

Synthese und Kristallstrukturen neuer Oxotellurate der Seltenerdmetalle sowie Untersuchungen zu den Lumineszenzeigenschaften europium(III)-dotierter Yttrium-Vertreter

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Patrick Höss

aus Stuttgart – Bad Cannstatt

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid
Mitberichter: Prof. Dr. Paul Keller
Tag der mündlichen Prüfung: 24. September 2009

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2009

Die schönste Metamorphose des unorganischen Reiches ist, wenn beim Entstehen das Amorphe sich ins Gestaltete verwandelt.

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

The rare earths perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us, mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities.

SIR WILLIAM CROOKES

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	9
1 Einleitung	15
2 Methoden	17
2.1 Präparation und Synthesebedingungen	17
2.1.1 Reaktionsbehälter.....	17
2.1.2 Arbeiten an der Argon-Glove-Box.....	17
2.1.3 Vakuumpumpenstand.....	18
2.1.4 Öfen.....	19
2.1.5 Mikroskopie.....	20
2.1.6 Verwendete Chemikalien.....	21
2.2 Strukturanalyse mit Beugungsmethoden	22
2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Röntgenbeugung.....	22
2.2.2 Pulverdiffraktometrie.....	25
2.2.3 Einkristalldiffraktometrie.....	27
2.2.4 Strukturlösung und Strukturverfeinerung.....	29
2.3 Photolumineszenz-Spektroskopie	33
2.4 Verwendete Geräte und Programme	33
3 Oxotellurate(IV) der Seltenerdmetalle	35
3.1 Einführung	35
3.2 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_3O_9$	37
3.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	37
3.2.2 Strukturbeschreibung von $Nd_2Te_3O_9$ im A-Typ.....	39
3.2.3 Strukturdaten für $Nd_2Te_3O_9$ im A-Typ.....	46
3.2.4 Strukturbeschreibung von $Dy_2Te_3O_9$ im B-Typ.....	53
3.2.5 Strukturdaten für $Dy_2Te_3O_9$ im B-Typ.....	58
3.2.6 Strukturbeschreibung von $Lu_2Te_3O_9$ im C-Typ.....	62
3.2.7 Strukturdaten für die $M_2Te_3O_9$ -Vertreter ($M = Tm - Lu$) im C-Typ.....	69
3.2.8 Strukturvergleich des A-, B- und C-Typs des Formeltyps $M_2Te_3O_9$	77

3.3 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$	78
3.3.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	78
3.3.2 Strukturbeschreibung von $Y_2Te_4O_{11}$ und $Lu_2Te_4O_{11}$	80
3.3.3 Strukturdaten für $Y_2Te_4O_{11}$ und $Lu_2Te_4O_{11}$	84
3.4 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$	87
3.4.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	87
3.4.2 Strukturbeschreibung von $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$	88
3.4.3 Strukturdaten für $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$	95
3.5 Vergleich der Formeltypen $M_2Te_3O_9$, $M_2Te_4O_{11}$ und $M_2Te_5O_{13}$	100
3.5.1 Sekundäre Tellur(IV)-Sauerstoff-Wechselwirkungen	100
3.5.2 Strukturvergleiche	103
3.5.3 Vergleich mit ternären Seltenerdmetall(III)-Oxoselenaten(IV).....	104
3.5.4 <i>Madelung</i> -Anteile der Gitterenergien für $Dy_2Te_3O_9$, $Dy_2Te_4O_{11}$ und $Dy_2Te_5O_{13}$	105
4 Gemischtvalente Oxotellurate(IV,VI) der Seltenerdmetalle	107
4.1 Einführung	107
4.2 Das Holmium(III)-Oxotellurat(IV,VI) $Ho_4Te_{11}O_{29}$	108
4.2.1 Darstellung	108
4.2.2 Strukturbeschreibung von $Ho_4Te_{11}O_{29}$	108
4.2.3 Strukturdaten für $Ho_4Te_{11}O_{29}$	118
5 Oxotellurate(VI) der Seltenerdmetalle	125
5.1 Einführung	125
5.2 Oxotellurate(VI) des Formeltyps M_2TeO_6	127
5.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	127
5.2.2 Strukturbeschreibung der M_2TeO_6 -Vertreter im A-Typ	129
5.2.3 Strukturdaten für die M_2TeO_6 -Vertreter ($M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho$ und Tm) im A-Typ	133
5.2.4 Strukturbeschreibung der M_2TeO_6 -Vertreter im B-Typ	140
5.2.5 Strukturdaten für die M_2TeO_6 -Vertreter ($M = Tm, Lu, Sc$) im B-Typ	144
5.2.6 Strukturvergleich des A- und B-Typs des Formeltyps M_2TeO_6	147
6 Anionisch derivatisierte Oxotellurate(IV) der Seltenerdmetalle	149
6.1 Einführung	149
6.2 Seltenerdmetall(III)-Chlorid-Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$	151
6.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	151
6.2.2 Strukturbeschreibung der $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ -Vertreter	152
6.2.3 Strukturdaten für die $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ -Vertreter ($M = Y, Gd, Er - Yb$)	161

6.3 Das Yttrium(III)-Bromid-Oxotellurat(IV) $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$.....	174
6.3.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	174
6.3.2 Strukturbeschreibung von $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$	175
6.3.3 Strukturdaten für $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$	184
7 Europium(III)-dotierte Yttrium-Oxotellurate(IV)	191
7.1 Einführung	191
7.2 Die europium(III)-dotierten Yttrium-Oxotellurate(IV) $Y_2Te_4O_{11}:Eu^{3+}$ und $Y_2Te_5O_{13}:Eu^{3+}$	192
7.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung.....	192
7.2.2 Lumineszenzeigenschaften von $Y_2Te_4O_{11}:Eu^{3+}$ und $Y_2Te_5O_{13}:Eu^{3+}$	193
8 Ausblick.....	197
Literatur.....	201

Zusammenfassung

Ausgehend von der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O_3(TeO_2)_n$ für die ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) wurden im Rahmen der experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Abhandlung die Existenzbereiche der Formeltypen $M_2Te_3O_9$, $M_2Te_4O_{11}$ und $M_2Te_5O_{13}$ durch Synthese und Charakterisierung neuer Vertreter erweitert. Von besonderem Interesse waren hierbei auch neue Repräsentanten mit den Metallen Scandium und Yttrium, da über Scandium(III)-Oxotellurate(IV) bisher noch überhaupt keine Informationen vorliegen und Yttriumverbindungen bislang nur ungenügend anhand von Pulveruntersuchungen charakterisiert werden konnten. Letztere stellen auch aufgrund einer möglichen technischen Anwendung als potentielle Wirtsgitter für die Dotierung mit Lanthanoid(III)-Kationen zur Gewinnung neuer Leuchtstoffe einen interessanten Forschungsgegenstand dar. Durch die erfolgreiche, phasenreine Darstellung und vollständige Charakterisierung von einkristallinem $Y_2Te_4O_{11}$ und $Y_2Te_5O_{13}$ konnten diese Verbindungen mit Eu^{3+} -Kationen dotiert und mit Hilfe von Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden. Mit $Sc_2Te_5O_{13}$ konnte zudem das erste Scandium(III)-Oxotellurat(IV) überhaupt aufgefunden werden, dessen Kristallstruktur sich nach der Charakterisierung als nicht vollständig isotyp, sondern lediglich isopuntal zu den übrigen Vertretern des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$ mit $M = Y, Dy - Lu$ herausstellte. Im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ wurde neben $Y_2Te_4O_{11}$ zudem mit $Lu_2Te_4O_{11}$ der letzte noch fehlende isotype Vertreter innerhalb der Lanthanoidenreihe durch Modifizierung des bislang angewendeten Synthesewegs erhalten, wodurch dieser Formeltyp nun für die komplette Lanthanidenserie etabliert werden konnte. Für die Zusammensetzung $M_2Te_3O_9$ wurde mit $Nd_2Te_3O_9$ der erste Vertreter des bislang unbekanntes *A-Typs* synthetisiert und mit $Tm_2Te_3O_9$ und $Yb_2Te_3O_9$ konnte vom bereits bekannten $Lu_2Te_3O_9$ im *C-Typ* ausgehend erstmalig eine kurze isotype Reihe innerhalb dieses Formeltyps nachgewiesen werden. Durch die damit neu erworbenen Kenntnisse über die Zusammensetzung $M_2Te_3O_9$ wurde der einzige Vertreter des *B-Typs*, $Dy_2Te_3O_9$, einer Revision unterzogen und Verbesserungen der bisherigen Beschreibung vorgenommen. Mit $Ho_4Te_{11}O_{29}$ konnte das erste gemischtvalente Seltenerdmetall(III)-Oxotellurat(IV,VI) überhaupt dargestellt und auf Grundlage von Einkristalldaten vollständig charakterisiert werden. Auf dem Gebiet der Oxotellurate(VI) wurden innerhalb des Formeltyps M_2TeO_6 mit $M = Sc, Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm$ und Lu zahlreiche Vertreter einkristallin dargestellt und deren Struktur verlässlich aufgeklärt, wodurch nun nur noch wenige Lücken bestehen. So war es dabei möglich, die Endglieder der zwei isotypen Reihen (*A-Typ*: $M = Y, La - Tm$; *B-Typ*: $M = Sc, Tm - Lu$) innerhalb dieser Zusammensetzung eindeutig zu ermitteln. Darüber hinaus konnte mit Tm_2TeO_6 erstmals ein Vertreter sowohl im orthorhombischen *A-Typ* als auch im trigonalen

B-Typ erhalten werden, der damit den Start- bzw. Endpunkt der beiden isotypen Reihen markiert. Bei den quaternären Seltenerdmetall(III)-Halogenid-Oxotelluraten(IV) konnte ein Syntheseweg zur phasenreinen Darstellung von Vertretern des Formeltyps $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ gefunden und dabei mit $M = Y, Gd$ und $Dy - Yb$ eine isotype Reihe etabliert werden. Mit der Synthese von einkristallinem $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$ konnte schließlich eine bislang völlig unbekannte Zusammensetzung in der Verbindungsklasse der Seltenerdmetall(III)-Bromid-Oxotellurate(IV) erhalten werden.

Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_3O_9$

Für den Formeltyp $M_2Te_3O_9$ existieren drei Strukturtypen in Abhängigkeit von der Größe der enthaltenen M^{3+} -Kationen. Das Verhältnis der achtfach und siebenfach durch Sauerstoff koordinierten M^{3+} -Kationen reduziert sich dabei von 7 : 1 im *A-Typ* ($M = Nd$) auf 3 : 1 im *B-Typ* ($M = Dy$) und kehrt sich im *C-Typ* ($M = Tm - Lu$) schließlich auf 1 : 2 um. In allen drei Strukturtypen ist die Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstruktur zu Schichten kondensiert, wobei in den $\infty \{[M_8O_{35}]^{46-}\}$ -Schichten des *A-Typs* die Verknüpfung der einzelnen Polyeder über Ecken, Kanten und Flächen erfolgt, im *B-Typ* ($\infty \{[M_4O_{17}]^{22-}\}$) nur noch gemeinsame Kanten auftreten und die $\infty \{[M_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten des *C-Typs* sich über Kanten und Ecken zusammenschließen. Jeweils ein Sauerstoffatom in den Kristallstrukturen ist dabei nicht am Aufbau dieser Schichten beteiligt und zählt ausschließlich zu den Koordinationssphären der Te^{4+} -Kationen. Die Oxotellurat(IV)-Teilstrukturen sind aus ψ^1 -tetraedrischen $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen aufgebaut, die über starke sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen zu eindimensionalen Strängen zusammentreten. Eine Besonderheit stellt hier der *C-Typ* dar, bei dem isolierte $\infty \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -Stränge nur unter Berücksichtigung von sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakten bis 272 pm vorliegen. Unter Einbeziehung sekundärer Kontakte bis 286 pm (wie im *A-* und *B-Typ*) entstehen hier bereits Schichten aus den einzelnen Oxotellurat(IV)-Einheiten.

