

Darstellung und Charakterisierung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxid-Fluoriden durch Pyrolyse aus Selten-Erd- Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten und anderen Salzen mit komplexen Oxoanionen

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

Vorgelegt von
Sebastian Lotter
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. Thomas Schleid
Mitberichter:	Prof. Dr. Rainer Niewa
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Joris van Slageren
Tag der mündlichen Prüfung:	08. April 2016

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Methoden	4
2.1	Synthese und Präparation	4
2.1.1	Verwendete Chemikalien	4
2.1.2	Argon-Handschuhkasten (Glove Box)	5
2.1.3	Reaktionsbehälter	6
2.1.4	Vakuumpumpenstand	9
2.1.5	Öfen	9
2.1.6	Präparation	10
2.2	Röntgenographische Methoden	11
2.2.1	Röntgenstrahlung	11
2.2.2	Röntgenbeugung und Kristallstrukturbestimmung	12
2.2.3	Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen	14
2.3	Verwendete Geräte und Computerprogramme	16
2.3.1	Röntgen-Einkristalldiffraktometer	16
2.3.2	Röntgen-Pulverdiffraktometer	17
2.3.3	Infrarot-Spektroskopie (IR)	18
2.3.4	<i>Raman</i> -Spektroskopie	19
2.3.5	Thermische Analyse (TA)	22
2.3.6	Verwendete Computerprogramme und Geräte	23
3	Experimenteller Teil	25
3.1	Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride	25
3.1.1	Einführung	25
3.2	Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten	26
3.2.1	Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten $MF[CO_3]$ als Precursoren für die Thermolyse zu Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden vom Typ <i>MOF</i>	26
3.2.2	Die Struktur von <i>Bastnäsit</i> -analogem $LaF[CO_3]$	27
3.2.3	Charakterisierung der Fluorid-Oxocarbonate	30

3.3	Thermolyse der $MF[CO_3]$ -Precursoren zu Oxidfluoriden vom Typ <i>MOF</i> und deren Charakterisierung.....	60
3.3.1	Phasen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden mit der Zusammensetzung <i>MOF</i>	60
3.3.2	Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden durch Thermolyse aus Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten.....	63
3.3.3	Charakterisierung der erhaltenen Produkte <i>MOF</i> aus Selten-Erd-Metall-Fluorid-Oxocarbonaten.....	64
3.4	Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluoriden mit anderen komplexen Oxoanionen.	76
3.4.1	Charakterisierung der komplexen oxoanionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride	78
3.4.2	Charakterisierung der Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride hergestellt durch Thermolyse aus Fluoriden mit komplexen Oxoanionen	96
3.4.3	Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden durch Thermolyse aus komplexen oxoanionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Derivaten	98
3.5	Versuche zur Erhöhung der Kristallinität von carbonathaltigen Oxidfluorid-Precursoren	100
3.5.1	Gelkristallisation bei der Herstellung fluoridcarbonathaltiger Precursoren	101
3.5.2	Reaktionen durch semipermeable Membranen	101
3.6	Fluoridselenid-Oxotantalate(V) der Selten-Erd-Metalle mit der Zusammensetzung $M_3F_2Se_2TaO_4$	102
3.6.1	Kristallstruktur und Strukturdaten von Fluoridselenid-Oxotantalaten(V) der Selten-Erd-Metalle vom Formeltyp $M_3F_2Se_2TaO_4$	104
3.6.2	Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.....	107
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	114
4.1	Ergebnisse	114
4.1.1	Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonate und -Oxidfluoride	114
4.1.2	Komplexe oxoanionisch derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride	115
4.1.3	Selten-Erd-Metall(III)-Fluoridselenid-Oxotantalate $M_3F_2Se_2TaO_4$	115
4.2	Ausblick.....	116
5	Summary and Outlook.....	117
5.1	Summary.....	117
5.1.1	Rare-Earth Metal Fluoride Oxocarbonates and Oxide Fluorides.....	117

5.1.2	Complex Oxoanionically Derivatized Rare-Earth Metal(III) Fluorides.....	118
5.1.3	Rare-Earth Metal(III) Fluoride Selenide Oxotantalates $M_3F_2Se_2TaO_4$	118
5.2	Outlook.....	119
6	Literatur.....	120
	Danksagung	124
	Eidesstattliche Erklärung	125
	Lebenslauf.....	126

1 Einleitung

Die Selten-Erd-Metalle umfassen im Periodensystem der Elemente (PSE) die dritte Nebengruppe, also Scandium, Yttrium und Lanthan, sowie die Lanthanoide Cer bis Lutetium. Selten-Erd-Metalle sind, anders als ihr Name vermuten lässt, zum Teil nicht sehr selten. Der massenprozentuale Anteil von Cer an der Erdkruste ist beispielsweise 2,5 mal so hoch wie derjenige des Bleis [1]. Selbst das nach dem radioaktiven Promethium zweitseltenste Element der Lanthanoide, das Europium, kommt mit $9,9 \cdot 10^{-6} \%$ fast ebenso häufig wie Silber und wesentlich häufiger als etwa Gold oder Platin vor. Insgesamt beträgt der Gesamtgehalt an Lanthanoid-Elementen in der Erdkruste 0,01 Gew.-%. Sie sind trotzdem relativ schwer zugänglich, da sie meist mit unregelmäßiger Verteilung in der Natur vorkommen, was den Abbau unrentabel macht. Im Jahre 1787 wurde im schwedischen Ytterby zum ersten Mal ein Mineral entdeckt, das Selten-Erd-Elemente enthielt. Dieses Mineral wurde zunächst für das Oxid eines neuen Elementes ("Yttrium") gehalten. Später stellte sich aber heraus, dass es sich dabei um ein Gemenge verschiedener Oxide der Elemente Scandium, Yttrium, Terbium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium handelte. Diese erhielten den Namen "Yttererden". Ebenfalls in Schweden wurde 1803 das Mineral "Cerit" (heute: "Ceriterde") gefunden. Es besteht aus den Oxiden der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym. Die Oxide der Elemente Samarium, Europium und Gadolinium sind im Mineral "Samarskit" enthalten, das erstmals in Norwegen gefunden wurde. Anfänglich war zudem die Reindarstellung mit hohem Zeit-, Arbeits- und Kostenaufwand verknüpft, da sich die chemisch außerordentlich ähnlichen Selten-Erd-Metalle ($M = \text{Sc, Y, La; Ce} - \text{Lu}$) nur schwer voneinander trennen ließen. Neu entwickelte, chemisch-physikalische Kombinationsmethoden ermöglichen inzwischen eine einfachere und kostengünstigere Trennung in die einzelnen Elemente. Das radioaktive Element Promethium wurde erstmalig erstmals 1945 bei Uranspaltungsexperimenten identifiziert [1].

Die Selten-Erd-Metalle weisen häufig große Ähnlichkeit in ihrer Reaktivität und in bekannten Verbindungen auf. Sie besitzen alle die Valenzelektronen $6s^2 5d^1$, welche bei Abgabe dieser Elektronen zu einer stabilen Oxidationsstufe +III unter Nichtberücksichtigung der 4f-Elektronen führt. Andere bekannte Oxidationsstufen sind +II bei den Elementen Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium sowie +IV bei den Elementen Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium, welche aber fast nur in Feststoffen vorkommen. Die Unterschiede zwischen Verbindungen mit Selten-Erd-Metallen resultieren hauptsächlich als Konsequenz der Lanthanoidenkontraktion, der Tatsache also, dass die schwereren Lanthanoide immer

kleinere Atom- oder Ionenradien aufweisen als die leichteren. Zur Lanthanoidenkontraktion kommt es durch die höhere Kernladung und den kernnah gelegenen 4f-Orbitalen der Lanthanoide. Heutzutage sind bereits etliche Minerale und zahllose synthetische anorganische Verbindungen mit Selten-Erd-Metall-Beteiligung bekannt. Der wissenschaftliche Fokus liegt dabei vor allem auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch die kernnahen und energetisch tiefliegenden 4f-Elektronen ausgelöst werden. Beim "Steam Reforming" von Methanol kommen beispielsweise geträgerte Oxide (La_2O_3 und CeO_2) als Katalysatoren zur Anwendung. Diese Oxide werden ebenfalls als unterstützendes Trägermaterial in der CO-Oxidation benutzt. Ihr ferromagnetisches Verhalten wird in Legierungen wie SmCo_5 [2] und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [3] als Permanentmagnete ausgenutzt. Diese Permanentmagnete werden in der Industrie, dem Militärwesen und der Raumfahrt eingesetzt. Auch die kostengünstigeren Neodym-Eisen-Bor-Magnete ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) bilden ein weiteres Einsatzfeld der ferromagnetischen Eigenschaften von bestimmten Selten-Erd-Metallen [4]. Keramische Hochtemperatursupraleiter wie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$ [5] und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [6] sind ein weiterer Verwendungsbereich der Selten-Erd-Metalle. Die optischen Eigenschaften der Selten-Erd-Metalle bilden einen weiteren Grund für den Bedarf an Verbindungen dieser Elemente. Sie finden Anwendung in Röntgenphosphoren ($\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ [9], $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ [7]), Neodym-YAG-Lasern (YAG = $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ [8]), als Sicherheitskennzeichnung an Geldscheinen und für Lumineszenzfarbstoffe. Diese Eigenschaft findet in Flachbildschirmen ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (rot) [9] und $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ (grün) [7]) und lichtemittierenden Dioden LEDs Verwendung. Durch knapper werdende Rohstoffe und steigende Energiekosten ist eine Verbesserung gerade im Bereich der Leuchtmaterialien erforderlich. Dabei gilt es Materialien zu entwickeln, die hohe Quantenausbeuten erlauben und Nachleuchten möglichst verhindern. Dies sollte natürlich unter Einsatz möglichst kostengünstiger Materialien als Edukte und einfacher energiearmer Produktionswege möglich sein, aber trotzdem zu phasenreinen Produkten führen, die sich homogen dotieren lassen. Des Weiteren sollten sich diese Stoffe durch eine hohe Stabilität auszeichnen.

Wie nicht anders zu erwarten, basieren die bereits bekannten Verbindungen auf harten Wirtsgittern. Zu den bekannten Klassen gehören Oxide ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [8]), Oxidsulfide ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [9]), Oxosilicate ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [10]), Halogenide ($\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ [11], $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ [9]) und Nitridosilicate ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ [12]). Bei harten Wirtsgittern benötigen Gitterschwingungen hohe Anregungsenergien, wodurch diese selten stattfinden. Dadurch kommt es hier zu keinem Energieverlust, dem sogenannten "Quenching". Dies führte Janka in seiner Doktorarbeit aus dem Jahre 2010 zur Idee, Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride zu synthetisieren, da diese über zwei verschiedene harte Leichtanionen O^{2-} und F^- verfügen

[33]. Dies gelang unter anderem bereits für die Vertreter der einfachsten Zusammensetzung *MOF*, die sich als Leuchtmittel sehr gut eignen. Die zugrunde liegende Polymorphie dieser Verbindungen, die Möglichkeit, verschiedene Syntheserouten zu verwenden und die Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte sind hierbei aber noch nicht hinreichend detailliert bearbeitet worden und sollen daher in dieser Forschungsarbeit aufgeklärt werden.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Synthese und Präparation

Unterschiedliche Synthesemethoden kamen zur Herstellung der oxidfluoridischen Produkte zum Einsatz. Neben der nasschemischen Darstellung der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-oxocarbonate und anderen Selten-Erd-Metall(III)-Fluoriden mit komplexen Oxoanionen als wässrige Fällung mit anschließender Thermolyse kamen auch klassische Methoden der Festkörperchemie, also Umsetzungen von festen Edukten mit oder ohne Flussmitteln bei hohen Temperaturen in inerten Ampullen, zur Anwendung.

2.1.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 sind die verwendeten Chemikalien, sowie Hersteller und Reinheiten aufgelistet.

Tabelle 2.1:

Übersicht der im Handel erworbenen Chemikalien mit Reinheit und Anbieter.

Substanzen	Reinheit	Anbieter
Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride, MF_3 ($M = Sc, Y, La - Nd, Sm - Lu$)	99,9 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Selten-Erd-Metall(III)-Oxide, M_2O_3 ($M = Sc, Y, La, Nd, Sm - Gd, Dy - Lu$) sowie CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe
Schwefel, S	99,998 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Selen, Se	99,999 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Tellur, Te	99,999 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Natriumchlorid, NaCl	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe
konzentrierte Salpetersäure, HNO_3	p.a.	Merck, Darmstadt
konzentrierte Schwefelsäure, H_2SO_4	p.a.	Riedel-deHaën, Seelze
Flusssäure, HF (40%-ig)	99 %	Riedel-deHaën, Seelze
Natriumcarbonat, Na_2CO_3	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumoxalat, $Na_2C_2O_4$	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriummalonat, $Na_2C_3H_2O_4$	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogenphosphat, Na_2HPO_4	p.a.	Merck, Darmstadt

Natriumsulfat, Na ₂ SO ₄	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumsulfit, Na ₂ SO ₃	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumthiosulfat, Na ₂ S ₂ O ₃	p.a.	Merck, Darmstadt
Argon, Ar	99,998 %	Messer-Griesheim, Kornwestheim
Helium, He	99,99 %	Messer-Griesheim, Kornwestheim
Regeneriergas (Noxal): 92,5% Ar+ 7,5% H ₂		Messer-Griesheim, Kornwestheim

Tabelle 2.2:

Übersicht der selbst hergestellten Edukte mit Angabe der Reaktionsgleichungen

Substanzen	Reaktionsgleichung
Selten-Erd-Metall(III)-Nitrat-Hydrate: (M(NO ₃) ₃ · n H ₂ O (M = Sc, Y, La – Lu)	$M_2O_3 + 6 HNO_3 \longrightarrow M(NO_3)_3 + 3 H_2O$
Natriumtartrat, Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄	$C_4H_6O_4 + NaOH \longrightarrow Na_2C_4H_4O_4 + 2 H_2O$

2.1.2 Argon-Handschuhkasten (Glove Box)

Argon-Handschuhkästen werden in der Festkörperchemie eingesetzt, da viele der Edukte sauerstoff- und wasserempfindlich sind. Abbildung 2.1 zeigt das Modell "Labmaster 130", eine Argon-Glove-Box der Firma M. BRAUN(Garching). In der Box befinden sich ein Regal zur Chemikalienaufbewahrung, eine elektronische Waage und eine Reinigungsausstattung. Mit Hilfe eines Schleusensystems (Abbildung 2.1, rechts) kann man Arbeitsgeräte, Reaktionsbehälter und Vorratschemikalien in die Box einbringen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Schleuse beim Einbringen der Gerätschaften hinreichend lange evakuiert wird. Mittels armlanger Handschuhe in der Plexiglasfrontscheibe ist der gesamte Innenraum erreichbar. Der Innendruck ist über Fußpedale regulierbar. Ein Kupferkatalysator sorgt ständig für eine luft- und wasserfreie Schutzgasatmosphäre aus Argon (Ar in Reinheit 4.8, Fa. MESSER, Griesheim). Das Gas wird mittels einer Umwälzpumpe am Katalysator vorbeigeführt um reaktive Verunreinigungen zu entfernen. Die O₂- und H₂O-Anteile werden mittels eines Atmosphärenkontrollgeräts überwacht. Übersteigen die Werte 1 ppm, wird der Katalysator mit dem Regeneriergas (Noxal, Ar mit 7,5% H₂, Fa. MESSER, Griesheim) gereinigt.



Abbildung 2.1:

Argon-Glove-Box "Labmaster 130" der Firma M. BRAUN, Garching.

2.1.3 Reaktionsbehälter

Die hier dokumentierten Festkörpersynthesen der beschriebenen Verbindungen werden hauptsächlich in Metallampullen durchgeführt. Kieselglasampullen sind bei Verwendung von fluoridhaltigen Edukten nicht ausreichend beständig. Es kommt hier oft zur Zerstörung der Reaktionsbehälter.

Tantal- und Niobampullen

Tantal- und Niob-Rohre (7 mm Innendurchmesser) werden mittels eines Rohrschneiders auf 3,5 cm lange Stücke gekürzt. Diese werden dann zum Entfetten und Reinigen für ca. 20 s in eine Mischung aus gleichen Teilen von Schwefel-, Fluss- und Salpetersäure gelegt. Danach wird jeweils ein Ende der Stücke mit einer Rohrzanze zgedrückt und mit einer Lichtbogenschweißanlage verschweißt. Um die nun einseitig geschlossenen Kapseln zu verschweißen, wird die Kammer des Lichtbogenschweißers (Abbildung 2.2) zuerst evakuiert und dann mit Helium bis zu einem Innendruck von 0,3 bar geflutet. Helium wird hierfür wegen seiner besonders guten Wärmeleitfähigkeit benutzt. Durch Zünden eines Lichtbogens werden die Ampullen nun einseitig zugeschweißt. Dies geschieht bei Tantal bei ca. 18 A und bei Niob bei ca. 14 A. Die Feinregulierung der Stromstärke erfolgt mittels eines Fußpedals, um eine möglichst gleichmäßige und vor allem vollständig geschlossene Schweißnaht zu erhalten. Auf die so erhaltenen Ampullen wird mit einem Handgravurgerät die Versuchsnummer eingraviert. Die Metallampullen werden nun in der Handschuhbox mit den

Edukten und dem Flussmittel befüllt und mit einer Zange verschlossen. Nach dem Ausschleusen werden die Kapseln dann im Lichtbogenschweißer komplett zugeschweißt. Um eine Oxidation der Metallampullen (Abbildung 2.3) zu verhindern, die bei den verwendeten Ampullen ab ca. 350 °C eintritt, werden sie in Kieselglasüberampullen (Abbildung 2.4) eingebracht.

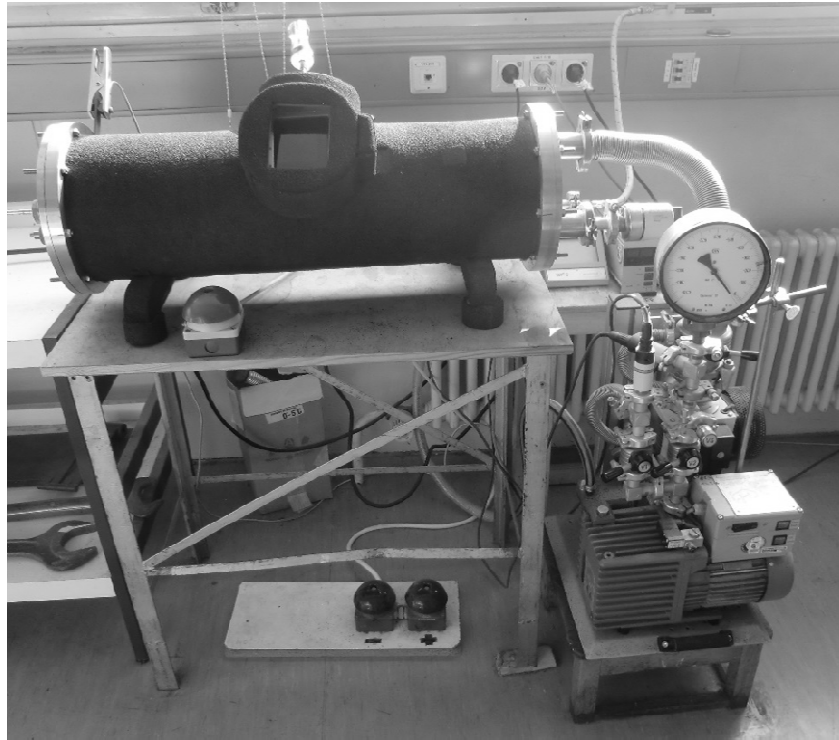


Abbildung 2.2:

Lichtbogenschweißanlage für Tantal- und Niobampullen.

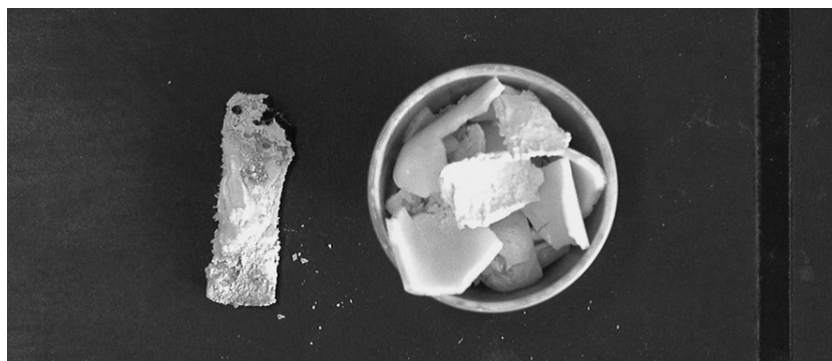


Abbildung 2.3:

Oxidierte Kieselglasampullen.

Kieselglasampullen

Um die Metallampullen vor Luft- und Wassereinfluß zu schützen, werden sie in Kieselglasüberampullen eingebracht. Diese werden aus Kieselglasrohr (15 mm Innendurchmesser, 1,5 mm Wandstärke) gefertigt. Dafür wird zuerst durch Drehen in der Flamme ein Boden geschmolzen und nach Einbringen der Metallkapsel oberhalb dieser eine Verjüngung von ca. 2 mm angebracht. Es ist auch möglich, mehrere Metallkapseln in einer Kieselglasampulle zu tempern. Diese werden dann mittels Keramikabstandshaltern auseinander gehalten.



Abbildung 2.4:
Metallampullen in Kieselglasüberampullen.

Tabelle 2.3:
Ampullenmaterial.

Material	Zusammensetzung	Anbieter
Tantal, Ta	99,9 %	Plansee (Reutte, Österreich)
Niob, Nb	99,9 %	Plansee (Reutte, Österreich)
Kieselglas (Quarzglas)	SiO ₂	Merck Eurolab (Bruchsal)

2.1.4 Vakuumpumpenstand

Die Kieselglasampullen mit den Metallkapseln werden mit Hilfe eines "Quick-Fit"-Adapters an eine Drehschiebervakuumpumpe (Abbildung 2.5) angeschlossen. Mittels dieser Pumpe wird der Restluftdruck in den Ampullen auf 3 mbar gesenkt. Mit einem Sauerstoff-Erdgas-Brenner werden die Kieselglasampullen an der vorher gefertigten Verjüngung abgeschmolzen. So kann man die Metallampullen in sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre tempern.

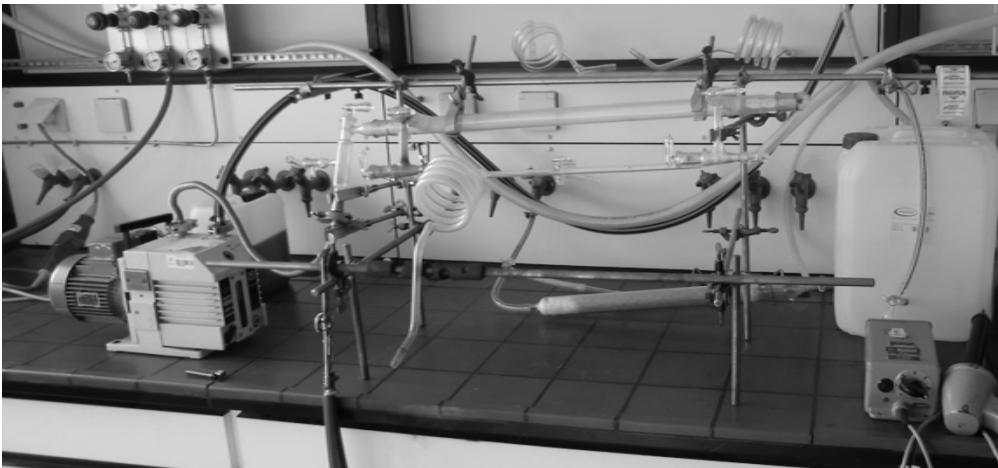


Abbildung 2.5:
Vakuumpumpenstand.

2.1.5 Öfen

Für die Festkörperreaktionen werden die Kieselglasampullen in einen programmierbaren Muffelofen der Firma Nabertherm (Abbildung 2.6) gestellt. Mit dem Temperaturprogramm können Aufheizraten, Dauer und Abkühlraten des Temperns eingestellt werden. Ein langsames Abkühlen fördert ein verbessertes Kristallwachstum und ermöglicht die Bildung von Tieftemperaturphasen.

Abbildung 2.6:

Muffelofen der Firma Nabertherm.



2.1.6 Präparation

Nach Beendigung der Reaktion werden die Kieselglasüberampullen mit einem Hammer zerschlagen. Die enthaltenen Metallampullen werden aufgeschnitten und mit einer Rohrzange aufgebogen. Dann können die Reaktionsprodukte entnommen werden. Diese werden bei wasserstabilen Produkten gewaschen und bei wasserstabilen Produkten mit einem Achatmörser zerkleinert. Auf einem Uhrglas werden die Produkte unter einem Stereopolarisationsmikroskop (Abbildung 2.7) untersucht. Zur Unterscheidung von farblich und geometrisch ähnlichen Kristallen wird deren unterschiedliche Doppelbrechung benutzt. Dafür werden die Produkte im polarisierten Licht zwischen zwei Polarisationsfiltern betrachtet. Zur Messung enthaltener Kristalle werden diese unter dem Mikroskop in eine Glaskapillare eingebracht.

Abbildung 2.7:

Stereopolarisationsmikroskop SZX9, Firma Olympus.



2.2 Röntgenographische Methoden

2.2.1 Röntgenstrahlung

Elektromagnetische Wellen mit einer Photonenenergie zwischen etwa 100 und 250 keV und einer Wellenlänge zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m werden Röntgenstrahlung genannt. Damit befinden sie sich im elektromagnetischen Spektrum zwischen Gammastrahlung und UV-Strahlung. *Röntgen* untersuchte 1895 diese Strahlung erstmals und war im deutschsprachigen Raum deren Namensgeber. Er selbst hatte den Begriff *X-Strahlen* verwendet, die heute noch im englischsprachigen Raum zur Anwendung kommt.

Bei starker Beschleunigung von Elektronen entsteht Röntgenstrahlung. Zu deren Erzeugung werden in Röntgenröhren evakuierte Glaskapseln mit einer Glühspirale als Kathode und einer Metallscheibe als Anode verwendet. Durch Anlegen von Spannung wird die Spirale zum Glühen gebracht und nach Anlegen einer Sekundärspannung zwischen Kathode und Anode werden Elektronen aus der Kathode zur Anode beschleunigt. Da die Geschwindigkeit der Elektronen noch zu niedrig ist, wird zunächst keine Röntgenstrahlung emittiert. Erst beim schlagartigen Abbremsen der Elektronen an der Anode kommt es zum Freiwerden der Röntgenstrahlung. Dabei wird nur ein geringer Anteil der Energie als Strahlung frei. Die ebenfalls entstandene Wärme wird durch Kühlung abgeführt. Reicht die Energie der auftreffenden Elektronen aus, so werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome des Anodenmaterials herausgeschlagen. Diese Fehlstellen werden dann durch äußere Elektronen gefüllt, wobei eine nach Anodenmaterial charakteristische Strahlung emittiert wird, welche zur Überlagerung der Bremsstrahlung führt.

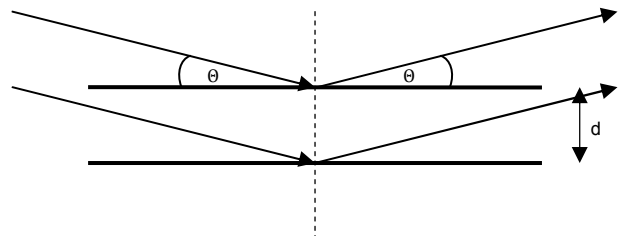
2.2.2 Röntgenbeugung und Kristallstrukturbestimmung

Die Rekonstruktion des dreidimensionalen Aufbaus eines Kristalls ist mittels Röntgenbeugungsexperimenten möglich, denn die Abstände der Atome liegen im gleichen Bereich wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Dadurch kommt es zu Interferenzen, die in Abhängigkeit der strukturellen Anordnung der Atome im Raum zu einem Beugungsbild führt. Wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ kleiner gleich dem doppelten Netzebenenabstand d ist ($\lambda \leq 2d$), kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Teilchen. Formal wird die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen als Reflexion von Strahlen an Netzebenenscharen betrachtet [15][16]. Parallele monochromatische Strahlung, die unter dem Winkel θ auftrifft, wird unter demselben Winkel auch wieder reflektiert (Abbildung 2.8). Möglich sind nun positive und negative Interferenzen der reflektierten Strahlung. Dabei entsteht ein Interferenzmaximum, wenn der Gangunterschied Γ ein ganzzahliges Vielfaches n von λ ist. Die Gleichung von *Bragg* ergibt sich unter Berücksichtigung des Winkels θ zu:

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

Abbildung 2.8:

Schema der Reflexion von Strahlen im Winkel θ an Netzebenenscharen hkl .



