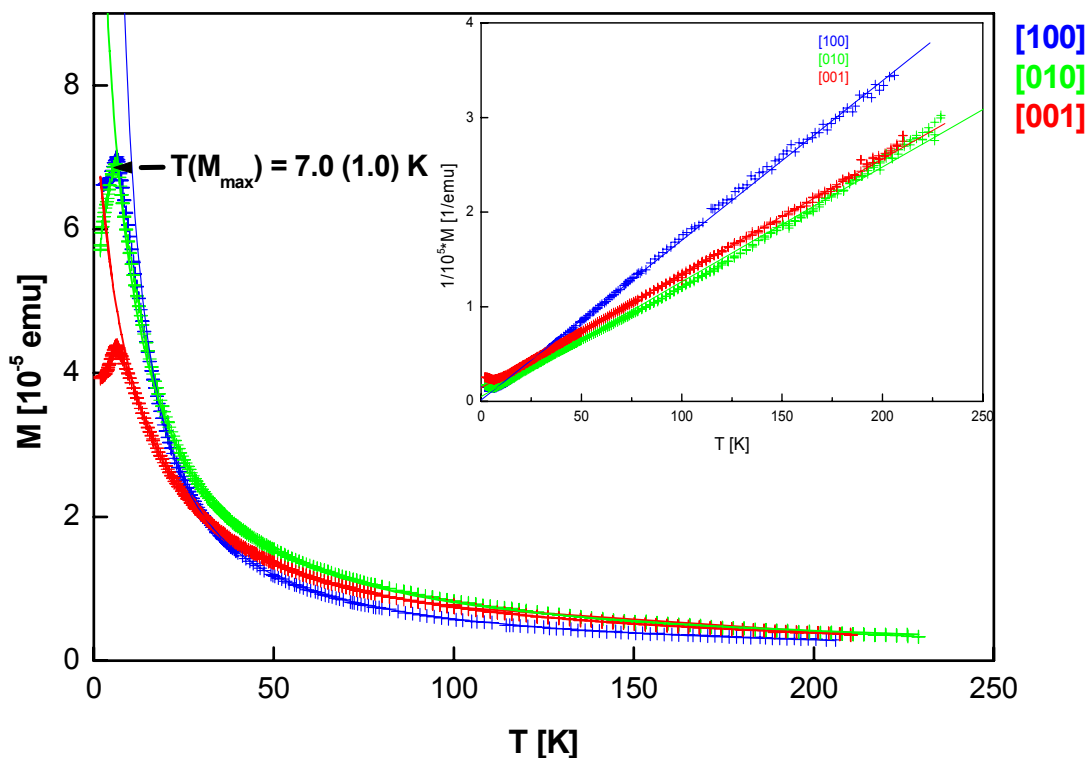
**Abbildung 5.31:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Verhaltens von  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit einer Ausschnittsvergrößerung für  $T = 2$ - $15$  K bei einem angelegten Feld von  $1000$  G und einer Probenmasse von  $14$  mg.

Die Untersuchung des richtungsabhängigen magnetischen Verhaltens erfolgte an einem Einkristall. Das magnetische Moment pro Fe-Ion wurde für das äußere Feld entlang  $[100]$  zu  $3.74 \mu_B$ , entlang  $[010]$  zu  $4.59 \mu_B$  und entlang  $[001]$  zu  $4.49 \mu_B$  bestimmt. In Abbildung 5.32 wird deutlich, daß keine der kristallographischen Achsen der leichten magnetischen Richtung

entspricht. Dies deutet darauf hin, daß entweder zwischen den einzelnen magnetischen Momenten untereinander oder zwischen der leichten Richtung und den kristallographischen Achsen eine Verkantung besteht.

Richtung des äußeren Magnetfelds	[100]	[010]	[001]
Angefitteter Temperaturbereich [K]	20-206	20-229	20-229
$\Theta$ [K]	2	- 6	- 10
C [emu * K]	$5.69 \cdot 10^{-4}$	$8.59 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-3}$
Konst [emu]	$9.43 \cdot 10^{-6}$	0	0
Effektive Magnetonzahl [ $\mu_B$ ]	3.74	4.59	4.49

**Tabelle 5.13 :** Daten aus der Magnetisierungsmessung an einem Einkristall von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entlang [100], [010], [001] mit einer Feldstärke von 1 kG,  $m = 0.1$  mg. Die Hauptunsicherheit bei der Auswertung liegt in der Massenbestimmung, die an der unteren Nachweisgrenze der verwendeten Waage liegt. Die mittleren effektive Magnetonzahl =  $(3.74+4.59+4.49)/3 = 4.28$  weicht wohl deshalb von dem Pulverwert 4.14 geringfügig ab.



**Abbildung 5.32:** Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entlang [100], [010], [001], gemessen an einem Einkristall mit einer Feldstärke von 1 kG.

### 5.2.2.3 $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

$\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> weicht unterhalb der Temperatur  $T_A = 24.3$  (1.5) K vom paramagnetischen Verhalten ab mit  $T(M_{\max}) \approx 13.6$  K. Auffällig ist ein mehrstufiges Verhalten im Bereich um das Maximum der Magnetisierungskurve. Dies ist jedoch nicht charakteristisch für  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. In einer zweiten Messung einer anderen Probe wurde  $T_N$  zu 13.0 K ermittelt, was mit  $T(M_{\max})$  aus der ersten Messung übereinstimmt und daher auch glaubwürdig erscheint. Das magnetische Moment von  $5.91 \mu_B$  pro Fe-Ion ähnelt dem Wert für Fe<sup>3+</sup>-Ionen in einem <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> Zustand von  $5.92 \mu_B$  pro Fe-Ion.

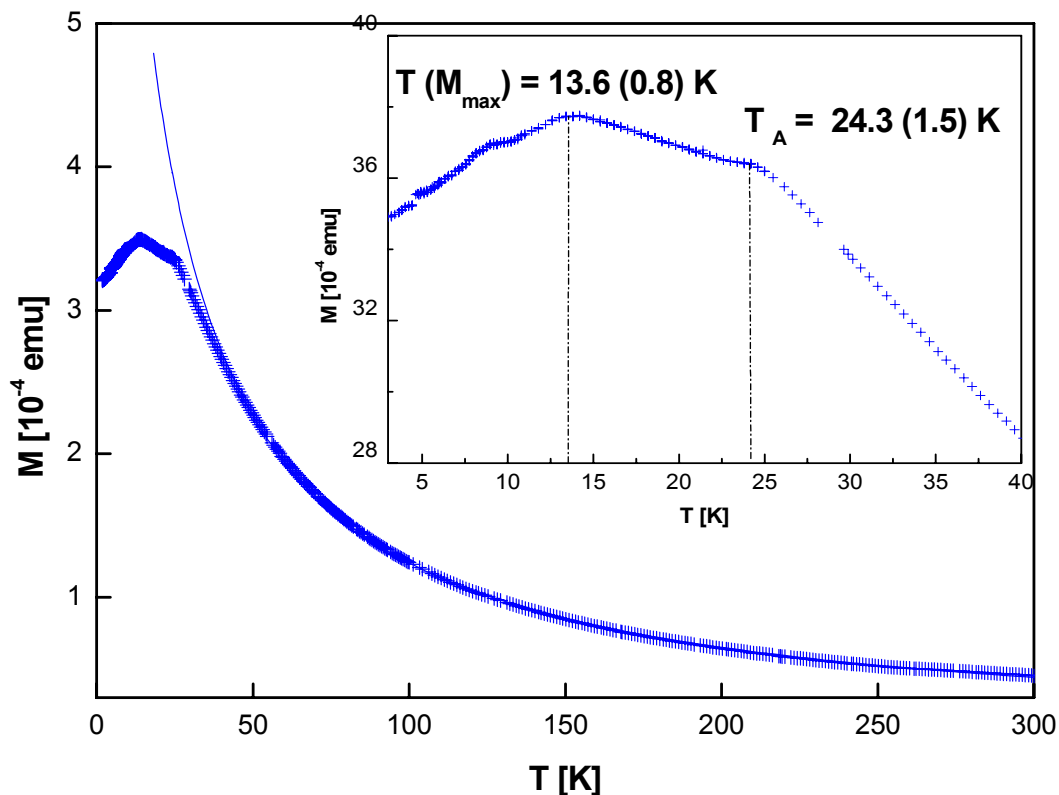


Abbildung 5.33: Temperaturabhängige Magnetisierung von  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bei einem angelegten H-Feld von 96.5 G und einer Probenmasse von 54 mg.

Ein Vergleich der magnetischen Momente der Fe-Ionen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> legt nahe, daß in  $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Fe<sup>2+</sup>-Ionen, in  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aber Fe<sup>3+</sup>-Ionen vorliegen. Dieser Valenzwechsel müßte allerdings auch Valenzwechsel beim Mo nach sich ziehen. Während  $2\text{Fe}^{3+}$  mit  $2\text{Mo}^{6+}$  und  $1\text{Mo}^{5+}$  im Einklang steht, erfordert Fe<sup>2+</sup> höhere formale Oxidationsstufen als +6 für Mo, was unwahrscheinlich erscheint.

### 5.2.2.4 $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ordnet bei einer Néel-Temperatur von 9.8 K magnetisch. In Abbildung 5.34 und Abbildung 5.36 läßt sich deutlich das paramagnetische Verhalten der Phase bei höheren Temperaturen erkennen. Auffällig ist ein Sprung in der Magnetisierungskurve der Pulverprobe bei etwa 120 K, wahrscheinlich verursacht durch einen geringen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Anteil. Der Phasenübergang von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  findet nach Verwey et al. (1947) bei 118 K statt. Die damit verbundene Änderung in der Magnetisierung ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Messungen der magnetischen Einkristallsuszeptibilität bestätigen die am Pulver bestimmte Néel-Temperatur von  $\approx 10$  K (Abbildung 5.36).

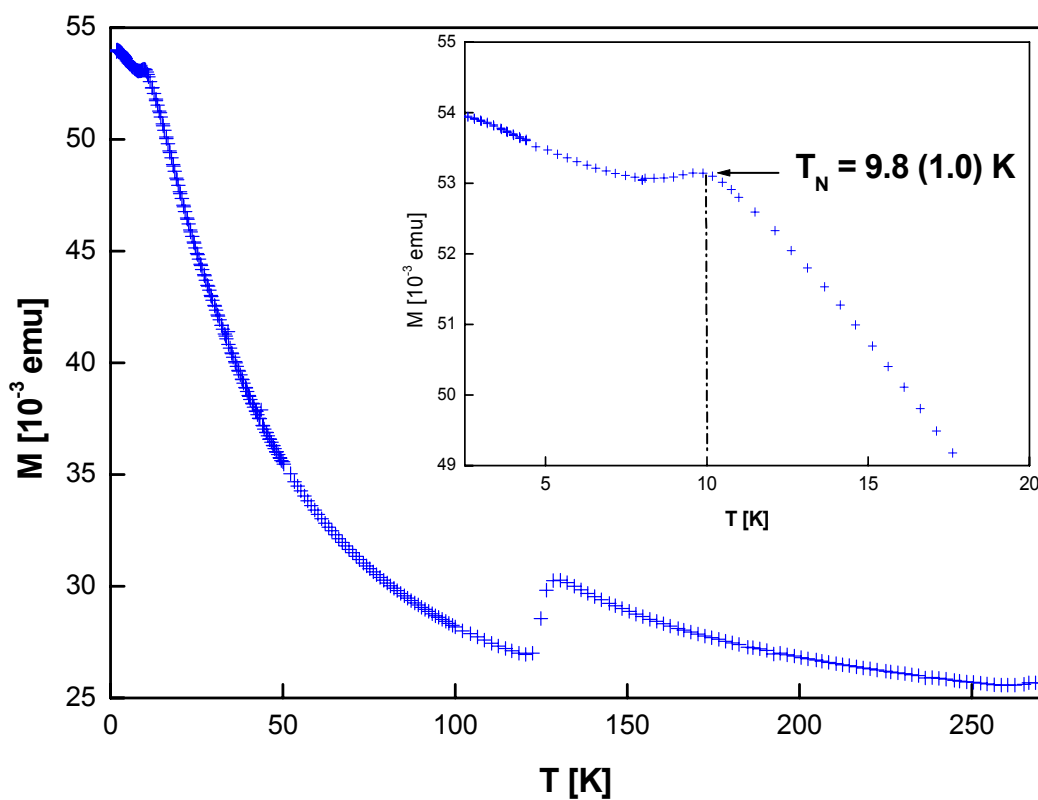


Abbildung 5.34 : Magnetisierung im Temperaturbereich von 2 - 280 K einer  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Pulverprobe für ein angelegtes Feld von 1kG,  $m = 53$  mg.

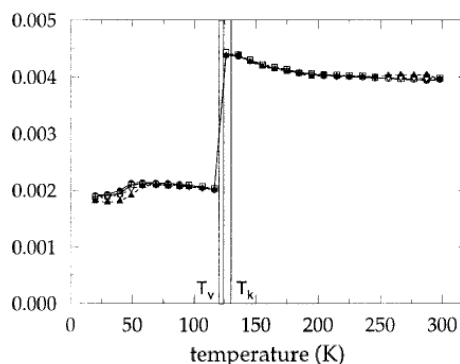


Abbildung 5.35: Verwey-Übergang in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Muxworthy 1999).