Nd ₂ Te ₃ O ₉ -Typ (<i>A-Typ</i>), monoklin, <i>Cc</i> (Nr. 9), <i>Z</i> = 16						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Nd ₂ Te ₃ O ₉	2826,42(17)	561,49(3)	2511,92(15)	90	118,841(4)	90
Dy ₂ Te ₃ O ₉ -Typ (<i>B-Typ</i>), monoklin, <i>P2₁/c</i> (Nr. 14), <i>Z</i> = 8						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Dy ₂ Te ₃ O ₉	1373,08(9)	538,52(3)	2275,13(14)	90	99,021(4)	90
Lu ₂ Te ₃ O ₉ -Typ (<i>C-Typ</i>), triklin, <i>P$\bar{1}$</i> (Nr. 2), <i>Z</i> = 6						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Tm ₂ Te ₃ O ₉	694,65(4)	1331,52(8)	1460,67(9)	110,075(3)	90,453(3)	100,042(3)
Yb ₂ Te ₃ O ₉	692,08(4)	1325,76(8)	1455,13(9)	110,068(3)	90,497(3)	100,082(3)
Lu ₂ Te ₃ O ₉	689,67(4)	1320,91(8)	1450,06(9)	110,057(3)	90,606(3)	100,125(3)

Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$

Die Kristallstruktur der durchgängig isotypen Vertreter des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$ enthält nur ein kristallographisch einzigartiges M^{3+} -Kation, das von acht Sauerstoffatomen in der Gestalt eines verzerrten Trigondodekaeders umgeben ist. Diese $[MO_8]^{13-}$ -Polyeder treten über jeweils drei gemeinsame Kanten zu leicht gewellten $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten zusammen, die deutlich flacher als die Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstrukturen in den drei Strukturtypen des Formeltyps $M_2Te_3O_9$ ausgeprägt sind. Die Oxotellurat(IV)-Teilstruktur ist im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ gemäß $\infty \{[Te_4O_{11}]^{6-}\}$ über die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte bereits zweidimensional ausgebildet. Durch die darin enthaltenen ψ^1 -tetraedrischen $[(Te1)O_3]^{2-}$ -Einheiten und eckenverknüpften Oxoditellurat(IV)-Anionen $[(Te2)_2O_5]^{2-}$ tritt hier neben den sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen auch erstmalig eine echte Kondensation innerhalb der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur auf.

Nd ₂ Te ₄ O ₁₁ -Typ, monoklin, C2/c (Nr. 15), Z = 4				
	a / pm	b / pm	c / pm	β / grad
Y ₂ Te ₄ O ₁₁	1238,76(8)	510,68(3)	1601,93(9)	106,154(7)
Lu ₂ Te ₄ O ₁₁	1229,53(8)	505,96(3)	1591,34(9)	106,202(7)

Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$

Im Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ mit $M = Y, Dy - Lu$ liegen nur noch eindimensionale $\infty \{[M_4O_{20}]^{28-}\}$ -Doppelketten vor und im lediglich isopuntalen $Sc_2Te_5O_{13}$ sind diese sogar in zwei noch geringer kondensierte $\infty \{[Sc_2O_{10}]^{14-}\}$ -Einfachketten separiert. Dies liegt in den kleineren Koordinationssphären der Scandium-Trikationen begründet, wobei $(Sc1)^{3+}$ siebenfach und $(Sc2)^{3+}$ sechsfach von Sauerstoff umgeben sind, während in den übrigen Vertretern die $(M1)^{3+}$ -Kationen achtfach und die $(M2)^{3+}$ -Kationen siebenfach koordiniert werden. Die Reduzierung von $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ zu Doppel- oder Einfachketten im Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ kann dabei als eine Auftrennung der Schichten durch Oxotellurat(IV)-Einheiten im Sinne einer "chemischen Schere", bedingt durch den Einbau eines zusätzlichen TeO_2 -Äquivalents, gedeutet werden. Die Kondensation innerhalb der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur schreitet dagegen weiter fort, da hier neben einem Oxoditellurat(IV)-Anion $[Te_2O_5]^{2-}$ auch noch ein eckenverknüpftes Oxotritellurat(IV)-Anion $[Te_3O_8]^{4-}$ enthalten ist und keine reinen ψ^1 -tetraedrische $[TeO_3]^{2-}$ -Einheiten mehr auftreten. Die $[Te_2O_5]^{2-}$ - und $[Te_3O_8]^{4-}$ -Anionen unterhalten jedoch ebenfalls sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte, die nun zu einer dreidimensionalen Vernetzung gemäß $\infty \{[Te_5O_{13}]^{6-}\}$ führen. Für den Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ sind diese von existenzieller Bedeutung, da die Verknüpfung zur Gesamtstruktur in Richtung $[001]$ allein über sekundäre $Te3 \cdots O8'$ -Kontakte erfolgt.

Ho ₂ Te ₅ O ₁₃ -Typ, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$						
	a / pm	b / pm	c / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Sc ₂ Te ₅ O ₁₃	660,67(5)	855,28(7)	1041,10(9)	86,732(8)	86,264(8)	74,021(8)
Y ₂ Te ₅ O ₁₃	695,16(5)	862,35(7)	1057,49(9)	89,004(8)	86,843(8)	75,038(8)

Das gemischtvalente Holmium(III)-Oxotellurat(IV,VI) Ho₄Te₁₁O₂₉

Die Kristallstruktur von Ho₄Te₁₁O₂₉ enthält vier unabhängige Ho³⁺-Kationen in achtfacher (Ho1 und Ho2) und siebenfacher (Ho3 und Ho4) Sauerstoffumgebung. Diese Holmium–Sauerstoff-Polyeder bilden über gemeinsame Kanten zickzackförmige Ketten in Richtung [010], die über eine zusätzliche Kantenverknüpfung zwischen [(Ho1)O₈]¹³⁻- und [(Ho2)O₈]¹¹⁻-Polyedern zu Doppelketten (ähnlich jenen im Formeltyp M₂Te₅O₁₃) kondensiert sind. Die Oxotellurat-Teilstruktur besteht aus den beiden voneinander isolierten Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen, [(Te1)^{VI}Te^{IV}₈O₂₄]¹⁰⁻ und [(Te2)^{VI}Te^{IV}₁₂O₃₄]¹⁴⁻, wobei sich in deren Zentren jeweils ein [Te^{VI}O₆]⁶⁻-Oktaeder befindet, an das sich Kettenfragmente aus Oxotellurat(IV)-Einheiten gemäß der Inversionssymmetrie anschließen. Die Verknüpfung der einzelnen Oxotellurat-Anionen erfolgt dabei über gemeinsame, kovalent gebundene Sauerstoffatome. Die Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen und Holmium–Sauerstoff-Polyederketten bilden Schichten parallel zur (010)-Ebene, deren Verknüpfung in Richtung der *a*-Achse ausschließlich über starke sekundäre Te^{IV}⋯O²⁻-Wechselwirkungen erfolgt, wodurch überhaupt erst eine dreidimensionale Struktur entsteht.

Ho ₄ Te ₁₁ O ₂₉ -Typ, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$						
	a / pm	b / pm	c / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Ho ₄ Te ₁₁ O ₂₉	679,18(4)	1371,65(8)	1524,26(9)	67,423(3)	87,592(3)	83,514(3)

Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(VI) des Formeltyps M₂TeO₆

Für die Zusammensetzung M₂TeO₆ existieren zwei Strukturtypen, der orthorhombische *A-Typ* (Nd₂WO₆-Typ) und der trigonale *B-Typ* (Na₂SiF₆-Typ). Die Te⁶⁺-Kationen weisen in beiden Strukturtypen jeweils eine sechsfache Sauerstoffumgebung in Form isolierter [TeO₆]⁶⁻-Oktaeder auf. Der Übergang vom *A*- zum *B-Typ* erfolgt aufgrund des kleiner werdenden Ionenradius der M³⁺-Kationen und dem damit verbundenen geringeren Koordinationsbedarf. Während im *A-Typ* mit M = Y, La – Nd und Sm – Tm die Seltenerdmetall(III)-Kationen jeweils siebenfach von Sauerstoff umgeben sind, reduziert sich die Koordinationszahl im *B-Typ* mit M = Sc, Tm – Lu auf sechs Sauerstoffatome, wodurch hier die M³⁺-Kationen analog zu den Te⁶⁺-Kationen ebenfalls oktaedrisch umgeben sind. Dies ermöglicht im *B-Typ* die Ausbildung einer hexagonal dichtesten Kugelpackung aus O²⁻-Anionen mit den

Kationen in der Hälfte der Oktaederlücken ($\frac{1}{3} M^{3+}$ und $\frac{1}{6} Te^{6+}$), während im *A-Typ* zwei sich durchdringende tetragonale Stabpackungen aus kantenverknüpften $\frac{1}{\infty} \{[(M1)O_{3/1}O_{4/2}]^{7-}\}$ - und eckenverknüpften $\frac{1}{\infty} \{[(M2)O_{5/1}O_{2/2}]^{9-}\}$ -Ketten gemäß $\frac{3}{\infty} \{[M_2O_6]^{6-}\}$ ausgebildet sind, deren Kanäle entlang [100] die Te^{6+} -Kationen enthalten.

Nd ₂ WO ₆ -Typ (M ₂ TeO ₆ : <i>A-Typ</i>), orthorhombisch, <i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19), <i>Z</i> = 4			
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm
Pr ₂ TeO ₆	543,86(2)	932,99(3)	1025,32(3)
Sm ₂ TeO ₆	535,87(5)	920,75(8)	1011,94(8)
Eu ₂ TeO ₆	533,53(5)	917,41(8)	1007,33(8)
Tb ₂ TeO ₆	529,22(2)	910,84(3)	1002,90(3)
Ho ₂ TeO ₆	525,16(6)	904,58(7)	991,36(8)
Y ₂ TeO ₆	524,56(4)	903,61(6)	993,12(7)
<i>A</i> -Tm ₂ TeO ₆	520,24(5)	898,78(8)	988,02(9)
Na ₂ SiF ₆ -Typ (M ₂ TeO ₆ : <i>B-Typ</i>), trigonal, <i>P321</i> (Nr. 150), <i>Z</i> = 3			
	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c</i> / <i>a</i>
<i>B</i> -Tm ₂ TeO ₆	896,37(5)	513,16(4)	0,573
Lu ₂ TeO ₆	892,13(7)	505,72(6)	0,567
Sc ₂ TeO ₆	874,06(7)	479,85(4)	0,549

Seltenerdmetall(III)-Chlorid-Oxotellurate(IV) des Formeltyps M₁₁ClTe₁₆O₄₈

Die sechs M^{3+} -Kationen sind in der Kristallstruktur des Formeltyps M₁₁ClTe₁₆O₄₈ acht- (M1 – M3), sieben- (M4 und M5) und sechsfach (M6) von Sauerstoff koordiniert. Die daraus resultierenden Koordinationspolyeder bilden durch ein komplexes Verknüpfungsmuster über gemeinsame Ecken und Kanten eine Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Gerüststruktur gemäß $\frac{3}{\infty} \{[M_{11}O_{47}]^{61-}\}$, die zwei Arten von ausgedehnten Kanälen entlang der kristallographischen *a*-Achse enthält. Zwei Te^{4+} -Kationen sind über das Cl^- -Anion zu einer Chlorohexaoxidtellurat(IV)-Einheit $[Te_2ClO_6]^{5-}$ kondensiert, zwei weitere bilden ein Oxidellurat(IV)-Anion $[Te_2O_6]^{4-}$ über eine gemeinsame O^{2-} -Ecke und die restlichen fünf typische ψ^1 -Tetraeder $[TeO_3]^{2-}$. Die Oxidellurat(IV)-Einheiten sind in zwei isolierte Gruppierungen $\frac{9}{\infty} \{[Te_4ClO_{12}]^{9-}\}$ und $\frac{9}{\infty} \{[Te_{12}O_{36}]^{24-}\}$ (die einzelnen Komplexanionen treten jeweils über sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte zusammen) aufgetrennt, die sich in den Kanälen des Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Gerüsts befinden. Die stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen sind jeweils in die Zentren der Kanäle des $\frac{3}{\infty} \{[M_{11}O_{47}]^{61-}\}$ -Netzwerks gerichtet. In einem dieser Kanäle (jener auf Höhe $z/c = 0$) befindet sich auch das Chlorid-Anion, das ausschließlich Kontakte zu sechs Te^{4+} -Kationen aufweist und damit *nicht* zu den Koordinations-

sphären der Seltenerdmetall(III)-Kationen zählt. Dies ist insofern bemerkenswert, da es sich als Anion in einem Kanal befindet, der von den freien Elektronenpaaren der Te^{4+} -Kationen ausgekleidet wird. Durch seine Lage auf einem Inversionszentrum wird es primär von zwei Te^{4+} -Kationen linear umgeben. In deutlich größerem Abstand komplettieren vier weitere Te^{4+} -Kationen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre, wodurch sich insgesamt eine Koordinationszahl von 2+4 für das Cl^- -Anion ergibt.