Das reziproke Gitter

Für die Beschreibung der Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenenscharen kann die Lage der Ebenen zu der Elementarzelle durch die Schnittpunkte ihrer a -, b - und c -Achsen definiert werden. Die dadurch definierten reziproken Achsenabschnitte $1/h'$, $1/k'$ und $1/l'$ werden nun als ganzzahliges Vielfaches angegeben. Das so erhaltene Tripel aus Zahlen wird als hkl -Wert oder *Miller'scher Index* bezeichnet. Jede Ebene wird demnach durch ein Zahlentripel exakt adressiert. Der reziproke Netzebenenabstand ($1/d_{hkl}$) ist durch die Länge des Normalenvektors der Netzebenenschar hkl bestimmbar. Die Basisvektoren des reziproken Gitters a^* , b^* und c^* stehen orthogonal auf den Netzebenenscharen 100, 010 und 001. Sie sind also folgendermaßen definiert:

$$a^* = \frac{b \times c}{V}, b^* = \frac{c \times a}{V}, c^* = \frac{a \times b}{V}.$$

Dabei gilt entsprechend für das Volumenverhältnis zwischen realer und reziproker Zelle:

$$V^* = \frac{1}{V}.$$

In orthogonalen Systemen lassen sich die Netzebenenabstände folgendermaßen berechnen:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = d^{*2} = (ha^* + kb^* + lc^*)^2 = \frac{[h(b \times c) + k(c \times a) + l(a \times b)]^2}{V^2}.$$

Unter Zuhilfenahme der *Ewald-Konstruktion* (Abbildung 2.9) kann ein Zusammenhang zwischen reziproken Gitter und den Reflexen der Röntgenbeugung dargestellt werden. Um den Beugungspunkt des Röntgenstrahls an einer Netzebenenschar im realen Gitter wird eine Kugel mit dem Radius $1/\lambda$ erzeugt. Der Abstand der Schnittpunkte der Kugel mit dem Primärstrahl (Ursprung O) und mit dem gebeugten Strahl (A) entspricht dem Vektor d^* des reziproken Gitters. Für den Winkel θ gilt somit:

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

Analog hierzu kann für jede Netzebenenschar, die nach Drehung des Kristalls im Röntgenstrahl auftritt, d^* bestimmt werden.

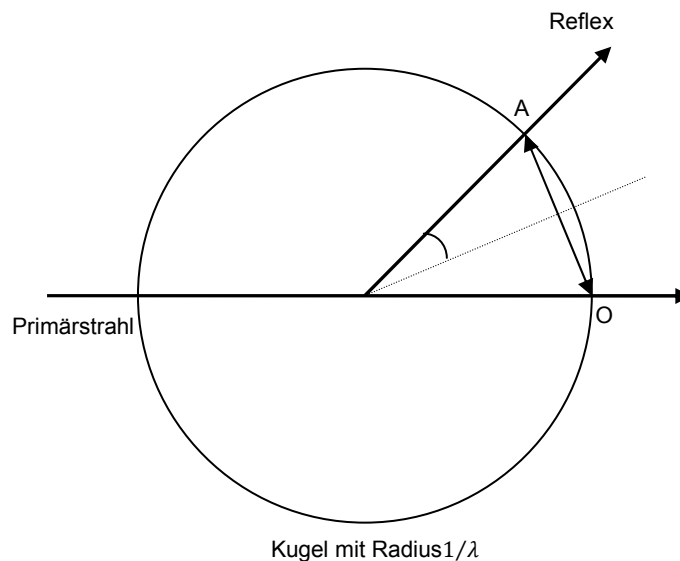


Abbildung 2.9:

Darstellung der *Ewald-Kugel* zur Röntgenbeugung.

2.2.3 Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen

Strukturlösungsversuche können nun mit den im Beugungsexperiment erhaltenen Reflexen getätigt werden, um verschiedene Parameter des gemessenen Stoffes zu erhalten. Die Bestimmung der Elementarzelle ist nun möglich und darüber hinaus können Rückschlüsse auf Zentrierung und Translationssymmetrien gezogen werden. Hieraus ergeben sich durch Vereinigung dieser Daten die möglichen Raumgruppen, 230 an der Zahl. Die Winkelabhängigkeit der Beugung und die Streuamplituden sind zur Bestimmung der Kristallstruktur ebenfalls nötig. Diese sind abhängig von der Art des Elements, da sie durch die Streuung an der Elektronenhülle der Atome entsteht. Aus den Reflexintensitäten werden zunächst Elektronendichte-Verteilungsfunktionen berechnet. Die Klarheit über die formale Zusammensetzung des Kristalls ist Voraussetzung für mögliche Lösungsvorschläge. Aus dem ersten Strukturmodell wird im nächsten Schritt, der Strukturverfeinerung, der Strukturfaktor F_c bestimmt. Dieser wird durch Zusammenrechnung der Streuwellen aller Atome i für jeden Reflex hkl unter Zuhilfenahme der Atomformfaktoren f (theoretisch ermittelte Streuamplituden) ermittelt:

$$F_c = \sum_i f_i \{ \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin(hx_i + ky_i + lz_i) \}.$$

Nun werden zwischen dem beobachteten Strukturfaktor F_o und dem berechneten Strukturfaktor F_c Näherungsverfahren eingesetzt, um die beobachtete Elektronendichteverteilung mit der berechneten in Übereinstimmung zu bringen. Diese Verfahren werden mittels verschiedener Programme, hier *SHELX-97*, durchgeführt. Dazu stehen numerische Verfahren (*Direkte Methoden* und *Patterson-Verfahren*) zur Auswahl. Nach Entdeckung eines passenden Strukturmodells kann mit der Verfeinerung der Ergebnisse begonnen werden. Hiermit soll die Abweichung des Strukturmodells und des gemessenen Datensatzes minimiert werden. Hierfür greift das Programm auf die *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* zurück. Die Exaktheit eines Strukturmodells im Verhältnis zu den gemessenen Werten wird durch die Gütefaktoren, Residual- oder *R*-Werte, bestimmt. Die mittlere Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Strukturamplituden wird im *konventionellen R-Wert* zusammengefasst:

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

Aus den Beträgen der Strukturfaktoren F_o und F_c ergeben sich die Strukturamplituden $|F_o|$ und $|F_c|$. Eine genauere Beschreibung der Gütefaktoren wird durch die Gewichtung der R -Werte erreicht. Eine Quadrierung der Intensitäten führt zur Gewichtung w . Die Benutzung der quadrierten Werte erzeugt selbst bei geringen Abweichungen deutlich größere Werte als die Benutzung der unquadrierten wR -Werte (wR_1 : Verfeinerung gegen F_o). Der quadrierte wR_2 -Wert wird folgendermaßen berechnet:

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

Einen weiteren Gütefaktor bildet der sogenannte *Goodness of Fit* (*GooF* oder *S*), der die Differenz der gemessenen Reflexe m und die Anzahl der verfeinerten Reflexe n wie folgt berücksichtigt:

$$GooF \equiv S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}.$$

Die Qualität der Messung selbst wird dagegen bei korrekter Raumgruppe durch die *internen* R -Werte (R_{int} und R_σ) beschrieben. Diese geben die Abweichung vom gemittelten Wert der symmetrieabhängigen Reflexe in der gewählten *Laue*-Klasse an. Hier ist n die Anzahl der symmetrieabhängigen Reflexe, $\sigma(F_o^2)$ die Standardabweichung der beobachteten Intensitäten und $\overline{F_o^2}$ die gemittelte Intensität aus symmetrieäquivalenten Reflexen.

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

und

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

2.3 Verwendete Geräte und Computerprogramme

2.3.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometer

Die Messung der Einkristalle dieser Arbeit wurden mit einem κ -CCD-Einkristalldiffraktometer (Abbildung 2.10) vorgenommen. Dieses ermöglicht Messungen in kurzer Zeit durch die Benutzung eines empfindlichen CCD-Detektors (CCD \equiv Charge Coupled Device), hat aber auch ein verschlechtertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu Bildplattensystemen zur Folge.



Abbildung 2.10:

κ -CCD-Einkristalldiffraktometer der Firma Bruker-Nonius. Links im Bild befindet sich der CCD-Detektor, in der Mitte der Goniometerkopf und rechts daneben die Strahlungsquelle [17].

Als Strahlungsquelle weist es eine Molybdän-Röhre auf, die eine K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,07$ pm liefert. Der Goniometerkopf wird um den φ -Kreis gedreht, der Detektor ist um den θ -Kreis schwenkbar. Darüber hinaus sind Drehungen um die ω - und κ -Kreise möglich. Diese Vierkreis-Konstruktion war auch für das Modell namensgebend (κ -Kreis). Sie ermöglicht die Detektierbarkeit aller Reflexe auf einer kompletten Halbkugel. Diese Beweglichkeit in Kombination mit dem empfindlichen Detektor ermöglicht orientierende Aufnahmen und Elementarzellen-Bestimmung innerhalb von 10 Minuten. Nach der Zellbestimmung werden die Messparameter festgelegt. Normalerweise wird mit fünffacher Redundanz gemessen. Dies ermöglicht Messungen mit, nach der Strukturlösung und –verfeinerung, guten Gütefaktoren, bei richtiger Bestimmung der Elementarzelle und hoher

Qualität des Einkristalls. Zusätzlich wird eine Absorptionskorrektur durchgeführt, welche die Kristallform in Abweichung zu einer Kugel berücksichtigt.

2.3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometer

In dieser Arbeit kam es häufig nicht zur Ausbildung von Einkristallen, sondern zu mikrokristallinen Proben. Aufgrund der niedrigen Kristallitgröße ist eine Einkristallmessung nicht möglich. Bei einem kristallinen Anteil von mindestens 5 % besteht die Möglichkeit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Amorphe Anteile erzeugen hierbei keine Beugungsreflexe, sondern erhöhen nur den Untergrund. Für die Messungen am Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe (Abbildung 2.11) wird die Probe möglichst homogen auf eine Adhäsiv-Folie aufgebracht und in einem Probenhalter montiert. Dieser rotiert während der Messung, um vollständige Isotropie zu erreichen. Die Messanordnung entspricht der einer typischen *Debye-Scherrer*-Aufnahme und erzeugt somit Beugungskegel, die auf dem Detektor registriert werden. Als Anodenmaterial wird Kupfer verwendet, was durch Nutzung eines Germanium-Monochromators zu reiner $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 154,06 \text{ pm}$ führt. Die Probe wird während des Messvorgangs um eine Achse senkrecht zum Primärstrahl mit dem Winkel θ gedreht. Die Strukturlösung mittels Pulverdaten ist theoretisch möglich. Dies kann aber nur bei guten Messungen von hochkristallinen, phasenreinen Proben durchgeführt werden. Aber ein Vergleich der erhaltenen Beugungsmustern mit den aus Einkristalldaten erzeugten theoretischen Pulverdiagrammen ermöglicht trotzdem eine phasenanalytische Identifikation kristalliner Produktgemenge.

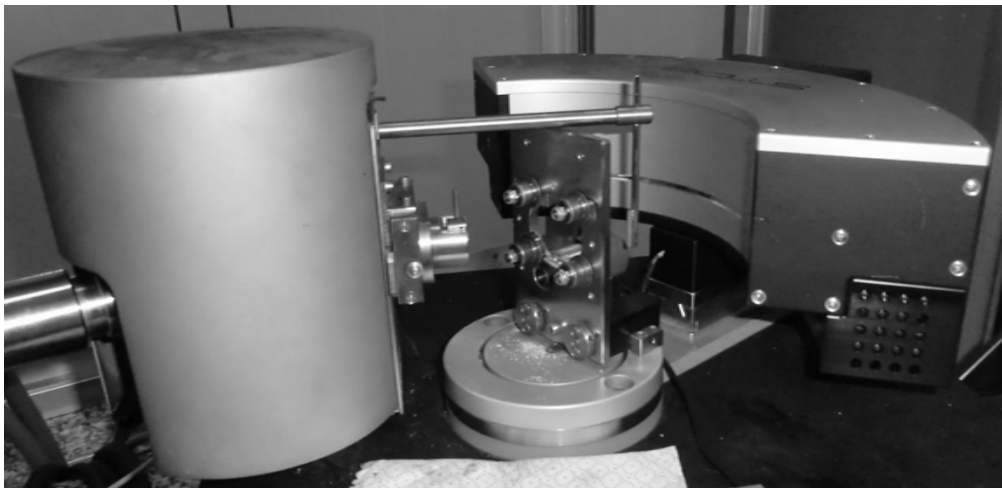


Abbildung 2.11:

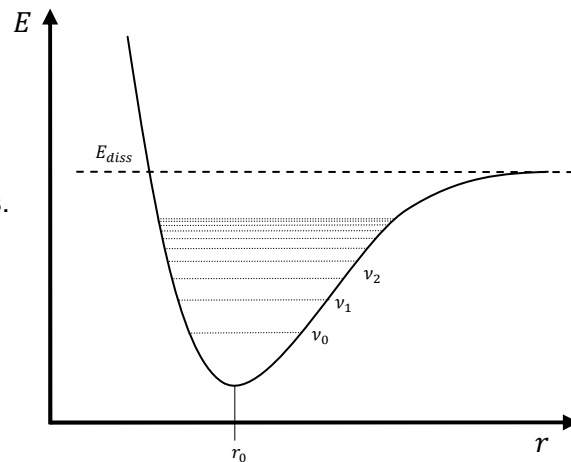
Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe mit IP-Detektor.

2.3.3 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Bei der Wechselwirkung von Infrarot-Strahlung des mittleren Infrarotbereichs mit den Wellenlängen von 25 bis 2,5 μm (Wellenzahlen: 400 bis 4000 cm^{-1}) mit Molekülen können diese in einen angeregten Schwingungszustand überführt werden. Dies geschieht dann, wenn die Schwingungsanregung zu einer Änderung des Dipolmoments führt. Bei dem Molekül selber muss es sich dabei nicht zwangsläufig um einen permanenten Dipol handeln. Mit Hilfe eines anharmonischen Oszillators lassen sich diese Schwingungsübergänge beschreiben (Abbildung 2.12).

Abbildung 2.12:

Darstellung eines anharmonischen Oszillators.



Anders als im Falle des harmonischen Oszillators mit äquidistanten Energieniveaus nehmen die Energieunterschiede beim anharmonischen Oszillator bei steigenden Energieniveaus stetig ab. Dies führt dazu, dass die Auswahlregel des harmonischen Oszillators $\Delta\nu = \pm 1$ nicht mehr gilt, sondern auch Übergänge mit $\Delta\nu > \pm 1$ möglich sind. Trifft Lichtenergie ($E = h\nu$) auf eine Probe, wird diese durchstrahlt (Transmission) und das Licht geschwächt (Absorption) oder gestreut. Während in der *Raman*-Spektroskopie (Kapitel 2.3.4) die Streueffekte gemessen werden, detektiert die Infrarot-Spektroskopie die Absorptionsprozesse. IR-Spektren bieten die Möglichkeit, zwischen den Schwingungen ganzer Moleküle oder Gitter und den Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen zu unterscheiden. Diese sogenannten Gruppenschwingungen treten im Bereich über 1500 cm^{-1} auf, sind für die jeweilige Gruppe charakteristisch und ermöglichen die Detektierbarkeit der enthaltenen Bausteine. Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit einem Nicolett 6700 Research FT-IR-Photospektrometer der Firma Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, USA) (Abbildung 2.13) durchgeführt. Hierfür wurde eine Smart-Orbit-Geometrie in einem Wellenbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} benutzt. Hierbei wird die Probe nicht in Transmissionsstellung (Detektor im Winkel von 180° zur Strahlungsquelle) gemessen,

sondern mit Hilfe von *Attenuated-Total-Reflection-Spektroskopie*. Dabei wird die Strahlung nach dem Strahlteiler in einen Diamanten geführt, der Mehrfachreflexion ermöglicht. Bei Totalreflexion einer Fläche bilden sich dahinter evaneszente Wellen. Diese "dahinschwindenden" Wellen entstehen beim Auftreffen einer Welle auf ein Medium, in dem es sich nicht weiter ausbreiten kann. Die Amplitude hinter dieser Grenzfläche nähert sich exponentiell null an und fällt nicht un stetig auf null ab. Dieser Effekt ist ebenfalls bei Totalreflexion an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Medien bekannt. Um die Störwirkung dieser Wellen zu minimieren, wird die Probe fein verrieben und auf dem Probenhalter aus Diamant von oben mittels eines Stempels festgepresst.



Abbildung 2.13:

Nicolett 6700 Research FT-IR-Photospektrometer der Firma Thermo Fischer Scientific.

2.3.4 Raman-Spektroskopie

Wird ein transparenter Stoff mit Licht bestrahlt, dann wird dieses fast vollständig durchgelassen, aber ein kleiner Teil wird auch isotrop in alle Richtungen gestreut. Dabei kommt es zu verschiedenen Effekten. Geben die Elektronen die Energie, die sie in Schwingung versetzt hat, bald wieder ab, so besitzt das gestreute Licht die gleiche Energie wie das eingestrahlte (*Rayleigh-Streuung*). Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die

aufgenommene Energie zur Anregung von Gitter- oder Molekülschwingungen benutzt wird. Dadurch hat das gestreute Licht weniger Energie als das eingestrahlt. Dies wird als *Stokes-Raman-Effekt* bezeichnet. Falls sich ein Molekül bereits in einem angeregten Schwingungszustand befindet, ist es möglich, dass es bei Abgabe von Energie in einen energetisch tieferen Zustand fällt. Damit hat das emittierte Licht eine höhere Energie als das eingestrahlt (*anti-Stokes-Raman-Effekt*). Dies kann schematisch wie folgt dargestellt werden (Abbildung 2.14).

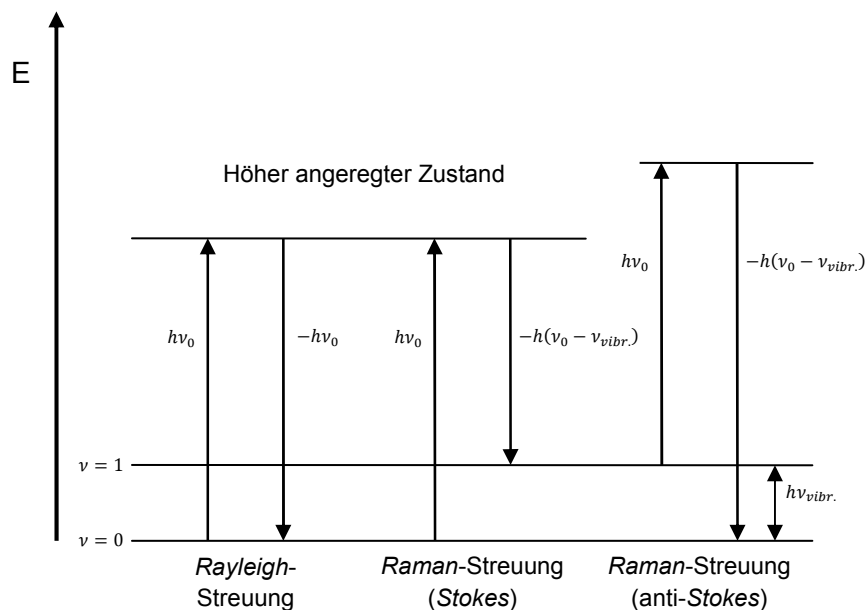


Abbildung 2.14:

Schematische Darstellung des *Rayleigh*-, *Stokes-Raman*- und *anti-Stokes-Raman*-Effektes.

Vorwiegend sind am Anfang noch keine Schwingungen angeregt, weshalb die Linien des *anti-Stokes-Raman*-Effektes nur schwach auftreten und fast keine praktische Bedeutung haben. Die Polarisierbarkeit des Moleküls muss sich periodisch ändern, um überhaupt Schwingungen im *Raman*-Spektrum beobachten zu können. Dieses Verhalten nennt sich *Raman*-aktiv. Tritt diese periodische Änderung der Schwingung nicht auf, so kann man diese *Raman*-inaktiven Moleküle auch nicht spektroskopisch beobachten.

Die *Raman*-Messungen zu dieser Arbeit wurden auf einem RFS 100/S FT-*Raman*-Spektrometer der Firma Bruker Optik (Abbildung 2.15) im spektralen Bereich von 0 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Die Proben wurden dafür locker in einen Probenträger gefüllt und dann mittels eines Stempels verdichtet. Der entstandene Pressling wurde anschließend auf dem Spektrometer angebracht. Nach Einstellungen des Messbereichs konnten die so vorbereiteten Proben gemessen werden. Hierfür kam ein Neodym-YAG-LASER ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) zum Einsatz.

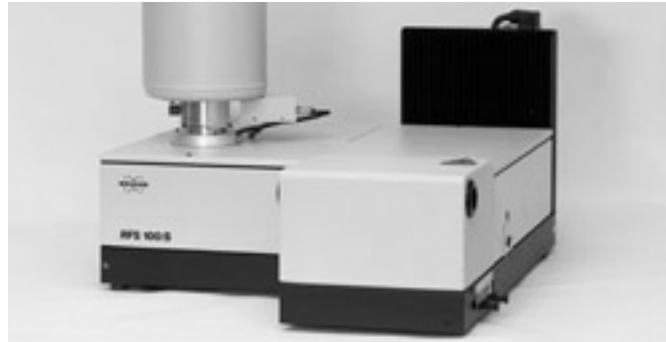


Abbildung 2.15:

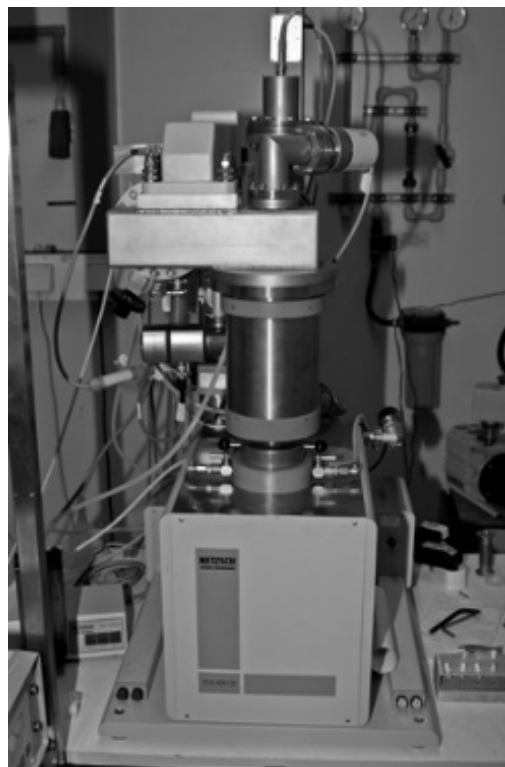
RFS 100/S FT-Raman-Spektrometer der Firma Bruker Optik.

2.3.5 Thermische Analyse (TA)

Bei Temperaturänderung eines Systems kommt es thermodynamisch zu Veränderungen der beteiligten Stoffe. Schmelzen und Verdampfen, Sublimation, Phasenumwandlung, Zersetzung sowie Reaktion mit dem Trägergas sind möglich. Diese Vorkommnisse sind als die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe definiert. Das Messen von mindestens einer bestimmten Eigenschaft des Systems bei schrittweise veränderter Temperatur wird unter dem Begriff "Thermoanalyse" (TA) zusammengefasst [13]. Dies beinhaltet zeit- oder temperaturabhängige Messungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Substanzen, Reaktionsmischungen oder Substanzgemenge. Simultane Thermoanalyse (STA) ist eine Kopplung aus klassischer Thermogravimetrie (TG) bzw. dynamischer Kalorimetrie (DSC \equiv Differential Scanning Calorimetry) und Massenspektroskopie (MS) oder IR-Spektroskopie. Die dynamische Kalorimetrie (DSC) ist eine der wichtigsten thermischen Analysen. Hierbei wird zeitabhängig die Wärmeflussrate einer Probe gegen eine Referenzprobe gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz liefert Aussagen über die Differenz des Wärmeflusses [14]. In dieser Arbeit wurde ein Gerät STA-409-CD – SKIMMER der Firma Netzsch (Abbildung 2.16) verwendet. Es ermöglicht, Temperaturverläufe von Zimmertemperatur bis 1200 °C aufzuzeichnen. Heizraten beim Aufwärmen und Abkühlen sowie isotherme Programmstufen sind hierbei frei wählbar. Es können Tiegel aus Sinterkorund (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2) oder Aluminium als Behälter genutzt werden. Die Wahl der Tiegel ist abhängig von der Temperatur und der Reaktivität der Probe. Messungen können bei dieser Apparatur mit verschiedenen Trägergasen (Luft bzw. Argon) oder im Vakuum durchgeführt werden. Für die vorliegende Arbeit kamen Korund-Tiegel zum Einsatz. Die Proben wurden im Messtiegel zusammen mit einem Referenztiegel auf eine Feinwaage platziert. Das Erhitzen erfolgte mit Argon als Trägergas mit den vorgesehenen Heizraten auf die gewünschte Temperatur. Die entstandenen Zersetzungsprodukte wurden mittels nachgeschaltetem Massenspektrometer untersucht. Dies ermöglicht die Betrachtung der Massenänderung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Zusätzlich lassen sich neben den Zerfallstemperaturen auch die gasförmigen oder flüchtigen Zerfallsprodukte detektieren.

Abbildung 2.16:

STA-409-CD-Thermoanalysator der Firma Netzsch.



2.3.6 Verwendete Computerprogramme und Geräte

Die zur Auswertung der Experimente nötigen Computerprogramme werden in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas Schleid sind, sofern erforderlich, Lizenzversionen davon vorhanden. Die Geräte, die zur Analyse und Kristallstrukturuntersuchung verwendet wurden, sind in der Tabelle 2.4 aufgeführt. Für die Strukturberechnungen, die Datenauswertungen und die Erstellung von Graphiken und Texten wurde ein handelsüblicher Personalcomputer benutzt.

Tabelle 2.4:

Übersicht über die verwendeten Geräte und deren Hersteller.

Gerätetyp	Modell	Hersteller
Stereopolarisationsmikroskop	SZX9	Olympus, Hamburg
Pulverdiffraktometer	STADI P	STOE, Darmstadt
Einkristalldiffraktometer	κ -CCD	NONIUS, Delft / NL
DTA/TG-MS-Apparatur	STA-409-CD	Netzsch, Selb
Hochtemperaturofen	Thermofix	Nabertherm, Lilienthal
Argon-Glove-Box	Labmaster 130	M. BRAUN, Garching

Tabelle 2.5:

Auflistung und Funktionsbeschreibung der verwendeten Computerprogramme.