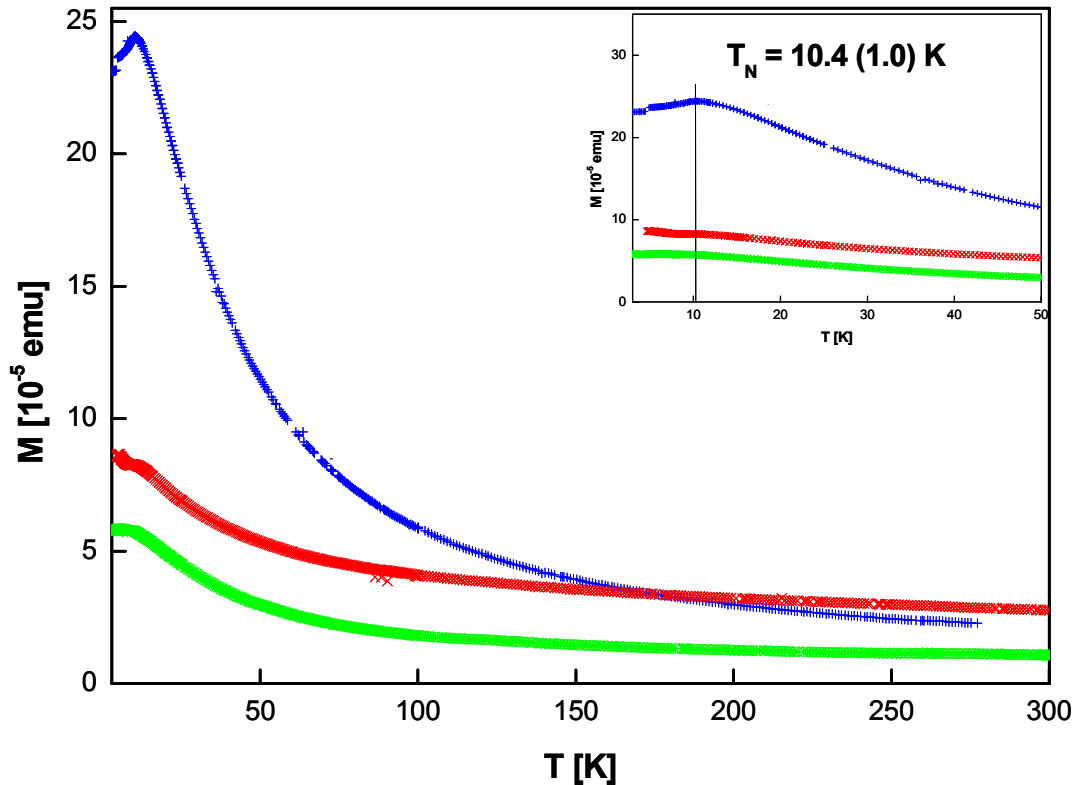
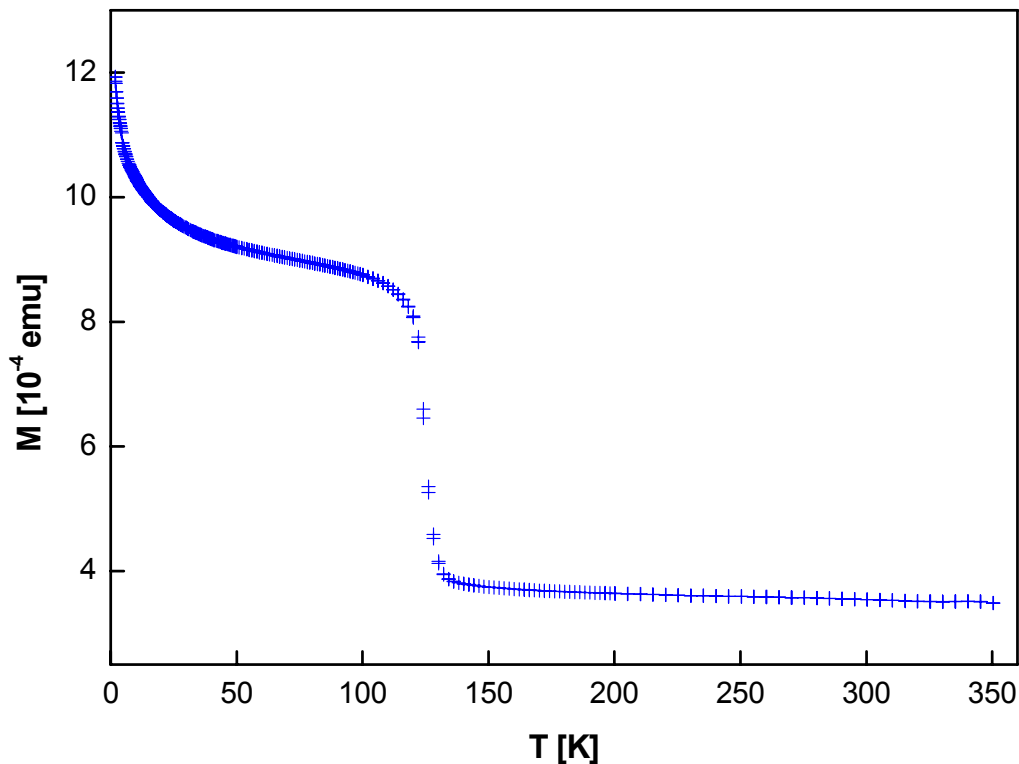


Abbildung 5.36: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , gemessen an einem Einkristall mit einer Feldstärke von 1 kG.

#### 5.2.2.5 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  verhält sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich paramagnetisch, im Gegensatz zu den bisher diskutierten Na-Fe-Orthomolybdaten ist keine magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Ein Sprung im paramagnetischen Verhalten bei etwa 120 K verläuft nicht wie im Verwey-Übergang von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu niedrigeren Magnetisierungswerten, sondern zu höheren Werten bei niedrigeren Temperaturen. Wahrscheinlich kann diese sprunghafte Änderung dennoch einen sehr geringen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Anteil zugeordnet werden.



**Abbildung 5.37:** Magnetisierung im Temperaturbereich von 2 - 280 K von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  für ein angelegtes Feld von 1kG,  $m = 51$  mg.

Orthophosphate des Alluaudit-Strukturtyps weisen ebenfalls paramagnetisches Verhalten auf (Durio et al. 2002 und Hidouri et al. 2004).

Die Literaturangaben für die Beschreibung des magnetischen Verhaltens von  $\text{Mn}^{2+}$  und/oder  $\text{Fe}^{3+}$  befinden sich in Tabelle 5.14. Die angegebenen, experimentell ermittelten magnetischen Momente erweisen sich als übereinstimmend mit  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  im „high-spin“-Zustand. Der negative  $\Theta$ -Wert könnte durch den antiferromagnetischen Austausch als Hauptwechselwirkung zwischen Fe-Mn oder Mn-Mn Ionen verursacht sein und skaliert qualitativ mit den magnetischen Ordnungstemperaturen.

Verbindungen	Angefitteter Temperaturbereich [K]	$\Theta$ [K]	Eff. Magn.exp / Ion [ $\mu\text{B}$ ]	Eff.Magn.cal / Ion [ $\mu\text{B}$ ]	$T_N$ [K]
$\text{Na}_2\text{FeMnCd}(\text{PO}_4)_3$ <sup>1</sup>	300-30	-24.3	5.76	5.92	18
$\text{Na}_2\text{InMn}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>1</sup>	300-20	-11.6	5.98	5.92	9
$\text{Na}_2\text{GaMn}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>1</sup>	300-20	-11.0	5.94	5.92	10
$\text{Na}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>2</sup>	380-2	-61.5	5.61	5.92	35

**Tabelle 5.14:** Magnetisches Verhalten von Verbindungen des Alluaudit-Strukturtyps für  $\text{Mn}^{2+}$  und/oder  $\text{Fe}^{3+}$  nach <sup>1</sup> Durio et al. 2002 bzw. <sup>2</sup> Hidouri et al. 2004.

### 5.2.2.6 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  gehorcht ebenfalls einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz mit  $\Theta = -10$  K. Ein magnetisches Moment von  $5.85 \mu_B$  pro Fe-Ion wurde aus der Curie Konstante C berechnet und deutet auf  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in einem  ${}^6S_{5/2}$  Zustand hin (theoretischer Wert  $5.92 \mu_B$  pro Fe-Ion). Daher können kleine Beiträge von Mo-Ionen vernachlässigt werden. Eine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde bei 120 K für zwei Proben unterschiedlicher Synthesansätze beobachtet. Ein ähnlicher Effekt konnte im isotypen  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  festgestellt werden (Collins et al 1989). Von dem ausgeprägten Maximum in  $M(T)$  bei  $T(M_{\max}) = 10.0$  (1.0) K wird auf eine antiferromagnetische Ordnung geschlossen. Die Magnetisierungskurve ist in Abbildung 5.38 dargestellt.

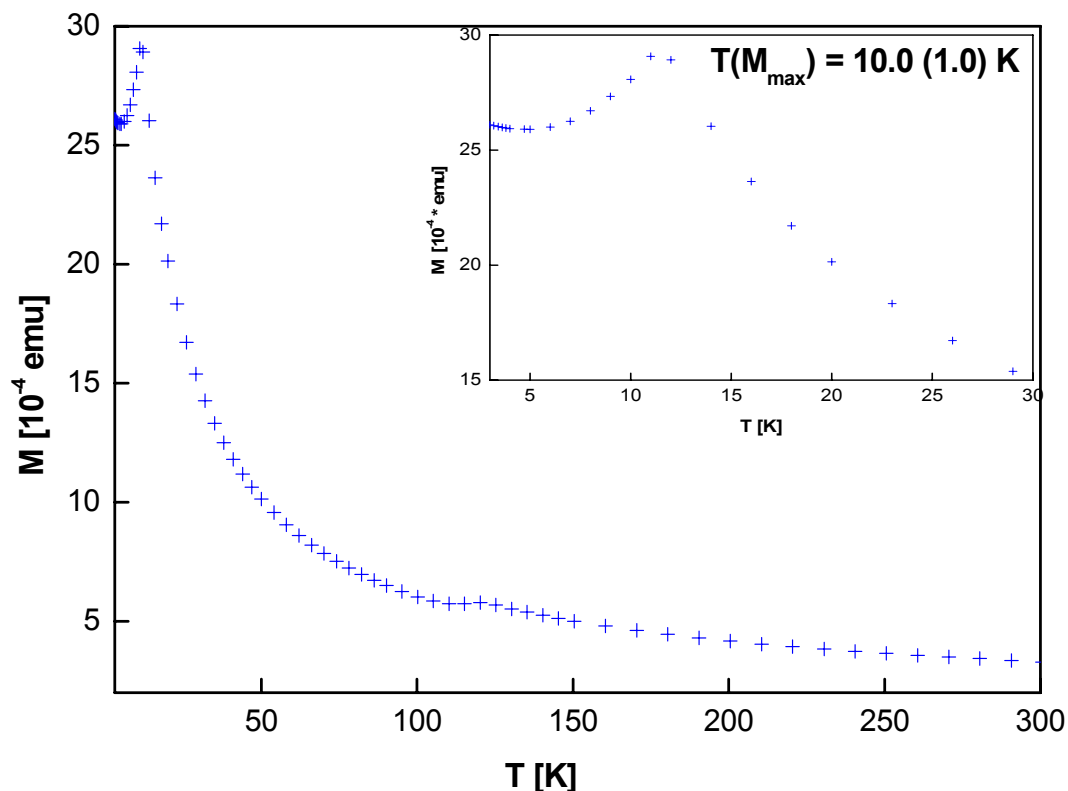


Abbildung 5.38: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  mit Ausschnittsvergrößerung des Bereichs 3-30 K,  $H = 500$  G,  $m = 28.2$  mg.

### 5.2.3 Neutronenpulvermessungen

Zur Bestätigung der Kristallstruktur und zur Aufklärung der Magnetstrukturen wurden an dem Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich, Neutronenpulverbeugungsexperimente durchgeführt. Dazu stand das hochauflösende 2-Achsendiffraktometer D2B zur Verfügung, das mit 128 Detektoren unter Streuwinkeln von  $2\theta = 2^\circ$ - $190^\circ$  ausgestattet ist. Die Wellenlänge betrug 2.4 Å. Zur Kühlung wurde ein Displex „Closed-Cycle“ verwendet.

Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden etwa 3 g möglichst phasenreiner Verbindungen in einen V-Zylinder (Durchmesser: 8 mm, Länge: 40 mm) gefüllt und in Debye-Scherrer Geometrie ohne Probenrotation vermessen. Um möglichst zuverlässig magnetische Streubeiträge erkennen zu können, wurden zusätzlich zu den Diffraktogrammen bei 3 K weitere Diffraktogramme bei 25 K aufgenommen und die Daten ober- und unterhalb der Néel-Temperaturen verglichen. Die Daten wurden mit Hilfe des Programms WinPlotr (Roisnel und Rodriguez-Carvajal 2001) nach der Rietveld-Methode ausgewertet.

Der magnetische Beitrag zu den beobachteten Intensitäten wurde den gemessenen Profilen bei 3 K durch Subtraktion der Kernbeiträge entnommen. Die Kristallstruktur wurde hierbei von den Röntgeneinkristalluntersuchungen übernommen. Lediglich die Gitterparameter und ein gemeinsamer isotroper thermischer Auslenkungsparameter wurden verfeinert.

### 5.2.3.1 NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Eine Darstellung der beobachteten und berechneten Profile aus der Neutronenbeugungsmessung der NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Pulverprobe bei 3 K und 25 K sowie der Differenzkurve befinden sich in Abbildung 5.39. Bei 3 K zeigen sich offensichtlich magnetische Reflexe. Auf deren Basis erfolgte die Bestimmung des magnetischen Propagationsvektors von  $k=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  und ein geordnetes magnetisches Moment von 3.5  $\mu_B$ /Fe-Ion. Allerdings kann zwischen den 3 möglichen antiferromagnetischen Anordnungen der 4 Fe-Ionen in der kristallographischen Zelle („+ + - -“, oder „+ - - +“ oder „+ - + -“) nicht unterschieden werden, da durch Pulvermittelung nur die Summe der Intensitäten zusammenfallender Reflexe zugänglich ist. Die einzelnen antiferromagnetischen Strukturmodelle führen zwar zu verschiedenen Reflexintensitäten der einzelnen zusammenfallenden Reflexe, sind aber bezüglich der summierten Intensität nicht unterscheidbar. Auch die leichte Richtung der Magnetstruktur ist nicht zuverlässig bestimmbar.

Allerdings läßt sich zweifelsfrei ein Widerspruch zur vorhergesagten Magnetstruktur erkennen, da eine Verdopplung der magnetischen Zelle entlang der a- und b-Richtung beobachtet wird, im Gegensatz zum abgeleiteten Strukturmodell in Abbildung 5.23.

Phase / magn. Reflexe	U <sub>1</sub> [Å]	U <sub>2</sub> [Å]	U <sub>3</sub> [Å]	U <sub>4</sub> [Å]	U <sub>5</sub> [Å]
NaFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8.79	5.48	6.46	4.71	
$\alpha$ -NaFe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10.84	6.48	5.24		
$\beta$ -NaFe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9.87	10.71	6.74	8.59	7.15
Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	8.52				

**Tabelle 5.15: Reflexe aus magnetischen Beiträgen, geordnet nach Reflexintensität. Für Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> wurden keine zusätzlichen magnetischen Reflexe gefunden.**

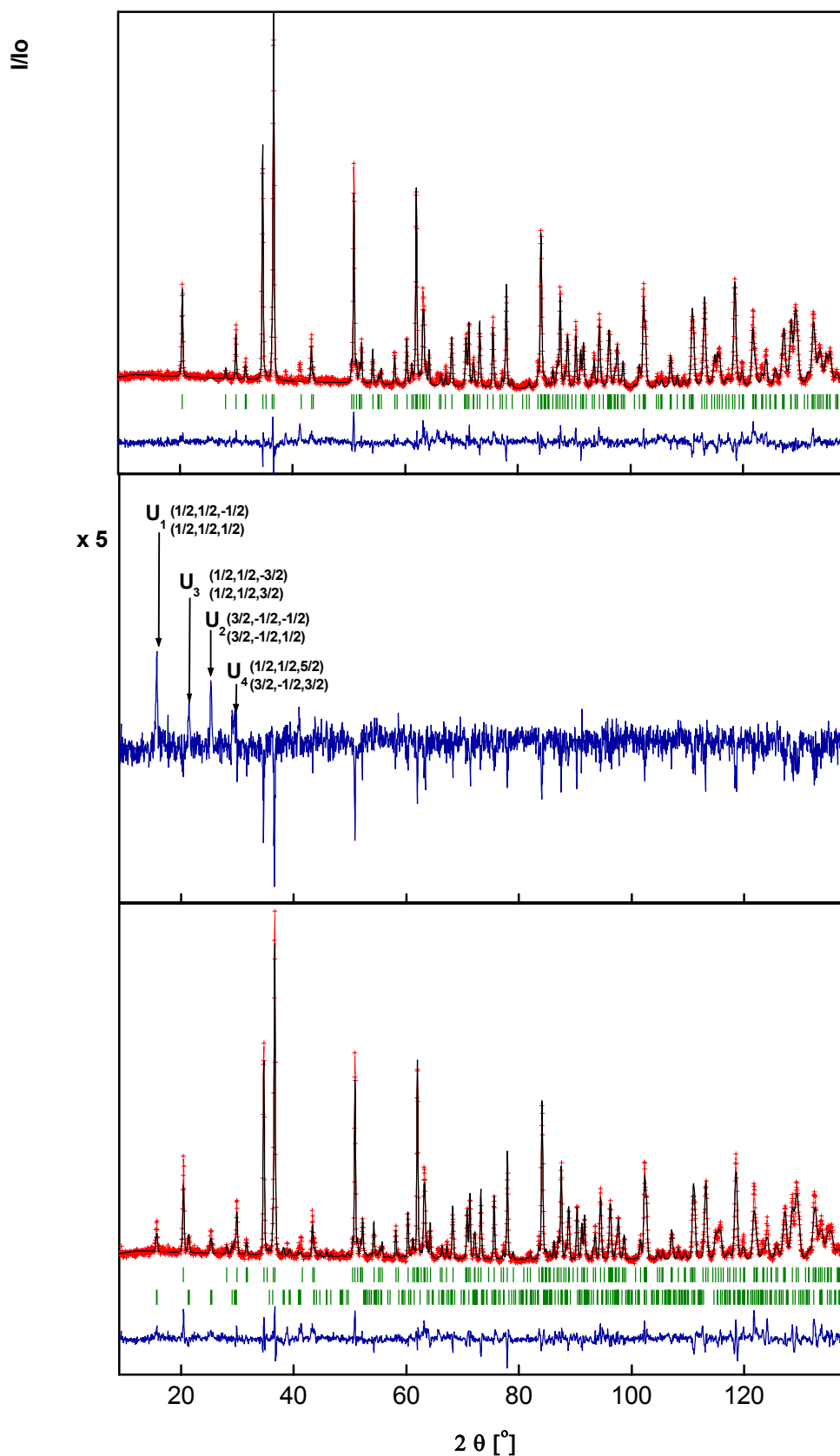


Abbildung 5 39: Beobachtetes und berechnetes Diffraktogramm mit den Differenzkurven für  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  bei 25 K (oben) und 3 K (unten). Der magnetische Beitrag bei 3 K, bestimmt aus der Differenz zwischen beobachteten Intensitäten und den Kernintensitäten ist in der mittleren Abbildung dargestellt, erhöht um den Faktor 5 in Vergleich zu den anderen Diffraktogrammen.