Ho ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈ -Typ, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$						
	a / pm	b / pm	c / pm	α / grd	β / grd	γ / grd
Gd ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	556,90(3)	1203,96(6)	1847,69(9)	100,924(3)	95,168(3)	100,392(3)
Y ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	551,73(3)	1194,18(6)	1834,84(9)	100,846(3)	95,477(3)	100,172(3)
Er ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	549,39(3)	1189,60(6)	1827,93(9)	100,769(3)	95,611(3)	100,117(3)
Tm ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	548,24(3)	1187,34(6)	1825,14(9)	100,786(3)	95,640(3)	100,150(3)
Yb ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	546,70(3)	1181,30(6)	1819,50(9)	100,592(3)	95,688(3)	100,313(3)

Das Yttrium(III)-Bromid-Oxotellurat(IV) Y₆Br₄Te₁₁O₂₉

Die *nicht*-zentrosymmetrische Kristallstruktur von Y₆Br₄Te₁₁O₂₉ enthält sechs kristallographisch unabhängige Y³⁺-Kationen, die jeweils von acht O²⁻-Anionen in Gestalt von quadratischen Antiprismen koordiniert werden. Die [YO₈]¹³⁻-Polyeder sind dabei über gemeinsame Kanten zu schachbrettartigen $\frac{2}{\infty}$ {[Y₆O₂₄]³⁰⁻}-Schichten parallel zur (010)-Ebene kondensiert, woran sich ober- und unterhalb voneinander isolierte $\frac{0}{\infty}$ {[Te₁₁O₂₉]¹⁴⁻}-Gruppierungen anschließen. Letztere werden über sekundäre Te⁴⁺...O²⁻-Kontakte zusammengehalten, wobei eine Gruppierung jeweils aus drei ψ^1 -Tetraedern [TeO₃]²⁻, einem Oxotellurat(IV)-Anion [Te₂O₅]²⁻ und einer [Te₆O₁₅]⁶⁻-Einheit besteht. Sowohl die Kondensation zweier Oxotellurat(IV)-Anionen über eine gemeinsame *Kante* als auch die direkte kovalente Anbindung *eines* Sauerstoffatoms an *drei* Tellur(IV)-Kationen innerhalb der [Te₆O₁₅]⁶⁻-Anionen konnte bislang noch nie in ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) oder quaternären Seltenerdmetall(III)-Halogenid-Oxotelluraten(IV) beobachtet werden. Die daraus resultierenden $\frac{2}{\infty}$ {[Y₆Te₁₁O₂₉]⁴⁺}-Schichten werden entlang [010] ausschließlich über sekundäre und damit ionische Br⁻...Te⁴⁺-Wechselwirkungen untereinander verknüpft.

Y ₆ Br ₄ Te ₁₁ O ₂₉ -Typ, monoklin, Cc (Nr. 9), $Z = 4$			
	a / pm	b / pm	β / grd
Y ₆ Br ₄ Te ₁₁ O ₂₉	1736,64(9)	1791,57(9)	108,345(6)

Dotierte Yttrium(III)-Oxotellurate(IV): $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$

Zur Untersuchung der Tauglichkeit von $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ als Wirtsgitter für Eu^{3+} -Kationen wurden beide Verbindungen mit rund 3 % Eu^{3+} dotiert und anschließend die Lumineszenzeigenschaften von $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ durch Photolumineszenzspektroskopie untersucht. In den Eu^{3+} -Emissionsspektren wurden dabei alle $4f-4f$ -Übergänge von den angeregten $^5\text{D}_J$ -Zuständen in die $^7\text{F}_J$ -Grundzustände identifiziert. Da sich die Eu^{3+} -Kationen in beiden Kristallstrukturen auf allgemeinen und damit inversionssymmetriefreien Lagen befinden, können sich $4f$ -Orbitale des Europiums mit solchen entgegengesetzten Vorzeichens mischen, wodurch die Übergänge $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ und $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ der elektrischen Dipole ermöglicht werden. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Übergänge $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ zu $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ ist in den Spektren von $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ (2,8 : 1) größer als in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ (2 : 1), was durch eine noch stärkere Mischung der Wellenfunktionen der $4f$ -Orbitale im Kristallfeld der $[\text{EuO}_8]^{13-}$ -Polyeder in $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ gedeutet werden kann. Obwohl in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ zwei mögliche Positionen für die Eu^{3+} -Kationen in Frage kommen, legt das Vorhandensein nur eines $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ -Übergangs sowie die Aufspaltung der $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ -Übergänge in drei sowie der $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ -Übergänge in fünf Anteile die Vermutung nahe, dass nur eine der beiden möglichen Lagen tatsächlich von Eu^{3+} besetzt wird oder ein Energietransfer zwischen den beiden Positionen stattfindet. Ein möglicher Energietransfer innerhalb der Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstrukturen konnte auch anhand der Lumineszenz-Abklingzeiten aus verschiedenen angeregten Zuständen in beiden Verbindungen beobachtet werden.

Abstract

Based on the general composition $M_2O_3(TeO_2)_n$ for ternary rare-earth metal(III) oxotellurates(IV) the existence ranges of the formula types $M_2Te_3O_9$, $M_2Te_4O_{11}$ and $M_2Te_5O_{13}$ could be extended by syntheses and characterization of new compounds. Hereby, a special focus was on representatives containing the metals scandium and yttrium, since no information about the existence of scandium oxotellurates(IV) has been available at all and for yttrium compounds only data based on powder diffraction experiments are known. The latter represent an interesting area of research, because of their potential use as host lattices for new luminescent materials when doped with lanthanoid(III) cations. With the successful, phase-pure synthesis and complete characterization of single crystalline $Y_2Te_4O_{11}$ and $Y_2Te_5O_{13}$, it was possible to dope these compounds with Eu^{3+} cations and investigate them by luminescence spectroscopy. Furthermore, $Sc_2Te_5O_{13}$ happens to be the first scandium(III) oxotellurate(IV) whose crystal structure turned out to be not isotypical but isopuntal to the other representatives of the $M_2Te_5O_{13}$ series ($M = Y, Dy - Lu$). Besides $Y_2Te_4O_{11}$, it was possible to obtain $Lu_2Te_4O_{11}$ as the last missing link in the $M_2Te_4O_{11}$ series by modification of the experimental route. Now this formula type can be considered as established throughout the lanthanides. For the composition $M_2Te_3O_9$, the first representative of the so far unknown *A-type* $Nd_2Te_3O_9$ emerged and with $Tm_2Te_3O_9$ and $Yb_2Te_3O_9$ it was possible to achieve a short isotypical series of the *C-type* together with well-known $Lu_2Te_3O_9$. With these newly acquired insights on the $M_2Te_3O_9$ formula type, the only representative of the *B-type*, $Dy_2Te_3O_9$, was revised and its structural description was improved. In addition, the first mixed-valent rare-earth metal(III) oxotellurate(IV,VI) $Ho_4Te_{11}O_{29}$ has been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction data. In the area of oxotellurates(VI), numerous representatives of the formula M_2TeO_6 ($M = Sc, Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm$ und Lu) were obtained single crystalline and their structure was determined reliably, hence, only a few voids still exist within their domain of existence. Thus it was possible to distinctly identify the boundaries of the two isotypical series (*A-type*: $M = Y, La - Tm$; *B-type*: $M = Sc, Tm - Lu$) of this composition. Furthermore, Tm_2TeO_6 is the first representative, crystallizing both in the orthorhombic *A-type* and the trigonal *B-type*, marking the start and end member, respectively, of the two abovementioned series. In the field of the quaternary rare-earth metal(III) halide oxotellurates(IV), an experimental route for the phase-pure synthesis of representatives with the formula $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ was found and an isotypical series with $M = Y, Gd, Dy - Yb$ was established. Finally, with the synthesis of single crystalline $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$ a so far unknown composition within the area of rare-earth metal(III) bromide oxotellurates was obtained and structurally determined.

Rare-earth metal(III) oxotellurates(IV) of the formula type $M_2Te_3O_9$

For the composition $M_2Te_3O_9$, three structure types exist in depending on the size of the containing M^{3+} cations. Hereby, the ratio of the eight- and sevenfold oxygen-coordinated M^{3+} cations is reduced from 7 : 1 for the *A-type* ($M = Nd$) to 3 : 1 for the *B-type* ($M = Dy$) and is reversed to 1 : 2 for the *C-type* ($M = Tm - Lu$). In all three structure types, the rare-earth metal(III)–oxygen partial structure is condensed to layers, whereas in the $\infty \{[M_8O_{35}]^{46-}\}$ sheets of the *A-type* the single polyhedra share common vertices, edges and faces, while in the *B-type* ($\infty \{[M_4O_{17}]^{22-}\}$) only edge-connection and in the $\infty \{[M_6O_{26}]^{34-}\}$ layers of the *C-type* vertex- and edge-connection takes place. One oxide anion in each crystal structure is not part of the aforementioned layers and belongs solely to the coordination spheres of the Te^{4+} cations. The oxotellurate(IV) partial structure is built up by ψ^1 -tetrahedral $[TeO_3]^{2-}$ anions, which form one-dimensional strands with the help of strong secondary $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ interactions. A peculiarity is observed in the *C-type*, in which the $\infty \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -strands are only formed if secondary $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ contacts to a length of 272 pm are taken into consideration. If secondary contacts through 286 pm are considered (as in the *A-* and *B-type*) layers, consisting of oxotellurate(IV) units emerge.

Nd ₂ Te ₃ O ₉ -type (<i>A-type</i>), monoclinic, <i>Cc</i> (no. 9), <i>Z</i> = 16						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / deg	β / deg	γ / deg
Nd ₂ Te ₃ O ₉	2826.42(17)	561.49(3)	2511.92(15)	90	118.841(4)	90
Dy ₂ Te ₃ O ₉ -type (<i>B-type</i>), monoclinic, <i>P2₁/c</i> (no. 14), <i>Z</i> = 8						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / deg	β / deg	γ / deg
Dy ₂ Te ₃ O ₉	1373.08(9)	538.52(3)	2275.13(14)	90	99.021(4)	90
Lu ₂ Te ₃ O ₉ -type (<i>C-type</i>), triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$ (no. 2), <i>Z</i> = 6						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / deg	β / deg	γ / deg
Tm ₂ Te ₃ O ₉	694.65(4)	1331.52(8)	1460.67(9)	110.075(3)	90.453(3)	100.042(3)
Yb ₂ Te ₃ O ₉	692.08(4)	1325.76(8)	1455.13(9)	110.068(3)	90.497(3)	100.082(3)
Lu ₂ Te ₃ O ₉	689.67(4)	1320.91(8)	1450.06(9)	110.057(3)	90.606(3)	100.125(3)

Rare-earth metal(III) oxotellurates(IV) of the formula type $M_2Te_4O_{11}$

The crystal structure of the continuously isotypical representatives with the formula $M_2Te_4O_{11}$ contains only one crystallographically unique M^{3+} cation, which is surrounded by eight oxide anions in the shape of a distorted trigonal dodecahedron. These $[MO_8]^{13-}$ polyhedra form slightly corrugated $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -layers via common edges, which are more even than the respective rare-earth metal(III)–oxygen partial structures in the three structure types with the formula $M_2Te_3O_9$. The partial structure of the oxotellurates(IV) in the $M_2Te_4O_{11}$ exhibits a two-dimensional character

according to $\infty \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$, also built up by secondary $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ interactions. Besides secondary $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ contacts, a true condensation within the oxotellurate(IV) partial structure is observed for the first time, formed by vertex shared $[(\text{Te}_2)_2\text{O}_5]^{2-}$ anions, which reside in the structure together with ψ^1 -tetrahedral $[(\text{Te}_1)\text{O}_3]^{2-}$ units.