Programm	Funktion
STOE Visual X ^{POW} [18]	Programmpaket zur Auswertung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen und zur Steuerung der Pulverdiffraktometers STADI P.
SHELXS-97 [17]	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mittels Direkten Methoden oder Patterson-Synthesen aus Röntgenbeugungsdaten.
SHELXL-97 [17]	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen.
X-RED [19]	Programm zur Raumgruppenbestimmung und zur numerischen Absorptionskorrektur.
X-SHAPE [16]	Programm zur Berechnung eines möglichen Kristallhabitus mittels symmetrieäquivalenter Reflexe.
X-STEP 32 [20]	Arbeitsoberfläche, welche die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 nutzt.
MAPLE 4.0 [21]	Programm zur Berechnung von Teilchenabständen und Bindungswinkeln aus Strukturdaten.
DIAMOND 3.1d [22]	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride

3.1.1 Einführung

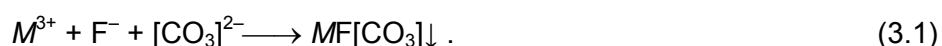
Die Darstellung von Selten-Erd-Metall-Oxidfluoriden ist eine Aufgabe, der schon länger nachgegangen wird. In der Literatur werden für die Stöchiometrie MOF ($M = Sc, Y, La - Nd, Sm - Lu$) mehrere Möglichkeiten vorgestellt [25]. Nach der klassischen Festkörperchemie wäre die Darstellung aus den Selten-Erd-Metall-Sesquioxiden (M_2O_3) und den -Trifluoriden (MF_3) die bevorzugte Wahl, was aber durch die hohen Schmelzpunkte der Edukte nur bedingt möglich ist. Deshalb wird die Umsetzung häufig unter Zugabe von Alkalimetallhalogeniden (AX) als Flussmittel durchgeführt. Dies führt jedoch meist zu einem Einbau der Alkalimetallkationen unter der Bildung ternärer oder quaternärer Verbindungen. Bekannt sind ternäre Fluoride der Zusammensetzung $LiMF_4$ ($M = Y$ [26], $Eu - Lu$ [27][28]) und quaternäre mit der Stöchiometrie AA'_2MF_6 (A und $A' = Li, Na, Rb, Cs$; $M = Y, Er, Ho$ [29][32]) mit den Spezialfällen $A = A' = K$ und $M = Ho - Lu$ [33]. Die Synthese in Kieselglasampullen ist durch den hohen fluoridischen Anteil der Edukte so gut wie unmöglich, da die ätzende Wirkung des Fluorid-Anions die Quarzglasbeälter durch Bildung von SiF_4 zerstört. Deshalb finden Metallampullen Verwendung, die wie üblich aus Niob oder Tantal, aber auch aus Kupfer oder Platin bestehen können. Die Verwendung der unedleren Niob- und Tantalampullen führt leicht zu ungewollten Redoxreaktionen und damit verbundenem Einbau des Ampullenmaterials in die Zielverbindungen. Die durch Nebenreaktionen mit Tantalampullen entstandenen multinären Verbindungen werden im Kapitel 3.6 behandelt. Neben den klassischen Festkörperreaktionen werden unter anderem Sprühpyrolyseverfahren genannt, die Selten-Erd-Metall-Sesquioxide mit Fluorwasserstoffstrom oder Selten-Erd-Metall-Trifluoride im Wasserdampf umsetzen. Phasenreine Proben der Zusammensetzung MOF sind dadurch aber sehr selten zu gewinnen. Häufiger lässt sich die Zusammensetzung $M_3O_2F_5$ ($M = Er, Lu$ [34][35]) finden, deren Vertreter auch als *Vernier*-Phasen bezeichnet werden [35], [36][38]. Das gewünschte MOF -Produkt ist, neben der Schwierigkeit, es phasenrein herzustellen, zusätzlich auch noch polymorph. Die drei bekannten Modifikationen sind kubisch ($Fm\bar{3}m$), trigonal ($R\bar{3}m$) und tetragonal ($P4/nmm$). Die hier beschriebenen Schwierigkeiten führten zu der Idee, die Herstellung der Selten-Erd-Metall-Oxidfluoride durch Thermolyse aus fluoridhaltigen Selten-Erd-Metall-Oxokomplexsalzen zu erreichen. Dies wurde erfolgreich von *Janka* an *Bastnäsit*-

analogen Verbindungen $MF[CO_3]$ bewerkstelligt [33], aber die geringe Kristallinität war stets problematisch. Die Nutzung von anderen Oxokomplexanionen als dem Carbonat ($[CO_3]^{2-}$) als thermolabilen Precursor zur Oxidfluoridherstellung wäre ebenfalls denkbar und wünschenswert.

3.2 Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten

3.2.1 Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten $MF[CO_3]$ als Precursoren für die Thermolyse zu Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden vom Typ MOF

Zur Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten werden etwa 500 mg (1,15 mmol) des wasserhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Nitrats ($M(NO_3)_3 \cdot n H_2O$, $n = 4 - 6$), welches durch Lösen und Eindampfen des betreffenden Selten-Erd-Metall-Oxides in konzentrierter Salpetersäure hergestellt wird, in 40 mL demineralisiertem Wasser aufgelöst. Danach wird sehr langsam eine Mischung aus 286 mg Natriumcarbonat-Decahydrat $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ (1,5 mmol) und 63 mg Natriumfluorid NaF (1,5 mmol) in 40 mL demineralisiertem Wasser zur Lösung getropft. Der Überschuss an Fluorid und Carbonat soll die vollständige Umsetzung der Selten-Erd-Metall-Trikationen gewährleisten [33]. Die Reaktion läuft gemäß folgender Gleichung ab:



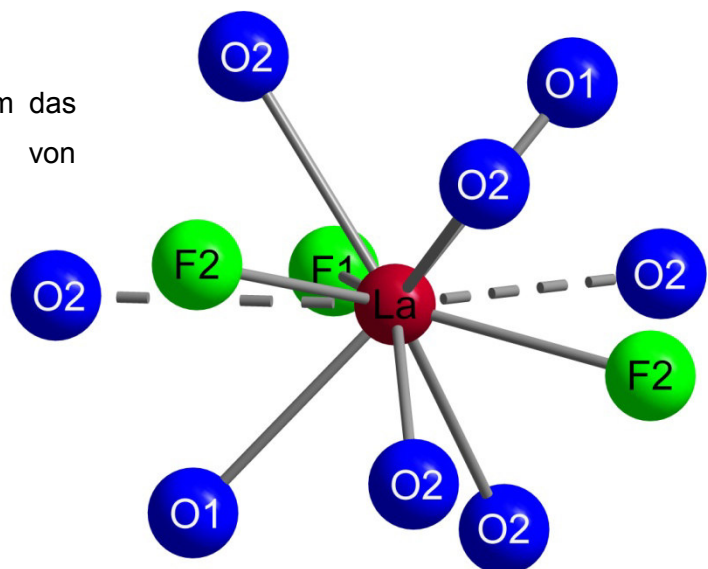
Beim ersten Tropfen beginnt das Ausfallen eines flockig weißen Niederschlags. Nach beendeter Durchführung wird das Gemisch noch für 15 Minuten gerührt. Danach erfolgt das Abtrennen der Lösung vom Feststoff mittels einer Zentrifuge. Nachdem die Lösung entfernt wurde, wird der Feststoff mit demineralisiertem Wasser gewaschen und erneut abzentrifugiert. Der Waschvorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt, was die Auswaschung der wasserlöslichen Ionen der Edukte, die nicht an der Reaktion teilhaben, ermöglicht. Das erhaltene Produkt wird nun für mehrere Stunden im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.

3.2.2 Die Struktur von *Bastnäsit*-analogem $\text{LaF}[\text{CO}_3]$

Der Strukturtyp erhielt seinen Namen von dem Mineral *Bastnäsit*, das ein natürlich vorkommendes Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonat darstellt. In diesem Mineral kommt eine Mischung von Lanthan (33,2 %), Cer (49,1 %), Praseodym (4,3 %) und Neodym (12,0 %) vor. Die schweren Lanthanoide von Samarium bis Gadolinium sind noch in Anteilen zwischen 0,2 und 0,8 % vorhanden. Die Anteile von Terbium bis Lutetium belaufen sich auf unter 350 ppm. Die hexagonale Struktur in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ weist Punktlagen für die Selten-Erd-Metall(III)-Kationen M^{3+} mit einer Koordinationszahl von 9+2 auf. Die M^{3+} -Kationen sind hierbei von 6+2 Oxid- und 3 Fluorid-Anionen umgeben. Die hohe Koordinationszahl ist günstiger für die großen Lanthanoide, was zu den geringen prozentualen Anteilen an späten Lanthanoiden im Mineral führt. Diese sind durch die von der Lanthanoidenkontraktion verursachte Volumenreduktion zu klein für eine günstige Koordination mit so vielen Koordinationspartnern. Dies zeigt sich auch bei den Versuchen der Herstellung von $\text{ScF}[\text{CO}_3]$ und den schweren, aber kleinen Lanthanoiden. Die Abstände der Anionen zu dem Metallzentrum liegen mit $d(\text{La}-\text{O}) = 254 - 257 \text{ pm}$ und $d(\text{La}-\text{F}) = 241 - 243 \text{ pm}$ für $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ im normalen Bereich [40], [43]. Die beiden weiter entfernten Oxid-Anionen liegen bei $d(\text{La}\cdots\text{O}) = 309 \text{ pm}$ (Abbildung 3.1).

Abbildung 3.1:

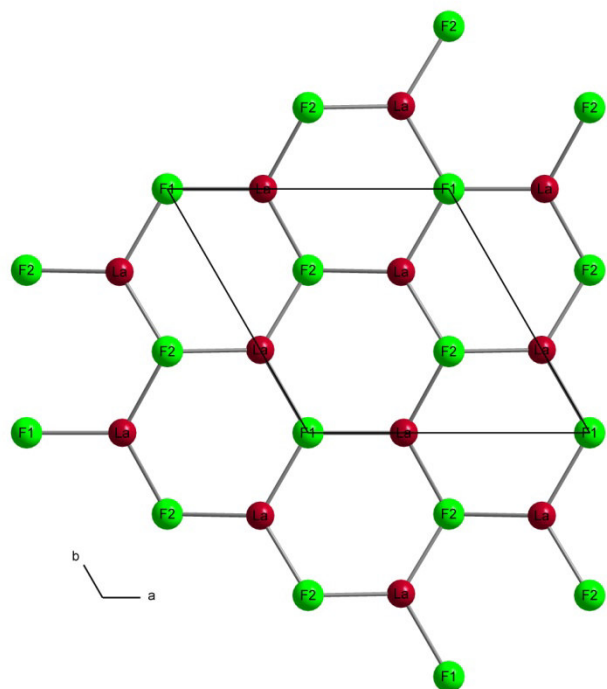
9+2 Anionen als Koordinationssphäre um das La^{3+} -Kation in der *Bastnäsit*-Struktur von $\text{LaF}[\text{CO}_3]$.



Die Selten-Erd-Metall(III)-Kationen bauen zusammen mit den Fluorid-Anionen ein leicht gewelltes, hexagonales Wabennetz aus, das parallel zur (001)-Ebene auf der Höhe $z/c = 0$ und $1/2$ zu liegen kommt (Abbildung 3.2). Die Wellung resultiert aus der aplanaren Anordnung der Kationen um die $(F2)^-$ -Anionen (Abbildung 3.3, *unten rechts*). Die Anordnung um die $(F1)^-$ -Teilchen ist hingegen ideal planar (Abbildung 3.3, *unten links*). Die leicht gewellten Schichten $\infty\{[La(F1)_{1/3}(F2)_{2/3}]^{2+}\}$ (Abbildung 3.3, *oben*) werden alternierend mit isolierten, trigonal planaren Carbonat-Einheiten $[CO_3]^{2-}$ gestapelt (Abbildung 3.4).

Abbildung 3.2:

Blick entlang der [001]- Richtung auf die leicht gewellte hexagonale Schicht der Zusammensetzung $\infty\{[La(F1)_{1/3}(F2)_{2/3}]^{2+}\}$ in der Höhe $z/c = 0$ und $1/2$.



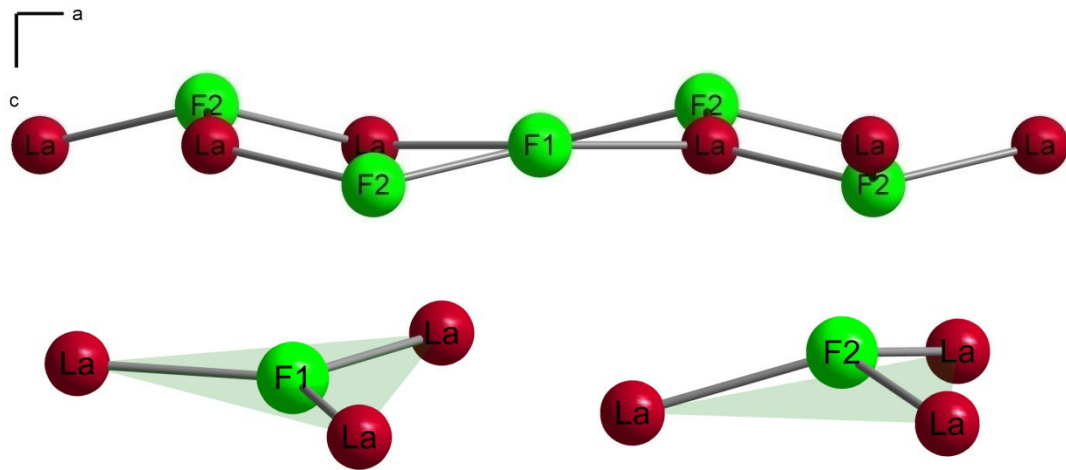


Abbildung 3.3:

Blick parallel zur $\infty\{[La(F1)_{1/3}(F2)_{2/3}]^{2+}\}$ -Schicht (*oben*) und Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Fluorid-Anionen (*unten*) in $LaF[CO_3]$ (*Bastnäsit*-Typ).

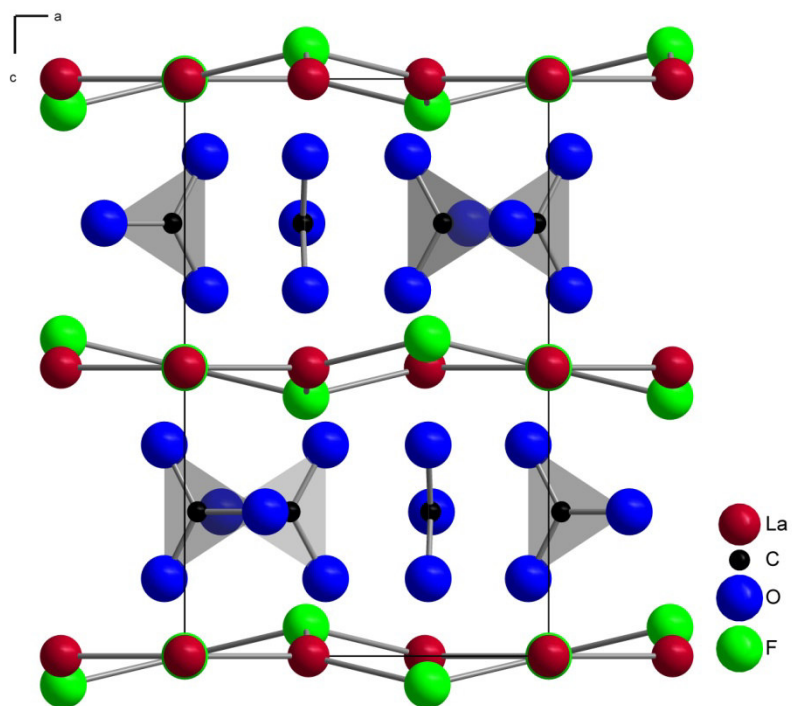


Abbildung 3.4:

Blick entlang der [110]-Richtung auf die alternierenden Schichten $\infty\{[La(F1)_{1/3}(F2)_{2/3}]^{2+}\}$ und $[CO_3]^{2-}$ in $LaF[CO_3]$ vom *Bastnäsit*-Typ.

3.2.3 Charakterisierung der Fluorid-Oxocarbonate

Die notwendige Charakterisierung der entstandenen Selten-Erd-Metall-Fluorid(III)-Oxocarbonate $MF[CO_3]$ ist einer der Gründe, die Synthesebedingungen genauer zu untersuchen. Zwar ist die Möglichkeit der Herstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten durch Fällung aus wässrigem Milieu bereits bekannt [33], aber die Strukturbestimmungen der Verbindungen weisen bisher noch Lücken auf. Die hexagonale Struktur des *Bastnäsite* in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ ist bisher nicht über die $MF[CO_3]$ -Vertreter mit Lanthan bis Neodym hinaus bekannt. Bei zu kleinen Selten-Erd-Metall-Kationen wird diese Struktur aufgrund der hohen Koordinationszahl am Zentralkation nicht realisiert werden können. Deshalb waren Synthese und Charakterisierung der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonate ein wesentlicher Teil dieser Arbeit.

Pulverdiffraktometrie

Die Proben waren nicht einkristallin zu erhalten, weshalb ihre Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie (XRD) erfolgte. Die erhaltenen Daten wurden im Falle von $LaF[CO_3]$ mit den theoretischen Pulverdaten von *Bastnäsite* aus der Literatur [39], [41] (Abbildung 3.5) verglichen. Schon bei diesem leicht zu verifizierenden Fall fällt sofort die schlechte Kristallinität der Probe auf. Bei der mangelnden Kristallinität handelt es sich um die Folgen der schnellen Fällung aus wässrigem Milieu. Die auf Grund dieser Tatsache eingeleiteten Versuche zur Erhöhung der Kristallinität sind in Kapitel 3.5 beschrieben.

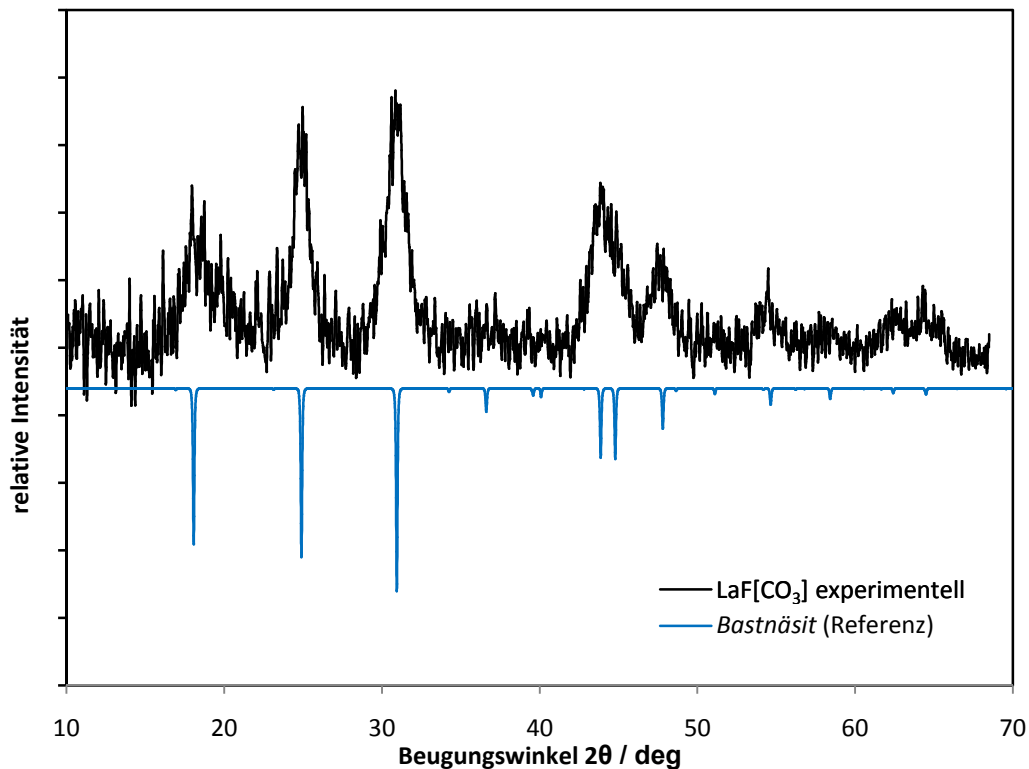


Abbildung 3.5:

Pulverbeugungsdiagramm von selbstsynthetisiertem $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm von *Bastnäsit* aus Literaturdaten [37].

In den Fällen der übrigen Selten-Erd-Metalle ($M = \text{Ce} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) konnte auf Grund des sinkenden Atomvolumens der Selten-Erd-Metalle keine ausreichende Kristallinität mehr erreicht werden, um aussagekräftige Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen beobachten zu können. Natürlich müssen in den Fällen der kleineren Selten-Erd-Metalle die Strukturen und sogar Zusammensetzungen der entstandenen Feststoffe " $\text{MF}[\text{CO}_3]$ " angezweifelt werden, da die bereits beschriebene Koordinationszahl von neun plus zwei Anionen um das Selten-Erd-Metall(III)-Kation sicher nicht mehr realisiert werden kann. Trotzdem legen die Produkte der Thermolyse, bei denen es sich um Modifikationen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxid-Fluoriden vom Typ MOF handelt, eine Phase $\text{MF}[\text{CO}_3]$ auch bei den kleineren Selten-Erd-Metallen (Ausnahme: $M = \text{Sc}$) nahe. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in den Abbildung 3.6 –Abbildung 3.13 zu sehen.

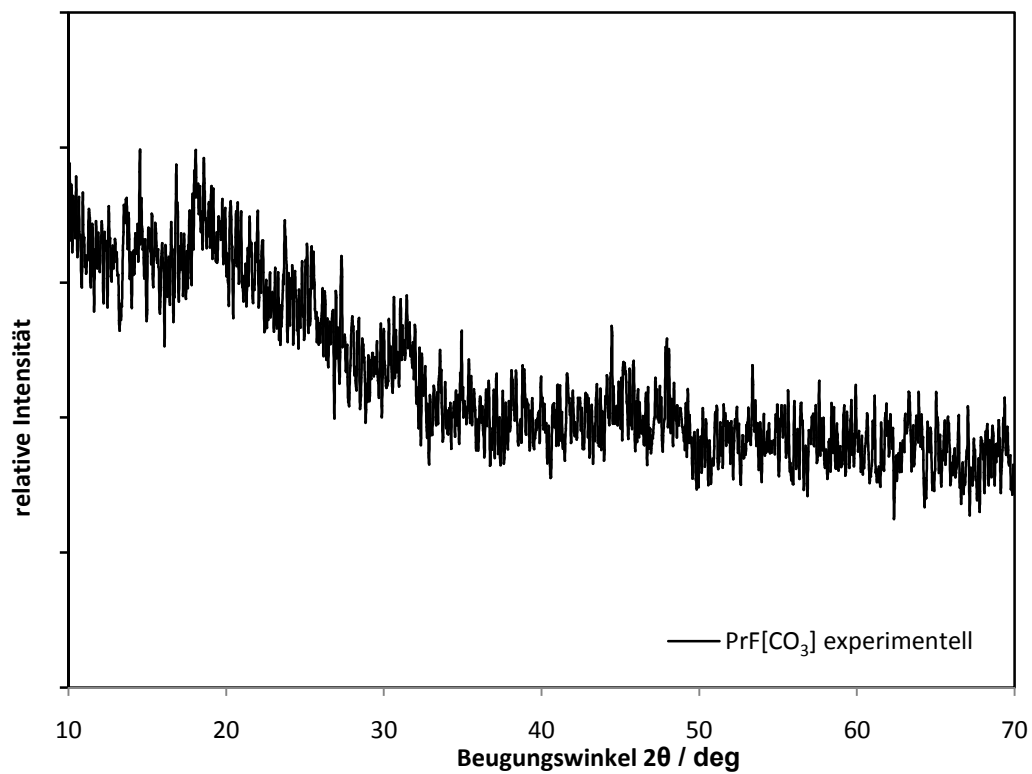
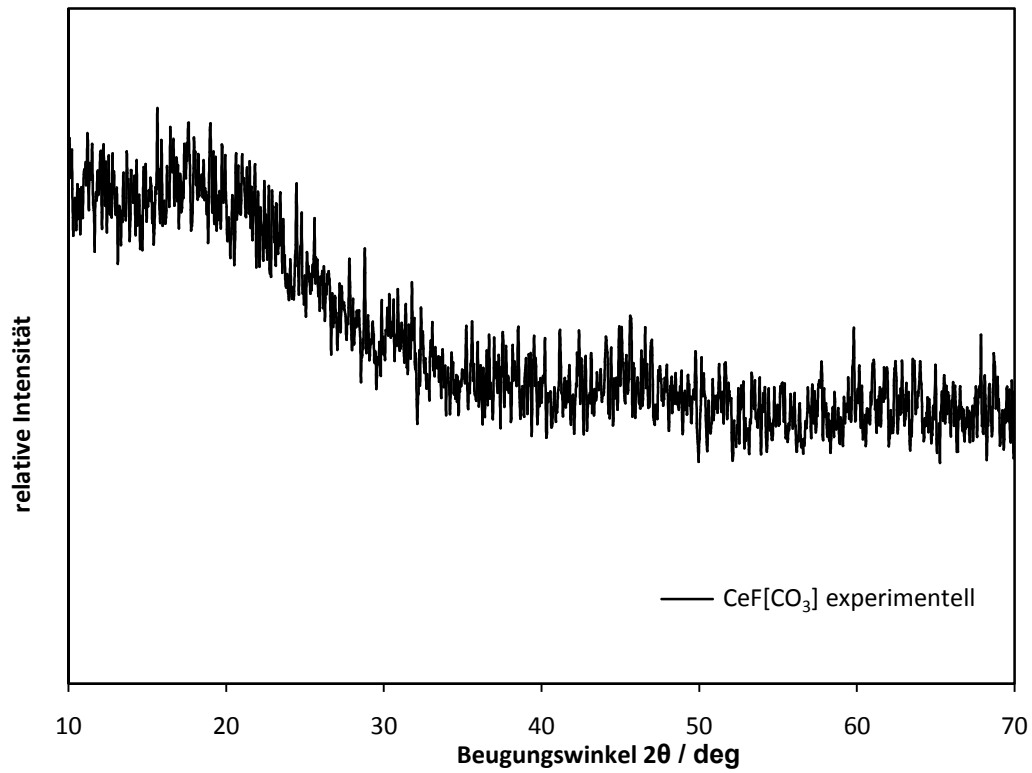


Abbildung 3.6:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten CeF[CO₃] (*oben*) und PrF[CO₃] (*unten*).

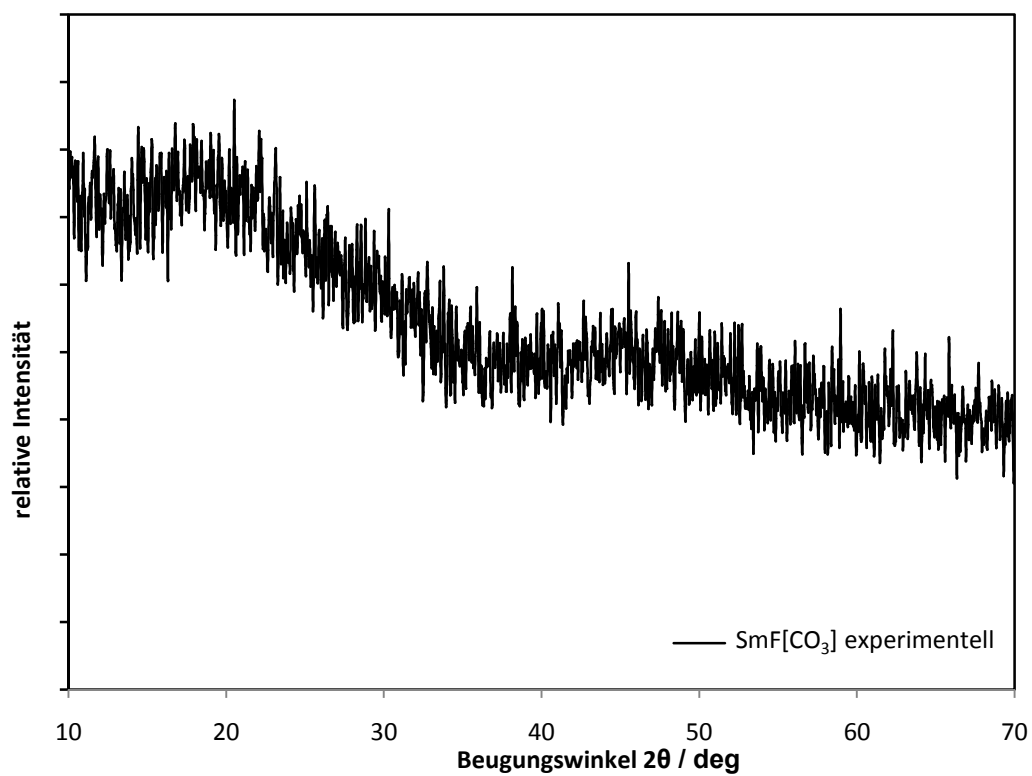
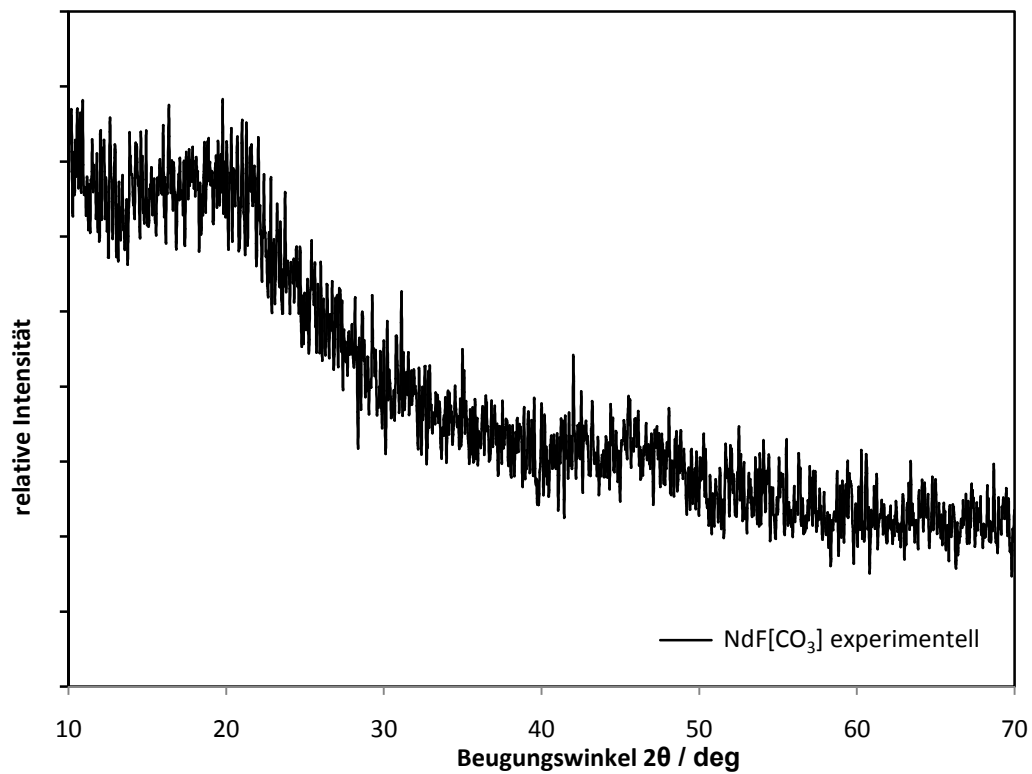


Abbildung 3.7:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten NdF[CO₃] (*oben*) und SmF[CO₃] (*unten*).