### 5.2.3.2 $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

In den Neutronenpulverbeugungsdaten der  $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Probe bei 25 K lassen sich alle Kernreflexe richtig erklären und somit die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von  $\alpha$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bestätigen (Abbildung 5.40, oben). Mindestens 2 magnetische Reflexe sind bei 3 K zusätzlich zu erkennen, allerdings gelingt keine eindeutige Indizierung aufgrund der großen kristallographischen Einheitszelle. Die deutlichste Veränderung im Diffraktogramm bei 3 K ist eine Erhöhung der Intensität des (001)-Reflexes durch einen magnetischen Beitrag. Ein solcher magnetischer Beitrag läßt sich durch ein Strukturmodell erklären, bei dem die magnetische Einheitszelle gleich der kristallographischen Einheitszelle ist. Die Intensitätsverhältnisse werden am besten von einem Strukturmodell wiedergegeben, in dem die magnetischen Momente der Fe(1)-Lage untereinander und der Fe(2)-Lage untereinander parallel zueinander, aber zwischen der Fe(1) und Fe(2)-Lage antiparallel zueinander sind. Gegen ein solches Strukturmodell spricht, daß die Untergitter unter sich ferromagnetisch sind und demnach eine ferrimagnetische Struktur resultiert, wofür die Suszeptibilitätsmessung (Abschnitt 5.2.2.2) keinerlei Anhaltspunkte liefert.

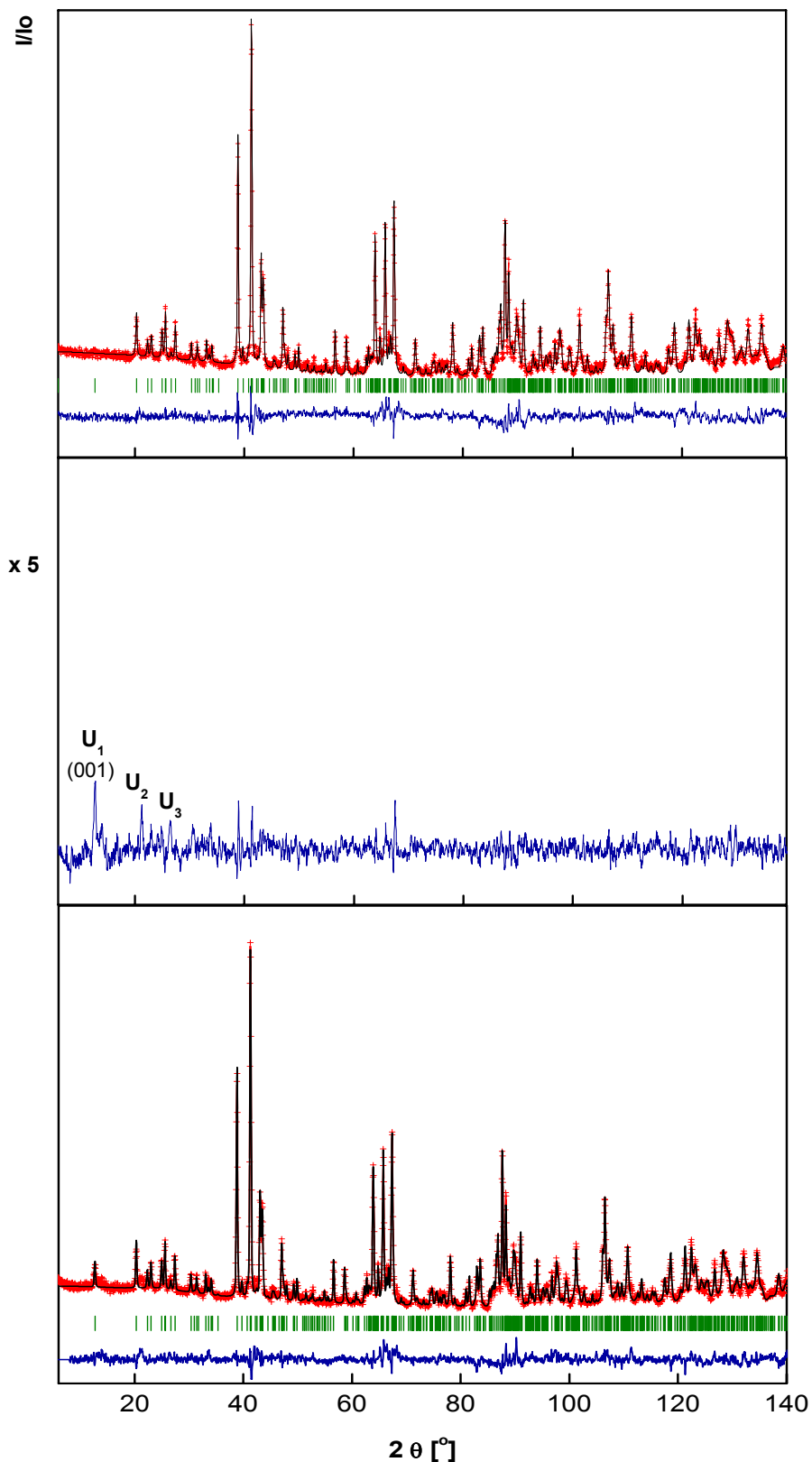


Abbildung 5.40: Neutronenpulverdiffraktogramme von  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , aufgenommen bei  $T = 25\text{ K}$  (oben) und  $3\text{ K}$  (unten). Im mittleren Bild ist die Differenzkurve zwischen den beiden gemessenen Intensitäten wiedergegeben, um den Faktor 5 erhöht. Eine zweite, magnetische Phase (siehe Text) wurde in bei Berechnung des Intensitätsprofils im unteren Bild berücksichtigt, aber nicht durch eine gesonderte Reihe von Reflexmarkierungen extra aufgeführt, da die Lage möglicher magnetischer Reflexe mit denen der Kernreflexe zusammenfällt.

### 5.2.3.3 $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Das aus den Einkristallstrukturanalysen ermittelte Strukturmodell für  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> fand in dem beobachteten Neutronendiffraktogramm bei 25 K (Abbildung 5.41, oben) Bestätigung. Neben 92.2 Gew.%  $\beta$ -NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sind 6.4 Gew.% NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, 1.4 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die magnetischen Reflexe von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shull et al. 1951a) zu erkennen. In der Differenzkurve (Abbildung 5.41, Mitte) befinden sich mehrere magnetische Reflexe, der stärkste bei 13.9° (9.87 Å), der zweitstärkste bei 12.88° (10.71 Å). Die magnetischen Reflexe konnten nicht befriedigend indiziert werden, deuten aber auf eine kompliziertere Magnetstruktur als in der Vorhersage (Abbildung 5.26) hin.

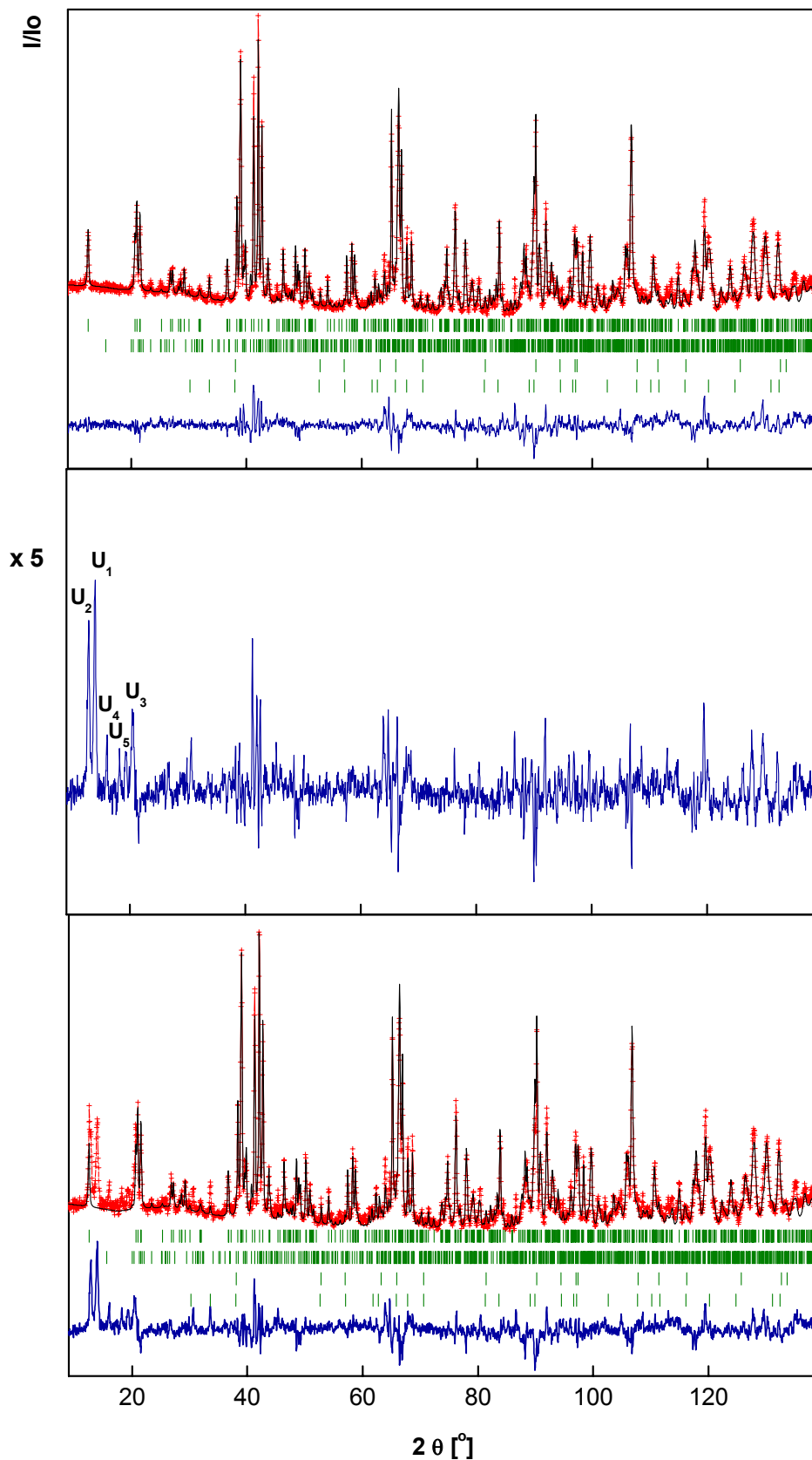


Abbildung 5.41: Beobachtetes und berechnetes Diffraktogramm mit den Differenzkurven für  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 25 K (oben) und 3 K (unten). Der magnetische Beitrag bei 3 K, bestimmt aus der Differenz zwischen beobachteten Intensitäten bei 3 K und 25 K ist in der mittleren Abbildung dargestellt, erhöht um den Faktor 5 in Vergleich zu den anderen Diffraktogrammen.

#### 5.2.3.4 NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

Im NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> Neutronendiffraktogramm bei 25 K (Abbildung 5.42) sind folgende Phasen erkennbar: 86.9 Gew.% NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, 9.0 Gew.% α-FeMoO<sub>4</sub>, 4.1 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie die magnetischen Reflexe von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shull et al. 1951a) und die magnetischen Reflexe von α-FeMoO<sub>4</sub> (Ehrenberg et al. 1994). Auch hier stimmt das röntgendiffraktometrisch ermittelte Strukturmodell mit den in der Neutronenpulverbeugung beobachteten Kernreflexen überein. Den Daten der 3 K Messung ließen sich keine zusätzlichen signifikanten magnetischen Reflexe entnehmen. Lediglich ein sehr schwaches, breites Signal bei ca. 10.8 ° (12.5 Å) ist in der Differenzkurve zu erkennen.

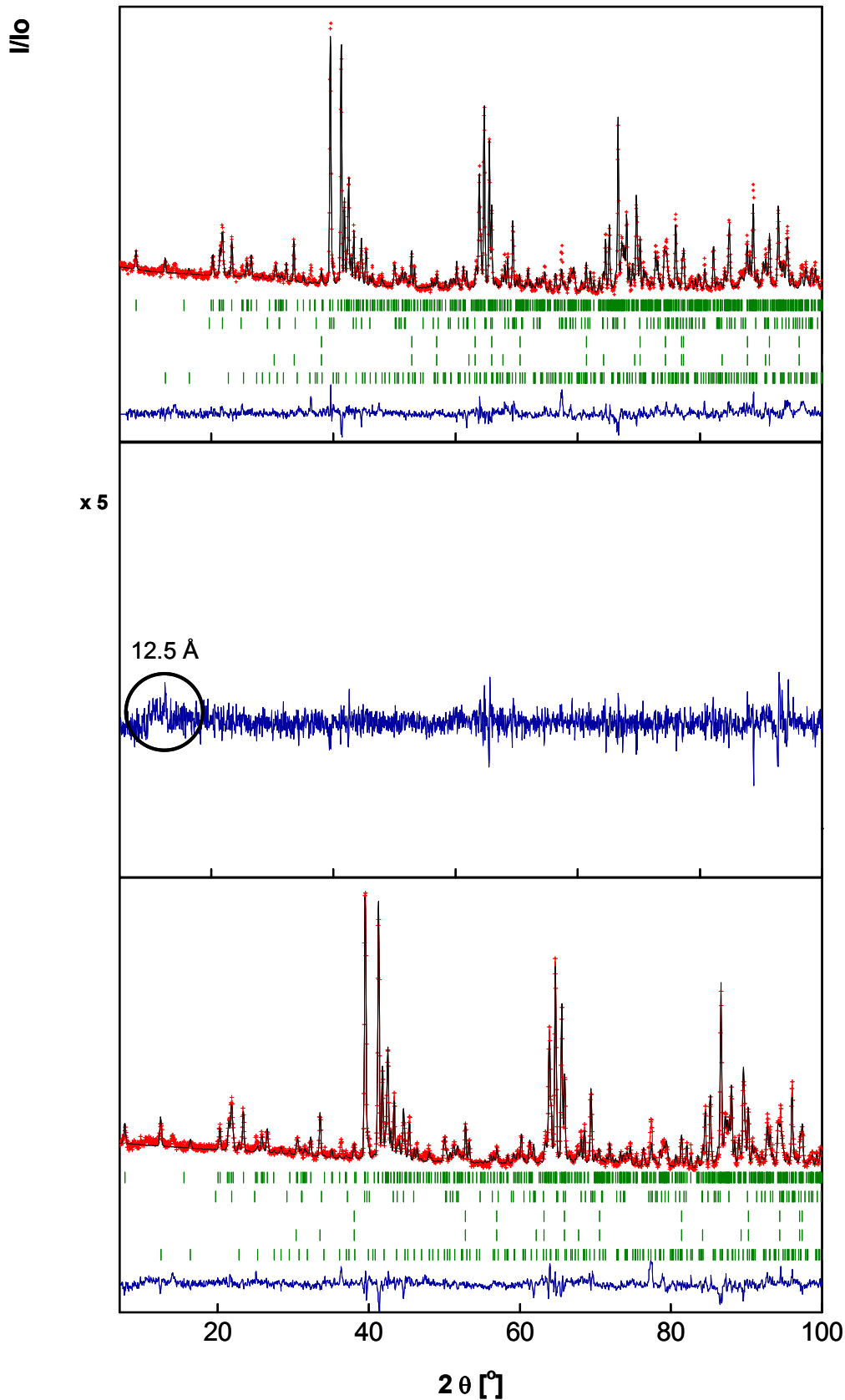


Abbildung 5.42: Beobachtetes und berechnetes Diffraktogramm mit den Differenzkurven für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  bei 25 K (oben) und 3 K (unten). Die Reflexreihen markieren von oben nach unten die Bragg-Reflexe für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie die magnetischen Reflexe für  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Differenz zwischen den beobachteten Intensitäten bei 3 K und 25 K ist in der mittleren Abbildung erhöht um den Faktor 5 dargestellt.