Nd ₂ Te ₄ O ₁₁ -type, monoclinic, C2/c (no. 15), Z = 4				
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	β / deg
Y ₂ Te ₄ O ₁₁	1238.76(8)	510.68(3)	1601.93(9)	106.154(7)
Lu ₂ Te ₄ O ₁₁	1229.53(8)	505.96(3)	1591.34(9)	106.202(7)

Rare-earth metal(III) oxotellurates(IV) of the formula type M₂Te₅O₁₃

Whereas only one-dimensional $\infty \{[\text{M}_4\text{O}_{20}]^{28-}\}$ double chains are found in M₂Te₅O₁₃ with M = Y, Dy – Lu, they are even further separated into two less condensed $\infty \{[\text{Sc}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ single chains in the merely isopuntal Sc₂Te₅O₁₃. This is due to the smaller coordination spheres of the scandium trications, for which (Sc1)³⁺ is sevenfold and (Sc2)³⁺ is eightfold surrounded, while the (M1)³⁺ cations are eightfold and the (M2)³⁺ cations are sevenfold coordinated in the other representatives. The reduction of the $\infty \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ layers found in M₂Te₄O₁₁ to double or single chains in M₂Te₅O₁₃ as a result of additional TeO₂ incorporation can be interpreted as a ripping of layers by oxotellurate(IV) units in form of "chemical scissors". On the other hand the condensation within the oxotellurate(IV) partial structure proceeds, as it contains vertex linked $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ oxotritellurate anions in addition to $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ oxoditellurate anions. Furthermore, ψ^1 -tetrahedral $[\text{TeO}_3]^{2-}$ units are not incorporated anymore. But between the $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ and $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ anions secondary $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ contacts can be observed as well. They lead to a three-dimensional framework according to $\infty \{[\text{Te}_5\text{O}_{13}]^{6-}\}$. The secondary interactions play a key role in the M₂Te₅O₁₃ structure, since the linkage of the total structure in the [001] direction results only from secondary Te3 \cdots O8' contacts.

Ho ₂ Te ₅ O ₁₃ -type, triclinic, P $\bar{1}$ (no. 2), Z = 2						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	α / deg	β / deg	γ / deg
Sc ₂ Te ₅ O ₁₃	660.67(5)	855.28(7)	1041.10(9)	86.732(8)	86.264(8)	74.021(8)
Y ₂ Te ₅ O ₁₃	695.16(5)	862.35(7)	1057.49(9)	89.004(8)	86.843(8)	75.038(8)

The mixed valent holmium(III) oxotellurate(IV,VI) Ho₄Te₁₁O₂₉

The crystal structure of Ho₄Te₁₁O₂₉ contains four independent Ho³⁺ cations in eightfold (Ho1 and Ho2) and sevenfold (Ho3 and Ho4) oxygen environments. Through edge sharing these holmium–oxygen polyhedra form zigzagging chains running along [010], which are further linked by additional edge sharing of $[(\text{Ho}_1)\text{O}_8]^{13-}$ and

$[(\text{Ho}_2)\text{O}_8]^{11-}$ polyhedra to result in double chains (similar to those in $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$). The oxotellurate partial structure comprises oxopolytellurate(IV,VI) anions, $[(\text{Te}_1)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ and $[(\text{Te}_2)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$, whose centers are made of $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$ octahedra, on which chain fragments formed by oxotellurate(IV) units are attached in accordance with the inversion symmetry. The linkage of the discrete oxotellurate anions results from common, covalently bound oxygen atoms. The oxopolytellurate (IV,VI) anions and holmium oxygen polyhedra chains form layers parallel to the (010) plane. Those are in the direction of the a -axis exclusively linked through strong secondary $\text{Te}^{\text{IV}}\cdots\text{O}^{2-}$ interactions, which is actually necessary to form a three-dimensional structure.

Ho ₄ Te ₁₁ O ₂₉ -type, triclinic, $P\bar{1}$ (no. 2), $Z = 2$						
	a / pm	b / pm	c / pm	α / deg	β / deg	γ / deg
Ho ₄ Te ₁₁ O ₂₉	679.18(4)	1371.65(8)	1524.26(9)	67.423(3)	87.592(3)	83.514(3)

Rare-earth metal(III) oxotellurates(VI) of the formula type M_2TeO_6

Two structure types exist for the composition M_2TeO_6 , the orthorhombic *A-type* (Nd_2WO_6 -type) and the trigonal *B-type* (Na_2SiF_6 -type). In both structure types the Te^{6+} cations exhibit sixfold oxygen surroundings in form of isolated $[\text{TeO}_6]^{6-}$ octahedra. The transition from *A-* to *B-type* results from the decreasing ionic radius of M^{3+} cations, hence, a declining coordination demand is observed. Whereas in *A-type* with $\text{M} = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}$ and $\text{Sm} - \text{Tm}$ each rare-earth metal(III) cation is surrounded sevenfold by oxygen, the coordination number in the *B-type* with $\text{M} = \text{Sc}, \text{Tm} - \text{Lu}$ is reduced to six oxygen atoms, which provides a octahedral coordination around the M^{3+} cations as observed for the Te^{6+} cations. This allows in the *B-type* the formation of a hexagonal close packing of O^{2-} anions with cations in half the octahedral interstices ($1/3 \text{M}^{3+}$ und $1/6 \text{Te}^{6+}$), while in *A-type* two interpenetrating tetragonal rod packings according to $\overset{3}{\infty} \{[\text{M}_2\text{O}_6]^{6-}\}$ are formed by edge shared $\overset{1}{\infty} \{[(\text{M}1)\text{O}_{3/1}\text{O}_{4/2}]^{7-}\}$ and vertex shared $\overset{1}{\infty} \{[(\text{M}2)\text{O}_{5/1}\text{O}_{2/2}]^{9-}\}$ chains, whose channels along [100] contain the Te^{6+} cations.

Nd ₂ WO ₆ -type (M_2TeO_6 : <i>A-type</i>), orthorhombic, $P2_12_12_1$ (no. 19), $Z = 4$			
	a / pm	b / pm	c / pm
Pr ₂ TeO ₆	543.86(2)	932.99(3)	1025.32(3)
Sm ₂ TeO ₆	535.87(5)	920.75(8)	1011.94(8)
Eu ₂ TeO ₆	533.53(5)	917.41(8)	1007.33(8)
Tb ₂ TeO ₆	529.22(2)	910.84(3)	1002.90(3)
Ho ₂ TeO ₆	525.16(6)	904.58(7)	991.36(8)
Y ₂ TeO ₆	524.56(4)	903.61(6)	993.12(7)
<i>A</i> -Tm ₂ TeO ₆	520.24(5)	898.78(8)	988.02(9)

Na ₂ SiF ₆ -type (M ₂ TeO ₆ : <i>B</i> -type), trigonal, <i>P</i> 321 (no. 150), <i>Z</i> = 3			
	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c</i> / <i>a</i>
<i>B</i> -Tm ₂ TeO ₆	896.37(5)	513.16(4)	0.573
Lu ₂ TeO ₆	892.13(7)	505.72(6)	0.567
Sc ₂ TeO ₆	874.06(7)	479.85(4)	0.549

Rare-earth metal(III) chloride oxotellurates(IV) of the formula M₁₁ClTe₁₆O₄₈

The six M³⁺ cations in the crystal structure of M₁₁ClTe₁₆O₄₈ are eight- (M1 – M3), seven- (M4 und M5) and sixfold (M6) coordinated by oxygen. The resulting coordination polyhedra form a complex linking pattern by sharing common vertices and edges resulting in a rare-earth metal(III) oxygen-framework according to $\frac{3}{\infty} \{[M_{11}O_{47}]^{61-}\}$, which contains two different expanded channels along the crystallographic *a*-axis. Two Te⁴⁺ cations are condensated via the Cl⁻ anion to form a monochlorohexaoxiditellurate(IV) unit [Te₂ClO₆]⁵⁻, two additional ones form a oxoditellurate(IV) anion [Te₂O₆]⁴⁻ by sharing a common O²⁻ vertex, while the remaining five build the typical ψ^1 -tetrahedra [TeO₃]²⁻. The oxotellurate(IV) units are divided in two isolated entities $\frac{0}{\infty} \{[Te_4ClO_{12}]^{9-}\}$ and $\frac{0}{\infty} \{[Te_{12}O_{36}]^{24-}\}$ (the single complex anions are built up by secondary Te⁴⁺...O²⁻ contacts), which are located in the channels of the rare-earth metal(III) oxygen framework. The stereochemically active, *non*-bonding electron pairs (*lone pairs*) of the Te⁴⁺ cations are each pointing into the centers within the channels of the $\frac{3}{\infty} \{[M_{11}O_{47}]^{61-}\}$ framework. In the channel with *z/c* = 0 resides the chloride anion, which shows solely contacts to six Te⁴⁺ cations and does therefore not belong to the coordination spheres of the rare-earth metal(III) cations. This is remarkable since it is situated in a channel that is lined by the free electron pairs of the Te⁴⁺ cations. Due to its position on an inversion center the Cl⁻ anion is primarily surrounded by two Te⁴⁺ cations in a linear conformation. In a considerably larger distance four additional Te⁴⁺ cations complete the distorted octahedral coordination sphere. Thus, a coordination number of 2+4 results for the Cl⁻ anion.

Ho ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈ -type, triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$ (no. 2), <i>Z</i> = 1						
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>α</i> / deg	<i>β</i> / deg	<i>γ</i> / deg
Gd ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	556.90(3)	1203.96(6)	1847.69(9)	100.924(3)	95.168(3)	100.392(3)
Y ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	551.73(3)	1194.18(6)	1834.84(9)	100.846(3)	95.477(3)	100.172(3)
Er ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	549.39(3)	1189.60(6)	1827.93(9)	100.769(3)	95.611(3)	100.117(3)
Tm ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	548.24(3)	1187.34(6)	1825.14(9)	100.786(3)	95.640(3)	100.150(3)
Yb ₁₁ ClTe ₁₆ O ₄₈	546.70(3)	1181.30(6)	1819.50(9)	100.592(3)	95.688(3)	100.313(3)

The yttrium(III) bromide oxotellurate(IV) $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$

The *non*-centrosymmetrical crystal structure of $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$ contains six crystallographically independent Y^{3+} cations, which are each surrounded by eight O^{2-} anions in the shape of square antiprisms. The $[YO_8]^{13-}$ polyhedra connect to checkerboard-like $\infty \{[Y_6O_{24}]^{30-}\}$ layers parallel (010) via common edges. Above and below those layers isolated $\infty \{[Te_{11}O_{29}]^{14-}\}$ groups are attached, which themselves are formed by secondary $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ contacts between three $[TeO_3]^{2-}$ tetrahedra, one $[Te_2O_5]^{2-}$ oxoditellurate(IV) anion and one $[Te_6O_{15}]^{6-}$ unit. Both the condensation of two oxotellurate(IV) anions by one common *edge* and the direct covalent bond of *one* oxide anion to three Te^{4+} cations within the $[Te_6O_{15}]^{6-}$ unit has not been observed in ternary rare-earth metal(III) oxotellurates(IV) or quaternary rare-earth metal(III) halide oxotellurates(IV) so far. The resulting layers according to $\infty \{[Y_6Te_{11}O_{29}]^{4+}\}$ are connected solely by secondary and therefore ionic $Br^- \cdots Te^{4+}$ interactions along [010].

$Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$ -type, monoclinic, <i>Cc</i> (no. 9), $Z = 4$				
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	β / deg
$Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$	1736.64(9)	1791.57(9)	1106.14(7)	108.345(6)

Doped yttrium(III) oxotellurates(IV): $Y_2Te_4O_{11}:Eu^{3+}$ and $Y_2Te_5O_{13}:Eu^{3+}$

To investigate the suitability of $Y_2Te_4O_{11}$ and $Y_2Te_5O_{13}$ as host lattices for Eu^{3+} cations, both compounds were doped with about 3 % Eu^{3+} and afterwards examined by luminescence spectroscopy. It was possible to identify all $4f-4f$ transitions from the excited 5D_J states to the 7F_J ground states in the Eu^{3+} emission spectra. Since the Eu^{3+} cations reside on general symmetry free positions in both crystal structures, the absence of an inversion centre allows mixing of $4f$ orbitals with those of the opposite parity wave functions. Thus electric dipole transitions $^5D_0-^7F_2$ and $^5D_0-^7F_4$ are enabled. The ratio of the integrated intensities of the transitions $^5D_0-^7F_2 : ^5D_0-^7F_1$ is with 2.8 : 1 higher in the spectrum of $Y_2Te_4O_{11}:Eu^{3+}$ than in the spectrum of $Y_2Te_5O_{13}:Eu^{3+}$ with 2 : 1. This can be interpreted as a higher rate of mixing of the $4f$ orbital wave functions in the crystal field of the $[EuO_8]^{13-}$ polyhedra in $Y_2Te_4O_{11}:Eu^{3+}$. Although it is possible for the europium(III) cations to occupy two different positions in the crystal structure of $Y_2Te_5O_{13}:Eu^{3+}$, the observation of only one $^5D_0-^7F_0$ line and the character of splitting of the $^5D_0-^7F_1$ and $^5D_0-^7F_2$ manifolds leads to the conclusion, that only one site is active in the photoluminescence or that an energy transfer between both positions takes place. A possible energy transfer within the rare-earth metal(III)–oxygen partial structures was also observed on the basis of the decay rate of the luminescence from different excited states.