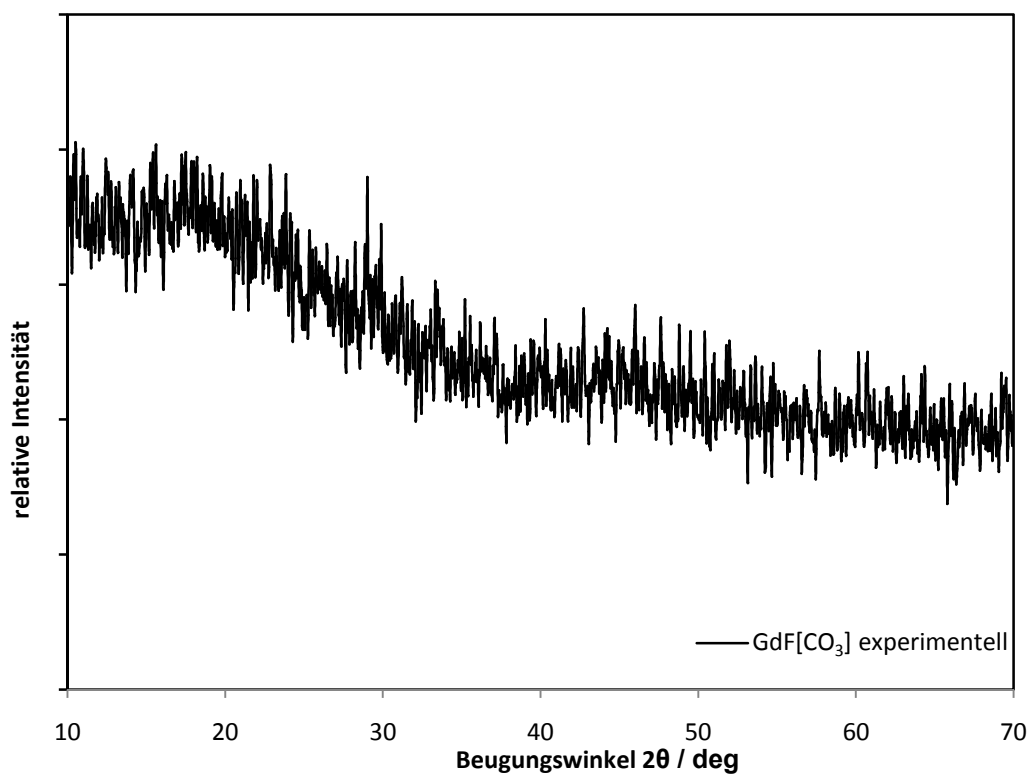
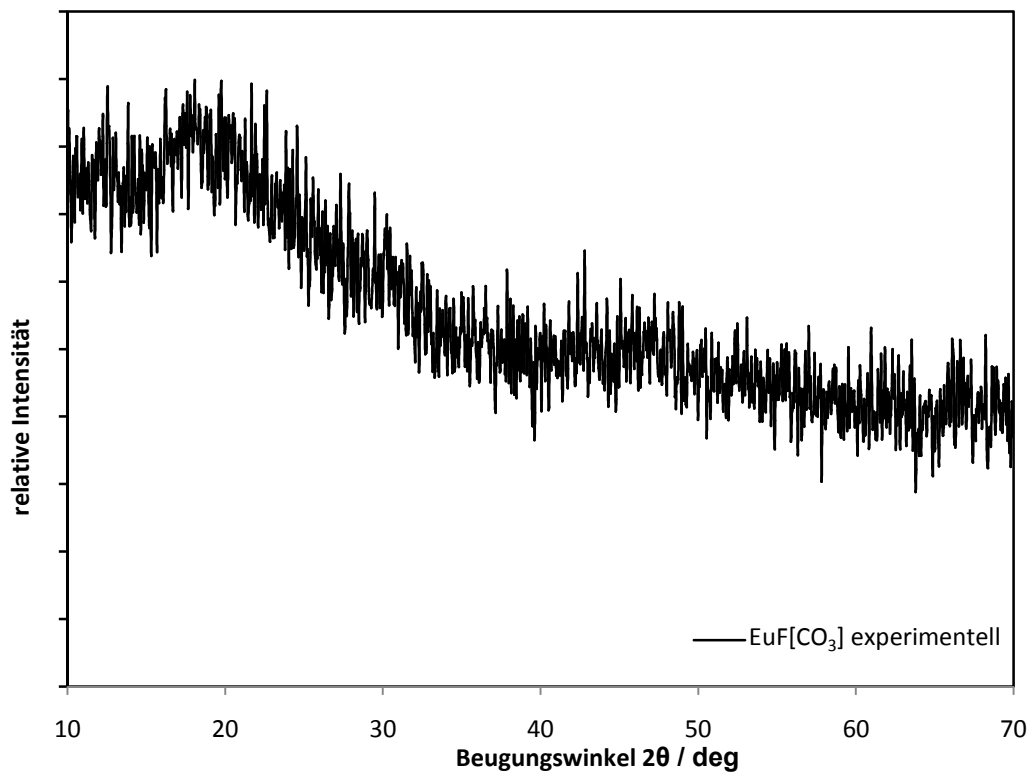


Abbildung 3.8:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten EuF[CO₃] (*oben*) und GdF[CO₃] (*unten*).

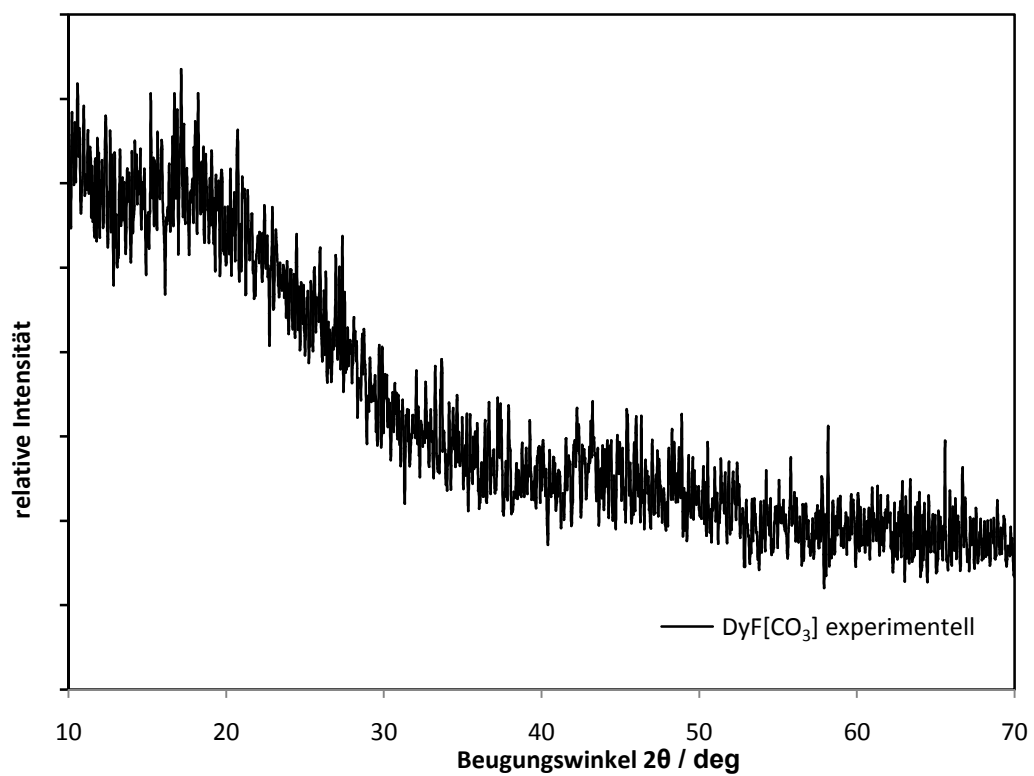
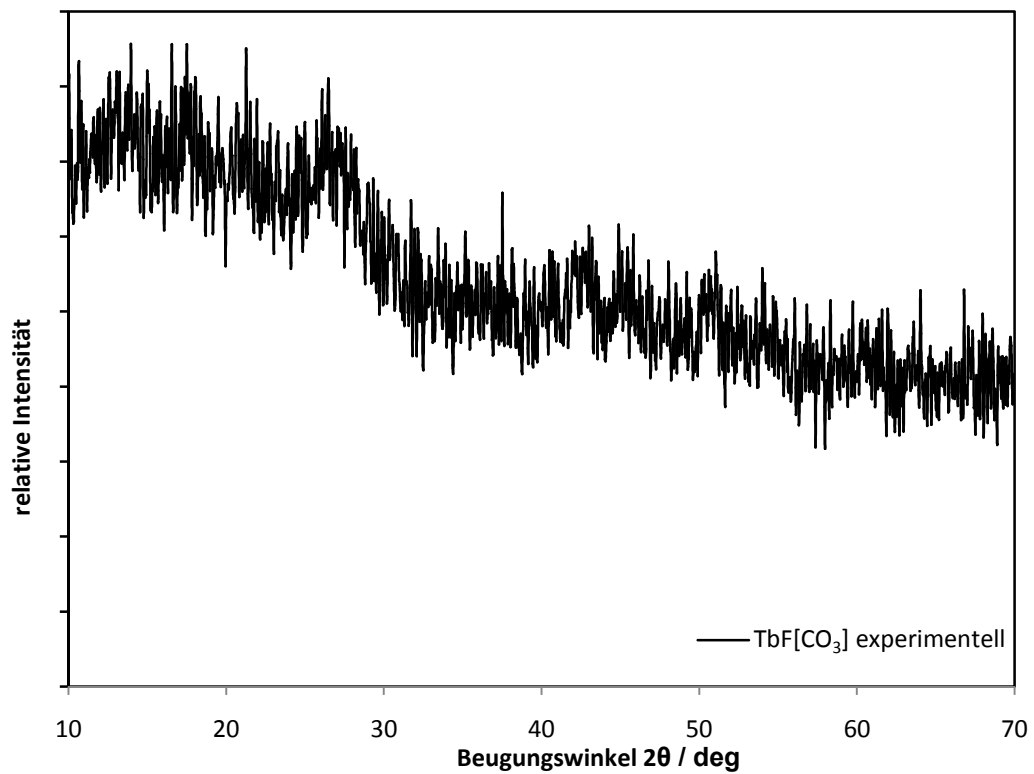


Abbildung 3.9:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten TbF[CO₃] (*oben*) und DyF[CO₃] (*unten*).

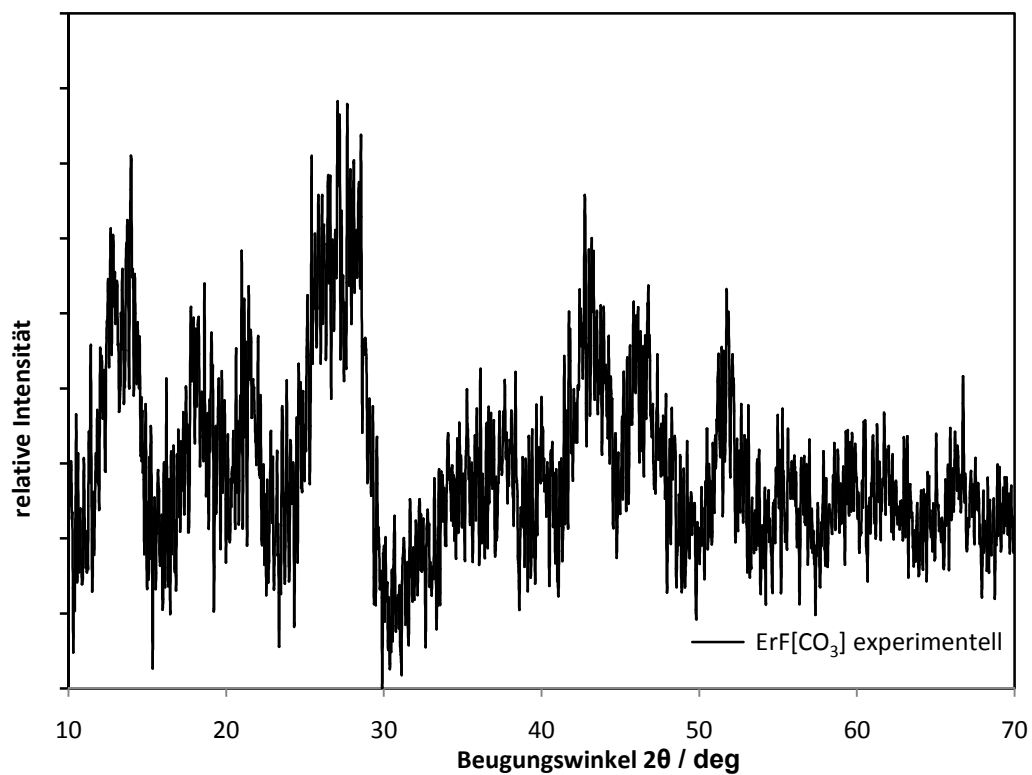
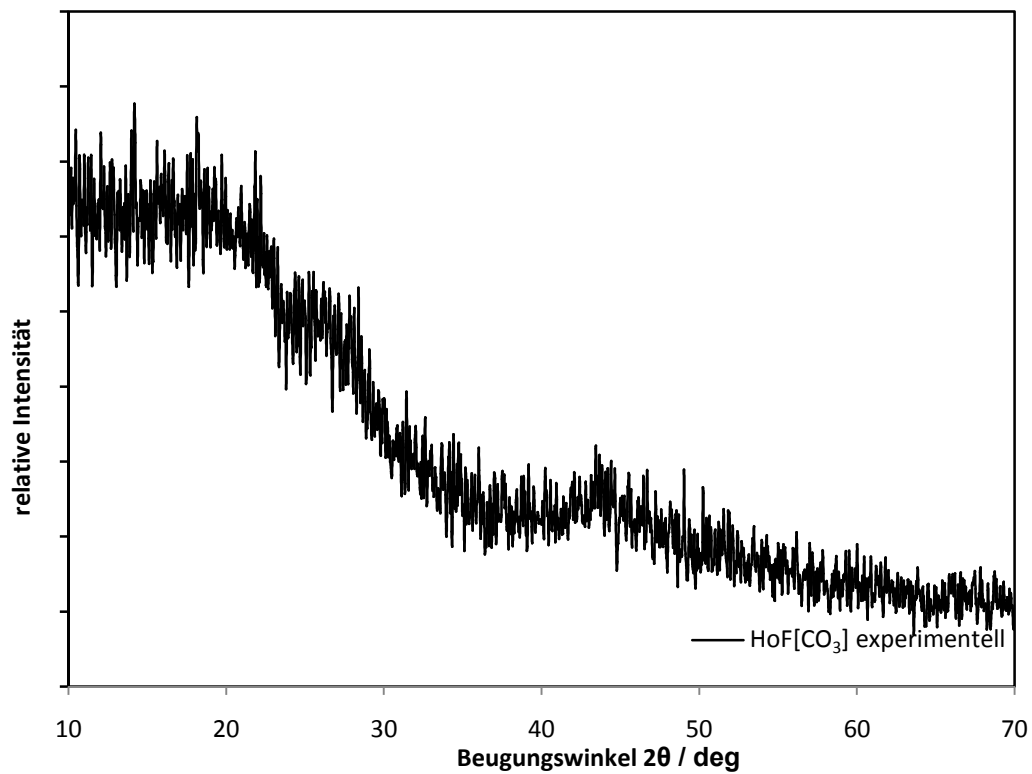


Abbildung 3.10:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten HoF[CO₃] (*oben*) und ErF[CO₃] (*unten*).

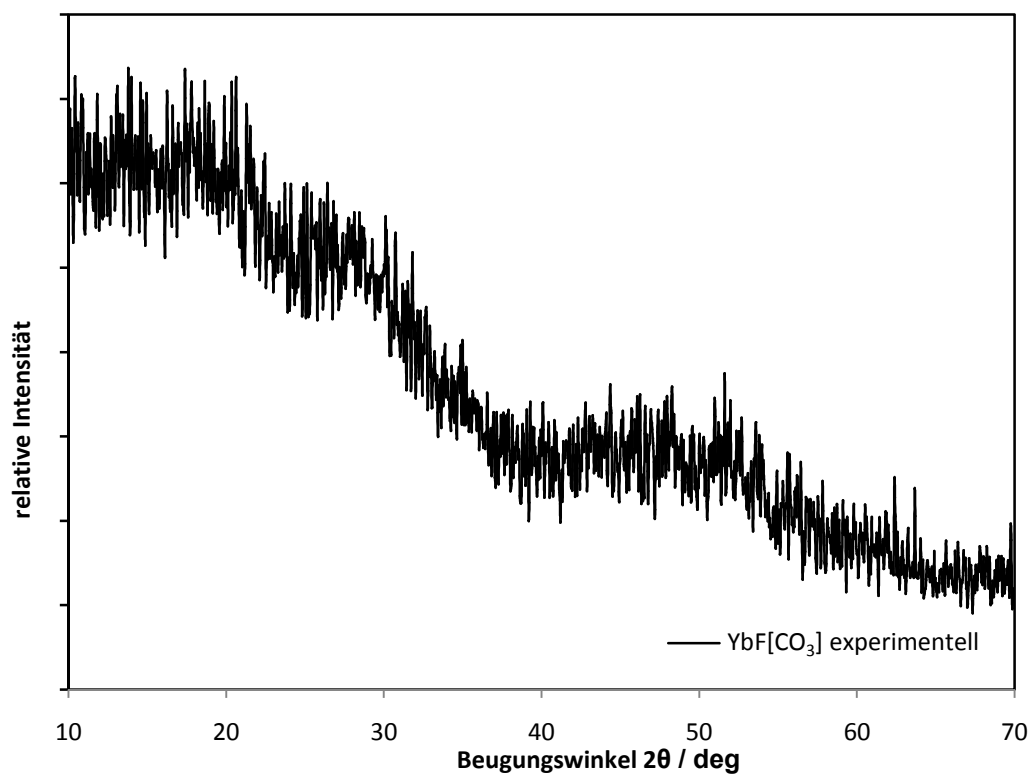
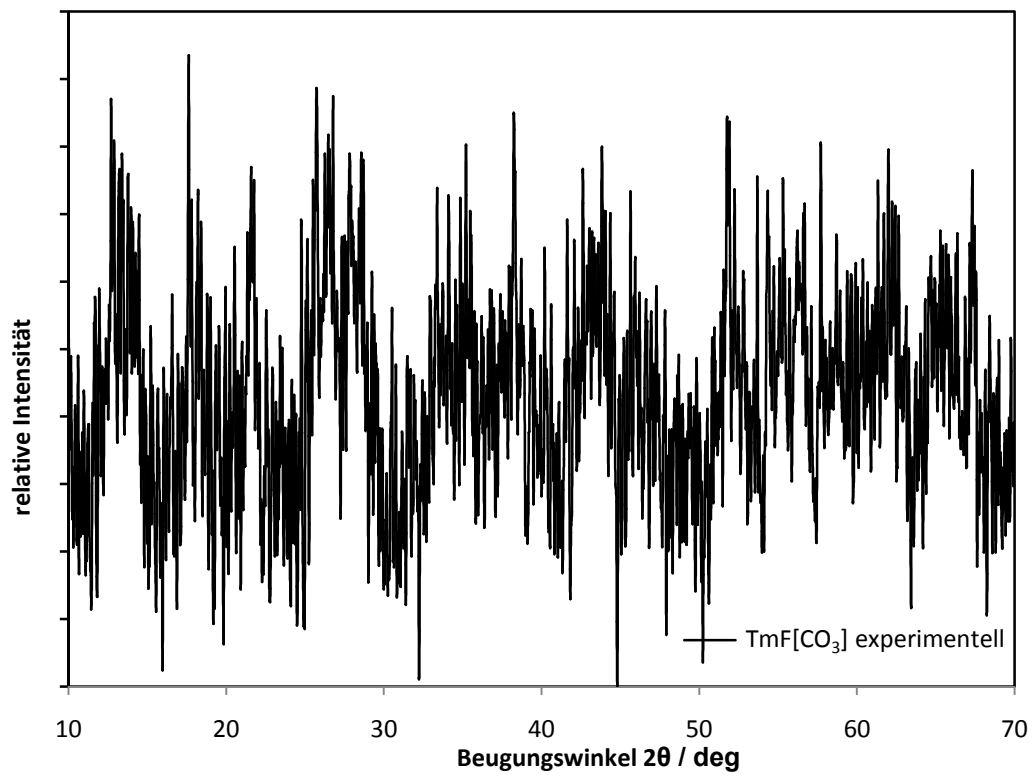


Abbildung 3.11:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten TmF[CO₃] (*oben*) und YbF[CO₃] (*unten*).

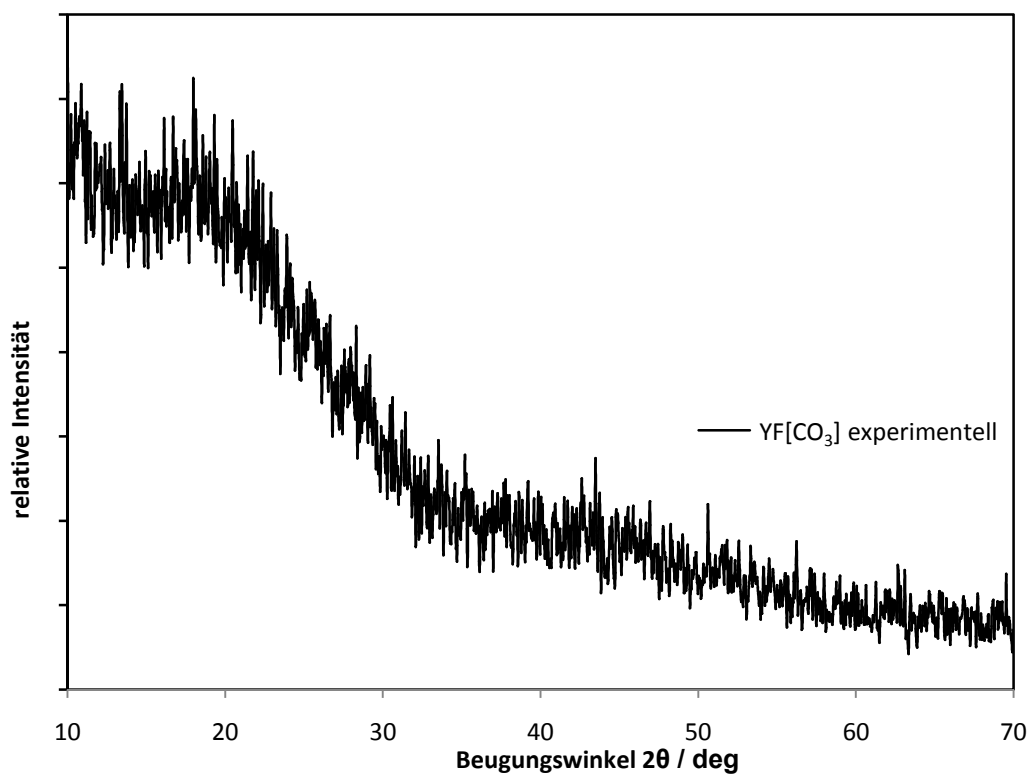
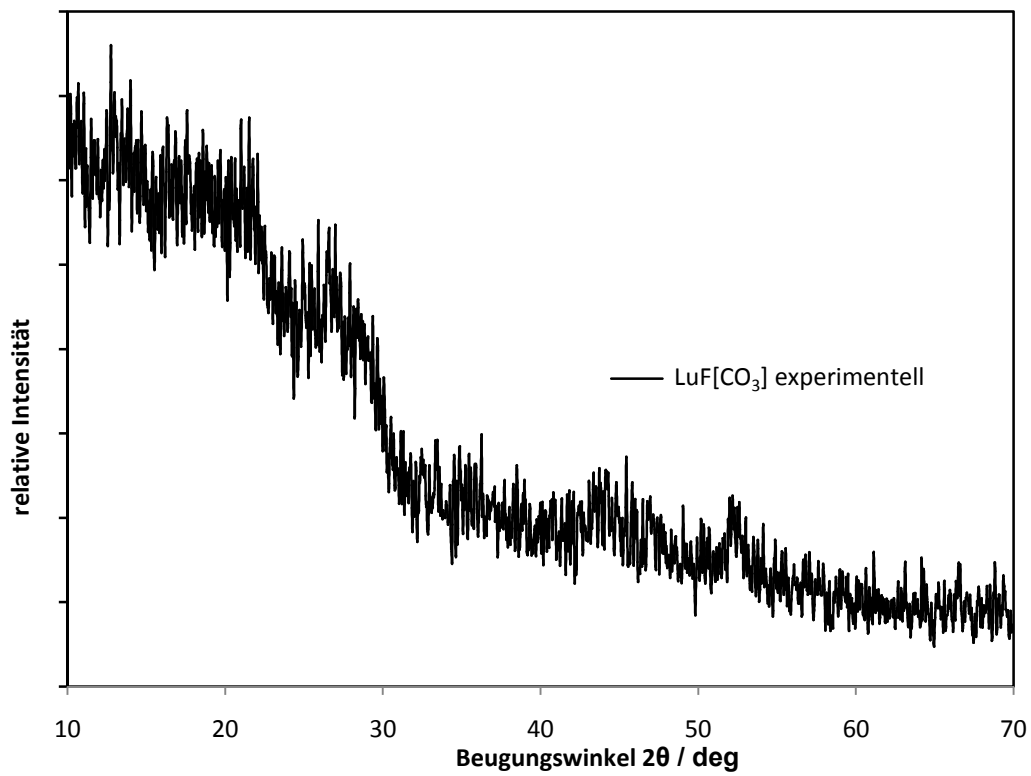


Abbildung 3.12:

XRD-Messungen an den röntgenamorphen Produkten LuF[CO₃] (*oben*) und YF[CO₃] (*unten*).