### 5.2.3.5 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Bei der  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe zeigen die Neutronendiffraktogramme sowohl bei 25 K als auch bei 3 K nur die Kernreflexe von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (95.3Gew.%),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (2.8Gew.%),  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  (1 Gew.%),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1 Gew.%) sowie die magnetischen Reflexe für  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  (Ehrenberg et al. 1994) und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Shull et al. 1951b), aber verglichen zwischen den beiden Messungen keine weiteren magnetischen Beugungsbeiträge für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Auch in diesen Messungen stehen die Intensitäten der Kernreflexe bei 25 K im Einklang mit dem ermittelten Strukturmodell anhand der Röntgen-Einkristalldaten.

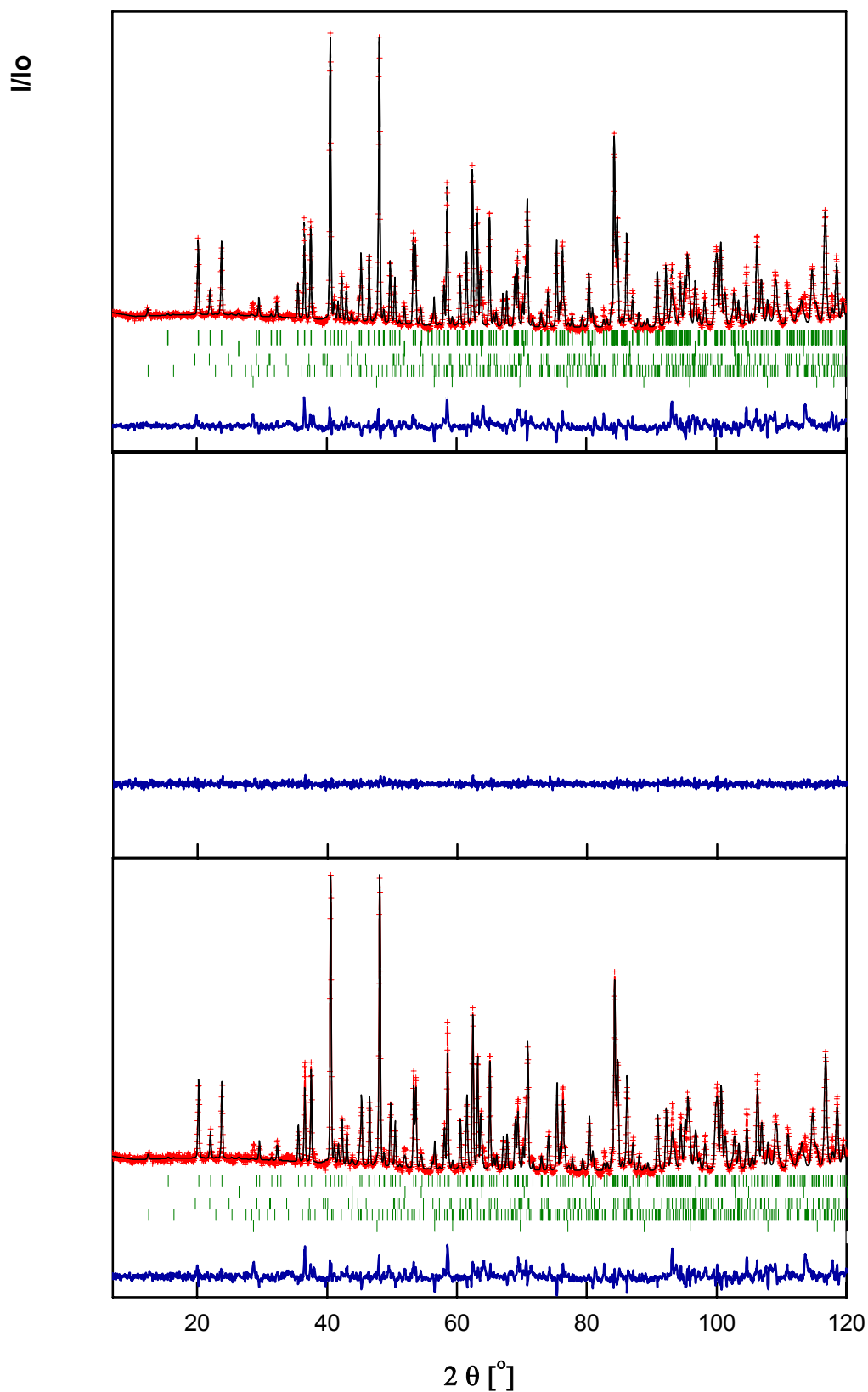


Abbildung 5.43: Beobachtetes und berechnetes Diffraktogramm mit den Differenzkurven für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 25 K (oben) und 3 K (unten). Die Reflexreihen markieren von oben nach unten die Bragg-Reflexe für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sowie die magnetischen Reflexe für  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die Differenz zwischen den beobachteten Intensitäten bei 3 K und 25 K ist in der mittleren Abbildung dargestellt.

### 5.2.3.6 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

Abbildung 5.44 zeigt die  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Neutronendiffraktogramme. Als magnetischer Beitrag lässt sich dem Diffraktogramm bei 3 K nur ein kleiner, aufgrund seiner Breite nicht zuverlässig indizierbarer Reflex bei  $16.4^\circ$  bzw.  $8.5 \text{ \AA}$  entnehmen. Die Daten bestätigen das zugrunde gelegte Kristallstrukturmodell, aber nicht die anhand von Suszeptibilitätsmessungen zu erwartende dreidimensionale langreichweitige magnetische Ordnung.

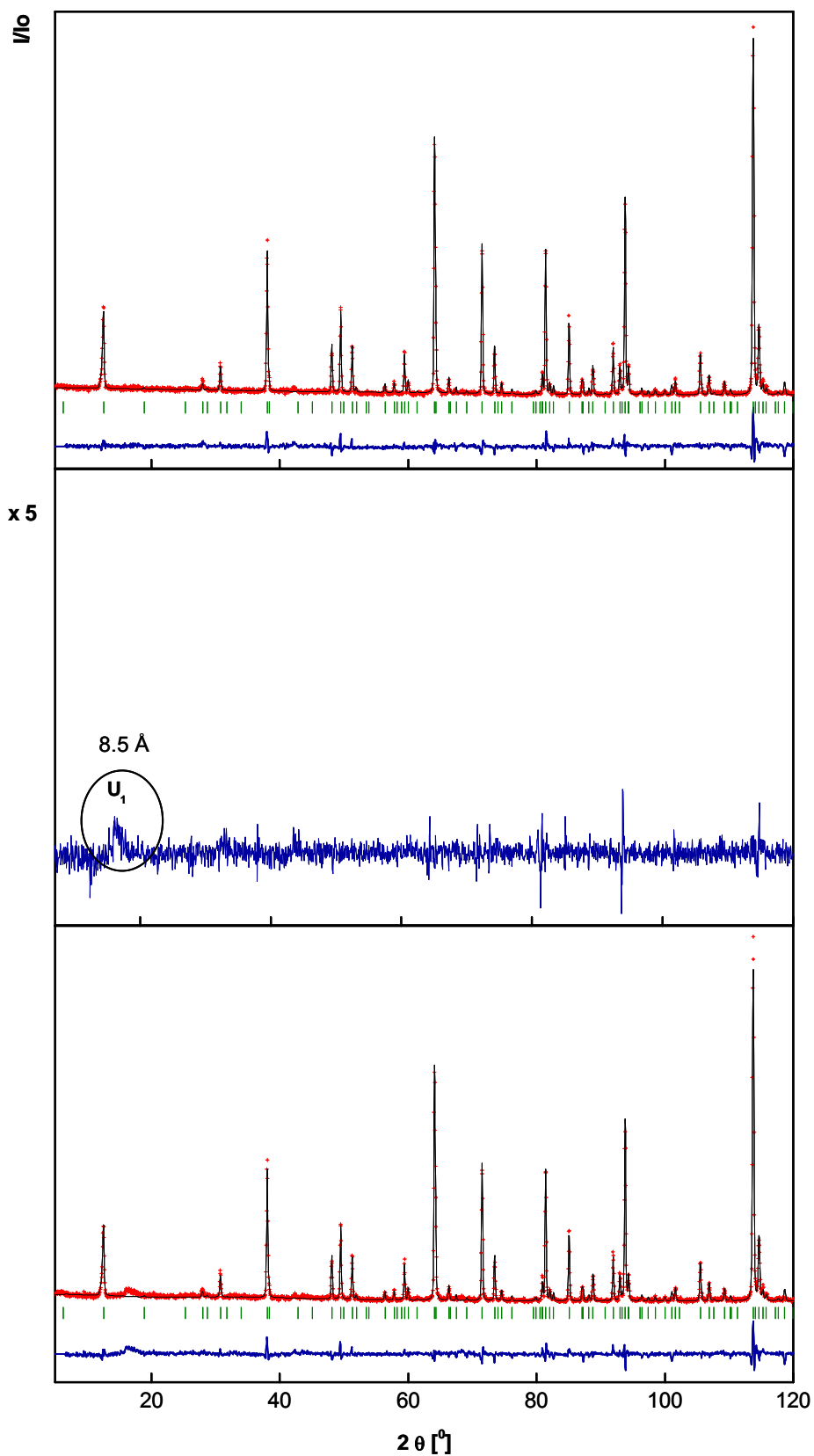


Abbildung 5.44: Beobachtetes und berechnetes Neutronendiffraktogramm mit den Differenzkurven für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  bei 25 K (oben) und 3 K (unten). Der magnetische Beitrag bei 3 K, bestimmt aus der Differenz zwischen beobachteten Intensitäten und den Kernintensitäten ist in der mittleren Abbildung dargestellt, erhöht um den Faktor 5.

## 5.2.4 Diskussion der magnetischen Eigenschaften

In den Magnetisierungsmessungen konnten bei allen Na-Fe-Mo-O-Verbindungen mit Ausnahme des  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei tiefen Temperaturen Anzeichen für eine antiferromagnetische Ordnung gefunden werden. Dabei liegen die Néel-Temperaturen sehr ähnlich zwischen 7 K und 13.6 K. Dieses Ergebnis paßt zu den Suszeptibilitätsdaten von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , mit einer Néel-Temperatur von 12 K (Ehrenberg et al. 2003). Die Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  macht die Auswertung für einige Pulverproben schwierig bzw. nicht durchführbar. Die Größen der bestimmten magnetischen Momente stimmen mit den magnetischen Momenten für Fe-Ionen überein. Einzig im  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  ist die Größe des Moments mit  $6.3 \mu_B$  für Fe-Ionen etwas zu hoch, da für  $\text{Fe}^{3+}$  ziemlich genau  $5.92 \mu_B$  zu erwarten sind.

Die Neutronenbeugungsexperimente zeigen für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  bei 3 K einen im Vergleich zu den bei 25 K aufgenommenen Diffraktogrammen deutlichen magnetischen Beitrag, der allerdings nicht mit den aus den Kristallstrukturen abgeleiteten Modellen für die Magnetstrukturen übereinstimmt.

Bei  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  erwiesen sich die Achsen der magnetischen Einheitszelle gegenüber den Achsen der kristallographischen Einheitszelle als verdoppelt, da der magnetische Propagationsvektor zu  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  bestimmt werden konnte. Das Diffraktogramm von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  zeigt einen magnetischen Beitrag in Form eines breiten Peaks. Bei  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ließen sich den bei 3 K aufgenommenen Diffraktogrammen keine magnetischen Reflexe der Hauptphasen und damit kein Beitrag von magnetischer Ordnung entnehmen. Für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  steht dieses Ergebnis im Einklang mit den Magnetisierungsmessungen. Damit unterstützen die Ergebnisse der Neutronenpulverbeugung allerdings durchweg nicht die Erwartungen aus den Modellvorhersagen. Hierfür sind generell drei Erklärungen möglich.

1. Die Neutronenpulverbeugungsmessungen wurden anstelle von 3 K bei höheren Temperaturen von etwa 6-8 K durchgeführt. Die Glaubwürdigkeit der Temperaturanzeige ist sehr begrenzt. Für die Kühlung wurde anstatt des am Meßplatz D2B üblichen „orange-cryostat“ ein neuer Displex „closed-cycle“ verwendet; belastbare Erfahrungswerte mit der Zuverlässigkeit der Temperaturkalibrierung lagen leider nicht vor.

2. In den diskutierten Modellen wurde eine mögliche magnetische Wechselwirkung über Fe-O-O-Fe Pfade außer Betracht gelassen, die über zwei Sauerstoffe eines Na-O Koordinationspolyeders laufen. Möglicherweise könnte die Anwesenheit von Na-Ionen einen relevanten Einfluss auf die magnetischen Wechselwirkungen haben.

3. Evt. sind die zur Ableitung der magnetischen Strukturmodelle gemachten Annahmen bezüglich der Dominanz bestimmter Supersuperaustauschkopplungen nicht angemessen und lassen sich durch die durchgeführte geometrische Betrachtung nicht korrekt beschreiben.

Gegen die korrekte Messtemperatur spricht die magnetische Ordnung, die in den Suszeptibilitätsmessungen beobachtet wurde. Gegen die richtige Ableitung der Strukturmodelle spricht hingegen die Magnetstruktur, die für  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde. Hierbei könnte es sich allerdings auch um eine Zwischenphase bei höheren Temperaturen handeln, die bei tieferen Temperaturen doch in den vorhergesagten magnetischen Grundzustand übergehen kann. Allerdings enthält die magnetische Suszeptibilitätsmessung keinen Hinweis auf einen weiteren magnetischen Phasenübergang.

Zur abschließenden Klärung sind erneute Neutronenbeugungsexperimente bei zuverlässig bestimmten tiefen Temperaturen  $T < 3.5 \text{ K}$  erforderlich.