1 Einleitung

Das Halbmetall Tellur zählt zu den sehr seltenen chemischen Elementen, denn sein Anteil an der Erdkruste beträgt nur rund 0,01 ppm (10^{-6} %) und entspricht damit ungefähr der Häufigkeit von Gold [1]. Entdeckt wurde es im Jahre 1782 durch den österreichischen Mineralogen FRANZ JOSEPH MÜLLER VON REICHENSTEIN bei der Untersuchung von Golderzen aus der Grube *Mariahilf* nahe Zlatna in Siebenbürgen, Rumänien [2]. Bis zur Bestätigung des neuen Elements, es wurde zwischenzeitlich erst für Antimon, dann für Bismut gehalten, vergingen jedoch 16 Jahre. Erst 1798 bekräftigte MARTIN HEINRICH KLAPROTH in Berlin die Ergebnisse MÜLLER VON REICHENSTEINS nach erneuter Begutachtung seiner Proben und verlieh dem noch namenlosen Element den Namen Tellur, nach *tellus*, der *Mutter Erde* in der römischen Mythologie [3]. Aus heutiger Sicht ist der Name Tellur gut gewählt, denn trotz seiner Seltenheit tritt es in *Mutter Erde* in zahlreichen, wenn auch eher seltenen Mineralen auf. Im Jahr 2007 sind knapp 160 bekannt [4]. Die meisten dieser Minerale stellen Telluride und Ditelluride dar, etwa ein Drittel entstand jedoch aus der Verwitterung von gediegen Tellur und Telluriden und bildet somit sekundäre Minerale, die in ihren Kristallstrukturen Te^{4+} - und/oder Te^{6+} -Kationen in Form von komplexen Oxotellurat-Anionen enthalten. Bei diesen sekundären Mineralen handelt es sich meist um ternäre oder quaternäre Verbindungen mit Erdalkali- oder Übergangsmetallen sowie häufig auch mit Blei und Bismut. Als Beispiele seien hier nur das Quecksilber(I)-Oxotellurat(IV) *Magnolit* Hg_2TeO_3 [5], das Calcium-Mangan(II)-Oxoditellurat(IV) *Denningit* $(\text{Ca},\text{Mn})\text{Te}_2\text{O}_5$ [6], das Kupfer(II)-Oxotellurat(VI)-Dihydrat *Jensenit* $\text{Cu}_3\text{TeO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [7] sowie das gemischtvalente Calcium-Oxotellurat(IV,VI) *Carlfrieseit* $\text{CaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_2\text{O}_8$ [8, 9] genannt.

Natürliche, wie auch künstlich dargestellte Oxotellurate weisen dabei eine große Vielfalt in der Gestalt der enthaltenen komplexen Oxotellurat-Anionen auf. Oxotellurat(IV)-Anionen können dabei häufig als pyramidale oder gemäß der VSEPR-Theorie unter Berücksichtigung der stereochemisch aktiven, freien und *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) [10, 11] der Te^{4+} -Kationen als ψ^1 -tetraedrische $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten beobachtet werden. Weiterhin existieren trigonale ψ^1 -Bipyramiden der Form $[\text{TeO}_4]^{4-}$, die ebenfalls in den beiden auch natürlich auftretenden Modifikationen des Tellurdioxids TeO_2 , *Tellurit* (orthorhombisch) [12] und *Paratellurit* (tetragonal) [13], als Koordinationspolyeder der Te^{4+} -Kationen anzutreffen sind. Im gemischtvalenten Barium-Oxotellurat(IV,VI) BaTe_2O_6 [14] konnten sogar ψ^1 -oktaedrische $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_5]^{6-}$ -Komplexanionen nachgewiesen werden. Im Falle der Oxotellurate(VI) ist das $[\text{TeO}_6]^{6-}$ -Oktaeder die dominante Erscheinungsform, welches sich formal von der vollständig deprotonierten Orthotellursäure H_6TeO_6 [15-20] ableiten lässt.

Oxotellurate mit Beteiligung von Seltenerdmetallen, deren Erforschung Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist, sind als Minerale dagegen unbekannt. Die Seltenerdmetalle umfassen insgesamt 17 Elemente, im Einzelnen Scandium, Yttrium und Lanthan sowie die 14 im Periodensystem auf das Lanthan folgenden Lanthanoid-Elemente: Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Die Lanthanoide können dabei als Fortsetzung der 3. Nebengruppe des Periodensystems aufgefasst werden, da eine der wichtigsten Gemeinsamkeiten aller Seltenerdmetalle, die stabile und meist bevorzugte Oxidationsstufe +III, auch bei den Lanthanoiden in zahlreichen Verbindungen anzutreffen ist. Die Lanthanoide gehören aber dem *f*-Block des Periodensystems an. Durch die sukzessive Auffüllung der tief im Inneren liegenden *4f*-Orbitale und der damit verbundenen Lanthanidenkontraktion [1] weisen die dreiwertigen Kationen recht ähnliche Ionenradien auf [21]. Daher können oft ausgedehnte Existenzbereiche isotyper Verbindungen des gleichen Formeltyps mit unterschiedlichen Seltenerdmetall(III)-Kationen beobachtet werden. Gerade ein Vergleich mit Tellur offenbart weiterhin die eigentlich irreführende Bezeichnung "Seltenerdmetall". Thulium, das seltenste Metall der "Seltenen Erden", ist mit einem Anteil von 5×10^{-5} % an der Erdkruste fünfzigmal so häufig wie Tellur, Cer, Yttrium und Neodym beispielsweise sind sogar häufiger als Blei [1].

Verbindungen der Seltenerdmetalle mit Oxotellurat(IV)-, $[\text{TeO}_3]^{2-}$ oder $[\text{TeO}_4]^{4-}$, und Oxotellurat(VI)-Anionen, $[\text{TeO}_6]^{6-}$, bieten einerseits die Möglichkeit, ihre strukturellen Eigenschaften aufzuklären, vor allem auch im Hinblick auf die stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen als Teil der Oxotellurat(IV)-Anionen. Andererseits ergeben sich mit der Synthese neuer Verbindungen bezüglich potentieller Materialeigenschaften interessante Möglichkeiten, da ein Teil der Lanthanoide durch die nicht vollständig gefüllten *4f*-Orbitale insbesondere in den Bereichen Lumineszenz und Magnetismus herausragende Eigenschaften besitzt. Speziell die Prüfung der Tauglichkeit von Yttrium-Oxotelluraten(IV) als Wirtsgitter für die Dotierung mit Eu^{3+} -Kationen gehörte daher neben der Synthese und Charakterisierung weiterer neuer und bislang noch unbekannter Verbindungen zu den Forschungszielen und den nachfolgend in dieser Abhandlung vorgestellten Ergebnissen.

2 Methoden

2.1 Präparation und Synthesebedingungen

2.1.1 Reaktionsbehälter

Die nachfolgend in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden in evakuierten und gasdicht abgeschmolzenen Kieselglasampullen durchgeführt. Kieselglas (SiO_2) bietet verschiedene Vorteile, denn neben den vergleichsweise günstigen Anschaffungskosten lässt es sich leicht bearbeiten, bietet eine ausreichende thermische Stabilität gegenüber den hohen Reaktionstemperaturen und verhält sich gegenüber den eingesetzten Chemikalien inert. Die Kieselglasampullen werden aus 1 m langen Glasröhren mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm mit Hilfe eines Knallgasbrenners selbst angefertigt. Die einzelnen ca. 20 bis 25 cm langen Ampullen werden dabei zunächst an einem Ende zugeschmolzen und in der Mitte der Ampulle wird mit der Brennerflamme eine Verjüngung eingebracht. Diese erleichtert nach dem Befüllen und Evakuieren der Ampulle das endgültige Abschmelzen mit Hilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners am Vakuum-Pumpenstand.

2.1.2 Arbeiten an der Argon-Glove-Box

Die Lagerung und Einbringung der zum Teil luft- und feuchtigkeitssensiblen Chemikalien in die Reaktionsbehälter erfolgt unter Schutzgasbedingungen (Argon der Reinheit 4.8, Fa. MESSER, Griesheim) in Glove-Boxen (Fa. MBRAUN, Abb. 2.1.2.a). Diese Handschuhkästen gewährleisten durch eine Umwälzanlage mit einem Kupferkatalysator eine stets sauerstoff- und wasserfreie Arbeitsumgebung. Ein Atmosphärenkontrollgerät registriert die Anteile an O_2 und H_2O kontinuierlich. Überschreiten die Messwerte 1 ppm, findet die Reinigung des Kupferkatalysators durch Regeneriergas (Ar mit 7,5% H_2 , Fa. MESSER, Griesheim) statt. Zur Grundausstattung der Boxen zählt neben den Chemikalien eine elektronische Feinwaage und Reinigungsutensilien sowie je nach Typ auch zusätzlich ein in der Frontscheibe installiertes Mikroskop. Das Einbringen der Arbeitsmaterialien und Chemikalien erfolgt dabei über ein evakuierbares Schleusensystem. Die Arbeiten in der Glove-Box werden mittels armlangen Gummihandschuhen durchgeführt, die an der Plexiglasfrontscheibe der Box befestigt sind. Um einen Lufteinbruch in die Argon Glove-Boxen zu verhindern, herrscht im Inneren der Box stets ein leichter Überdruck. Der Innendruck der Box lässt sich während der Arbeiten aber über zwei Fußpedale regulieren.



Abb. 2.1.2.a: Argon-Glove-Box Labmaster MB 130 (Firma MBRAUN, Garching).

2.1.3 Vakuumpumpenstand

Das Abschmelzen der als Reaktionsbehälter verwendeten Kieselglasampullen findet unter dynamischem Vakuum an einem Pumpenstand mit einer angeschlossenen Drehschieber-Vakuumpumpe statt (Abb. 2.1.3.a). Die Ampullen werden mittels des zuvor in der Glove-Box aufgesetzten "Quick-Fits" an der Anlage angebracht. Das noch in den Ampullen befindliche Argon wird abgesaugt und danach kann ein Restdruck von ca. 10^{-3} mbar in den Ampullen erreicht werden. Für niedrigere Enddrücke ($p_{\text{Rest}} \approx 10^{-5}$ mbar) besteht auch noch die Möglichkeit, einen Pumpstand mit angeschlossener Turbomolekularpumpe zu verwenden. Nach einer Evakuierungszeit von durchschnittlich 10 bis 15 Minuten werden die Ampullen an ihrer Verjüngung mit einem Brenner (Erdgas-Sauerstoff-Gemisch) gasdicht abgeschmolzen und können anschließend zur Abreaktion der Eduktgemenge in die Öfen eingebracht werden.