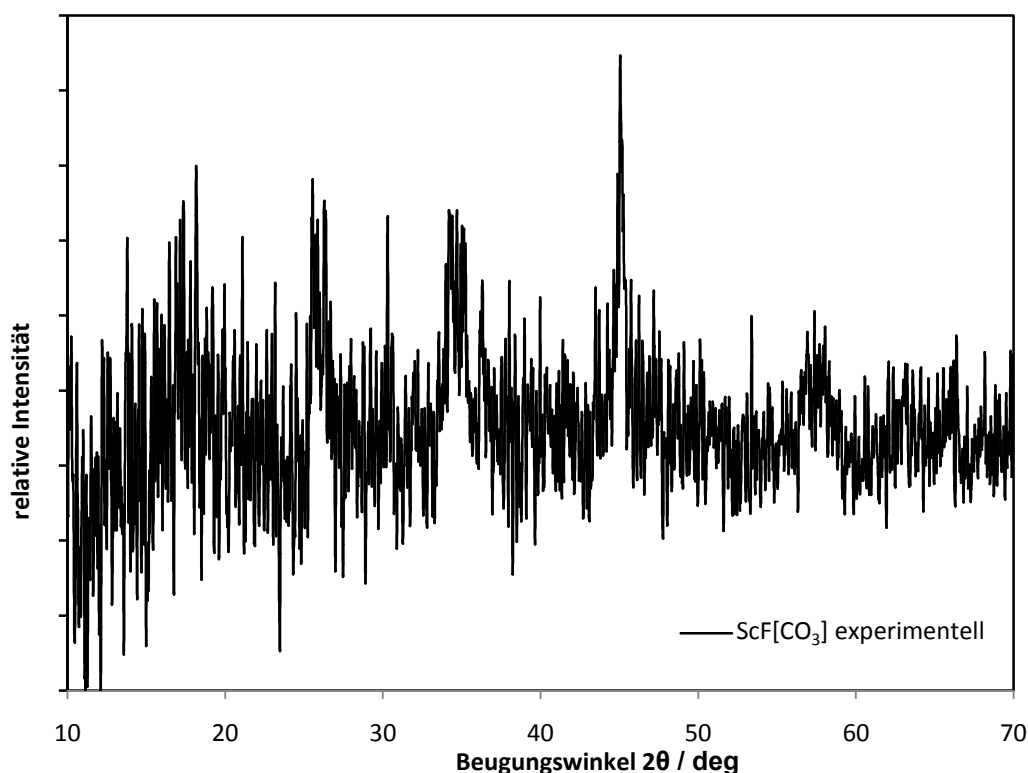


Abbildung 3.13:

XRD-Messung an den röntgenamorphen Produkten "ScF[CO₃]"

Festkörper-Raman-Spektroskopie

Zur Identifikation der röntgenamorphen Proben boten sich schwingungsspektroskopische Methoden an. Trotz der zu erwartenden Probleme mit der niedrigen Intensität der gestreuten Strahlung bei röntgenamorphen Proben wurden die erhaltenen Zwischenstufen $MF[CO_3]$ ($M = La - Nd, Sm - Lu, Y, Sc$) allesamt mit Hilfe der *Raman*-Spektroskopie untersucht. Aufgrund des Fluoreszenzverhaltens der Lanthanoide war von vornherein ein schlechtes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erwarten. In Abbildung 3.14 ist das *Raman*-Spektrum von $LaF[CO_3]$ zu sehen. Die zu erwartenden La-F- und La-O-Gitterschwingungen müssten im Bereich zwischen 60 cm^{-1} und 400 cm^{-1} zu erkennen sein. Dies zeigten bereits Messungen am Mineral *Bastnäsit* [42] und an LaF_3 (*Tysonit*) [43]. Aufgrund des hohen Rauschens fällt in diesem Bereich eine eindeutige Zuordnung jedoch schwer. Hier ist nur die Bande bei 268 cm^{-1} klar zu erkennen. Die Schwingungen der komplexen Carbonat-Einheit $[CO_3]^{2-}$ kommen oberhalb von 400 cm^{-1} zu liegen. Hier bietet sich ein Vergleich mit Untersuchungen an carbonathaltigen Gläsern [70] an, der in Tabelle 3.1 zusammengestellt ist. Bei allen *Raman*-Spektren findet sich ein spitzer Artefaktpeak bei 1255 cm^{-1} .

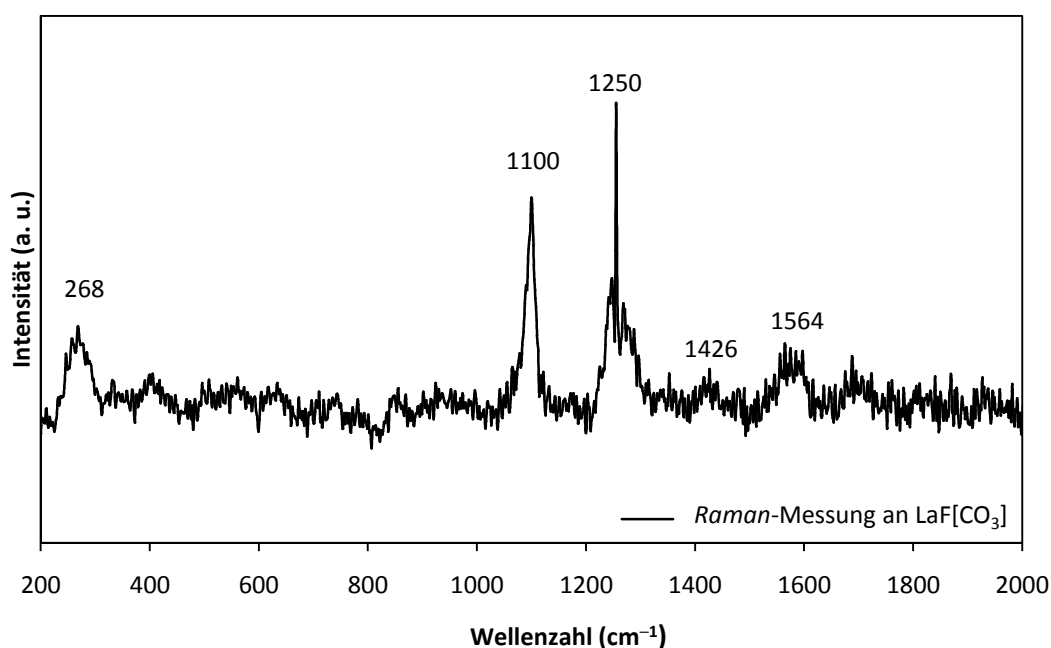


Abbildung 3.14:

Raman-Spektrum von $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ im Bereich von 200 bis 2000 cm^{-1} .

Tabelle 3.1:

Zuordnung der Raman-aktiven Schwingungen der Carbonat-Anionen $[\text{CO}_3]^{2-}$ in verschiedenen Verbindungen.

Schwingung	$\text{LaF}[\text{CO}_3]$	$\text{Ca}[\text{CO}_3]$ -Gläser [70]	$\text{K}_2[\text{CO}_3]$ - $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ -Gläser [70]
ν_4 , out-of-plane bend	–	690 cm^{-1}	690 cm^{-1}
	–	722 cm^{-1}	720 cm^{-1}
ν_2 , in-plane bend	–	870 cm^{-1}	–
ν_3 , strech	1100 cm^{-1}	999 cm^{-1}	1072 cm^{-1}
	1250 cm^{-1}	1300 cm^{-1}	1387 cm^{-1}
	1427 cm^{-1}	1437 cm^{-1}	1447 cm^{-1}
	1565 cm^{-1}	1570 cm^{-1}	1525 cm^{-1}
$2\nu_2$ oder $\nu_1 + \nu_4$	–	1777 cm^{-1}	–

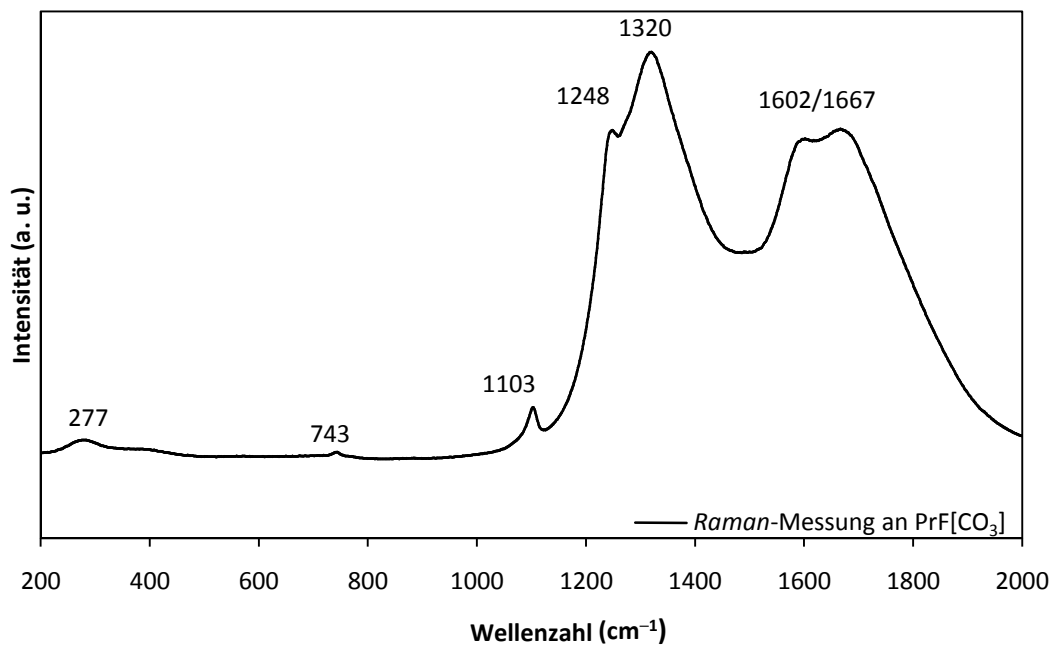
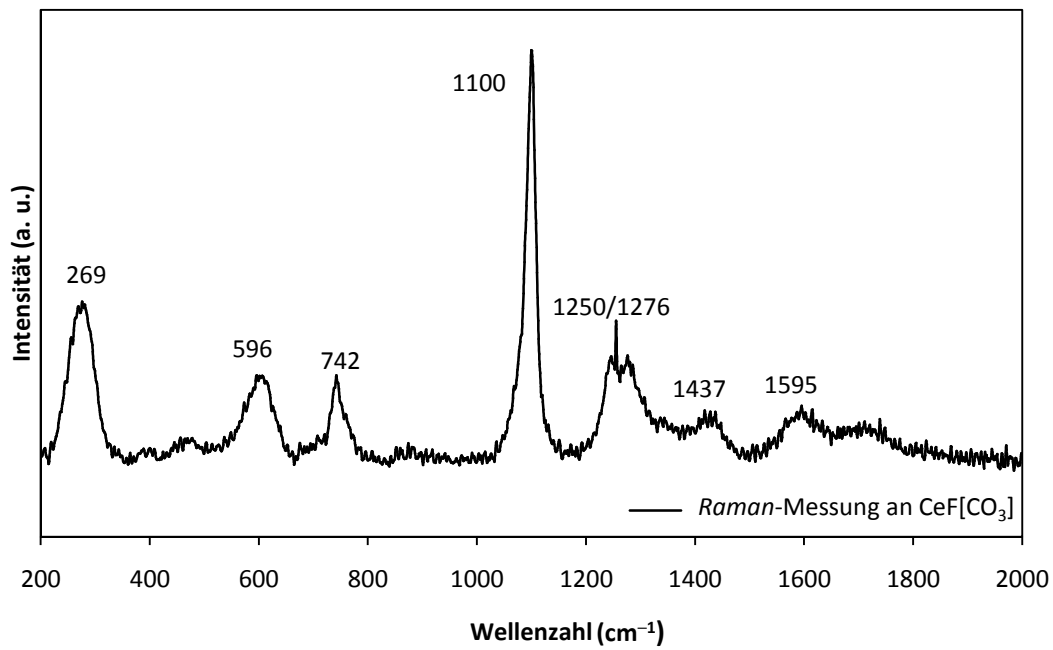


Abbildung 3.15:

Raman-Spektren von CeF[CO₃] (oben) und PrF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

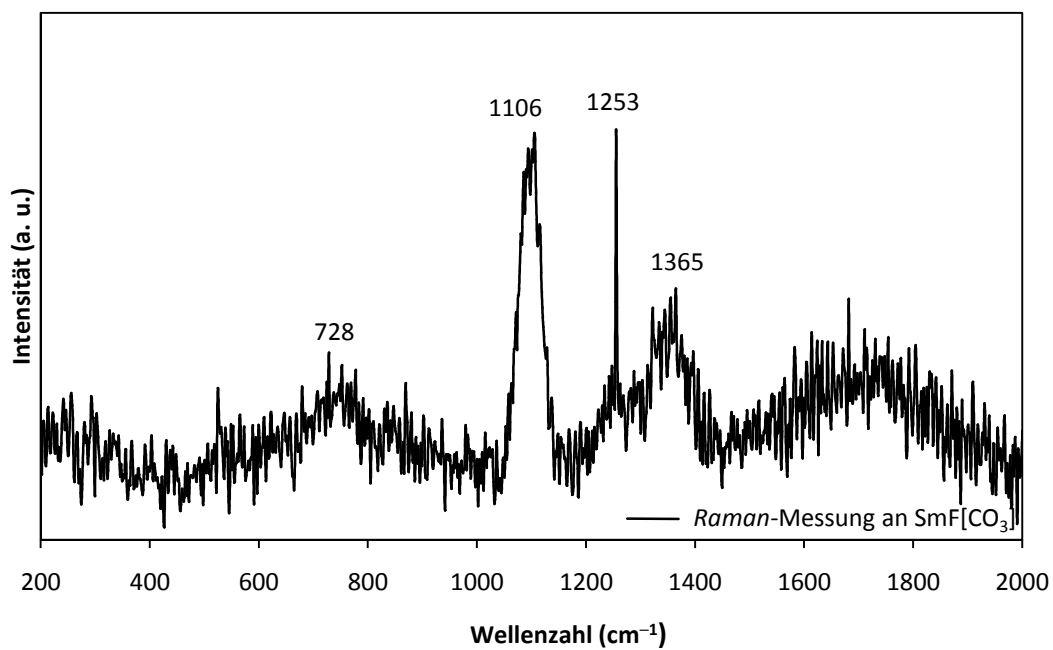
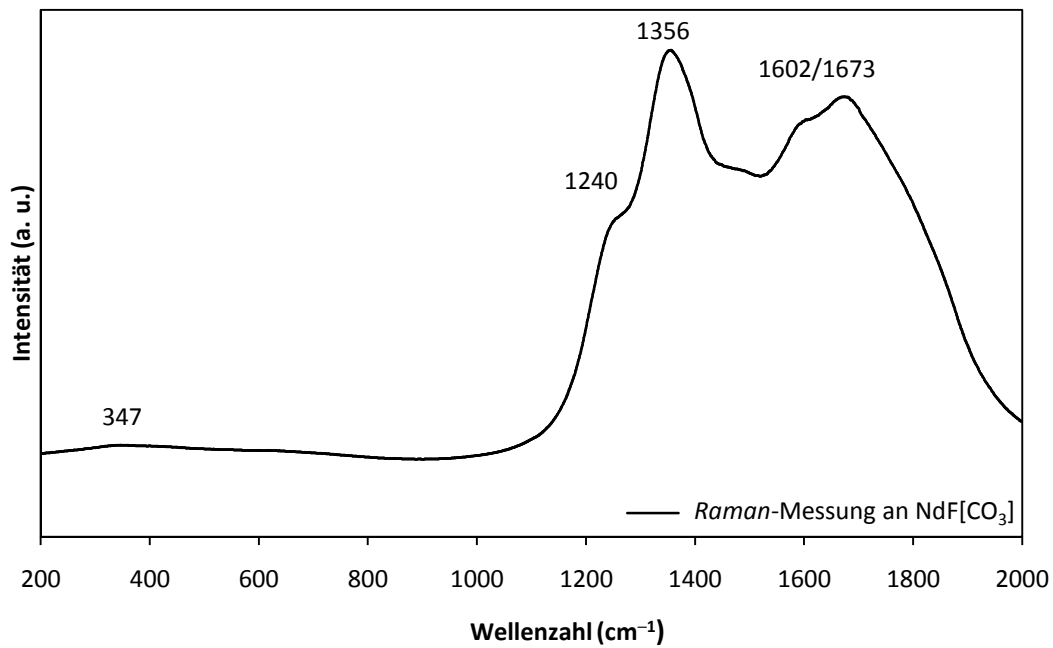


Abbildung 3.16:

Raman-Spektren von NdF[CO₃] (oben) und SmF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

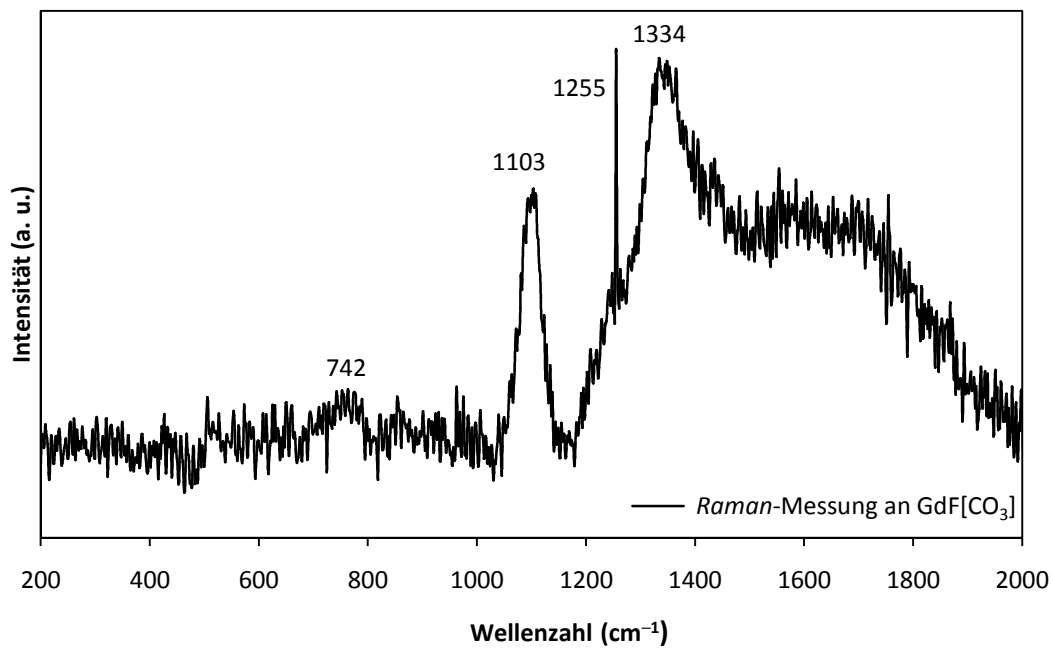
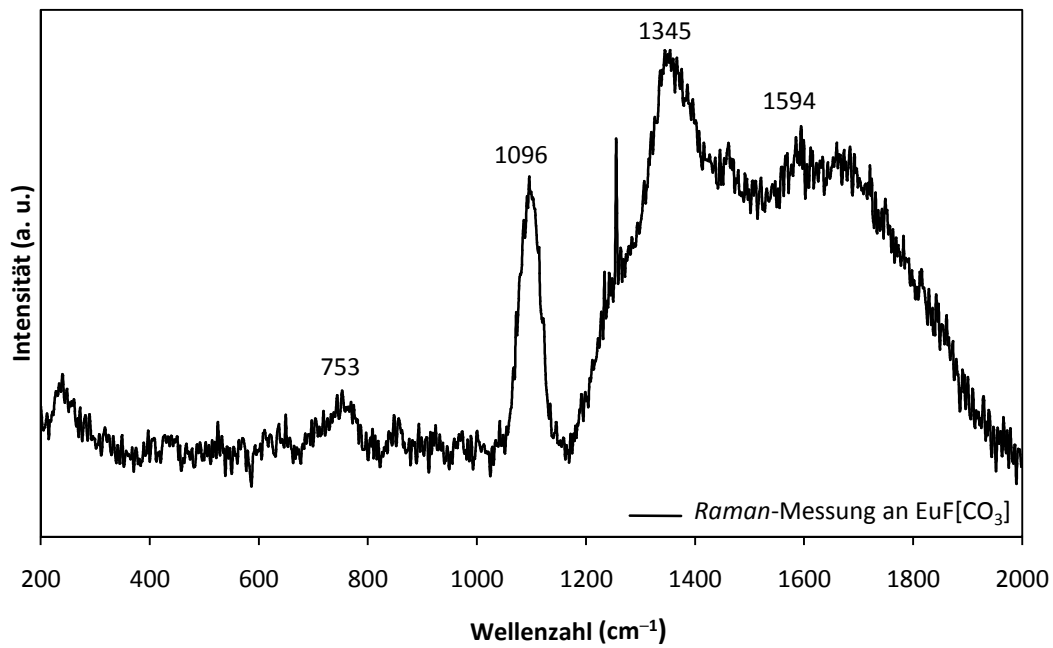


Abbildung 3.17:

Raman-Spektren von EuF[CO₃] (oben) und GdF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

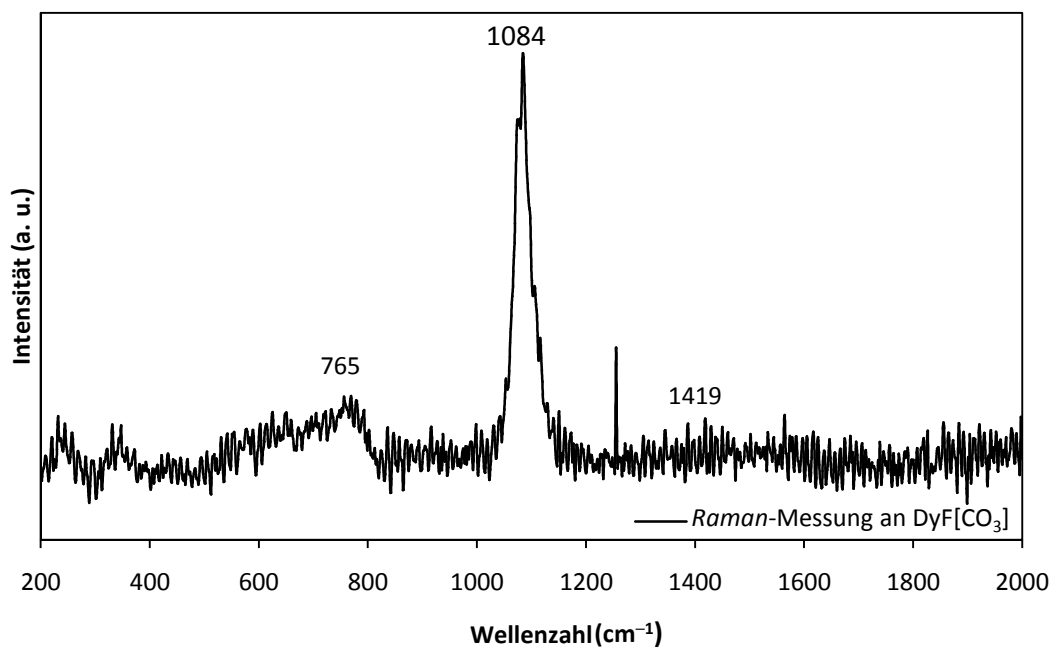
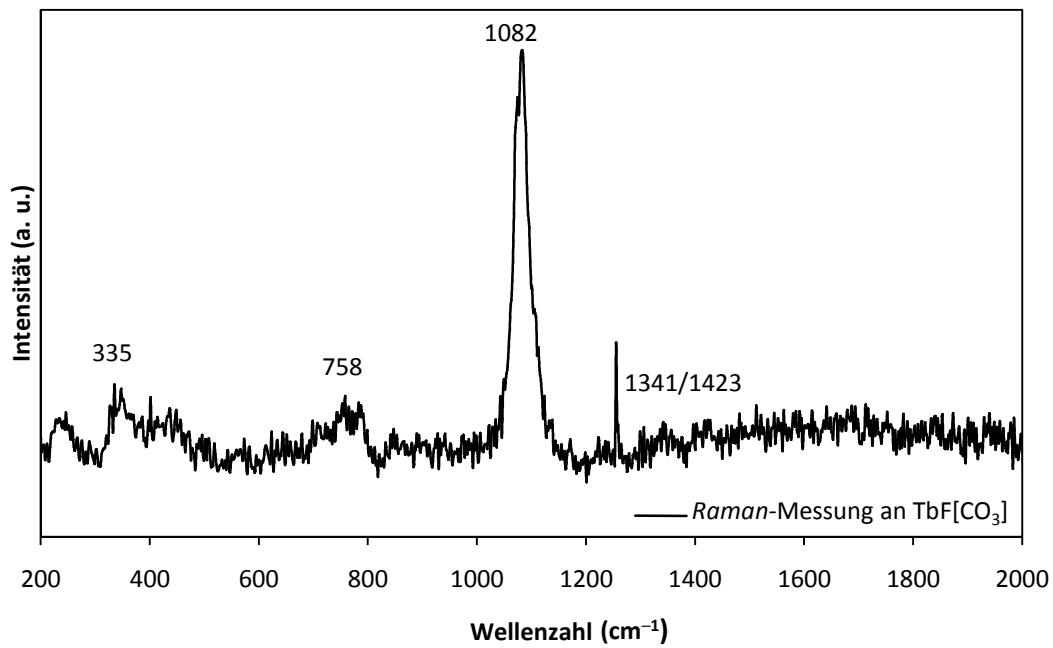


Abbildung 3.18:

Raman-Spektren von TbF[CO₃] (oben) und DyF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

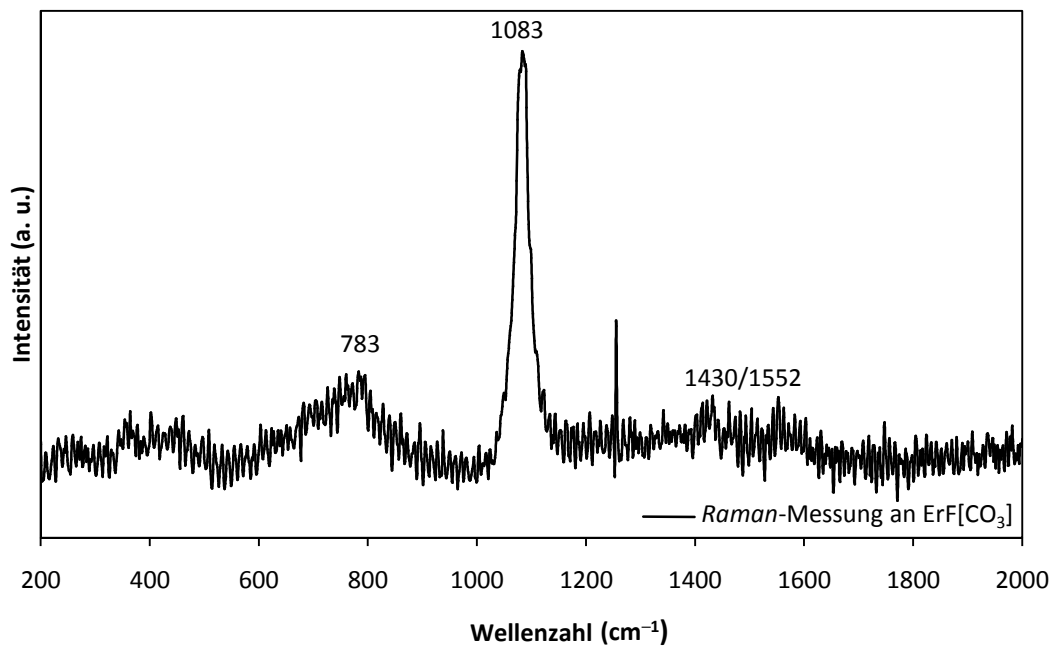
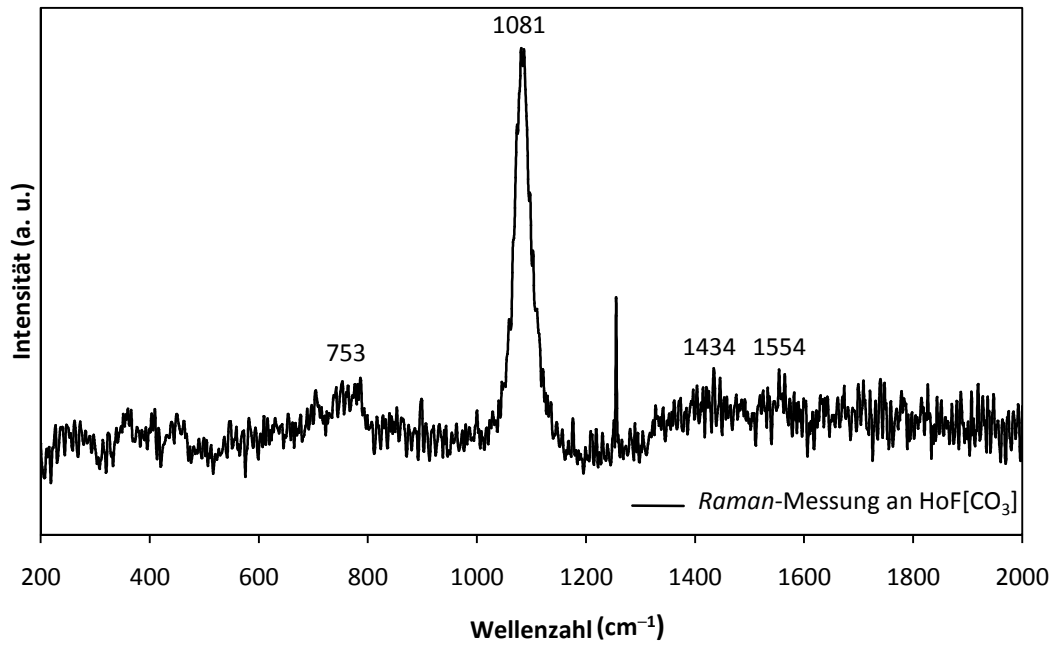