### 5.3 Vorversuche zu den katalytische Eigenschaften

3d-Übergangsmetallmolybdate zeigen häufig eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität in einigen Partialoxidationsreaktionen zur Veredelung von Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd (Soares et al. 2002). Der Einbau von Na-Ionen in Eisenmolybdänoxide stellt daher möglicherweise einen interessanten Aspekt für die Partialoxidationskatalyse dar.

Aus diesem Grund wurden an einigen Proben Voruntersuchungen zur katalytischen Aktivität der neuen Phasen durchgeführt. Für die Voruntersuchungen boten sich thermische Analysen an, mit denen die Sauerstoffabgabe von dem Probenmaterial an das Propen verfolgt wurde. Zu den in dieser Arbeit eingesetzten thermischen Messverfahren zählen die Methoden der Thermogravimetrie (TG), der Differentialthermogravimetrie (DTG) und der Differenzthermoanalyse (DTA). Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften wurde ein Redox-temperaturverfahren mit Propen angewendet. Von Interesse war die Frage, ob, inwieweit und bei welchen Temperaturen in Reaktionsgasatmosphäre Sauerstoff aus den Proben ausgebaut werden konnte. Nur wenn dies bei relativ niedrigen Temperaturen der Fall ist, erscheint eine genaue Charakterisierung und Optimierung (bei der Herstellung) überhaupt sinnvoll.

Die Proben wurden erst in einer Atmosphäre aus 10%  $\text{O}_2$  und 90% Argon bei moderaten Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C vorkonditioniert. Diese Vorbehandlung diente der  $\text{O}_2$ -Beladung des Probenmaterials. In einem zweiten Temperaturlauf wurde über die Proben eine Mischung aus 10% Propen und 90 % Argon geleitet. Die Reoxidation der Proben erfolgte im 3. Temperaturlauf in einer Atmosphäre aus 10%  $\text{O}_2$  und 90 % Argon. Die Durchflussgeschwindigkeit während der Versuche betrug 100 ml/min, die Temperaturen lagen zwischen Zimmertemperatur und 800 °C.

Zuerst wurde eine  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe untersucht, weil deren katalytische Aktivität zumindest in der Reaktion Methanol zu Formaldehyd bekannt ist.

Abbildung 5.45 zeigt den Verlauf der Massenänderung und Wärmetönung. Während der  $\text{O}_2$ -Vorbehandlung bis 400 °C ist eine kontinuierliche Massenzunahme zu verzeichnen, die bei Temperaturenniedrigung nur leicht wieder zurückgeht. Die anschließende Temperaturrampe in 10% Propenatmosphäre führt anfänglich zu einer leichten Massenzunahme. Bei 500 °C nimmt die Masse sprunghaft ab. Die Massenabnahme bei Temperaturenniedrigung entspricht annähernd der Massenzunahme unterhalb 550 °C. Während der Reoxidation lässt sich bei 500 °C wiederum eine sprunghafte Massenänderung beobachten.

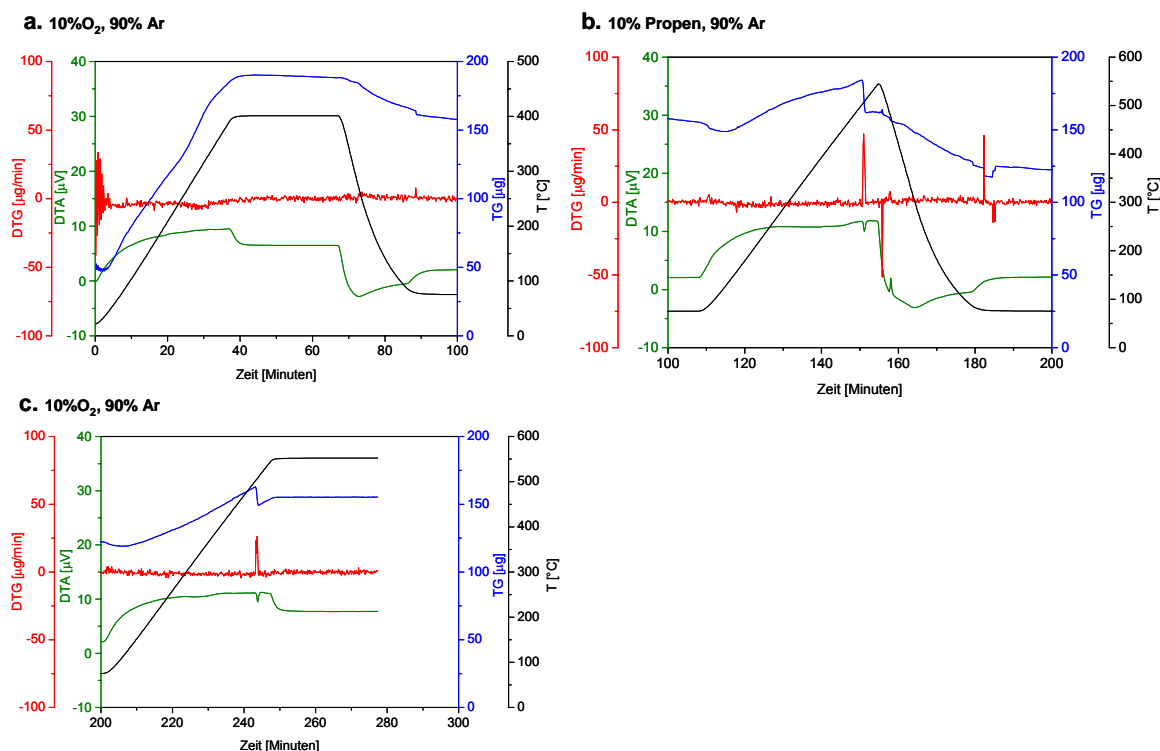


Abbildung 5.45: Reaktionskurven für  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $m = 33 \text{ mg}$ , mit 3 Temperaturrampen für  $\text{O}_2$ -Vorkonditionierung (a), Propen-Durchleitung (b) und Reoxidation (c).

Die Ergebnisse für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  sind in Abbildung 5.46 dargestellt. Gezeigt werden die thermischen Kurven der  $\text{O}_2$ -Vorbehandlung (a), der Propendurchleitung (b) und der Reoxidation (c). Die Reoxidationskurven der 3. Temperaturrampe brachten hinsichtlich einer möglichen katalytischen Aktivität keine weiteren Aussagen und werden daher an dieser Stelle nicht diskutiert.

Die Reaktionskurven für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  zeigen, daß eine Reaktion in Propenatmosphäre über 650  $^\circ\text{C}$  stattfindet.

In der DTG-Kurve von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  fallen keine deutlichen Veränderungen auf und damit keine Anzeichen für katalytische Aktivität bei der Partialoxidation von Propen. Dies ist auch nicht verwunderlich, da sowohl Fe als auch Mo in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Die Reaktionskurve von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  zeigt bei Propeneinleitung erst bei 700  $^\circ\text{C}$  eine Reaktion.

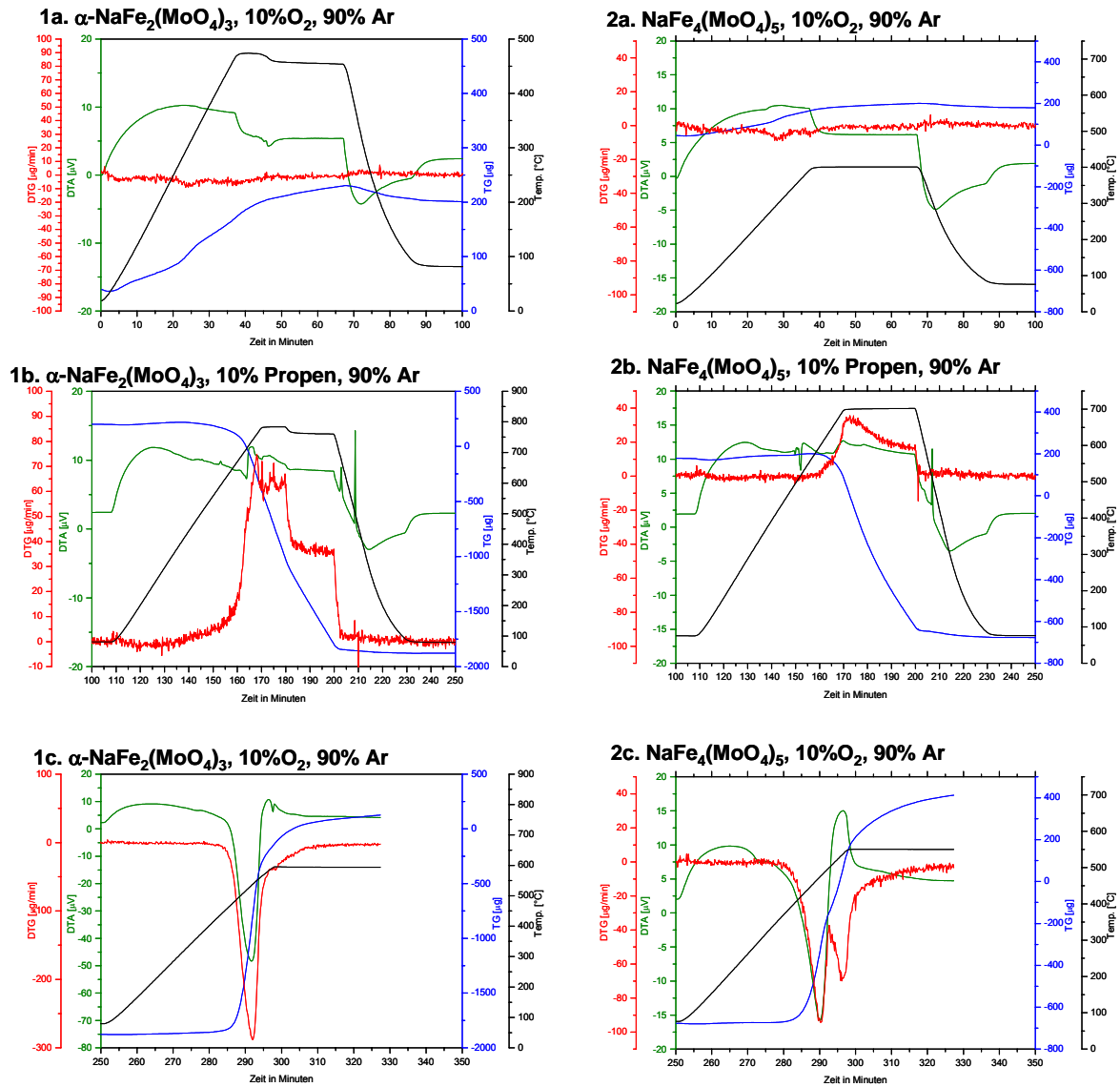


Abbildung 5.46: Reaktionskurven für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $m = 32$  mg, und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $m = 35$  mg, mit jeweils 3 Temperaturrampen für  $\text{O}_2$ -Vorkonditionierung (a), Propen-Durchleitung (b) und Reoxidation (c).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die untersuchten Proben  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  und  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  nicht imstande sind, innerhalb der untersuchten Zeitskala in 10% Propenatmosphäre bei Temperaturen zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  Sauerstoff abzugeben. Daher stellen diese Phasen für die Propenoxidation kein erfolversprechendes Katalysatormaterial dar.

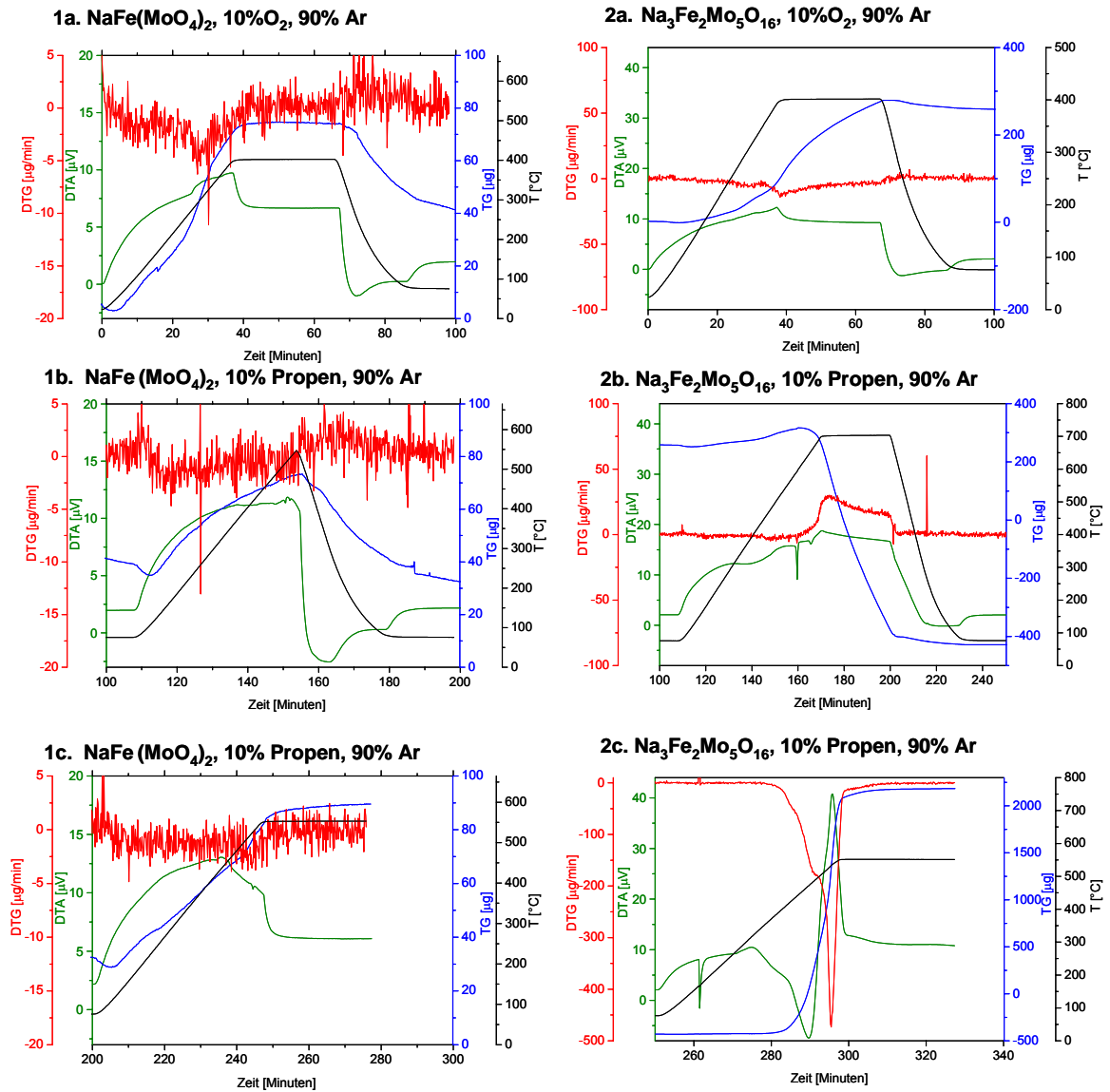


Abbildung 5.47: Reaktionskurven für NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, m = 27 mg, und Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, m = 36 mg, mit jeweils 3 Temperaturrampen für O<sub>2</sub>-Vorkonditionierung (a), Propen-Durchleitung (b) und Reoxidation (c).



## Kapitel 6

### Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden kristalline Phasen im quarternären Na-Fe-Mo-O-System synthetisiert und hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, ihres thermischen und magnetischen Verhaltens charakterisiert. In Vorversuchen wurde eine mögliche katalytische Aktivität bei der Partialoxidation von Propen untersucht.