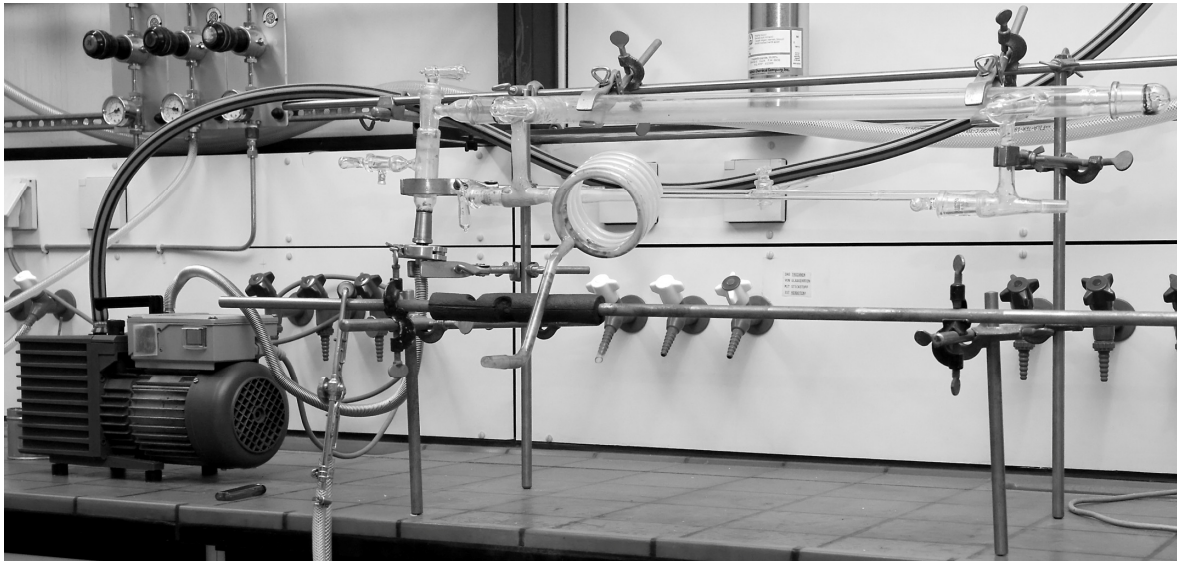


Abb. 2.1.3.a: Vakuumpumpenstand zum Abschmelzen der Kieselglasampullen.

2.1.4 Öfen

Zur Durchführung der Synthesen wurden Muffel- und Röhrenöfen verwendet, wobei Reaktionstemperaturen von bis zu 1100 °C erreicht werden können. Die Ampullen befinden sich dabei entweder stehend (Muffelofen) oder liegend (Röhrenofen) in den betreffenden Öfen. Die Röhrenöfen werden nach Einbringung eines Temperatursensors mit hitzebeständiger Steinwolle abgedichtet. Ein Teil der Muffelöfen kann mit einem vorher festgelegten Temperaturprogramm betrieben werden, was vor allem eine zeitlich definierte und reproduzierbare Abkühlphase ermöglicht.



Abb. 2.1.4.a: Muffelofen der Firma NABERTHERM mit automatischer Temperatursteuerung.

2.1.5 Mikroskopie

Die durchschnittliche Größe der aus den Reaktionsprodukten erhaltenen Einkristalle liegt im Submillimeterbereich und erfordert daher zwingend die Verwendung eines Lichtmikroskops zur weiteren Probenbearbeitung. Für die Auswahl und Präparation geeigneter Einkristalle zur Messung am Diffraktometer (vgl. Kap. 2.2.3) steht ein Stereomikroskop vom Typ SZX9 der Firma OLYMPUS (Abb. 2.1.5.a) zur Verfügung. Der optionale Einsatz von zwei Polarisationsfiltern (Polarisator und Analysator) im Durchlicht ermöglicht die Betrachtung der Kristalle im Dunkelfeld und erleichtert anhand der Interferenzfarben und des Auslöschungsverhaltens die Identifizierung von Einkristallen, da eventuelle Verwachsungen oder Verzwilligungen dabei gut erkennbar sind. Ausgewählte Kristalle können anschließend mit Hilfe eines Glasfadens und Siliconfett in eine Glaskapillare (*Markröhrchen*) eingebracht und fixiert werden. Nach Markierung der Kristallposition, Anpassung der Länge (ca. 2 cm) und Versiegelung der Glaskapillare mit einem Feuerzeug wird diese zur Messung auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers mit Hilfe von Klebewachs befestigt.



Abb. 2.1.5.a:
Stereomikroskop vom Typ SZX9 der Firma OLYMPUS.

2.1.6 Verwendete Chemikalien

Bei den präparativen Arbeiten wurden kommerziell erhältliche Chemikalien als Edukte verwendet, die aufgrund der hohen Reinheiten (> 99%) ohne weitere Aufarbeitung oder Vorbehandlung direkt für die Synthesen eingesetzt werden konnten. Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien, deren Reinheit sowie Herkunft ist in Tabelle 2.1.6.a aufgeführt.

Tabelle 2.1.6.a: Chemikalienliste

Substanz	Reinheit	Anbieter
Seltenerdmetall-Pulver, M (M = Sc, Y, La – Nd, Sm – Lu)	99,9 %	CHEMPUR, Karlsruhe
Sesquioxide der Seltenerdmetalle, M_2O_3 (M = Sc, Y, La, Nd, Sm – Gd, Dy – Lu) sowie die Oxide CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7	99,9 %	CHEMPUR, Karlsruhe
Trihalogenide der Seltenerdmetalle, MX_3 (M = Sc, Y, La – Nd, Sm – Lu; X = F, Cl, Br)	99,9 %	CHEMPUR, Karlsruhe
Tellurdioxid, TeO_2	99,995 %	ALFA AESAR, Karlsruhe
Tellurtrioxid, TeO_3	99,95 %	CERAC, Milwaukee (USA)
Alkalimetall-Halogenide, AX NaCl, NaBr, RbCl und CsBr	99,9 %	E. MERCK, Darmstadt
CsCl und CsI	99,9 %	CHEMPUR, Karlsruhe

2.2 Strukturanalyse mit Beugungsmethoden

2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Röntgenbeugung

Zu den wichtigsten Eigenschaften des kristallinen Zustands zählt die dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) in der Kristallstruktur. Ein Kristall zeichnet sich also durch die so genannte Fernordnung aus [22]. Zur Gewinnung von Informationen über die interne Struktur eines Kristalls eignet sich Röntgenstrahlung, da ihre Wellenlänge in derselben Größenordnung liegt wie die Abstände der Bausteine in der Kristallstruktur (etwa $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$). Die Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen der Atome in der Kristallstruktur gebeugt und das so resultierende Beugungsbild ist abhängig von der räumlichen Verteilung der Atome. Zur Untersuchung von Einkristallen wird häufig durch Graphit monochromatisierte Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$), für Pulveraufnahmen weichere Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$) mit Germanium-Monochromatoren verwendet. Aus den Ergebnissen der Beugungsexperimente an Einkristallen kann das Kristallsystem, die Zentrierung und Metrik der Elementarzelle sowie in späteren Schritten auch die komplette Kristallstruktur anhand der exakten Atomlagen ermittelt werden.

Röntgenbeugung an Netzebenen

Wenn Röntgenstrahlung auf einen Kristall trifft, wird diese an parallelen Schichten von Atomen innerhalb des Kristalls, den sogenannten Netzebenen, gebeugt. Aufgrund des dreidimensional periodischen Aufbaus des Kristallgitters existiert zu jeder bestimmten Netzebene eine Schar parallel angeordneter Atomschichten, die alle Punkte des Gitters enthält. Die räumliche Lage einer Netzebenenschar kann durch ihre Schnittpunkte mit den Basisvektoren der Elementarzelle (a , b und c) als deren reziproke Achsenabschnitte ($1/h'$, $1/k'$ und $1/l'$) eindeutig bestimmt werden. Durch ganzzahlige Vielfache dieser Achsenabschnitte, den MILLER'schen Indizes, kann dabei jede Netzebene als hkl -Wert beschrieben werden. Bei der Beugung an einer Netzebene erfahren nur die in Phase befindlichen Röntgenstrahlen konstruktive Interferenz und werden verstärkt, solche die *nicht* in Phase sind, werden dagegen geschwächt oder vollständig ausgelöscht. Damit eine positive Interferenz vorliegt, muss der Gangunterschied bei der Reflektion der Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar einem ganzzahligen Vielfachen (Beugungsordnung) der Wellenlänge der verwendeten Strahlung entsprechen.

Diese Reflektionsbedingung kann mit Hilfe des *BRAGG*'schen Gesetzes [23] formuliert werden:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

- d_{hkl} : Abstand der Netzebenen [in pm],
- θ : Beugungswinkel (BRAGG-Winkel) [in grad],
- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung [in pm],
- n : Beugungsordnung.

Die Intensität der Reflexe ist dabei abhängig von der Art und Anzahl der Atome, die auf der entsprechenden Netzebene liegen. Je schwerer die Atome, das heißt je mehr Elektronen sich in ihrer Hülle befinden, auf einer Netzebene sind, desto höher ist die Intensität des Reflexes. Der Beitrag eines einzelnen Atoms wird durch dessen Streufaktor bestimmt, der proportional zur seiner Ordnungszahl ist [22].

Reziprokes Gitter

Der Abstand d einzelner Netzebenen innerhalb einer Netzebenenschar lässt sich über die Achsenabschnitte berechnen. Stellt man eine Netzebenenschar hkl durch ihren Normalenvektor d^* dar, so entspricht dessen Länge dem reziproken Abstand der einzelnen Netzebenen, also $1/d_{hkl}$. Die Endpunkte aller Vektoren bilden dabei das reziproke Gitter mit den Basisvektoren a^* ($= (b \times c)/V$), b^* ($= (a \times c)/V$) und c^* ($= (a \times b)/V$), die senkrecht auf der (100)-Ebene (a^*), der (010)-Ebene (b^*) und der (001)-Ebene (c^*) stehen. Das Volumen der reziproken Elementarzelle ist folglich $V^* = 1/V$.

In rechtwinkligen Systemen können die Netzebenenabstände daher wie folgt berechnet werden:

$$1/d_{hkl}^2 = d^{*2} = (ha^* + kb^* + lc^*)^2.$$

Bei einem Röntgenbeugungsexperiment befindet sich in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ jeweils eine bestimmte Netzebenenschar mit ihrem Netzebenenabstand d in Reflektionsstellung, sofern das *BRAGG*'sche Gesetz erfüllt ist. Der Röntgenstrahl wird an dieser Netzebenenschar im Winkel θ gebeugt, während der Primärstrahl den Kristall ungehindert durchdringt. Der Zusammenhang zwischen dem reziproken Gitter und den Reflexen aus der Röntgenbeugung kann mit dabei Hilfe der EWALD-Kugel (Abb. 2.2.1.a) dargestellt werden.

Um den Punkt der Beugung des Röntgenstrahls (Punkt K) an der Netzebenenschar im realen Gitter wird eine Ausbreitungskugel mit dem Radius $1/\lambda$ konstruiert. In den Schnittpunkten des Primärstrahls (Punkt O, der Ursprung des reziproken Gitters) und des gebeugten Strahls (Punkt A) mit der Kugeloberfläche liegen jeweils Punkte des entsprechenden reziproken Gitters, womit d^* also dem Vektor zwischen den Punkten O und A entspricht.

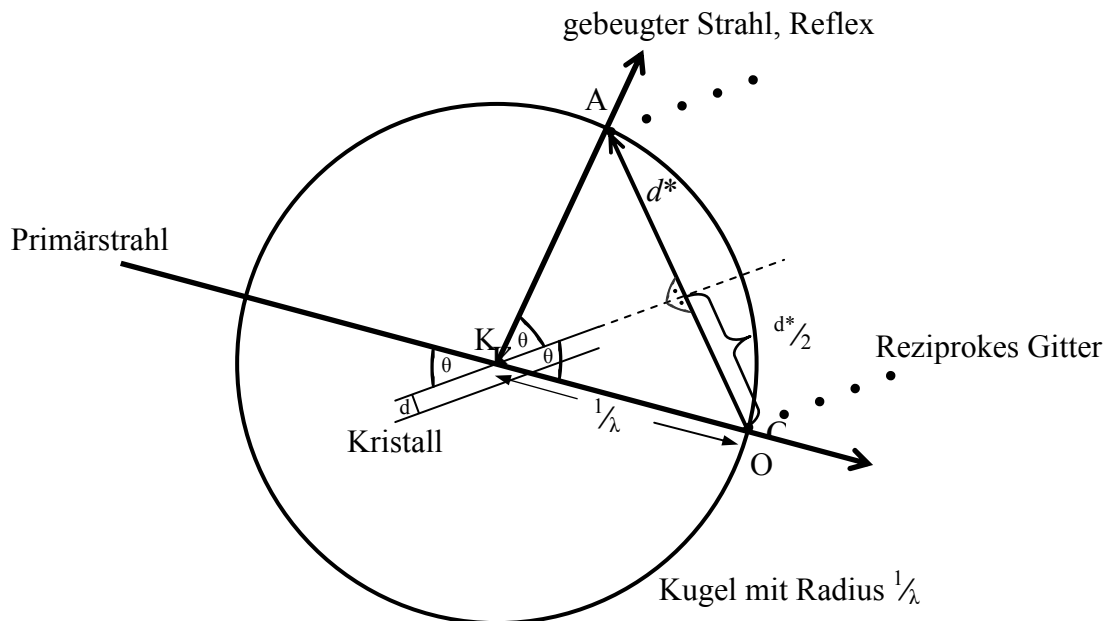


Abb. 2.2.1.a: Konstruktion der EWALD-Kugel zur Röntgenbeugung.