Abbildung 3.19:

Raman-Spektren von HoF[CO₃] (oben) und ErF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

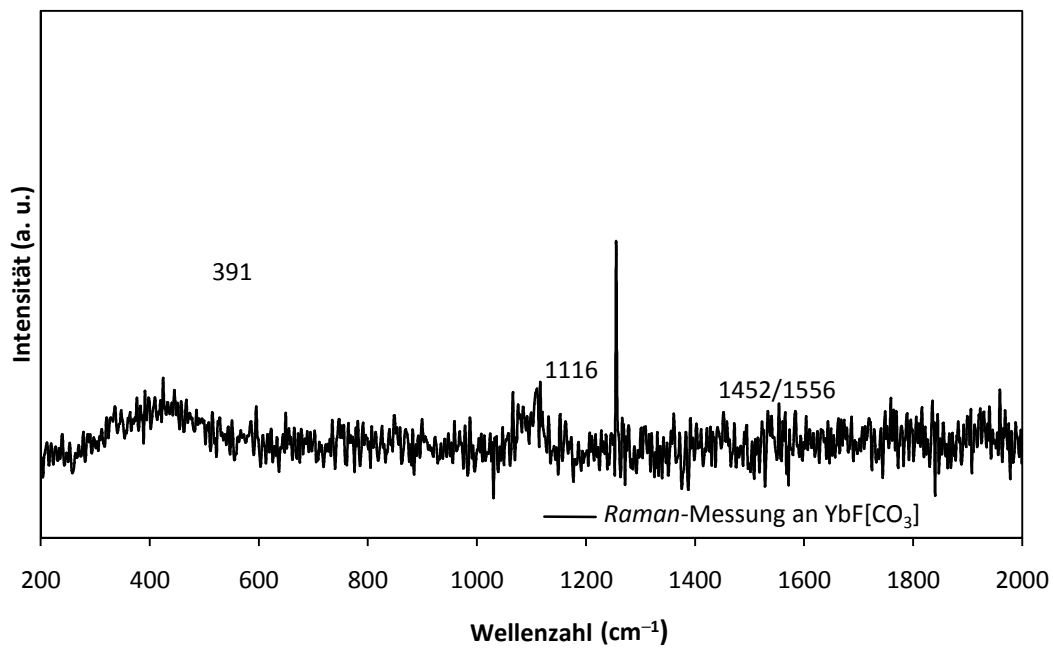
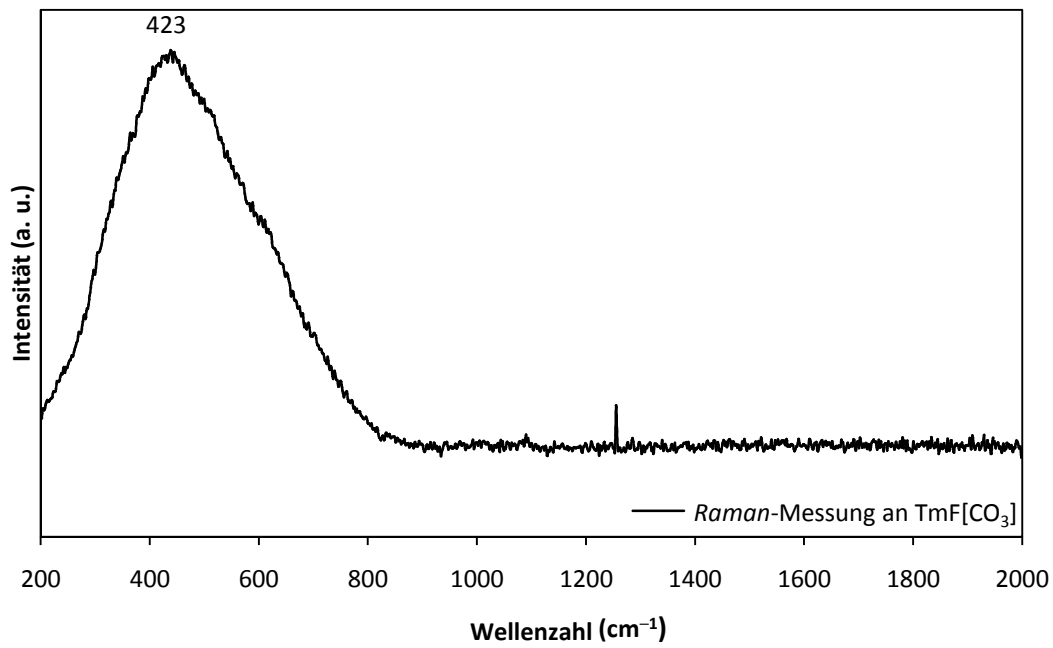


Abbildung 3.20:

Raman-Spektren von TmF[CO₃] (*oben*) und YbF[CO₃] (*unten*) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

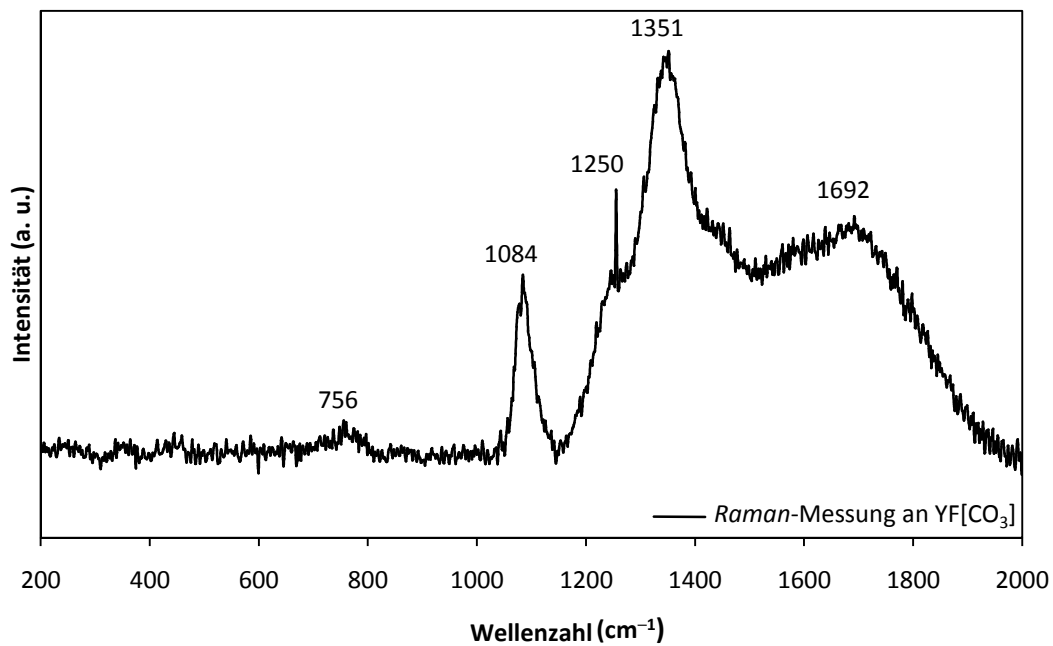
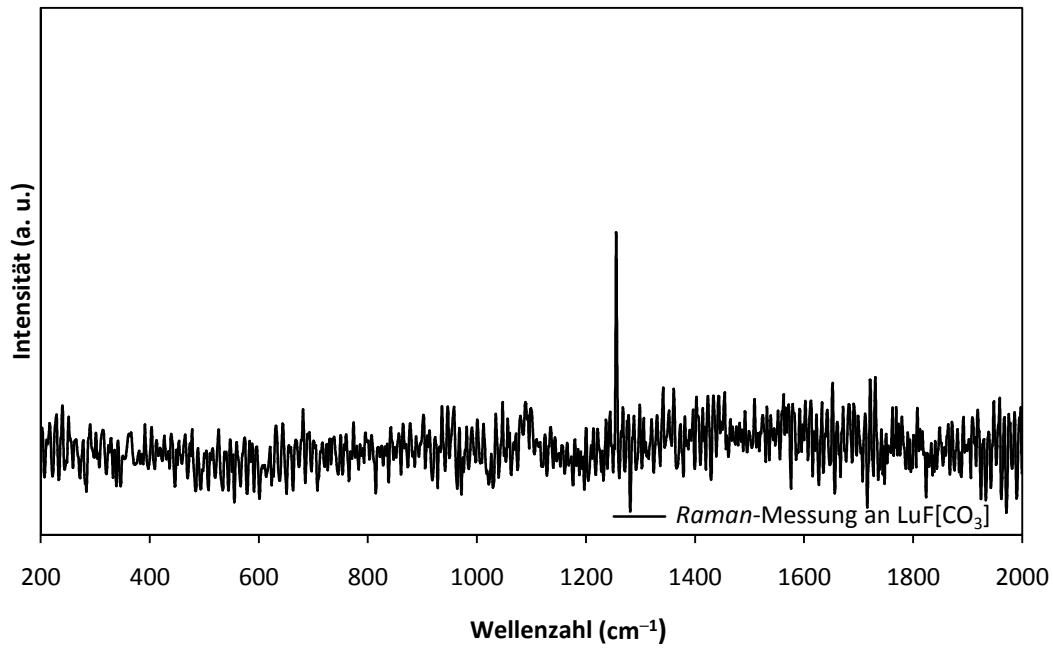


Abbildung 3.21:

Raman-Spektren von LuF[CO₃] (oben) und YF[CO₃] (unten) im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

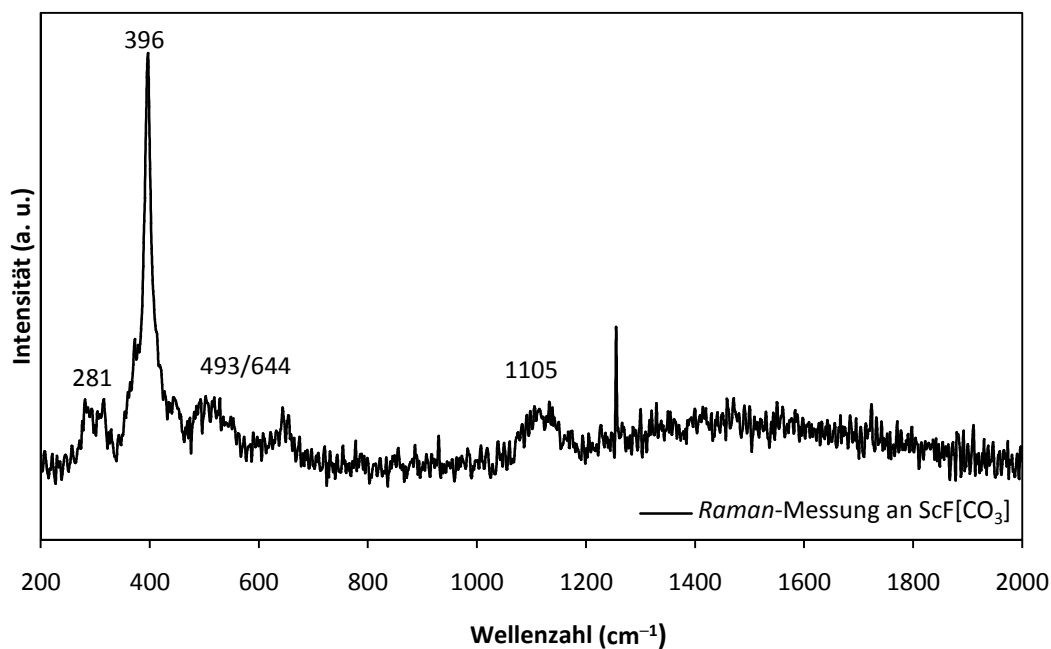


Abbildung 3.22:

Raman-Spektrum von ScF[CO₃] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

In den Abbildungen Abbildung 3.15 –Abbildung 3.22 sind die *Raman*-Spektren der Verbindungen MF[CO₃] ($M = \text{Ce} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) zu sehen. Die oftmals sehr schwachen Banden sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Aussagekraft der *Raman*-Spektren ist aufgrund des durchweg schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses nicht besonders hoch. Dies kann wohl durch den amorphen Charakter der Proben erklärt werden. Trotzdem lassen sich bei allen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonat-Vertretern bis auf jene mit Thulium (Abbildung 3.20) und Lutetium (Abbildung 3.21), Banden finden, die im Bereich der zu erwartenden Signale der Carbonat-Anionen liegen. Somit deuten die *Raman*-Messungen auf die Anwesenheit von Carbonat [CO₃]²⁻ hin.

Tabelle 3.2:

Zuordnung der *Raman*-aktiven Schwingungen der Carbonat-Anionen $[\text{CO}_3]^{2-}$ in verschiedenen carbonathaltigen Verbindungen (alle in cm^{-1}).

Verbindung	Schwingungsbanden (in cm^{-1})							
	ν_4 , out-of-plane bend		ν_2 , in-plane bend	ν_3 , stretch				$2\nu_2$ oder $\nu_1 + \nu_4$
CeF[CO ₃]	742	–	–	1100	1276	1437	1595	–
PrF[CO ₃]	743	–	–	1103	1248	1320	1667	–
NdF[CO ₃]	–	–	–	1240	1356	1602	1673	–
SmF[CO ₃]	728	–	–	1106	1253	1365	–	–
EuF[CO ₃]	753	–	–	1096	1345	1594	–	–
GdF[CO ₃]	742	–	–	1103	1255	1334	–	–
TbF[CO ₃]	758	–	–	1082	1341	1423	–	–
DyF[CO ₃]	765	–	–	1084	1419	–	–	–
HoF[CO ₃]	753	–	–	1081	1434	1554	–	–
ErF[CO ₃]	783	–	–	1083	1430	1552	–	–
TmF[CO ₃]	–	–	–	–	–	–	–	–
YbF[CO ₃]	–	–	–	1116	1452	–	–	–
LuF[CO ₃]	–	–	–	–	–	–	–	–
YF[CO ₃]	756	–	–	1084	1250	1351	1692	–
ScF[CO ₃]	–	–	–	1105	–	–	–	–
Ca[CO ₃]- Gläser [70]	690	722	870	999	1300	1437	1570	1777
K ₂ [CO ₃]- Gläser [70]	690	720	–	1072	1387	1447	1525	–

Festkörper-Infrarot-Spektroskopie

Da die vorliegenden isolierten Oxocarbonat-Einheiten $[\text{CO}_3]^{2-}$ in schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sehr gut sichtbar sein sollten, wurden die Proben zusätzlich Festkörper-Infrarot-Messungen unterzogen. Die Messungen sind zum Einen der Nachweis für die Existenz von Carbonat-Anionen in den Verbindungen $\text{MF}[\text{CO}_3]$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$), zum Anderen können sie auch Rückschlüsse auf die Struktur zulassen. Im IR-Schwingungsspektrum von $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ im *Bastnäsit*-Typ lassen sich Schwingungsbanden bei 1427 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} , 871 cm^{-1} , 846 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 705 cm^{-1} und 682 cm^{-1} beobachten (Abbildung 3.23, *oben*). Diese stimmen mit den in carbonathaltigen Mineralien gemessenen Signalen überein [71]. In Tabelle 3.3 sind die vorhandenen Schwingungen der Produkte $\text{MF}[\text{CO}_3]$ ($M = \text{La} - \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$) der Abbildung 3.23 –Abbildung 3.30 zusammengefasst. Hierbei wird ab dem Selten-Erd-Metall Neodym das Vorhandensein einer $\text{B}_{2\nu_{as}}$ -Schwingung und somit der Abbau der Symmetrie des Carbonat-Anions von der suggerierten D_{3h} -Symmetrie im *Bastnäsit*-Typ zur C_{2v} -Symmetrie deutlich [33]. Zudem fällt das Spektrum von $\text{ScF}[\text{CO}_3]$ durch deutlich verschobene Schwingungsbanden (Abbildung 3.21, *oben*) auf und damit aus der Reihe.

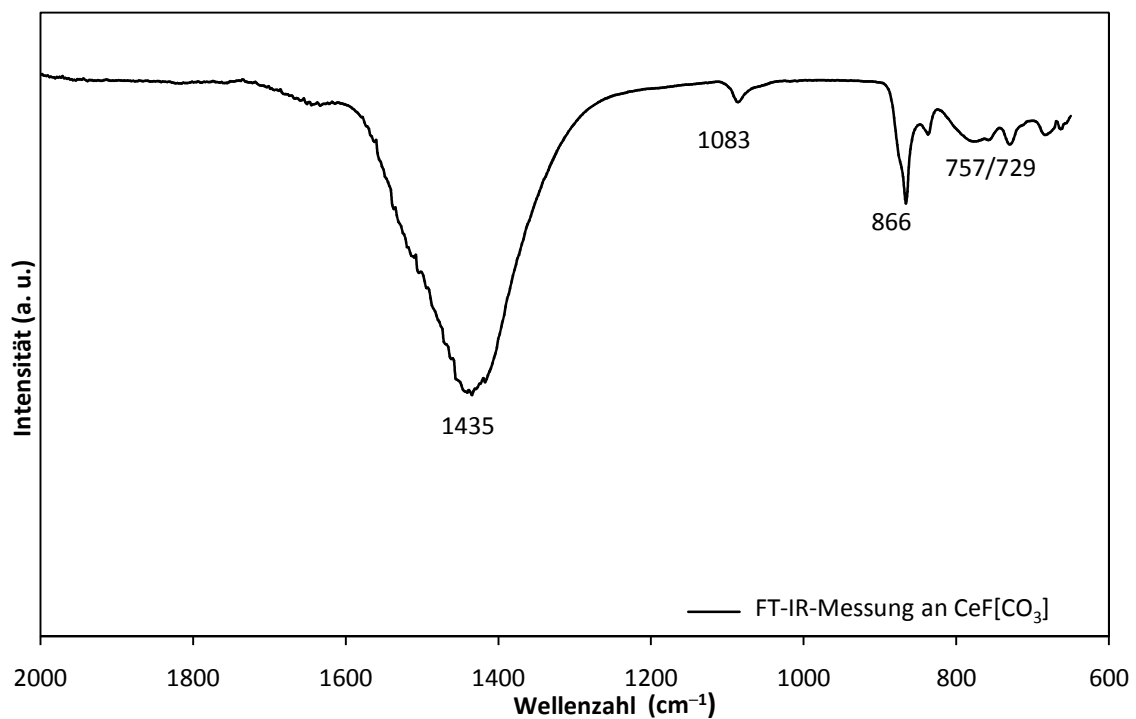
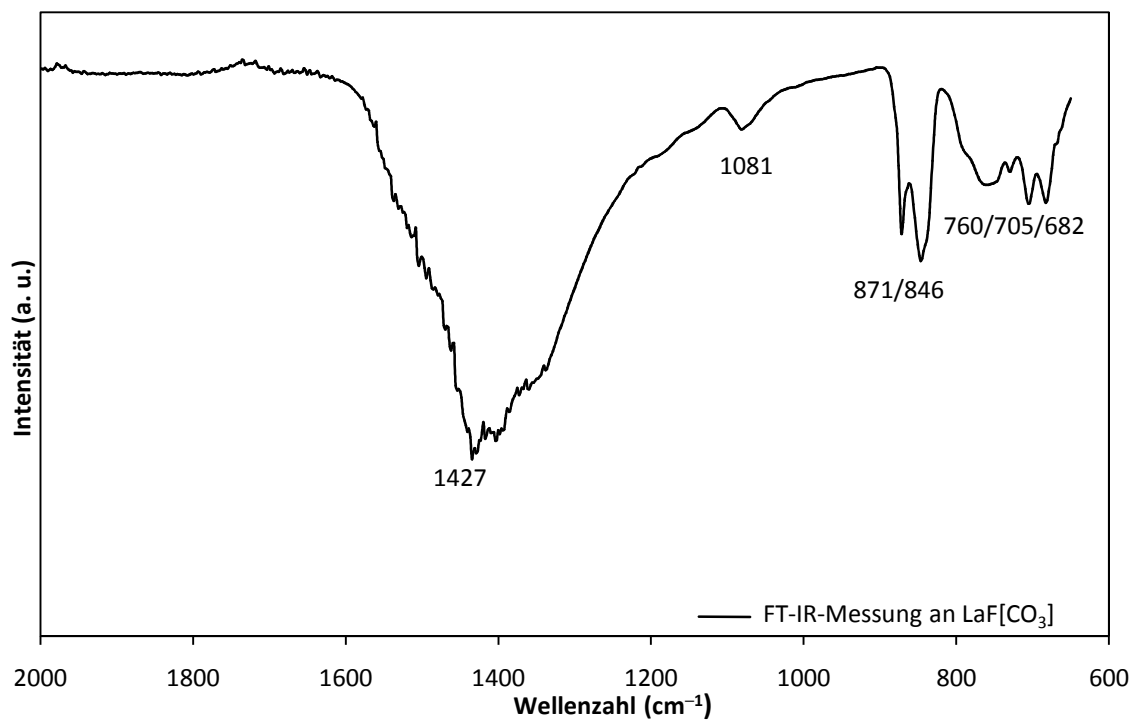


Abbildung 3.23:

FT-IR-Spektren von LaF[CO₃] (*oben*) und CeF[CO₃] (*unten*) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

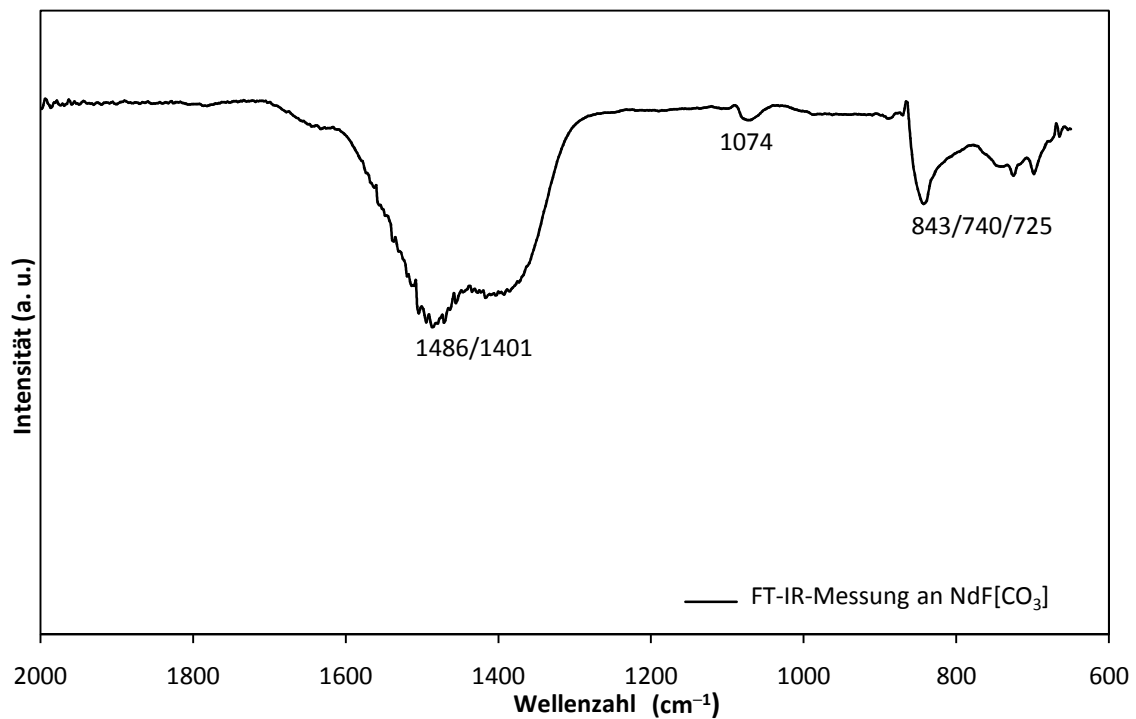
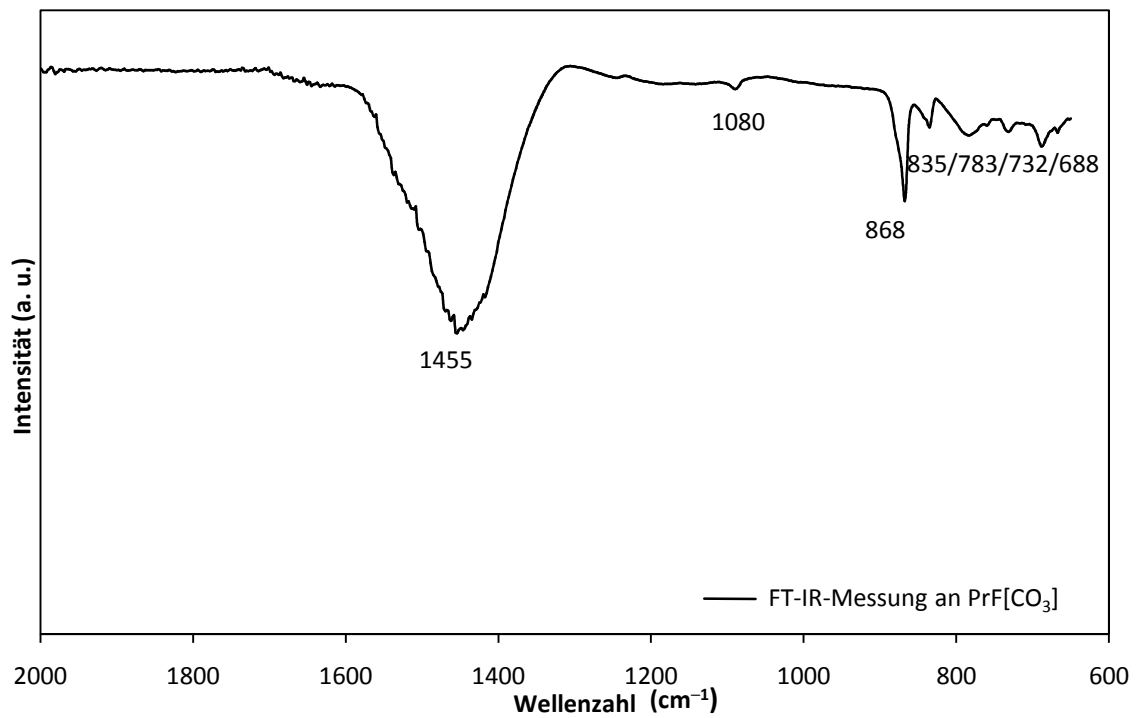


Abbildung 3.24:

FT-IR-Spektren von $\text{PrF}[\text{CO}_3]$ (oben) und $\text{NdF}[\text{CO}_3]$ (unten) im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