In diesem quarternären System wurden ein bekanntes und fünf neue Na-Fe-Oxomolybdate vollständig charakterisiert. Die Kristallstrukturen konnten anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen bei Raumtemperatur unter Normaldruck bestimmt werden. Zu Beginn der Arbeit war in dem System Na-Fe-Mo-O nur die Verbindung  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  als einzige quarternäre Phase bekannt. Deren Strukturmodell konnte in der eigenen Arbeit bestätigt werden.

Für alle sechs Phasen wurden zunächst die Synthesebedingungen (Temperatur, Haltezeit, Abkühlgeschwindigkeit, Ansatz) derart optimiert, daß ein möglichst hoher Reinheitsgrad erzielt wurde. Alle Phasen ließen sich bei Temperaturen zwischen 590 °C und 700 °C mit hoher Reinheit synthetisieren.

Bei vier der neuen Phasen  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , handelt es sich um Orthooxomolybdate, während  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  eine Verbindung mit  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Clustereinheiten darstellt. Bei allen Phasen wurde anschließend die Art der Verknüpfung von Koordinationspolyedern untereinander diskutiert und die resultierenden Netzwerke miteinander verglichen. Die Strukturen konnten dabei in das System bestehender Molybdänoxidverbindungen eingeordnet und mit ähnlichen Strukturen von Verbindungen anderer chemischer Zusammensetzung verglichen werden. Bei  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  handelt es sich um Strukturtypen, die zwar Ähnlichkeiten zu bekannten Kristallstrukturen aufweisen, deren dreidimensionale Anordnung der Koordinationspolyeder zueinander aber neuartige Topologien ohne bekannte Analogien darstellen. Hingegen erwiesen sich  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  als isotyp zu  $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  als isotyp zu  $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$  und  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$  als isotyp zu  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  wurde den in der Literatur beschriebenen Strukturen mit  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Clustereinheiten, insbesondere „ $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ “, gegenübergestellt sowie der strukturell ähnlichen Verbindung  $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ .

An Proben hoher Phasenreinheit wurde die thermische Ausdehnung und Stabilität mittels Hochtemperaturröntgenbeugungsexperimenten, sowohl in verschlossenen Quarzkapillaren

als auch an Luft sowie mittels Thermoanalyse (DSC) untersucht. Es gelang, die Transformation  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  näher zu bestimmen: Während sich bei den Syntheseversuchen aus einem langsamen Abkühlungsprozess  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  als die stabile Phase herausstellte, konnten die  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phase durch „Quenchen“ einer bei 600 °C getemperten  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe erhalten werden. Die Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  vollzieht sich bei 680 °C und damit erst kurz unterhalb der oberen thermischen Stabilitätsgrenze von  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Eine Rückumwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$  ließ sich innerhalb des Messzeitraums nicht beobachten.

Die weiteren vier Na-Fe-Oxomolybdate erwiesen sich in geschlossenen Quarzkapillaren bis zum Schmelzpunkt stabil und konnten beim Abkühlen reversibel aus der Schmelze wieder kristallisiert werden. Die oberen Stabilitätsgrenzen lagen in den DSC-Kurven zwischen 595 °C für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und über der DSC-Messgrenze von 800 °C für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  und  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ .

An Luft blieben die untersuchten Phasen bis mindestens 400 °C stabil und zersetzten sich bei hohen Temperaturen in die Oxide  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  sowie bei  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in mindestens eine weitere noch unbekannt Phase.

Ein Ansatz zur Bestimmung der Magnetstrukturen der Orthomolybdate folgte der Geometrie der Supersuperaustauschpfade Fe-O-O-Fe. Hierdurch ließen sich magnetische Untergitter definieren und Aussagen über erwartete Verdopplungen von Gitterkonstanten der magnetischen Einheitszelle im Vergleich zur kristallographischen treffen.

Anhand von temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen an Pulvern wurde daraufhin das magnetische Verhalten der Phasen im Na-Fe-Mo-O-System bestimmt. Die untersuchten Verbindungen zeigen mit Ausnahme von  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Anzeichen für antiferromagnetische Ordnung. Die ermittelten Néel-Temperaturen liegen, abgeschätzt anhand der Maxima in  $M(T)$ , dabei alle recht ähnlich zwischen 7 K und 12 K. Die bestimmten magnetischen Momente passen mit einer Ausnahme zu den für Fe-Ionen üblichen magnetischen Momenten, so daß mögliche Mo-Beiträge vernachlässigbar sind.

An Pulverproben hoher Phasenreinheit konnten mittels Neutronenbeugungsexperimente die aus den Einkristallstrukturanalysen bestimmten kristallographischen Strukturmodelle bestätigt werden. Die Daten aus den Neutronenbeugungsmessungen bei 3 K passen durchweg nicht zu den magnetischen Strukturvorschlägen. Die Ursache für diese Diskrepanz könnte in einer höheren Messtemperatur als die angezeigten 3 K liegen oder der vorgeschlagene Ansatz zur Ableitung der magnetischen Untergitter ist nicht geeignet. Zur abschließenden Klärung sind zusätzliche Neutronenbeugungsexperimente bei (gesichert) tiefen Temperaturen < 5K erforderlich.

Ebenfalls weiterer Untersuchung bedarf die gezielte Charakterisierung der Valenzen. Für die Fe-Lagen kann hierbei die Mößbauer-Spektroskopie, insbesondere unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur, Aufschluß zu dieser Fragestellung geben.

Die Synthesen und Untersuchungen im Na-Fe-Mo-O-System offenbaren deutlich, daß zuvor nur ein sehr geringer Teil dieser Phasenvielfalt bekannt war (nur eine von mindestens sechs Phasen). Auch sind druckinduzierte Phasenübergänge (bereits bei Zimmertemperatur) zu vermuten, da die beobachteten Strukturen sehr lose Packungsdichten aufweisen. Gezielte Hochdrucksynthesen wären daher für eine Vervollständigung des Phasenschemas von Interesse.

Als ähnlich reichhaltig dürften sich auch andere Kombinationen von Alkali- und 3d-Übergangsmetallen erweisen. So konnten in parallel durchgeführten Vorarbeiten im System K-Co-Mo-O zwei neue Phasen,  $\beta$ - $K_2Co_2(MoO_4)_3$  und  $K_3Co_2(MoO_4)_3$ , etabliert werden (Ehrenberg et al. 2003). Inzwischen konnte die Zahl der quarternären K-Co-Orthooxomolybdate auf fünf erhöht werden (Engel et al. 2004). Auffällig ist beim Vergleich der Systeme, daß von den je fünf Orthooxomolybdaten nur die Phase mit Alluaudit-artiger Struktur in den beiden Systemen Na-Fe-Mo-O und K-Co-Mo-O isostrukturell vorkommt, alle anderen Strukturen aber qualitativ verschieden sind. Eine systematische Untersuchung weiterer quarternärer Alkali-3d-Übergangsmetall-Oxomolybdat Verbindungen verspricht ein hohes Potential an neuen Erkenntnissen über deren Struktursystematik und die entsprechenden Korrelationen mit den Eigenschaften.



## Kapitel 7

### Anhang

#### 7.1 Zellmetrik, Messbedingungen und Strukturverfeinerungen

	(1)	(2)	(3)
Kristallograph. Daten			
Chemische Formel	$\text{Fe}_4\text{Mo}_5\text{NaO}_{20}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{NaO}_{12}$	$\beta\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{NaO}_{12}$
Molgewicht (g/mol)	1046.09	614.51	614.51
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
a, b, c (Å)	6.9337(3), 7.0196(4), 17.8033(8)	6.9253(4) 6.9513(4) 11.0600(9)	6.8340(10) 6.8930(10) 11.667(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	87.468(4), 87.615(4), 79.090(4)	80.205(6) 83.679(6) 80.818(5)	76.23(2) 75.78(2) 87.76(2)
$V(\text{Å}^3)$	628.06(12)	516.06(6)	517.33(17)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4.089	3.955	3.945
Strahlung	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
$\Theta$ Bereich (°)	2.29 - 43.59	4.43 - 33.55	3.04 - 30.30
F(000)	970	570	570
Temperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Kristallform, Farbe	Prisma, schwarz	Prisma, schwarz	Prisma, schwarz
Kristallgröße (mm)	0.19×0.14×0.21	0.20×0.11×0.10	0.07×0.018×0.012
Linearer Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	6.998	6.389	6.373
$R_{\text{int}}$	3.46%	2.74%	6.08%
Messbereich h k l	-13≤h≤13, -13≤k≤13, -34≤l≤34	-10≤h≤9, -9≤k≤10, -14≤l≤14	-9≤h≤8, -9≤k≤9, -15≤l≤16
Strukturverfeinerung	Geringste Summen der Abweichungsquadrate $F^2$	Geringste Summen der Abweichungsquadrate $F^2$	Geringste Summen der Abweichungsquadrate $F^2$
Finale R-Werte ( $I > 2\sigma$ ), $R_1$ , $wR_2$	3.15%, 7.51%	3.11%, 7.87%	3.64%, 8.00%
R-Werte (alle Daten) $R_1$ , $wR_2$ , GooF	4.28%, 7.78%, 1.126	3.58%, 8.08%, 1.138	10.80%, 12.92%, 0.590
Anzahl der Reflexe/ einzigartig	37235 / 11711	4259 / 2705	4315 / 2180
Daten / Einschränkung / Parameter	11711 / 0 / 271	2705 / 0 / 164	2180 / 0 / 163
Vollständigkeit bei $\Theta=26.37^\circ$	99.2%	90.3%	80.8%
Größter Differenzpeak und Loch (eÅ <sup>-3</sup> )	1.544 und -2.287	0.982 und -2.026	0.852 und -0.901

**Tabelle 7.1:** Einzelheiten der Datensammlung und Strukturverfeinerung für (1)  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , (2)  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , (3)  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

	(4)	(5)	(6)
Kristallograph. Daten			
Chemische Formel	FeMo <sub>2</sub> NaO <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Fe <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>16</sub>
Molgewicht (g/mol)	398.72	660.49	916.37
Raumgruppe	C 2/c	C2/c	P-3m1
a, b, c (Å)	9.870(3), 5.311(2), 13.546(4)	12.646(3) 13.685(3) 7.206(2)	5.7366(6), 22.038(3)
α, β, γ (°)	90.0, 90.42(2), 90.0	90 112.56(3) 90	90 120 90
V(Å <sup>3</sup> )	710.1(4)	1151.6(5)	628.06(12)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3.730	3.809	4.846
Strahlung	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>
Θ Bereich (°)	4.13 - 29.53	2.29 - 30.08	2.77 - 29.86
F(000)	740	1228	846
Temperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Kristallform, Farbe	Prisma, grün	Prisma, orangebraun	Plättchen, grün
Kristallgröße (mm)	0.04 x 0.05 x 0.06	0.08x0.04x0.04	0.09 x 0.05 x 0.02
Linearer Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	5.558	5.807	7.276
R <sub>int</sub>	4.80%	4.30%	4.30%
Meßbereich h k l	-13<=h<=13, -7<=k<=6, -17<=l<=17	-13<=h<=13, -17<=k<=16, -8<=l<=8	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -30 ≤ l ≤ 27
Strukturverfeinerung	Geringste Summen der Abweichungsquadrate F <sup>2</sup>	Geringste Summen der Abweichungsquadrate F <sup>2</sup>	Geringste Summen der Abweichungsquadrate F <sup>2</sup>
Finale R-Werte (I > 2σ), R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	3.15%, 7.51%	6.17%, 17.56%	4.75%, 13,29%
R-Werte (alle Daten) R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , GooF	5.04%, 11.83%, 0.786	9.21%, 19.56%, 1.143	6,26% 15,12% 1.143
Anzahl der Reflexe/ einzigartig	1244 / 843	2221 / 1055	2796 / 738
Daten / Einschränkung / Parameter	843 / 0 / 57	1055 / 0 / 95	738 / 0 / 59
Vollständigkeit bei Θ=26.37°	93.8%	89.4%	( 95.3% bei 29.86)
Größter Differenzpeak und Loch (eÅ <sup>-3</sup> )	1.259 und -1.314	1.336 und -2.632	1.820 und -2.060

**Tabelle 7.2: Einzelheiten der Datensammlung und Strukturverfeinerung für (4)NaFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (5) Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (6)Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>.**

## 7.2 Atomkoordinaten und Bindungsabstände

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	8248(1)	362(2)	940(1)	9(1)
Fe (1)	0	5000	0	9(1)
Na(1)	0	5692(14)	7500	26(2)
O(1)	8295(10)	9130(16)	7637(7)	20(2)
O(2)	9244(8)	3221(15)	8822(6)	13(2)
O(3)	9020(8)	8132(17)	9584(7)	17(2)
O(4)	6519(8)	9056(16)	9147(7)	15(2)

**Tabelle 7.3: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalenter isotroper thermischer Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ .  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen ( $U_{ij}$ ) tensor.**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	7297(1)	9385(1)	940(1)	9(1)
Mo(2)	6805(1)	2204(1)	3095(1)	10(1)
Mo(3)	2171(1)	8260(1)	2854(1)	9(1)
Mo(4)	7297(1)	6898(1)	4739(1)	9(1)
Mo(5)	2482(1)	5446(1)	865(1)	10(1)
Fe(1)	7524(1)	6967(1)	2657(1)	9(1)
Fe(2)	8143(1)	1715(1)	5073(1)	9(1)
Fe(3)	7772(1)	4241(1)	1257(1)	9(1)
Fe(4)	1723(1)	813(1)	1148(1)	10(1)
O(1)	8756(3)	8648(3)	4978(1)	15(1)
O(2)	5156(3)	2131(3)	5055(1)	22(1)
O(3)	8002(4)	8836(3)	16(1)	21(1)
O(4)	4354(3)	2959(4)	3318(1)	24(1)
O(5)	8183(3)	2012(3)	3914(1)	18(1)
O(6)	4597(3)	7133(3)	2644(1)	20(1)
O(7)	1677(4)	7869(3)	1104(1)	25(1)
O(8)	7503(4)	4661(4)	111(1)	24(1)
O(9)	4804(3)	328(3)	1013(1)	23(1)
O(10)	7688(3)	7137(3)	1507(1)	13(1)
O(11)	8557(3)	1265(3)	1190(1)	13(1)
O(12)	7763(3)	3974(3)	2466(1)	13(1)
O(13)	867(3)	3883(3)	1259(1)	15(1)
O(14)	519(3)	6656(3)	2688(1)	17(1)
O(15)	1620(3)	480(3)	2324(1)	17(1)
O(16)	1948(4)	8830(3)	3798(1)	21(1)
O(17)	7987(3)	4674(3)	5238(1)	19(1)
O(18)	7133(4)	-97(3)	2692(1)	23(1)
O(19)	7568(4)	6465(4)	3774(1)	24(1)
O(20)	4795(3)	4586(4)	1236(1)	23(1)
Na(1)	1189(3)	3361(3)	3029(3)	95(1)

**Tabelle 7.4: Wie Tabelle 7.3, aber für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ .**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	-2408(1)	1000(1)	-1483(1)	9(1)
Mo(2)	-2935(1)	2822(1)	1876(1)	11(1)
Mo(3)	2751(1)	2970(1)	-4549(1)	9(1)
Fe(1)	-1852(1)	1712(1)	-4917(1)	11(1)
Fe(2)	-2267(1)	-2257(1)	1111(1)	9(1)
Na(1)	-1449(5)	-4105(4)	-1825(5)	75(2)
O(1)	-1854(5)	-1492(5)	-730(3)	13(1)
O(2)	-2019(5)	4883(5)	913(3)	16(1)
O(3)	-680(5)	2519(5)	-1270(4)	16(1)
O(4)	-4820(5)	2054(5)	-1055(4)	17(1)
O(5)	-1598(5)	2336(6)	3193(4)	19(1)
O(6)	-2230(6)	876(6)	-3043(4)	23(1)
O(7)	5182(5)	2093(6)	-4969(4)	23(1)
O(8)	1231(5)	1336(5)	-4939(3)	15(1)
O(9)	2497(6)	2997(6)	-2949(4)	22(1)
O(10)	2104(6)	5362(5)	-5330(4)	23(1)
O(11)	-5392(5)	3423(6)	2296(4)	22(1)
O(12)	-2560(6)	662(5)	1151(4)	21(1)