Dies kann auch durch Umformung des *BRAGG*'schen Gesetzes nachvollzogen werden. Für die erste Beugungsordnung ($n = 1$) ergibt sich damit:

$$\sin\theta = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d^*}{2} = \frac{d^*/2}{\lambda}$$

Durch Drehung des Kristalls im Röntgenstrahl kommen nach und nach auch die anderen Netzebenenscharen in Reflektionsstellung, wobei d^* jeweils auf analoge Weise bestimmt werden kann.

2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie ermöglicht die Röntgenbeugung an einer polykristallinen Probe und wird dann eingesetzt, wenn entweder keine ausreichend großen Kristalle für eine Messung am Einkristalldiffraktometer (vgl. Kap. 2.2.3) zur Verfügung stehen oder der Grad der Phasenreinheit eines Reaktionsprodukts untersucht werden soll. Mögliche Nebenprodukte lassen sich dabei, sofern diese nicht röntgenamorph sind, ab einem Anteil von rund 3–5 % in der Probe nachweisen. Das verwendete Pulverdiffraktometer STADI-P (Fa. STOE & Cie, Abb. 2.2.2.a) ist mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED) mit einer Aufnahmebreite von ca. 7° bei einer maximalen Winkelauflösung von $2\theta = 0,01^\circ$ ausgestattet.



Abb. 2.2.2.a: Pulverdiffraktometer STADI-P der Firma STOE & Cie. Links im Bild befindet sich der Kollimator, der Probenhalter in der Bildmitte und der Detektor rechts.

Die Messungen erfolgen bevorzugt mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$). Die Probe befindet sich während der Messung zwischen Röntgenquelle und Detektor, die Aufnahmen erfolgen also nach dem Transmissionsverfahren. Die zu vermessende Probe wird zur Vorbereitung in einem Mörser fein verrieben und möglichst dünn und gleichmäßig auf eine im Flachbettprobenträger fixierte Adhäsivfolie aufgebracht. Im Idealfall sind alle Kristalle auf der Folie gleich groß und zufällig zueinander orientiert.

Der Proben­träger wird wäh­rend der Mes­sung kon­tinuierlich ge­dreht, um durch eine mög­liche Vorzugs­orien­tierung der ein­zelnen Kristalle her­vor­ge­rufene Textur­effekte zu mi­nimieren. Die durch­schnittliche Mes­zeit für eine gut auf­gelöste Mes­sung be­trägt etwa 8 h für einen Be­reich von $2\theta = 10 - 90^\circ$ bei einer Schrittweite von $0,1^\circ$ und 60 s Belich­tungszeit pro Schritt. Kürzere Belich­tungszeiten föhren in der Regel zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Die gemessenen Intensitäten werden automatisch durch die Steuerungssoftware [24] aufsummiert und in einem Pulverdiffraktogramm graphisch dargestellt. Im Diffraktogramm sind die Intensitäten der gemessenen Reflexe gegen den Winkel zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl (2θ) aufgetragen. Die gemessenen Reflexe können zur Prüfung der Phasenreinheit einer Substanz mit simulierten Pulveraufnahmen aus Daten eigener Einkristallstrukturanalysen oder solchen aus Datenbanken verglichen werden (Abb. 2.2.2.b).

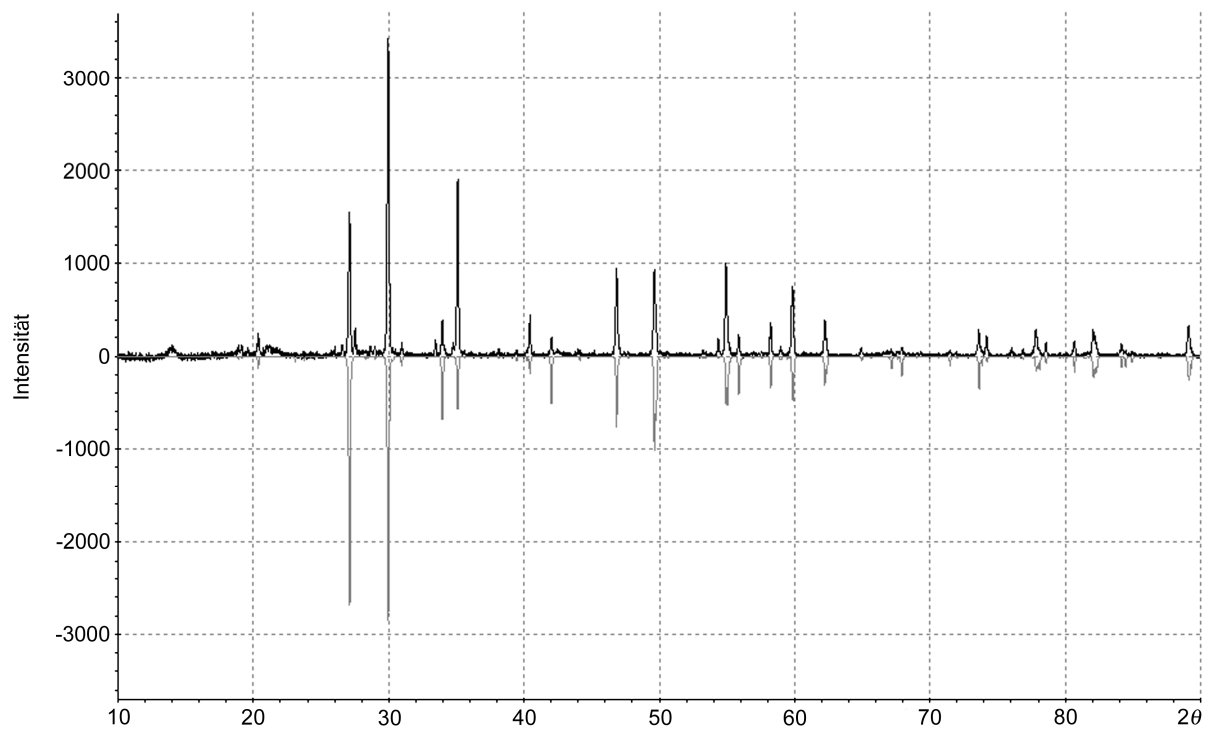


Abb. 2.2.2.b: Pulverdiffraktogramme am Beispiel von $Y_2Te_4O_{11}$ (*oben*: gemessene Pulveraufnahme, *unten*: aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm).

2.2.3 Einkristalldiffraktometrie

Einkristalldiffraktometer ermöglichen die Röntgenbeugung an Kristallen, deren Größe im Submillimeterbereich liegt. Die in einer Glaskapillare (*Markröhrchen*) befindlichen Kristalle werden dabei auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers mit Klebwachs befestigt. Die Messungen von Einkristallen für die vorliegende Abhandlung erfolgte jeweils mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,07$ pm) an den Diffraktometern IPDS-I der Firma STOE & Cie. (Abb. 2.2.3.a) und κ -CCD der Firma NONIUS (Abb. 2.2.3.b). Die beiden Messgeräte unterschieden sich im Prinzip nur durch ihre Goniostatgeometrie und die verwendete Detektortechnik. Das IPDS (Imagining Plate Detector System) ist ein Einkreisdiffraktometer, bei dem der Kristall in durch die Messparameter festgelegten Schritten (üblicherweise 1°) um eine gegebene Achse (φ -Kreis) im Röntgenstrahl rotiert. Enthält die Kristallstruktur Schraubenachsen, sollte der Kristall bei der Messung mit diesen möglichst nicht parallel zur Rotationsachse ausgerichtet sein, da sonst die Informationen über systematische Auslöschungen bezüglich dieser Achse verloren gehen. Die Reflexe werden bei der Messung auf einer mit BaFCl:Eu $^{2+}$ beschichteten Bildplatte (Imaging Plate) abgelichtet und anschließend mit Hilfe eines Laserstrahls ausgelesen. Nach der Löschung der Bildplatte rotiert der Kristall weiter und der gleiche Ablauf beginnt erneut. Eine komplette Messung umfasst in der Regel 200 Bilder und ist innerhalb von 24 h durchgeführt.

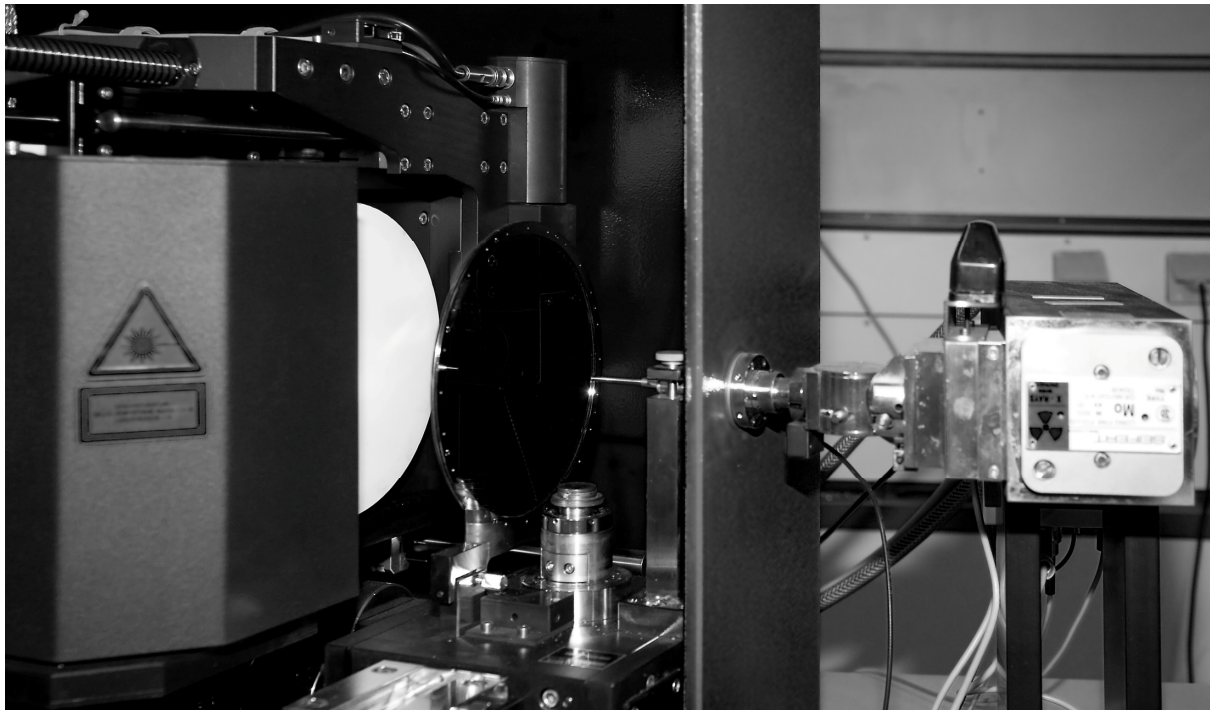


Abb. 2.2.3.a: Einkristalldiffraktometer IPDS-I der Firma STOE & Cie. Rechts im Bild sind die Strahlenquelle und der Kollimator erkennbar, in der Bildmitte der Sockel für den Goniometerkopf sowie der Nullstrahlfänger und links die Bildplatte.

Ein Nachteil dieses Systems ist fehlende Möglichkeit einer empirischen Absorptionskorrektur. Bei einer anschließenden Strukturbestimmung kann dies bei stark absorbierenden Elementen wie den Lanthanoiden zu Schwierigkeiten führen. Durch eine ausreichende Anzahl starker Reflexe kann jedoch eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten bei einer gewählten Raumgruppe und der bekannten chemischen Zusammensetzung mittels X-SHAPE [25] (basierend auf HABITUS [26]) durchgeführt werden.



Abb. 2.2.3.b: Einkristalldiffraktometer κ -CCD der Firma NONIUS. Links im Bild befindet sich der CCD-Flächendetektor, in der Bildmitte der Goniometerkopf und dahinter die Strahlenquelle.