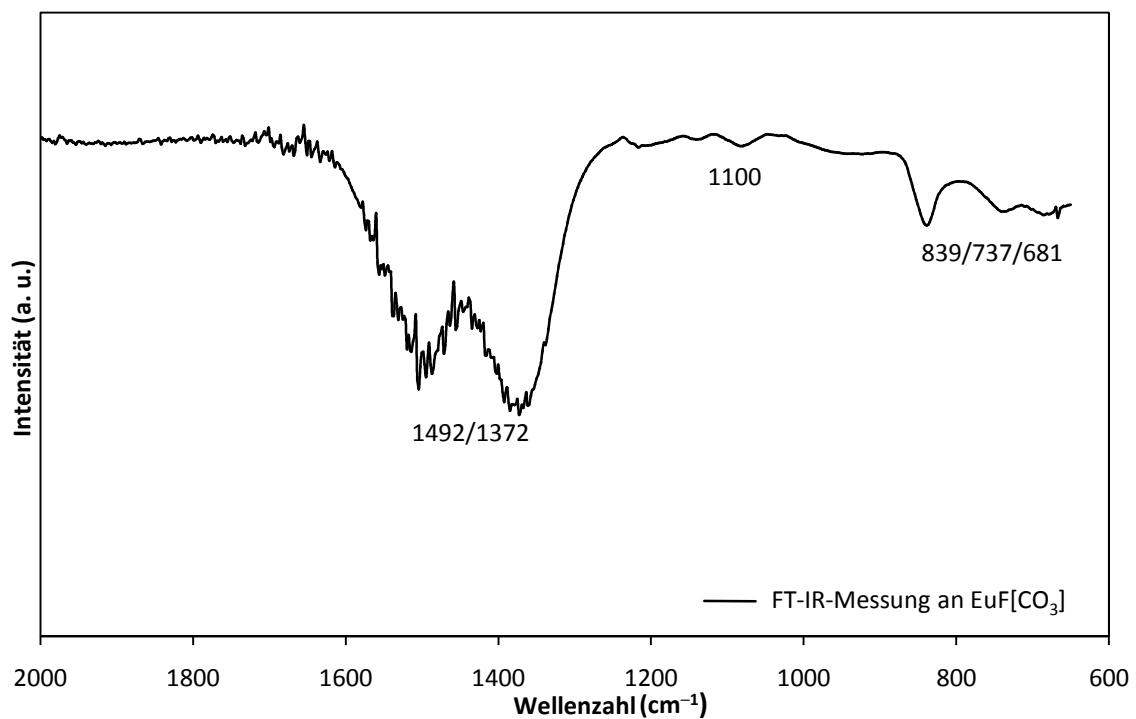
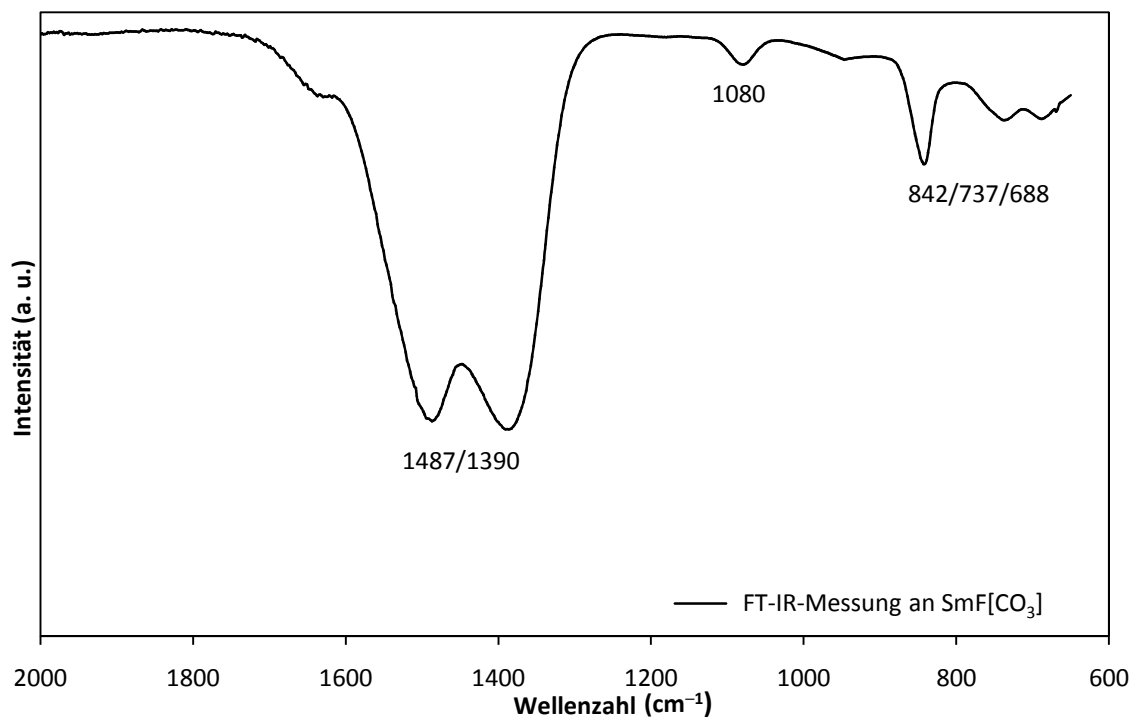


Abbildung 3.25:

FT-IR-Spektren von SmF[CO₃] (oben) und EuF[CO₃] (unten) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

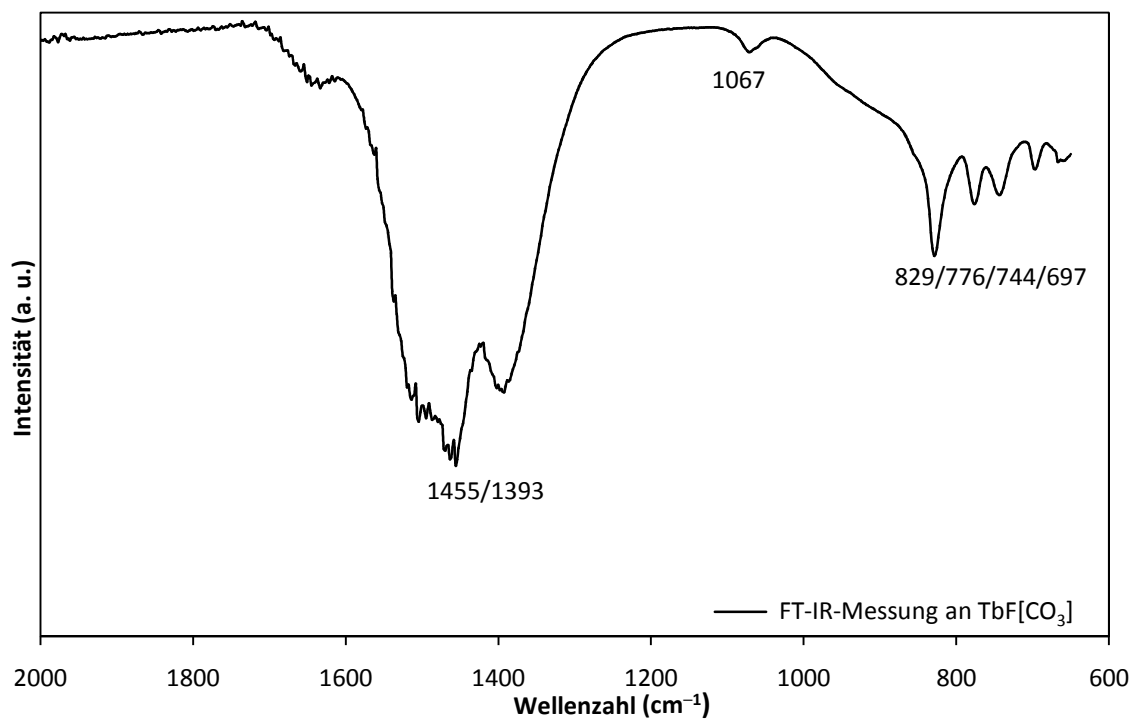
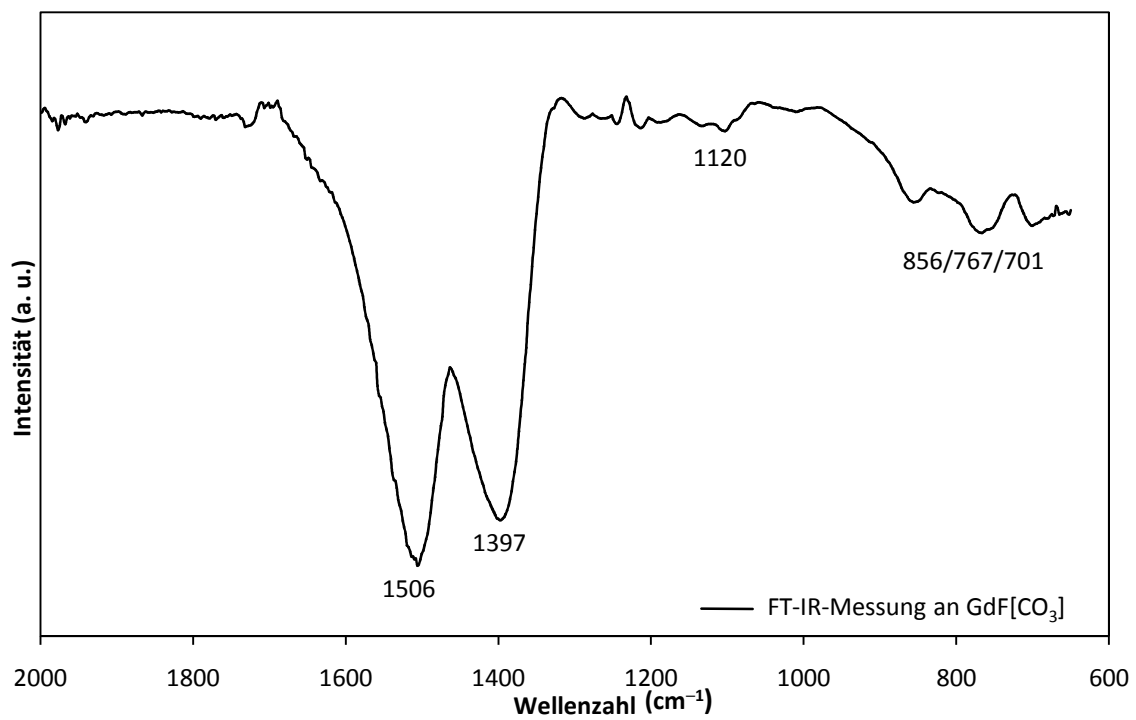


Abbildung 3.26:

FT-IR-Spektren von $\text{GdF}[\text{CO}_3]$ (oben) und $\text{TbF}[\text{CO}_3]$ (unten) im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

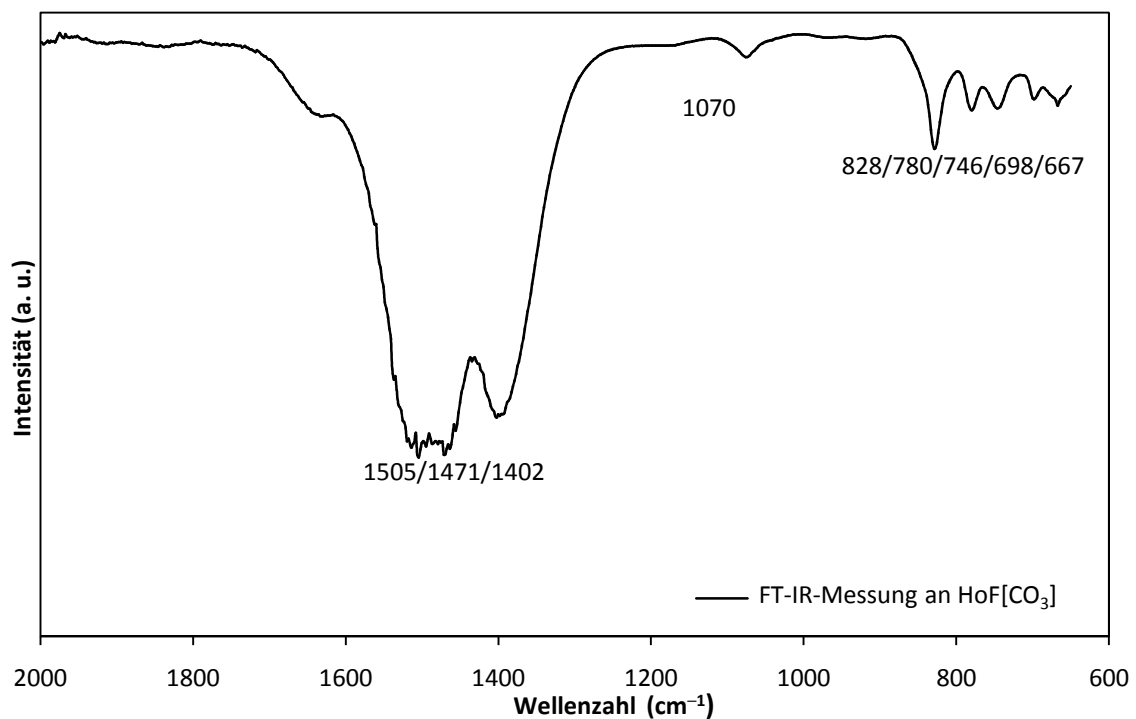
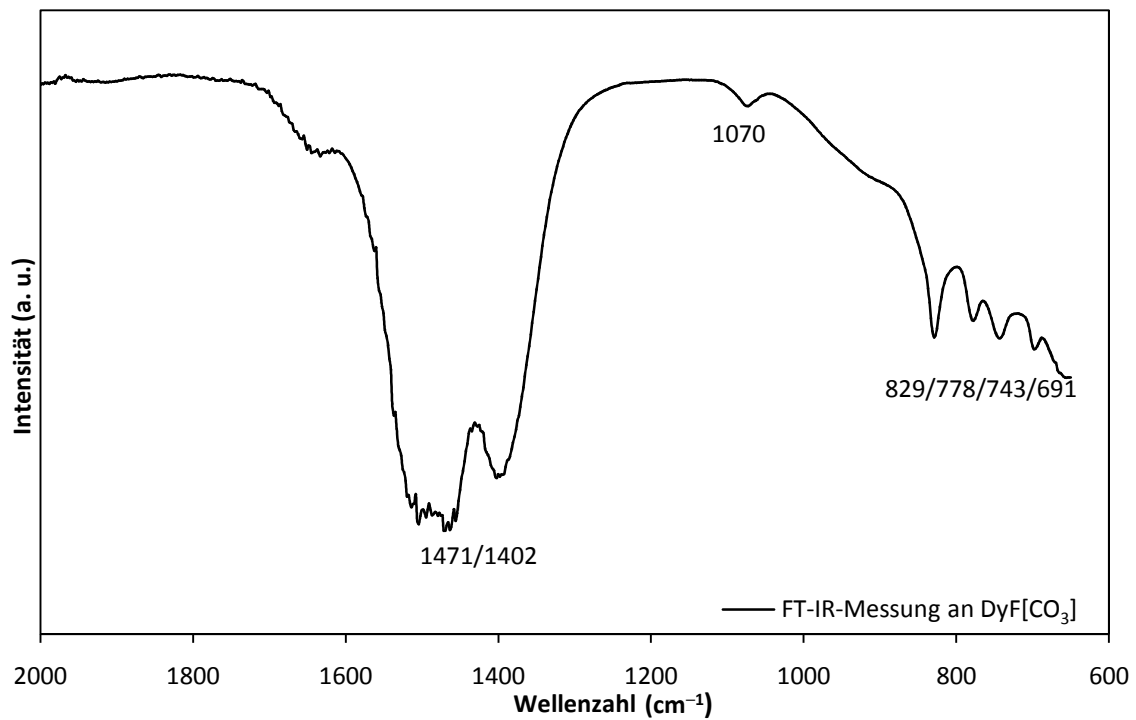


Abbildung 3.27:

FT-IR-Spektren von DyF[CO₃] (*oben*) und HoF[CO₃] (*unten*) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

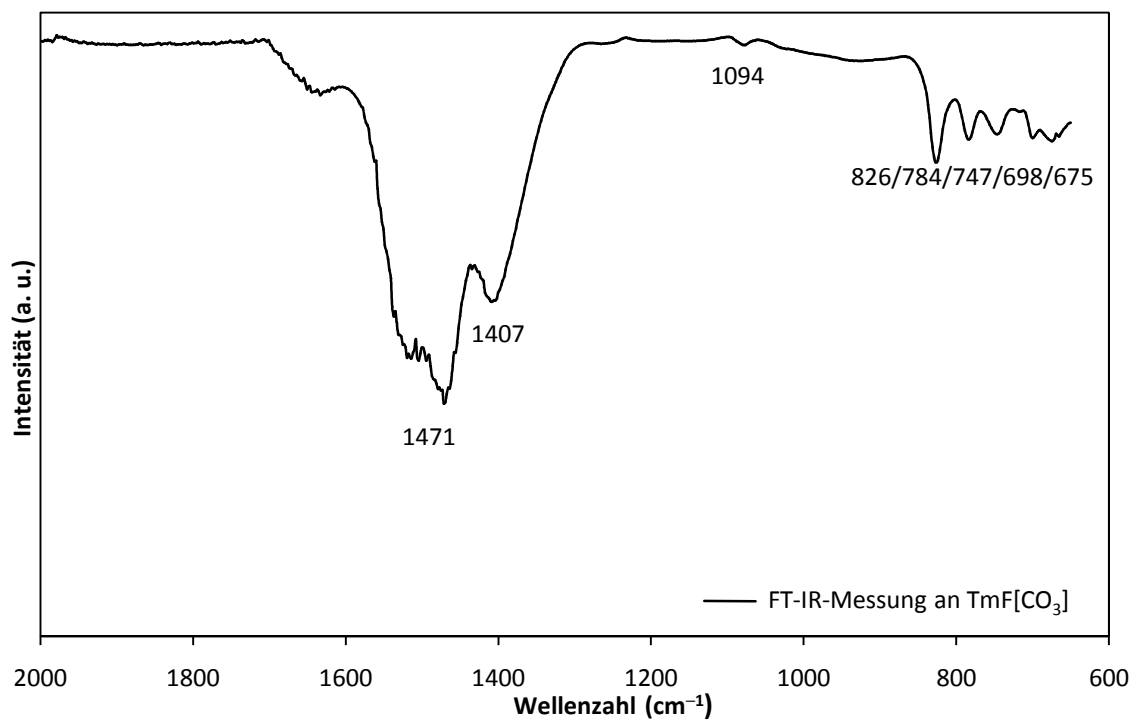
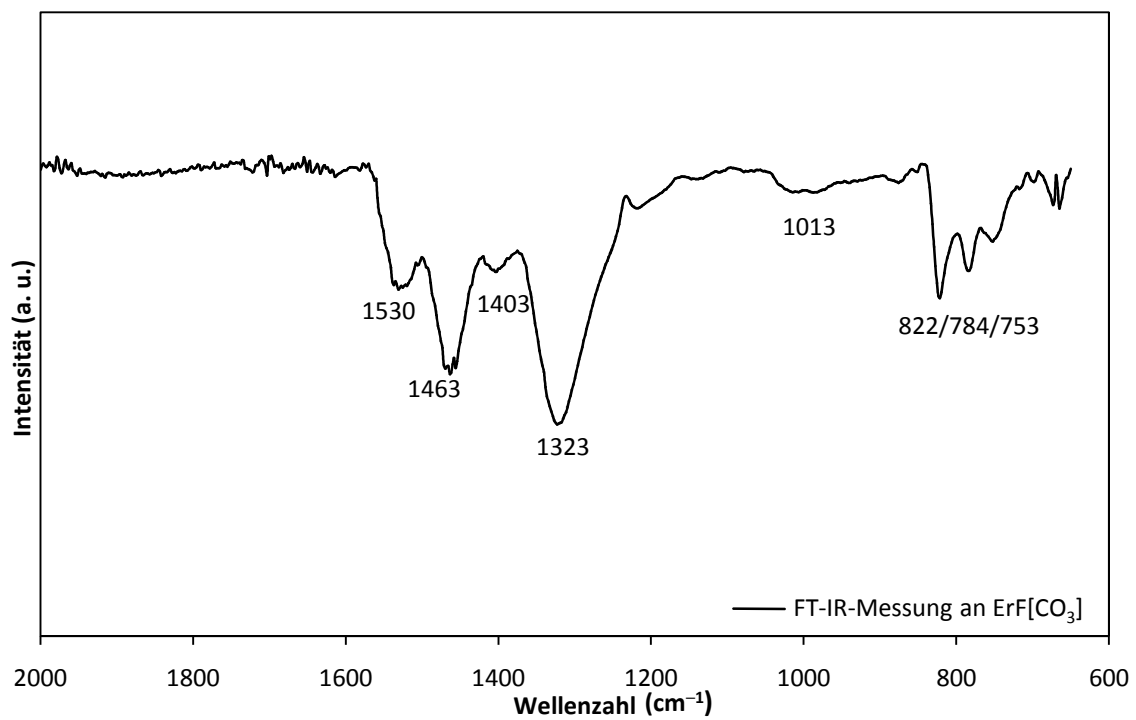


Abbildung 3.28:

FT-IR-Spektren von $\text{ErF}[\text{CO}_3]$ (*oben*) und $\text{TmF}[\text{CO}_3]$ (*unten*) im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

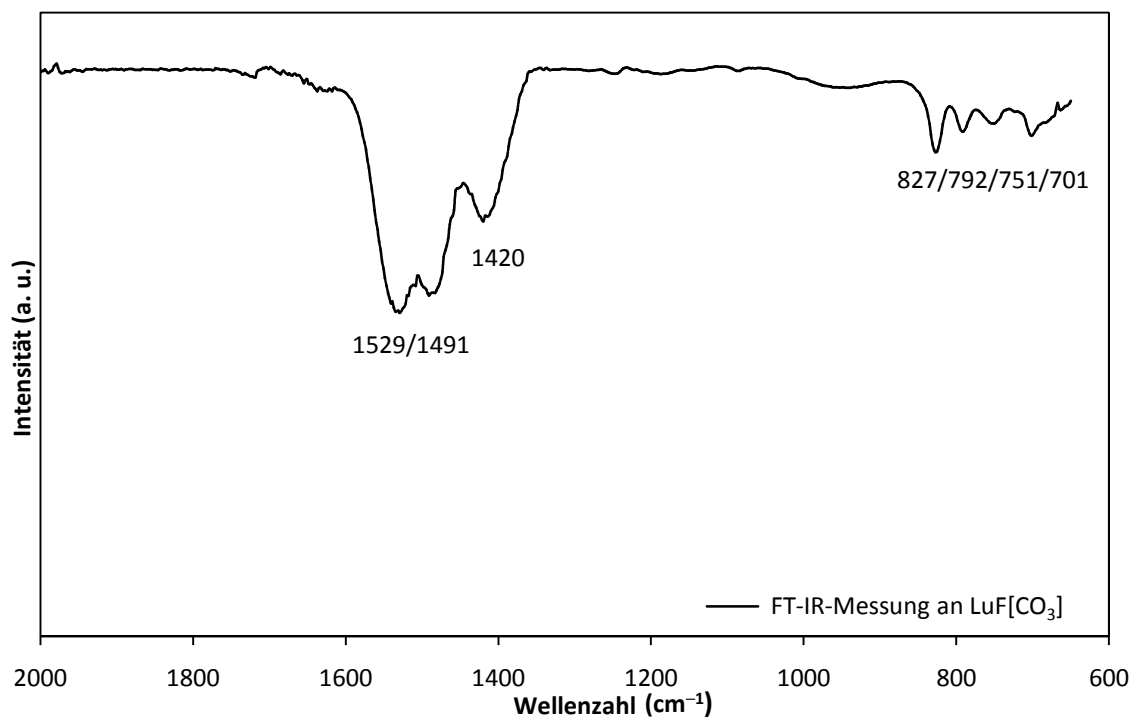
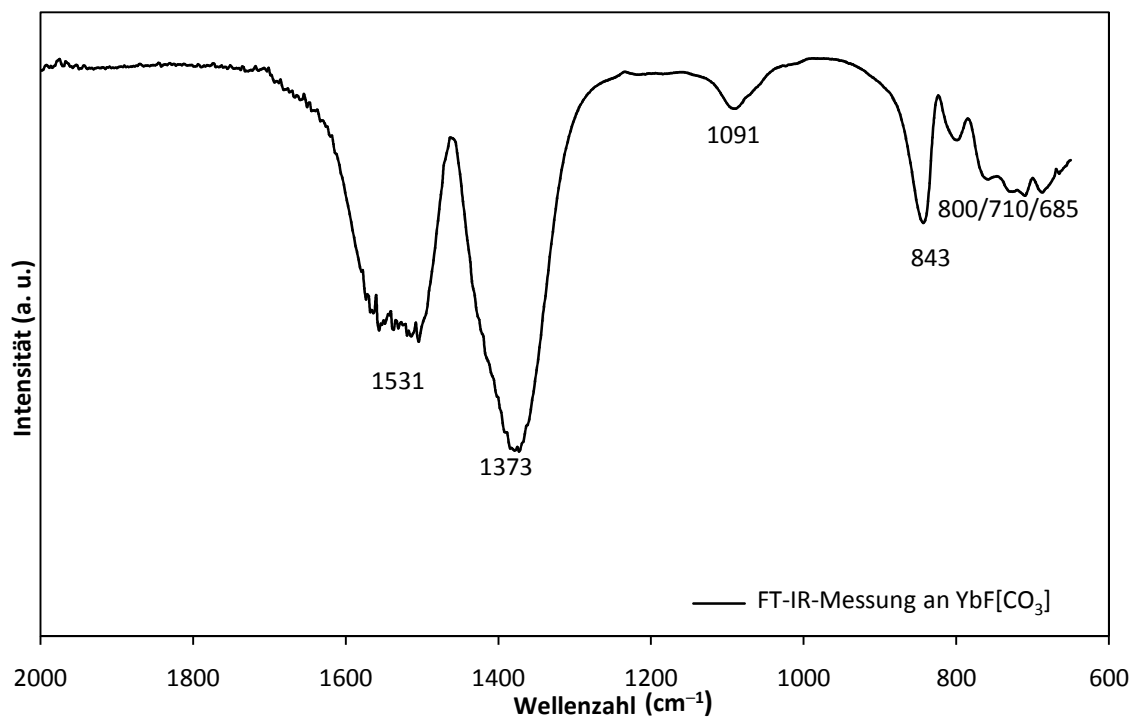


Abbildung 3.29:

FT-IR-Spektren von $\text{YbF}[\text{CO}_3]$ (*oben*) und $\text{LuF}[\text{CO}_3]$ (*unten*) im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

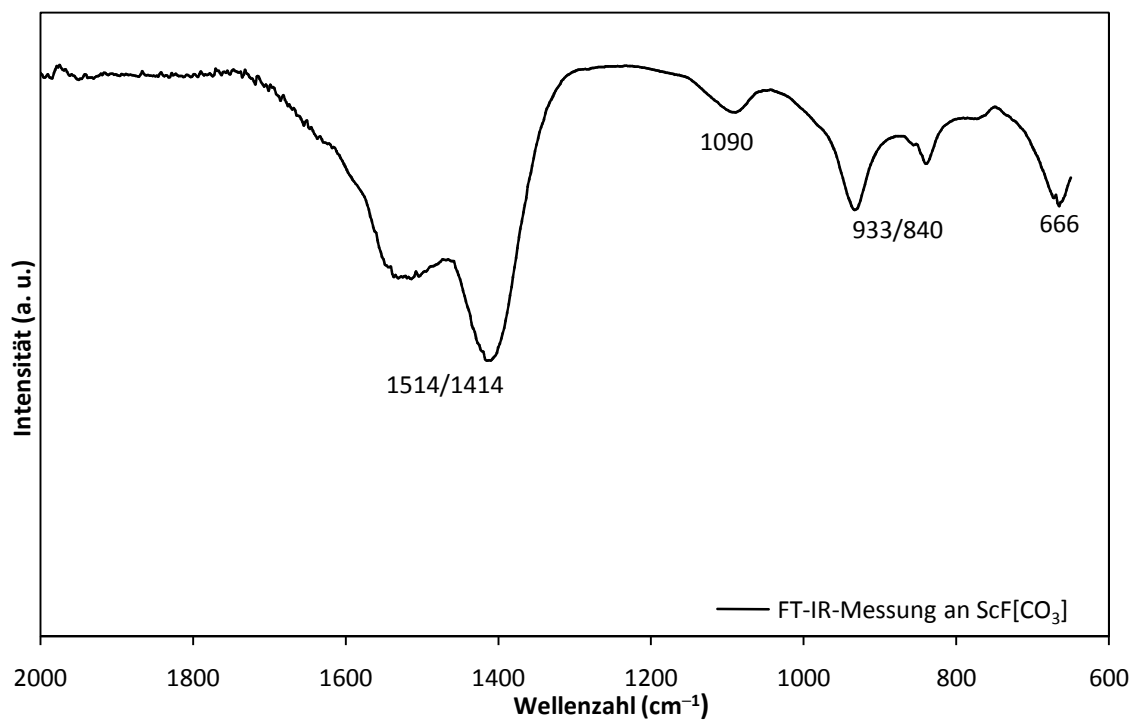
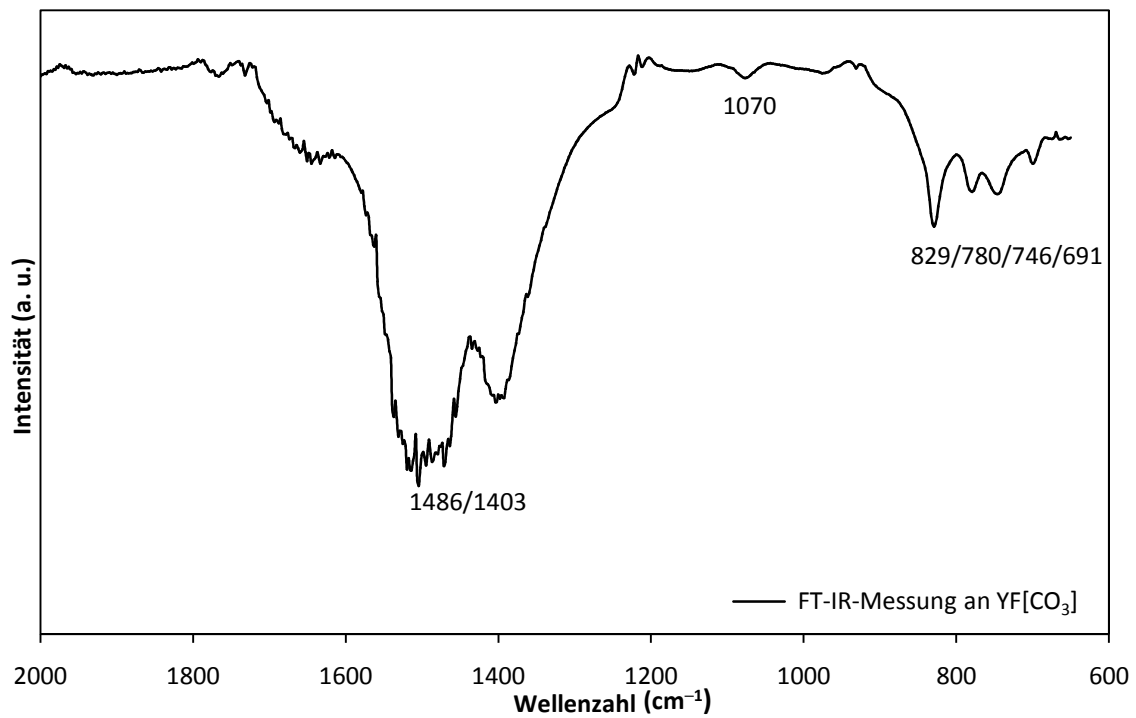


Abbildung 3.30:

FT-IR-Spektren von YF[CO₃] (*oben*) und ScF[CO₃] (*unten*) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

Tabelle 3.3:

Vergleich der verschiedenen IR-aktiven Schwingungen der Produkte $MF[CO_3]$ mit $M = La - Nd, Sm - Lu, Y$ und Sc .