Tabelle 7.5: Wie Tabelle 7.3, aber für  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	3485(2)	2479(2)	1045(1)	10(1)
Mo(2)	7517(2)	2472(2)	5007(1)	8(1)
Mo(3)	1951(2)	2002(2)	-2531(1)	10(1)
Fe(1)	3263(3)	6913(2)	1926(2)	9(1)
Fe(2)	3054(3)	2959(2)	4083(2)	10(1)
Na(1)	1862(10)	6040(8)	-1423(6)	31(2)
O(1)	7263(14)	3914(12)	6142(8)	15(2)
O(2)	6696(15)	28(12)	5788(8)	18(2)
O(3)	6114(14)	3338(13)	3914(8)	16(2)
O(4)	3607(14)	3737(12)	2240(8)	14(2)
O(5)	3092(16)	-63(13)	1674(9)	23(2)
O(6)	3816(13)	2899(13)	-1962(8)	14(2)
O(7)	24(14)	2534(13)	4214(8)	17(2)
O(8)	-346(14)	3244(13)	-2016(9)	18(2)
O(9)	1767(17)	-537(13)	-2059(10)	32(3)
O(10)	1525(15)	3439(13)	413(8)	18(2)
O(11)	5773(14)	2916(14)	-84(9)	18(2)
O(12)	2605(17)	2659(15)	-4136(8)	28(3)

Tabelle 7.6: Wie Tabelle 7.3, aber für  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	7727(1)	3909(1)	3760(2)	17(1)
Mo(2)	0	2117(1)	2500	21(1)
Fe(1)	2099(3)	3406(2)	6236(4)	45(1)
Na(1)	0	4971(13)	2500	68(4)
Na(2)	0	2297(6)	7500	21(2)
Na(3)	0	0	0	47(3)
O(1)	405(10)	2821(8)	4705(15)	26(3)
O(2)	6280(10)	4147(8)	3183(17)	26(3)
O(3)	8315(11)	3309(9)	6060(17)	30(3)
O(4)	8471(12)	5040(10)	3971(18)	40(3)
O(5)	1078(12)	1311(9)	2550(20)	44(4)
O(6)	7875(11)	3193(11)	1836(18)	39(3)

Tabelle 7.7: Wie Tabelle 7.3, aber für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Mo(1)	2/3	1/3	5678(1)	4(1)
Mo(2)	2/3	1/3	646(1)	5(1)
Mo(3)	4825(1)	9650(2)	7440(1)	3(1)
Fe(1)	0	0	6480(1)	4(1)
Fe(2)	0	0	1486(1)	5(1)
Na(1)	0	0	0	23(3)
Na(2)	0	0	1/2	14(3)
Na(3)	2/3	1/3	3871(4)	18(2)
Na(4)	2/3	1/3	8837(4)	24(2)
O(1)	2/3	1/3	4900(7)	12(3)
O(2)	2/3	1/3	6801(6)	2(3)
O(3)	6662(15)	8331(8)	6953(4)	3(2)
O(4)	3364(16)	1682(8)	7992(4)	5(2)
O(5)	2/3	1/3	9861(8)	17(4)
O(6)	2/3	1/3	2097(7)	5(3)
O(7)	8417(9)	1583(9)	5853(4)	12(2)
O(8)	8362(9)	1638(9)	891(4)	19(2)

Tabelle 7.8: Wie Tabelle 7.3, aber für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ .

$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$			
Fe(1) - O(4)	1.965(20) x2	Mo(1) - O(1)	1.706(9)
Fe(1) - O(2)	1.995(14) x2	Mo(1) - O(3)	1.761(13)
Fe(1) - O(3)	2.003(10) x2	Mo(1) - O(4)	1.801(12)
		Mo(1) - O(2)	1.809(8)
Na(1) - O(2)	2.346(15) x2		
Na(1) - O(1)	2.491(11) x2		
Na(1) - O(4)	2.682(27) x2		

Tabelle 7.9: Charakteristische Bindungsabstände (Å) innerhalb der  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder,  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder und Na-O-Polyeder von  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ .

Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			
Fe(1) - O(1)	2.153(33)	Mo(1) - O(3)	1.740(23)
Fe(1) - O(5)	2.164(30)	Mo(1) - O(2)	1.745(17)
Fe(1) - O(3)	2.207(20)	Mo(1) - O(6)	1.766(15)
Fe(1) - O(4)	2.232(14)	Mo(1) - O(4)	1.787(14)
Fe(1) - O(6)	2.246(15)		
Fe(1) - O(6)	2.369(16)	Mo(2) - O(5)	1.743(15) x2
		Mo(2) - O(1)	1.758(17) x2
Na(1) - O(4)	2.536(55) x2		
Na(1) - O(4)	2.538(28) x2		
Na(2) - O(1)	2.372(18) x2		
Na(2) - O(3)	2.416(29) x2		
Na(2) - O(2)	2.481(16) x2		
Na(3) - O(2)	2.529(42) x2		
Na(3) - O(5)	2.556(30) x2		
Na(3) - O(2)	2.706(26) x2		

Tabelle 7.10: Wie Tabelle 7.9, aber für Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

NaFe <sub>4</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>			
Fe(1) - O(19)	2.005(2)	Mo(1) - O(9)	1.732(3)
Fe(1) - O(6)	2.012(2)	Mo(1) - O(3)	1.736(3)
Fe(1) - O(18)	2.031(2)	Mo(1) - O(11)	1.795(4)
Fe(1) - O(10)	2.045(2)	Mo(1) - O(10)	1.817(4)
Fe(1) - O(14)	2.050(2)		
Fe(1) - O(12)	2.117(3)	Mo(2) - O(4)	1.717(3)
		Mo(2) - O(5)	1.763(4)
Fe(2) - O(16)	2.030(3)	Mo(2) - O(18)	1.768(4)
Fe(2) - O(2)	2.038(2)	Mo(2) - O(12)	1.834(4)
Fe(2) - O(5)	2.065(2)		
Fe(2) - O(17)	2.093(3)	Mo(3) - O(16)	1.738(3)
Fe(2) - O(1)	2.115(2)	Mo(3) - O(6)	1.751(4)
Fe(2) - O(1)	2.127(3)	Mo(3) - O(15)	1.772(4)
		Mo(3) - O(14)	1.792(4)
Fe(3) - O(20)	2.034(2)		
Fe(3) - O(8)	2.059(3)	Mo(4) - O(2)	1.738(4)
Fe(3) - O(11)	2.064(3)	Mo(4) - O(19)	1.754(2)
Fe(3) - O(10)	2.090(3)	Mo(4) - O(17)	1.757(4)
Fe(3) - O(13)	2.113(2)	Mo(4) - O(1)	1.807(4)
Fe(3) - O(12)	2.152(2)		
		Mo(5) - O(8)	1.743(2)
Fe(4) - O(7)	2.078(2)	Mo(5) - O(20)	1.749(4)
Fe(4) - O(3)	2.081(2)	Mo(5) - O(7)	1.752(3)
Fe(4) - O(15)	2.096(2)	Mo(5) - O(13)	1.811(4)
Fe(4) - O(9)	2.104(3)		
Fe(4) - O(13)	2.140(3)	Na(1) - O(4)	2.238(4)
Fe(4) - O(11)	2.157(2)	Na(1) - O(14)	2.329(4)
		Na(1) - O(15)	2.391(6)
		Na(1) - O(12)	2.570(5)
		Na(1) - O(5)	2.840(7)

Tabelle 7.11: Wie Tabelle 7.9, aber für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.

$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$			
Fe(1) – O(7)	2.034(4)	Mo(1) – O(6)	1.732(5)
Fe(1) – O(6)	2.054(6)	Mo(1) – O(4)	1.762(6)
Fe(1) – O(5)	2.055(5)	Mo(1) – O(3)	1.776(5)
Fe(1) – O(10)	2.076(4)	Mo(1) – O(1)	1.792(6)
Fe(1) – O(8)	2.107(4)		
Fe(1) – O(8)	2.123(4)	Mo(2) – O(11)	1.718(5)
		Mo(2) – O(5)	1.767(7)
Fe(2) – O(9)	2.005(5)	Mo(2) – O(12)	1.790(6)
Fe(2) – O(4)	2.007(4)	Mo(2) – O(2)	1.792(7)
Fe(2) – O(12)	2.015(4)		
Fe(2) – O(1)	2.015(5)	Mo(3) – O(7)	1.738(5)
Fe(2) – O(2)	2.015(4)	Mo(3) – O(10)	1.752(6)
Fe(2) – O(3)	2.044(4)	Mo(3) – O(9)	1.762(5)
		Mo(3) – O(8)	1.798(6)
Na(1) – O(11)	2.262(6)		
Na(1) – O(3)	2.313(6)		
Na(1) – O(1)	2.314(8)		
Na(1) – O(2)	2.648(8)		
Na(1) – O(5)	2.783(11)		
Na(1) – O(2)	2.987(8)		

Tabelle 7.12: Wie Tabelle 7.9, aber für  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$			
Fe(1) – O(8)	1.976(10)	Mo(1) – O(10)	1.720(19)
Fe(1) – O(6)	2.017(10)	Mo(1) – O(5)	1.734(18)
Fe(1) – O(5)	2.037(11)	Mo(1) – O(11)	1.763(25)
Fe(1) – O(11)	2.063(17)	Mo(1) – O(4)	1.828(17)
Fe(1) – O(1)	2.131(17)		
Fe(1) – O(4)	2.145(12)	Mo(2) – O(7)	1.732(20)
		Mo(2) – O(2)	1.754(22)
Fe(2) – O(12)	1.985(12)	Mo(2) – O(3)	1.76(2)
Fe(2) – O(4)	2.030(16)	Mo(2) – O(1)	1.808(18)
Fe(2) – O(2)	2.032(10)		
Fe(2) – O(7)	2.066(12)	Mo(3) – O(9)	1.705(14)
Fe(2) – O(3)	2.073(12)	Mo(3) – O(12)	1.764(16)
Fe(2) – O(1)	2.117(11)	Mo(3) – O(6)	1.767(17)
		Mo(3) – O(8)	1.799(21)
Na(1) – O(9)	2.302(18)		
Na(1) – O(10)	2.382(26)		
Na(1) – O(10)	2.412(33)		
Na(1) – O(6)	2.622(27)		
Na(1) – O(8)	2.801(27)		
Na(1) – O(3)	2.832(31)		
Na(1) – O(11)	2.883(26)		
Na(1) – O(4)	3.006(22)		

Tabelle 7.13: Wie Tabelle 7.9, aber für  $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$			
Fe(1) - O(3)	1.958(7) x3	Mo(1) - O(1)	1.715(16)
Fe(1) - O(7)	2.094(8) x3	Mo(1) - O(7)	1.781(6)
		Mo(1) - O(7)	1.782(2) x2
Fe(2) - O(4)	2.029(8) x3		
Fe(2) - O(8)	2.090(6) x3	Mo(2) - O(5)	1.730(18)
		Mo(2) - O(8)	1.769(7)
Na(1) - O(8)	2.550(8) x6	Mo(2) - O(8)	1.769(3) x2
Na(2) - O(7)	2.451(8) x6	Mo(3) - O(4)	1.985(6)
		Mo(3) - O(4)	1.984(9)
Na(3) - O(1)	2.268(18)	Mo(3) - O(2)	2.044(9)
Na(3) - O(3)	2.456(10) x3	Mo(3) - O(3)	2.051(6)
Na(3) - O(7)	2.933(6) x6	Mo(3) - O(3)	2.051(8)
		Mo(3) - O(6)	2.095(8)

Tabelle 7.14: Wie Tabelle 7.9, aber für  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ .

## Literatur

Abe, M., M. Kawachi, S. Nomura (1972). X-ray and neutron diffraction studies in spinel  $\text{Fe}_2\text{MoO}_4$ . J. Phys. Soc. Jpn. 33, 1296-1302.

Adkins, H., W.R. Peterson (1931). The Oxidation of methanol with air over iron, molybdenum and iron-molybdenum oxides. J. Am. Chem. Soc. 5, 1512-1520.

Ansel, G.B., L. Katz (1966). A refinement of the Crystal Structure of Zinc Molybdenum (IV) Oxide,  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Acta Cryst. 21, 482-485.

Antenucci, D., A.M. Fransolet, G. Mieke, P. Tarte (1995). Synthesis and crystal chemistry of  $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ , new alluaudite type phosphate without trivalent cation. Eur. J. Mineral. 7(1), 175-181.

Battle P.D., A.K. Cheetham, G.J. Long, G. Longworth (1982). Study of the Magnetic Properties of Iron (III)Molybdate, by Susceptibility, Mössbauer, and Neutron Diffraction Techniques. Inorg. Chem. 21, 4223-4228.

Bellanca, A.(1945). La struttura della palmierite. Periodico di Mineralogia 15, 5-25.

Berar, J.F., P.Lelann (1991). E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. J. Appl. Cryst. 24, 1-5.

Betteridge, P.W., A.K. Cheetham, J.A.K. Howard, G. Jakubicki, W.H. McCarroll (1984). Preparation and Crystal Structure of  $\text{LaMo}_4\text{SiO}_{14}$ , an Unusual Cluster Compound of Molybdenum. Inorg. Chem. 23, 737-740.

Bramnik, K.G.; H. Ehrenberg (2004). Study of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  System.  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  – a new oxide with anatase-related structure, and the crystal structures of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Z. Anorg. Allg. Chemie, 630, 1336-1341.

Bramnik, K.G., E. Muessig, H. Ehrenberg (2003). Preparation, crystal structure, and magnetic studies of  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ , a new oxide containing  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  clusters. J. Solid State Chem. 176, 192-197.

- Bruce, P.G. und G. Miln (1990). Sodium Intercalation into the Defect Garnets  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* 89, 162-166.
- Bursten, B.E., F.A. Cotton, M.B. Hall, R.C. Najjar (1982). Survey of the Bonding in Several Structural Types of Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Compounds. *Inorg. Chem.* 21, 302-307.
- Chen, H.Y. (1979). The crystal structure and twinning behavior of ferric molybdate  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Mater. Res. Bull.* 14, 1583-1590.
- Christy, A.G. (1995). Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and Examples. *Acta Cryst.* B51, 753-757.
- Clark, R.C., J.S. Reid (1995). The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Cryst.* A 51, 887-897.
- Collins, B.T., S.M. Fine, J.A. Potenza, P.P. Tsai, M. Greenblatt (1989). Crystallographic and Magnetic Studies of an Unusual  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  Cluster Compound,  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ . *Inorg. Chem.* 28, 2444-2447.
- Cotton, F.A. (1964). Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* 3, 1217-1220.
- DeBenedittis, J., L. Katz (1965). Complex Metal Oxides of the Type  $\text{AMMo}^{\text{IV}}_3\text{O}_8$ . *Inorg. Chem.* 4, 1836-1839.
- Durio C., A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico und M.L. Veiga (2002). Electrical Behavior of New Orthophosphates  $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}_3 = \text{GaMn}_2, \text{GaCd}_2, \text{InMn}_2$  and  $\text{FeMnCd}$ ) with Alluaudite-Like Structure. *J. Solid State Chem.* 168, 208-126.
- Ehrenberg, H., K.G. Bramnik, E. Muessig, T. Buhrmester, H. Weitzel, und C. Ritter (2003). The ferrimagnetic structure of  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  : dependence of Fe-O-O-Fe Supersuperexchange coupling on geometry. *J. Magn. Magn. Mater.* 261, 353-359.
- Ehrenberg, H., E. Muessig, K.G. Bramnik, H. Fuess (2003). Crystalline phases in in the K-Co-Mo-O system. *Z. Krist. Suppl.* 20, 95.