Das κ -CCD-Diffraktometer ist ein Vierkreisdiffraktometer. Neben dem φ -Kreis (analog dem IPDS-I) kann der Kristall hier also auch noch auf dem ω -Kreis und dem κ -Kreis bewegt werden. Zudem lässt sich der CCD-Flächendetektor (Coupled Charged Device) auf einem vierten, dem θ -Kreis, um den Kristall drehen. Ein Auslese- und Löschungsvorgang wie beim IPDS-I entfällt hier, da die Daten direkt an einen Prozessrechner übertragen werden.

Durch die größere Beweglichkeit des Kristalls im Röntgenstrahl und dem empfindlicheren Detektor benötigt das κ -CCD-Diffraktometer für die orientierenden Aufnahmen nur rund 10 Minuten. Nach Bestimmung der Elementarzelle kann eine Mess-Strategie (für gewöhnlich wird dabei eine fünffache Redundanz der Reflexe angestrebt) festgelegt werden und die vollständige Messung des Datensatzes dauert anschließend nur wenige Stunden. Weiterhin können beim κ -CCD-Diffraktometer aufgrund der Vierkreisgeometrie ψ -Scans zur empirischen Absorptionskorrektur gemessen werden.

2.2.4 Strukturlösung und Strukturverfeinerung

Aus den bei Röntgenstrukturanalysen gemessenen Reflexen und ihren Intensitäten kann die Kristallstruktur gelöst und anschließend verfeinert werden. Noch am Diffraktometer wird die LAUE-Klasse (und damit das Kristallsystem) sowie die Zentrierung und Metrik der Elementarzelle bestimmt. Eventuell auftretende systematische Auslöschungen grenzen dabei die möglichen Kristallsysteme sowie die bei der anschließenden Strukturlösung und -verfeinerung wählbaren Raumgruppen ein. Zur Erstellung eines Strukturmodells werden nur noch die Lagen der Atome in der asymmetrischen Einheit benötigt.

Aus einer angenommenen chemischen Formel wird für jedes Element j in der Elementarzelle die gebeugte Welle wie folgt berechnet:

$$F_c(\text{Atom } j) = f_j \cdot \{2\pi \cdot \cos(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot 2\pi \cdot \sin(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

f_j : Atomformfaktor in Abhängigkeit von Element und Einfallswinkel der Röntgenstrahlung,

h, k, l : MILLER'sche Indizes aus der Messung des Reflexes,

x_j, y_j, z_j : Atomlagen.

Die Streuwelle der Gesamtstruktur kann nun durch Summation der Streuwellen der einzelnen Atomsorten j für jeden Reflex hkl als Strukturfaktor F_c berechnet werden:

$$F_c = \sum_j^N f_j \cdot \{2\pi \cdot \cos(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot 2\pi \cdot \sin(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

N : Anzahl der unterschiedlichen Atomsorten,

f_j : Atomformfaktor,

h, k, l : MILLER'sche Indizes aus der Messung des Reflexes,

x_j, y_j, z_j : Atomlagen.

Bei der Strukturlösung kann aus dem Vergleich des berechneten Strukturformfaktors F_c (calculated) mit dem tatsächlich gemessenen bzw. beobachteten Strukturformfaktor F_o (observed), ein Strukturmodell erstellt werden. Ein grundsätzliches Problem von Beugungsexperimenten ist, dass nur die Intensität der gebeugten Strahlung, jedoch nicht die Phasenverschiebung der Wellen erfasst werden kann. Dieses Phasenproblem führt zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung (vor allem *nicht*-zentrosymmetrischer Strukturen) und kann nur mit Hilfe numerischer mathematischer Verfahren gelöst und korrigiert werden [22].

Anhand der Reflexintensitäten wird mittels FOURIER-Transformation eine Elektronendichte-Verteilungsfunktion (Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Elementarzelle) ermittelt, deren Maxima den atomaren Bausteinen entsprechen und mit deren Hilfe der beobachtete Strukturformfaktor F_o (bzw. $|F_o|$) zugänglich ist. Bei der anschließenden Strukturlösung wird durch den Vergleich von F_c und F_o mittels numerischer Verfahren (*PATTERSON*-Synthese oder *Direkte Methoden* [22]) ein Strukturmodell erstellt, wobei möglichst viele Atome innerhalb einer Elementarzelle lokalisiert werden sollen und eine möglichst kleine Restelektronendichte übrig bleibt. Da die Elektronendichte-Verteilungsfunktion stark von den in der Verbindung enthaltenen Elementen abhängig ist, sollte die formale Zusammensetzung bei der Strukturlösung weitgehend bekannt sein, um eine möglichst gute Übereinstimmung von F_c und F_o zu erzielen. In der Regel lassen sich dadurch zumindest die Positionen der Schweratome verlässlich bestimmen.

Die Atomparameter aus der Strukturlösung sind jedoch noch mit Fehlern behaftet, die einerseits durch die Qualität des Kristalls oder eventuelle Messfehler und andererseits durch Schwächen in den numerischen Lösungsansätzen entstehen. Zur Minimierung dieser Fehler wird daher eine anschließende Strukturverfeinerung durchgeführt, die mit der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* erfolgt und in deren Verlauf auch die Position der bei der Strukturlösung nicht aufgefundenen Leichtatome aus der noch vorhandenen Restelektronendichte bestimmt werden kann. Darüber hinaus kann bei der Strukturverfeinerung das Strukturmodell beispielsweise auch durch die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren oder einer Berücksichtigung der Extinktion weiter optimiert werden.

Eine Übersicht der verwendeten Computerprogramme zur Strukturlösung und -verfeinerung ist in Tabelle 2.4.b gegeben. Die Übereinstimmung des ermittelten Strukturmodells mit der tatsächlichen Kristallstruktur des untersuchten Kristalls lässt sich anhand von verschiedenen Gütefaktoren, den *R*-Werten (*residuals*), abschätzen.

Die Qualität der Messung bei der Wahl der richtigen Raumgruppe kann über die R -Werte R_{int} (interner R -Wert) und R_{σ} abgelesen werden. Diese geben die Abweichung vom Mittelwert symmetrieäquivalenter Reflexe in der entsprechenden LAUE-Klasse an [27]:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

R_{int} : interner R -Wert,

n : Anzahl der symmetrieabhängigen Reflexe,

F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,

$\overline{F_o^2}$: aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelttes Quadrat der Strukturamplitude;

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

n : Anzahl der symmetrieabhängigen Reflexe,

F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,

$\sigma(F_o^2)$: Standardabweichung des Quadrats der beobachteten Strukturamplitude.

Der konventionelle R -Wert (R) gibt die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten ($|F_o|$) und berechneten ($|F_c|$) Strukturamplituden an [22]. Die Strukturamplituden ergeben sich aus den Beträgen der Strukturformfaktoren F_o und F_c :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

R : konventioneller R -Wert,

$|F_o|$: beobachtete Strukturamplitude,

$|F_c|$: berechnete Strukturamplitude.

Der gewichtete R -Wert (wR_2) berücksichtigt die bei der Strukturverfeinerung eingehenden minimalen Fehlerquadratsummen, wodurch geringere Abweichungen besser berücksichtigt werden im Vergleich zu einer Verfeinerung gegen F_o :

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

wR_2 : gewichteter R -Wert,

w : Gewichtungsfunktion (abhängig vom verwendeten Computerprogramm),

F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,

F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude.

Ein weiterer Gütefaktor, der Aussagen über die Qualität eines Strukturmodells zulässt, ist die sogenannte *Goodness of Fit* ($\text{GooF} \equiv S$), wobei hier die Differenz aus der Zahl der gemessenen Reflexe und der Zahl der verfeinerten Parameter in die Berechnung einfließt:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

S : Goodness of Fit (GooF),

w : Gewichtungsfunktion (abhängig vom verwendeten Computerprogramm),

F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,

F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude,

n : Zahl der berücksichtigten Reflexe aus der Messung,

p : Zahl der verfeinerten Parameter.

Je kleiner die R -Werte ausfallen ($< 0,2$), desto besser ist das Strukturmodell. Im Idealfall würde ein R -Wert als bestmögliches Resultat den Wert 0 annehmen, was jedoch aufgrund der numerischen Annäherung bei der Strukturlösung und -verfeinerung einerseits und durch zahlreiche Gitterfehler und weitere Defekte des realen Kristalls andererseits praktisch nicht erreicht werden kann. Der Wert für den Gütefaktor S ($\equiv \text{GooF}$) sollte dagegen möglichst nahe bei 1 liegen. Abschließend muss eine jede Strukturlösung und -verfeinerung trotz annehmbarer Gütefaktoren auch hinsichtlich ihrer chemischen Plausibilität überprüft werden, da diese durch die Anwendung numerischer Methoden naturgemäß nicht gegeben ist.

2.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Untersuchungen zu den Lumineszenzeigenschaften der Eu^{3+} -dotierten Yttrium(III)-Oxotellurate(IV) $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ (vgl. Kap. 7) wurden an der Universität Erlangen unter der Leitung von Dr. Mirosław Batentschuk und Dr. Andres Osvet am Department für Werkstoffwissenschaften in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albrecht Winnacker durchgeführt. Bei der Aufnahme von Emissionsspektren wird eine feste Wellenlänge zur Anregung eingestrahlt und die Intensität der resultierenden Emission aus der Rückkehr der angeregten 4f-Elektronen der Eu^{3+} -Kationen in ihren Grundzustand in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge detektiert. Die Messung der Photolumineszenzspektren beider Verbindungen erfolgte unter Anregung mit einem Argon-Ionen-LASER ($\lambda = 363 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur und bei 17 K. Die Tieftemperaturmessung wurde durch den zusätzlichen Einsatz eines Kryostaten (*closed-cycle cryostat*) mit Helium als Kühlmedium ermöglicht. Das emittierte sichtbare Licht kam über einen Monochromator vom Typ Jobin-Yvon HRS-2 bei einer Wellenlängenauflösung von 0,2 nm an einen Hamamatsu R-453 Photomultiplier als Signaldetektor zur Übertragung. Das Abklingen der Photolumineszenz wurde mittels Laserimpulse von 30 ns eines Excimer-LASER ($\lambda = 308 \text{ nm}$) durch ein digitales Oszilloskop aufgezeichnet.

2.4 Verwendete Geräte und Programme

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick der im Rahmen der Arbeiten zur Erstellung der vorliegenden Abhandlung am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart verwendeten Geräte und an handelsüblichen Personal Computern (PC) eingesetzten Programme.

Tabelle 2.4.a: Übersicht der verwendeten Geräte

Geräte	Modell	Hersteller
Stereopolarisationsmikroskop	SZX-9	OLYMPUS, Hamburg (D)
Pulverdiffraktometer	STADI-P	STOE & Cie, Darmstadt (D)
Einkristalldiffraktometer	IPDS-I	STOE & Cie, Darmstadt (D)
Einkristalldiffraktometer	κ -CCD	NONIUS, Delft (NL)

Tabelle 2.4.b: Übersicht der verwendeten Programme und deren Funktion

Programm	Funktion
STOE WinX ^{POW} [24]	Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI-P (Fa. STOE) sowie zur Auswertung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen
SHELXS-86 [28]	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mittels <i>Direkter Methoden</i> oder <i>PATTERSON</i> -Synthesen aus Röntgenbeugungsdaten
SHELXL-93 [27]	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen
SHELX-97 [29]	Programmpaket mit Weiterentwicklungen der Programme SHELXS-86 und SHELXL-93
X-RED [30]	Programm zur Raumgruppenbestimmung und zur numerischen Absorptionskorrektur
X-RED32 [31]	Weiterentwicklung von X-RED für <i>32bit</i> -basierte <i>Windows</i> -Betriebssysteme
X-SHAPE [25]	Programm zur Berechnung einer möglichen Kristallgestalt anhand symmetrieäquivalenter Reflexe basierend auf dem Programm HABITUS [26]
X-STEP32 [32]	Arbeitsoberfläche für <i>32bit</i> -basierte <i>Windows</i> -Betriebssysteme zur Nutzung des Programmpakets SHELX-97 und früherer Vorgängerversionen
MAPLE 4.0 [33]	Programm zur Berechnung von Atomabständen, Bindungswinkeln, <i>Madelung</i> -Konstanten und Gitterenergien aus Strukturdaten
PLATON 1.13 [34, 35]	Programm zur Überprüfung der Symmetrie aus Strukturdaten
DIAMOND 3.2c [36]	Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen auf der Grundlage von Strukturdaten