Ehrenberg, H., H. Weitzel, H. Fuess, B. Hennion (1999). Magnon Dispersion in  $\text{MnWO}_4$ . *J. Phys.: Condens Matter* 11, 2649-2659.

Ehrenberg, H., M. Wiesmann, J. Garcia-Jaca, H. Weitzel, H. Fuess (1998). Magnetic structures of the high-pressure modifications of  $\text{CoMoO}_4$  and  $\text{CuMoO}_4$ . *J. Magnetism Magn. Materials*. 182, 152-160.

Ehrenberg, H., G. Wlitschek, F. Trouw, T. Kroener, H. Weitzel, H. Fuess (1994). Magnetic structures of  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  and  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ . *J. Magnetism Magn. Materials* 135, 355-360.

Engel, J., K.G. Bramnik, E. Muessig, H. Ehrenberg (2004). Scheme of Orthomolybdates,  $\text{K}_x\text{Co}_y(\text{MoO}_4)_z$ . *Acta Cryst.* A60, 264.

Fisher, D.J. (1955). Alluaudite. *Am. Mineral.* 40, 1100.

Fleck, M., U. Kolitsch, B. Hertweck (2002). Natural and synthetic compounds with kroehnkite-type chains: review and classification. *Z. Kristallogr.* 217, 435-443.

Gicquel-Mayer, C., M. Mayer, G. Perez (1981). Structural Study of Silver and Zinc Bimolybdate  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . *Acta Cryst. B* 37, 1035-1039.

Gräber, E.J., A. Rosenzweig (1971). The crystal structures of yavapaiite,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ , and goldichite,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Am. Mineral.* 56, 1917-1933.

Hatert, F., D. Antenucci, A.M. Franolet, M. Liégeois-Duyckaerts (2002). The Crystal Chemistry of Lithium in the Alluaudite Structure: A Study of the  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{CdIn}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Solution ( $x=0$  to 1). *J. Solid State Chem.* 163, 194-201.

Hawthorne, F.C., R.B. Ferguson (1975). Refinement of the crystal structure of Kroehnkite. *Acta Cryst. B* 31, 1753-1755.

Henry, N., L. Burylo-Dhuime, F. Abraham, O. Mentré (2002).  $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ : a new lead manganese vanadate with double  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  valence. *Solid State Sci.* 4, 1023-1029.

Hibble, S.J., S.P. Cooper, A.C. Hannon, S. Patat, W.H. McCarroll (1998). Structure of  $\text{LaMo}_2\text{O}_5$  Containing both isolated  $\text{Mo}_6\text{O}_{18}$  Clusters and Sheets of Fused Trinangular  $\text{MoO}_3$  Clusters. *Inorg. Chem.* 37, 6839-6846.

- Hibble, S.J., I.D. Fawcett (1995). Local Order and Metal-Metal Bonding in  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiMoO}_2$  and  $\text{H}_2\text{MoO}_3$ , Determined from EXAFS Studies. *Inorg. Chem.* 34, 500-508.
- Hibble, S.J., I.D. Fawcett, A.C. Hannon (1997). Structure of two disordered molybdates,  $\text{Li}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ , from Total Neutron Scattering. *Acta Cryst. B* 53, 604-612.
- Hidouri, M., L. Besma, A. Wattiaux, L. Fournés, J. Darriet, M.B. Amara (2004). Characterization by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of a new alluaudite-like phosphate:  $\text{Na}_4\text{CaFe}_4(\text{PO}_4)_6$ . *J. Solid State Chem.* 177, 55-60.
- Ibers, J.A., G.W. Smith (1964). Crystal Structure of a Sodium Cobalt Molybdate. *Acta Cryst.* 17, 190-197.
- Khorari, S., A. Rulmont, P. Tarte (1997). Alluaudite-like Structure of the Arsenate  $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* 134, 31-37.
- Khorari, S., A. Rulmont, P. Tarte (1998). Influence of Cationic Substitutions in  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ : Transitions from the Garnet to the Alluaudite Structure. *J. Solid State Chem.* 137, 112-118.
- Klevtsov, P.V., L.P. Kozeeva und R.F. Klevtsova (1975). Preparation and Symmetry of Crystals of Double Molybdates of Sodium and Iron(III), Aluminium, or Chromium(III) of Composition  $\text{NaR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 20(11), 1659-1661. (*Zh. Neorgan. Khimii* 20(1975), 2999-3002).
- Klevtsova, R. F. (1975). Crystal-structure of  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ . *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 221(6), 1322-1325.
- Klevtsova, R. F., S.V. Borisov, N. A. Bliznyuk, L. A. Glinskaya und P. V. Klevtsov (1991). Crystal structures of double molybdates  $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$  – new members of the alluaudite family. *Zh. Strukt. Khim.* 32, 127-136 (*Russian Journal of Structural Chemistry* 32, 885-893.)
- Klevtsova, R.F., V.G. Kim, P.N. Klevtsov (1980). An X-ray structural investigation of double molybdates  $\text{Na}_2\text{R}_5(\text{MoO}_4)_6$ , where R = Mg, Co, Zn. *Kristallografiya* 25, 1148-1154.

Klevtsova, R.F., S.F. Solodovnikov, P.V. Klevtsov (1986). Structural phase transition in ferroelastic potassium zinc molybdate  $K_4Zn(MoO_4)_3$ . *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* 50(2), 353-355.

Klevtsova, R. F., Vasiliev, A. D., Kozhevnikova, N. M., Glinskaya, L. A., Kruglik, A. I., Kotova, I. Y. (1993). Synthesis and crystal structural study of ternary molybdate  $NaMg_3In(MoO_4)_5$ . *Zh. Strukt. Khim.* 34, 147-151( *Russian Journal of Structural Chemistry* 34, 784-788).

Kolitsch, U., M. Maczka, J. Hanuza (2003).  $NaAl(MoO_4)_2$ : a rare structure type among layered yavapaiite-related  $AM(XO_4)_2$  compounds. *Acta Cryst. E* 59, 10-13.

Koyama, K., T. Harada (1994). Phase Diagram of Fe-Mo-O System at 1173-1473 K. *J. Japan Inst. Metals* 58(12), 1401-1407.

Lake, B., D.A. Tennant, R.A. Cowley, J.D. Axe, C.K. Chen (1996). Magnetic excitations in the ordered phase of the antiferromagnetic alternating chain compound  $CuWO_4$ . *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 8613-8634.

Lii K.-H. und J. Ye (1997). Hydrothermal Synthesis and Structures of  $Na_3In_2(PO_4)_3$  and  $Na_3In_2(AsO_4)_3$ : Synthetic Modifications of the Mineral Alluaudite. *J. Solid State Chem.* 131, 131-137.

Leclaire A., M.M. Borel, J. Chardon, B. Raveau (1995). A Mo(IV) Monophosphate,  $BaMo(PO_4)_2$ , with the Yavapaiite Layer Structure. *J. Solid State Chem.* 116, 364-368.

Le Page, Y., P. Strobel (1982). Structure of Iron(II) Molybdenum(IV) Oxide  $Fe_2Mo_3O_8$ . *Acta Cryst. B* 38, 1265-1267.

Leyzerovich, N.N., K.G. Bramnik, T. Buhrmester, H. Ehrenberg, H. Fuess (2004). Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates  $M MoO_4$ : (M: Cu, Zn, Ni and Fe). *J. Power Sources* 127, 76-84.

Lindqvist, I. (1950). Crystal structure studies on anhydrous sodium molybdates and tungstates. *Acta Chem. Scand.* 4, 1066-1074.

McCarroll, W.H. (1977). Structural Relationships in  $ARMo_3O_8$  Metal Atom Cluster Oxides. *Inorg. Chem.* 16, 3351-3353.

- McCarroll, W.H., K. Podejko, A.K. Cheetham, D.M. Thomas, F.J. DiSalvo (1986). The Crystal Structure of  $\text{La}_3\text{Mo}_{4.33}\text{Al}_{0.67}\text{O}_{14}$  and the Electronic Structure of  $\text{La}_3\text{Mo}_3\text{XO}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Si}; \text{Mo}_{1/3}\text{Al}_{2/3}; \text{Al}_{1/2}\text{V}_{1/2}$ ). *J. Solid State Chem.* 62, 241-252.
- McCarroll, W.H., L. Katz, R. Ward (1957). Some Ternary Oxides of Tetravalent Molybdenum. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5410-5414.
- Moore, P. B. (1971). Crystal chemistry of the alluaudite structure type: Contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *Am. Mineral.* 56, 1955-1975.
- Muxworthy, A.R. (1999). Low-temperature susceptibility and hysteresis of magnetite. *Earth and Planetary Science Letters* 196, 51-58.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). Fullprof: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis. Abstracts of the Satellite Meeting of the XV. Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, 127.
- Roisnel, T., J. Rodriguez-Carvajal (2001). WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis. *EPDIC 7: Eur. Powd. Diffract., Part.1*, 118-123.
- Shannon, R.D., C.T. Prewitt (1969). Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst. B* 25, 925-931.
- Sheldrick, G. M. (1986). SHELX-86. Program system for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1993). SHELX-93. Program for crystal structure determination. University of Göttingen, Germany.
- Shenoy, G.K. (1984). Mössbauer-Effect Isomer Shifts. In: Long, G.J. (ed.) *Mössbauer Spectroscopy applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chapter 5, Plenum Press, 57-76.
- Shull, C.G., W.A. Strauser, E.O. Wolan (1951a). Neutron Diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Phys. Rev.* 83(2), 333-345.

Shull, C.G., E.O. Wolan, W.A. Strauser (1951b). Magnetic structure of magnetite and its use in studying the neutron magnetic interaction. *Phys. Rev.* 81(3), 483-484.

Simon, A. (1988). Cluster valenzelektronenarmer Metalle – Strukturen, Bindung, Eigenschaften. *Angew. Chem.* 100, 163-188.

Sleight, A. W., B. L. Chamberland, J. F. Weiher (1968). Magnetic Moessbauer and structural studies on 3 modifications of  $\text{FeMoO}_4$ . *Inorg. Chem.* 7, 1093-1098.

Soares, A.P.V., M.F. Portel, A. Kiennemann, J.M.M. Millet (2002). Iron-molybdate deactivation during methanol to formaldehyde oxidation: Effect of water. *React. Kinet.Catal .Lett.* 75(2), 23-20.

Solodovnikov, S.F., R. F. Klevtsova, P. V. Klevtsov (1994). A correlation between the structure and some physical properties of binary molybdates of uni- and bivalent metals. *Journal of structural chemistry* 35, 879-889.

Solodovnikov, S.F., P. V. Klevtsov, Z.A. Solodovnikova, L. A. Glinskaya, R. F. Klevtsova (1998). Binary molybdates  $\text{K}_4\text{M}(2+)(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}(2+)= \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) and crystal structure of  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ . *Zh. Strukt. Khim.* 39, 230-237.

Verwey, E.J., P.W. Haayman, F.C. Romeijan (1947). Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. 2. Electron Conductivity. *J. Chem. Phys.* 15, 181-187.

Ward, R. (1959) in: F.A. Cotton (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol1, Interscience, New York, 465.

Yakubovich, O.V., M.A. Simonov, Yu.K. Egorov-Tismenko, N.V. Belov (1977). The crystal structure of a synthetic variety of alluaudite  $\text{Na}_2(\text{Fe}(3+))_{0.5}(\text{Fe}(2+))_{0.5}_2 (\text{Fe}(2+))(\text{PO}_4)_3$ . *Doklady Akademii Nauk SSSR* 236, 1123-1126.

Zemann, A., J. Zemann (1957). Die Kristallstruktur von Langbeinit,  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Acta Cryst.* 10, 409-413.



## **Danksagung**

Allen Personen und Institutionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich hiermit danken:

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Hartmut Fueß für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die ausgezeichnete Unterstützung während dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Helmut Ehrenberg für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen. Für seine Hilfe bei der Durchführung der Einkristallstrukturanalysen sowie bei den Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Herrn Dr. Kirill Bramnik danke ich für die Einführung in die Probenpräparation und für die zielorientierten Diskussionen zu den Kristallstrukturen. Durch seine herzliche Art hat er stets zu einer äußerst angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen.

Den Herren Dr.-Ing. Alfons Drochner und Philip Kampe danke ich für die Hilfe bei den Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften.

Herrn Jean-Christophe Jaud danke ich für seine Unterstützung bei den verschiedenen technischen und EDV-Problemen.

Bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturforschung möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die vielseitigen Hilfestellungen ganz herzlich bedanken.

Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung (DFG EH183/2).

Zu guter Letzt gilt mein Dank dem Unternehmen Merck KGaA, im speziellen Herrn Dr. Horst Kästing, für das Einverständnis zu meiner nebenberuflichen Forschungsaktivität.



## Publikationsliste

1. Muessig, E., K. G. Bramnik, H. Ehrenberg (2003).  
Structural investigation of the Na-Fe-Mo-O System.  
Acta Cryst. B 59, 611-616.
2. Bramnik, K. G., E. Muessig, H. Ehrenberg. (2003).  
Preparation, crystal structure, and magnetic studies of  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ ,  
a new oxide containing  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  clusters.  
J. Solid State Chem. 176, 192-197.
3. Ehrenberg, H., K.G. Bramnik, E. Muessig, T. Buhrmester, H. Weitzel, C. Ritter (2003).  
The ferrimagnetic structure of  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ : dependence of Fe-O-O-Fe  
Supersuperexchange coupling on geometry.  
J. Magn. Magn. Mater. 261, 353-359.



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Elke Müßig  
Geburtsdatum/-ort: 20.10.1970 in Frankfurt am Main  
Familienstand: ledig

### **Schul- und Hochschulausbildung**

1977 – 1990      Grundschule und Schiller-Gymnasium in Frankfurt am Main  
Abschluß: Abitur

10/1990 – 3/1993      Mineralogiestudium an der Technischen Universität Darmstadt

4/1993 – 2/1996      Mineralogiestudium an der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Abschluß: Diplom

10/1998 -03/2001      Wirtschaftswissenschaften an der Fernuniversität Hagen,  
Abschluß: Vordiplom

### **Beruflicher Werdegang**

03/1996 – 06/1996      Wissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Allgemeine und  
Angewandte Mineralogie der Justus-Liebig-Universität Gießen

12/1996 - 03/2000      Laborangestellte im Laboratorium für experimentelle Unfallchirurgie der  
Klinik für Unfallchirurgie, Klinikum der Justus-Liebig-Universität Gießen

04/2000 - 04/2001      Qualifizierung zum Organisator Logistik SAP R/3 bei Siemens  
Business Services GmbH & Co. OHG, Frankfurt am Main mit  
Zertifizierung durch SAP

06/2001 - 09/2002      Sachbearbeiterin für SAP R/3, dezentrale Systeme und Prozesse bei  
Continental Teves AG & Co. OHG, Frankfurt am Main

Seit 10/2002      SAP-Betreuerin, Abteilung Technik Qualitätssicherung,  
bei Merck KGaA, Darmstadt



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen und erlaubten Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den