Verbindung	Schwingungsbanden (in cm^{-1})										
	A_1, ν_{as}		B_2, ν_{as}		A_1, ν_{as}		B_2, δ				
Schwingung											
LaF[CO ₃]	1427				1081	871	846	760	705	682	
CeF[CO ₃]	1435				1083	866		757	729		
PrF[CO ₃]	1455				1080	868	835	783	732	688	
NdF[CO ₃]	1486		1401		1074	843		740	725		
SmF[CO ₃]	1487		1390		1080	842		737		688	
EuF[CO ₃]	1492		1372		1100	839		737		681	
GdF[CO ₃]	1506		1397		1120	856		767		701	
TbF[CO ₃]	1455		1393		1067	829		776	744	697	
DyF[CO ₃]	1471		1402		1070	829		778	743	691	
HoF[CO ₃]	1505	1471	1402		1070	828		780	746	698	667
ErF[CO ₃]	1530	1463	1403	1323	1013	822		784	753		
TmF[CO ₃]	1471		1407		1094	826		784	747	698	675
YbF[CO ₃]	1531		1373		1091	843		800	710	685	
LuF[CO ₃]	1529	1491	1420			827		792	751	701	
YF[CO ₃]	1486		1403		1070	829		780	746	691	
ScF[CO ₃]	1514		1414		1090	933	840			666	

3.3 Thermolyse der $MF[CO_3]$ -Precursoren zu Oxidfluoriden vom Typ MOF und deren Charakterisierung

3.3.1 Phasen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden mit der Zusammensetzung MOF

Erstmals beschrieben wurde eine Phase der Zusammensetzung MOF mit $M = La$ von *Klemm* und *Klein* im Jahre 1941. Sie veröffentlichten die kubische Form in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ [44]. Im Jahre 1951 beschrieb *Zachariasen* zudem die trigonale und die tetragonale Modifikation [45], [46]. Die in $P4/nmm$ kristallisierende β -Phase zeigt tetragonale Gitterkonstanten von $a = 409,1(1)$ pm und $c = 583,6(2)$ pm bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 2$). Die trigonale γ -Phase bildet die Raumgruppe $R\bar{3}m$ aus. Sie kristallisiert mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle und zeigt Gitterparameter von $a = 405,1(1)$ pm und $c = 2003,8(7)$ pm. Die kubische α -Phase weist Gitterparameter von $a = 575,6(3)$ pm auf und kann durch die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle beschrieben werden. Vergleicht man nun die Koordinationspolyeder um das M^{3+} -Kation, so findet man in allen drei Phasen eine achtfache Koordination in Gestalt eines leicht verzerrten Würfels (Abbildung 3.31). Während in der kubischen α -Phase eine Mischbesetzung der Anionenlagen aus Oxid- und Fluorid-Anionen vorliegt, ordnen diese in den anderen beiden Phasen aus. Die tetragonale β -Phase bildet eine Fluorid- und eine Oxidebene in Form von Quadraten aus, während die trigonale γ -Phase eine trigonal antiprismatische Anordnung von Dreieckflächen aus O^{2-} - und F^- -Anionen zeigt, die ihrerseits noch von der gleichen Anionensorte überkappt sind.

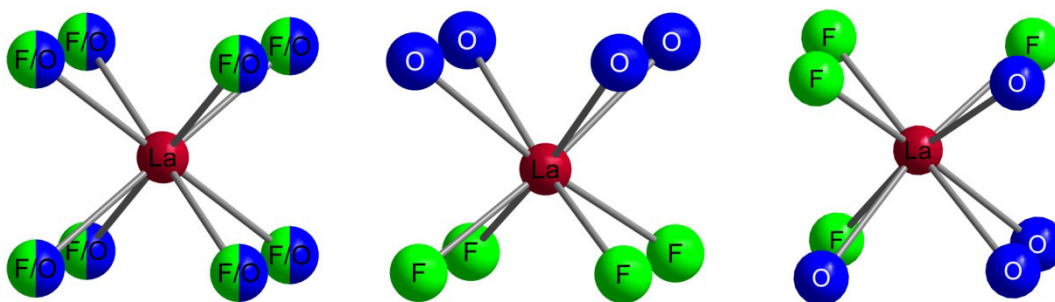


Abbildung 3.31:

Koordinationsumgebung der La^{3+} -Kationen in den drei unterschiedlichen Modifikationen von LaOF (kubisch: *links*, tetragonal: *mittig*, trigonal: *rechts*).

Für den Fall von trigonalem LaOF finden sich interatomare Abstände von $d(\text{La-O}) = 240 - 242 \text{ pm}$ und $d(\text{La-F}) = 256 - 258 \text{ pm}$ [46], während sich im tetragonalen LaOF Bindungslängen von $d(\text{La-O}) = 241,5 \text{ pm}$ und $d(\text{La-F}) = 261,8 \text{ pm}$ ausbilden [46]. Bei diesen Abständen handelt es sich jeweils um einen singulären Abstand, der zu allen vier gleichartigen Anionen auftritt. In der kubischen, zu dem Mineral *Fluorit* (CaF_2) isostrukturellen, Hochtemperaturphase bildet sich nur ein einziger Abstand zu den mit Oxid- und Fluorid-Anionen mischbesetzten Lagen aus ($d(\text{La-O/F}) = 249,2 \text{ pm}$), der achtmal vorkommt. Aus dieser Hochtemperaturphase können die beiden anderen Phasen durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen abgeleitet werden. Die trigonale Phase geht durch zweistufigen Symmetriestieg aus der Hochtemperaturphase hervor (Abbildung 3.32). Der erste Abstieg ist ein *translationsgleicher* Übergang vom Index 4, bei dem der Abstieg von $Fm\bar{3}m$ in die direkte Untergruppe $R\bar{3}m$ erfolgt. Im zweiten Schritt wird mit Hilfe eines *isomorphen* Übergangs vom Index 2 eine Elementarzelle mit verdoppelter c-Achse erzeugt.

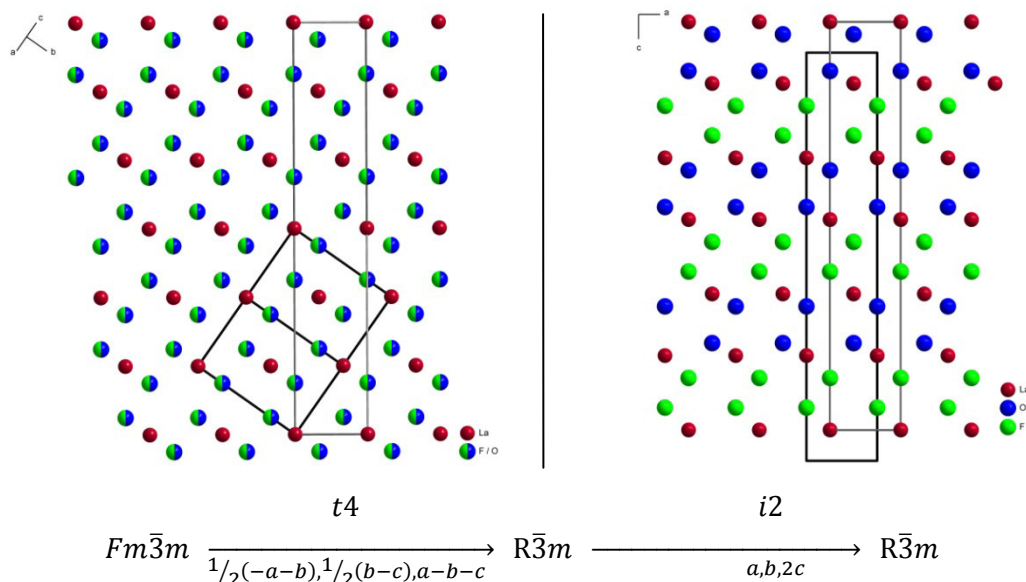


Abbildung 3.32:

Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der kubischen α -Phase und der trigonalen γ -Phase von LaOF.

Der Übergang von der kubischen zu der tetragonalen Phase von LaOF wird durch Symmetriestieg von $Fm\bar{3}m$ nach $I4/mmm$ durch einen *translationsgleichen* Übergang vom Index 3 erzeugt. Nach einem *klassengleichen* Übergang von der innenzentrierten Raumgruppe $I4/mmm$ zur primitiven Untergruppe $P4/nmm$ mit dem Index 2 erhält man die Raumgruppe $P4/nmm$ von tetragonalem LaOF (Abbildung 3.33). In den beiden Abbildungen (Abbildung 3.32 –Abbildung 3.33) ist der schichtartige Aufbau der Leichtanionen (Oxid und

Fluorid), welche in den Tetraederlücken einer kubisch-dichtesten Packung von Lanthan(III)-Kationen liegen, gut sichtbar. Die trigonale γ -Phase weist alternierende Anionen-Doppelschichten aus O^{2-} und F^- zwischen den Kationenschichten entlang der c -Achse auf, wogegen die tetragonale β -Modifikation alternierende Einfachschichten entlang dieser Richtung zeigt. In der Literatur wird die kubische Phase als Hochtemperaturphase angesehen, was durch die Mischbesetzung der Anionenlagen auch nahe liegt [44]. Eine Anordnung im kubischen Kristallsystem wäre in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ im Sinne einer aufgefüllten *Zinkblende*-Struktur (α -ZnS) mit heterocubanartiger Koordinationsfigur des La^{3+} -Kations möglich. Die beiden anderen Phasen werden als „Niedertemperaturphasen“ gesehen, wobei es sich bei der trigonalen Phase um die Zimmertemperaturform handelt [46]. Die tetragonale Phase dagegen bildet eine thermodynamische Zwischenform, was durch DFT-Rechnungen am Beispiel von YOF verifiziert werden konnte [33].

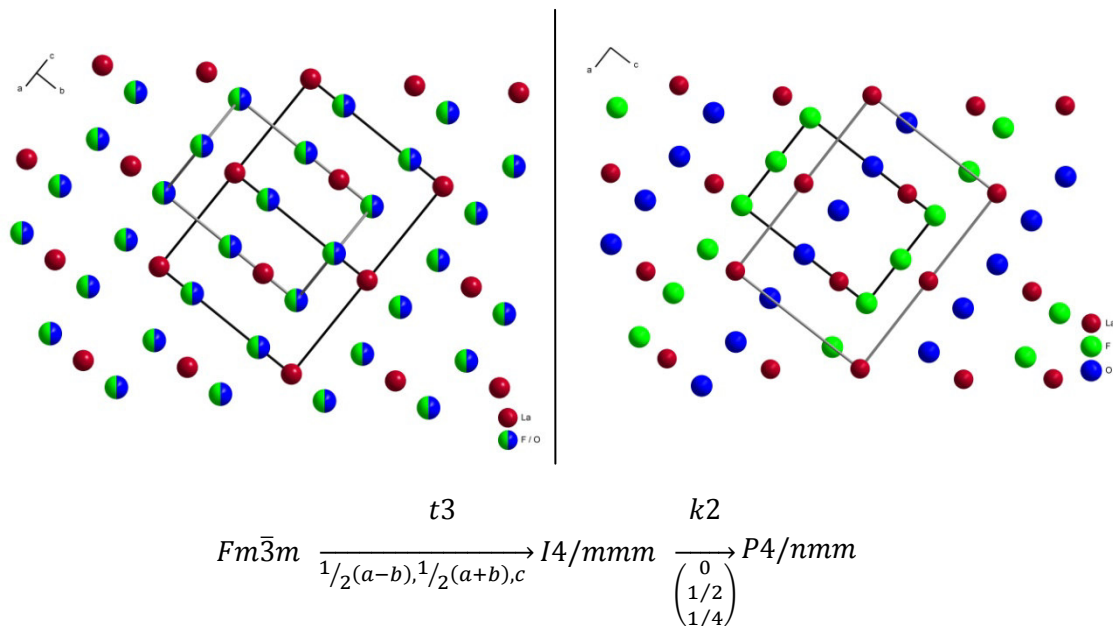
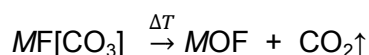


Abbildung 3.33:

Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der kubischen α -Phase und der tetragonalen β -Phase von LaOF.

3.3.2 Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden durch Thermolyse aus Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten

Aus den fein gepulverten $MF[CO_3]$ -Precursoren können die Zielprodukte MOF durch thermische Zersetzung unter Sauerstoffausschluss gemäß der Gleichung



erzeugt werden. Zur genauen Analyse diese am Beispiel von $LaF[CO_3]$ thermischen Zersetzung wurde dieser thermogravimetrisch untersucht. Die entsprechenden Messungen wurden bereits von *Janka* durchgeführt und beschrieben [33]. Diese Untersuchung diente nun zum Vergleich mit den Analysen von anderen carbonsäurehaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Derivaten (Kapitel 3.4.3). Nach Ablösung des anhaftenden Oberflächenwassers war bei diesen Messungen ein großer Massenverlust bei rund 400 °C zu verzeichnen, der als CO_2 (Molmasse: 44) identifiziert wurde (Abbildung 3.34). Hierbei war jedoch zunächst ein Massenabfall zu beobachten, der als Masse 17 und 18 identifiziert werden konnte, was für ein $OH\cdot$ -Radikal und H_2O spricht. Das bedeutet aber, dass dieser primäre Massenabfall wirklich durch anhaftendes Oberflächenwasser zustande kommt. Die beiden weiteren Stufen können der Masse 44 (CO_2) zugeordnet werden. Dies verifiziert die Zersetzung des Fluoridcarbonats zum Oxidfluorid. Abhängig von der Zersetzungstemperatur kommt es zur Ausbildung von verschiedenen Phasen. Die bei LaOF bekannte Trimorphie kann in Abhängigkeit der Temperatur tatsächlich gut beobachtet werden. Bei einer Zersetzungstemperatur von 450 °C erfolgt während der Zersetzung von $LaF[CO_3]$ die Bildung von trigonalem LaOF in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Unter Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf 650 °C erhält man tetragonales LaOF in der Raumgruppe $P4/nmm$. Bei der Thermolyse oberhalb von 850 °C bildet sich kubisches LaOF in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Zersetzungen fanden allesamt bei 600 °C in einem argongespülten Röhrenofen statt. Lediglich die Thermolyse von $LaF[CO_3]$ erfolgte erst bei 650 °C. Zunächst wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 120 °C erhitzt, um anhaftendes Restwasser vollständig auszutreiben. Dann erfolgte die Erhitzung auf 600 °C (bzw. 650 °C bei $LaF[CO_3]$) mit einer Heizrate von 10 K/min. Bei dieser Temperatur wurde zwei Stunden lang getempert und dann langsam über mehrere Stunden hinweg abgekühlt.

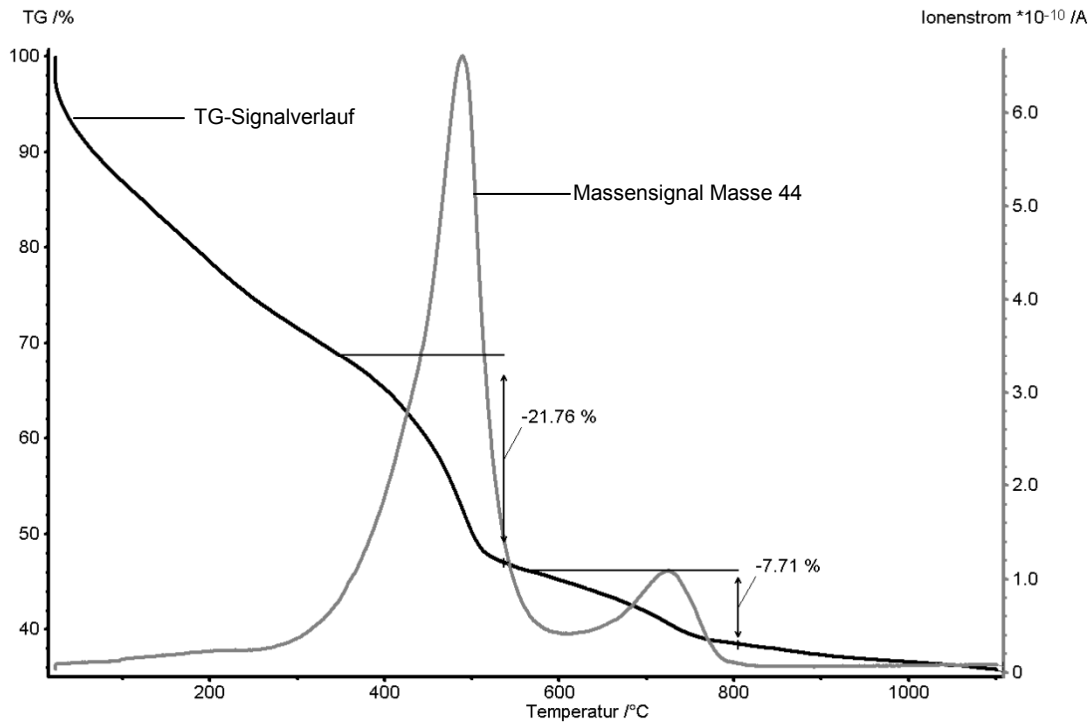


Abbildung 3.34:

Gekoppelte Thermogravimetrie- und Massenspektrometer-Untersuchungen (TG / MS) an LaF(CO₃).

3.3.3 Charakterisierung der erhaltenen Produkte MOF aus Selten-Erd-Metall-Fluorid-Oxocarbonaten

Die erhaltenen Produkte waren stets mikrokristallin und wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit simulierten Diffraktogrammen der gleichen Elemente oder Elemente ähnlichen Atomvolumens verglichen.

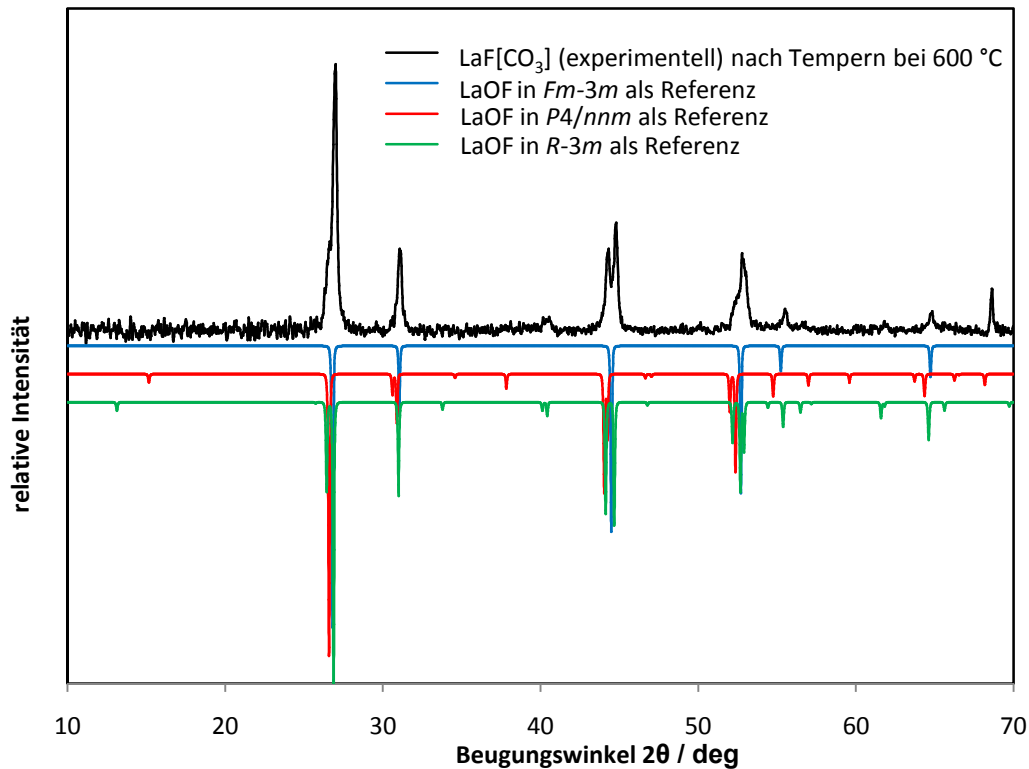


Abbildung 3.35:

Röntgendiffraktogramm von LaF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

Die bei 600 °C getemperte LaF[CO₃]-Probe wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 3.35). Im Vergleich mit den drei bekannten Phasen ist gut zu erkennen, dass sich die tetragonale Phase von LaOF in der Raumgruppe *P4/nmm* als Hauptprodukt gebildet hat, aber auch eine leichte Beimengung von trigonalem LaOF in der Raumgruppe $\bar{R}3m$ ist zu erkennen. Bei einer leicht erhöhten Zersetzungstemperatur (650 °C) lässt sich die trigonale Phase zu Gunsten der tetragonalen Phase vollständig verdrängen.

Im Falle des getemperten CeF[CO₃] lässt sich dagegen mittels Röntgenbeugung die Bildung von CeO₂ in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ detektieren. Hier ist unter Luftzutritt die Erzeugung des Oxids mit vierwertigem Cer gegenüber der des Oxidfluorids in derselben Raumgruppe stark bevorzugt (Abbildung 3.36). Bei der Pyrolyse von PrF[CO₃] ist deutlich die Bildung von trigonalem PrOF in der Raumgruppe $\bar{R}3m$ zu erkennen (Abbildung 3.37). Die in Abbildung 3.38 gezeigte Thermolyse von NdF[CO₃] führt ebenfalls zur Bildung der trigonalen NdOF-Phase in der Raumgruppe $\bar{R}3m$. Das selbe lässt sich bei den thermischen Zersetzungen der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Carbonate (MF[CO₃]) mit den Elementen *M* = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und Tm feststellen (Abbildung 3.39 –Abbildung 3.46), wobei sich bei der Bildung von HoOF, ErOF und TmOF auch noch die Entstehung des jeweiligen

kubischen Selten-Erd-Metall(III)-Sesquioxids M_2O_3 vom C-Typ in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ diagnostizieren lässt. Bei der Thermolyse von $YbF[CO_3]$ (Abbildung 3.47) bildet sich schließlich das kubische Sesquioxid Yb_2O_3 als Hauptprodukt. Die trigonale Phase von $YbOF$ lässt sich hier nur noch als Nebenprodukt finden. Die ebenfalls bekannte monokline Form von $YbOF$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit *Baddeleyit*-Struktur (ZrO_2) [57] bildet sich bei einer Zersetzungstemperatur von 650 °C überhaupt nicht, wohingegen sich bei der Thermolyse von $LuF[CO_3]$ eine Mischung von kubischen Lutetiums Sesquioxid (Lu_2O_3), trigonalem $LuOF$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und monoklinem $LuOF$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ im *Baddeleyit*- oder $ScOF$ -Typ bildet. $ScF[CO_3]$ zeigte als einziger Vertreter mit einem Element der Selten-Erd-Metalle keine Tendenz bei dieser Zersetzungstemperatur Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride zu bilden, obwohl $ScOF$ im ZrO_2 -Typ [61] mit siebenfach von Anionen ($4 O^{2-}$ und $3 F^-$) umgebenen Sc^{3+} -Kationen gut bekannt ist. Hier lässt sich einzig die Synthese von kubischen Scandiums Sesquioxid (Sc_2O_3) nachweisen (Abbildung 3.50:). Bei $YF[CO_3]$ ist dagegen die Bildung von trigonalem YOF in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ bevorzugt (Abbildung 3.49:). Yttrium verhält sich hier also seinem Volumen zwischen Dysprosium und Holmium entsprechend.

Damit lässt sich feststellen, dass sich die Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride des Formeltyps MOF ($M = Y, La - Nd, Sm - Lu$) über die Thermolyse von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Carbonaten ($MF[CO_3]$) sehr vorteilhaft herstellen lassen. Einzig die Gewinnung von $ScOF$ misslang. Die Ausbeute an $CeOF$ stellte sich als sehr gering heraus, was durch die hohe Stabilität von CeO_2 als Alternativprodukt zu erklären ist. Die Quellen für die theoretischen Pulverdaten sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

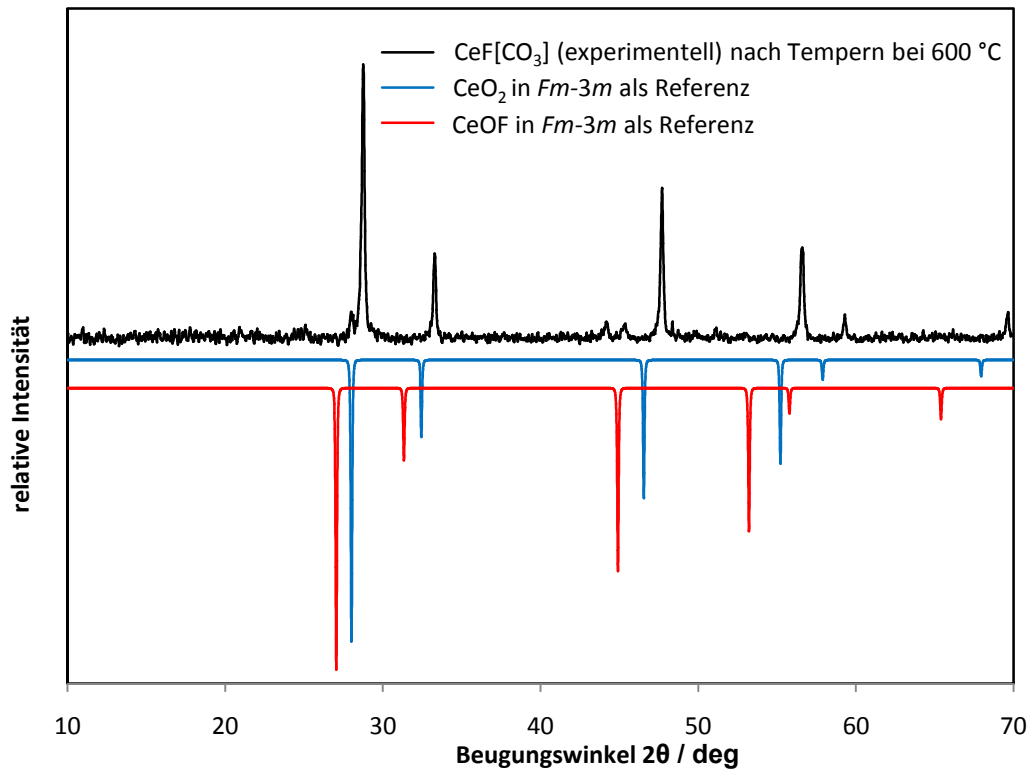


Abbildung 3.36:

Röntgendiffraktogramm von CeF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

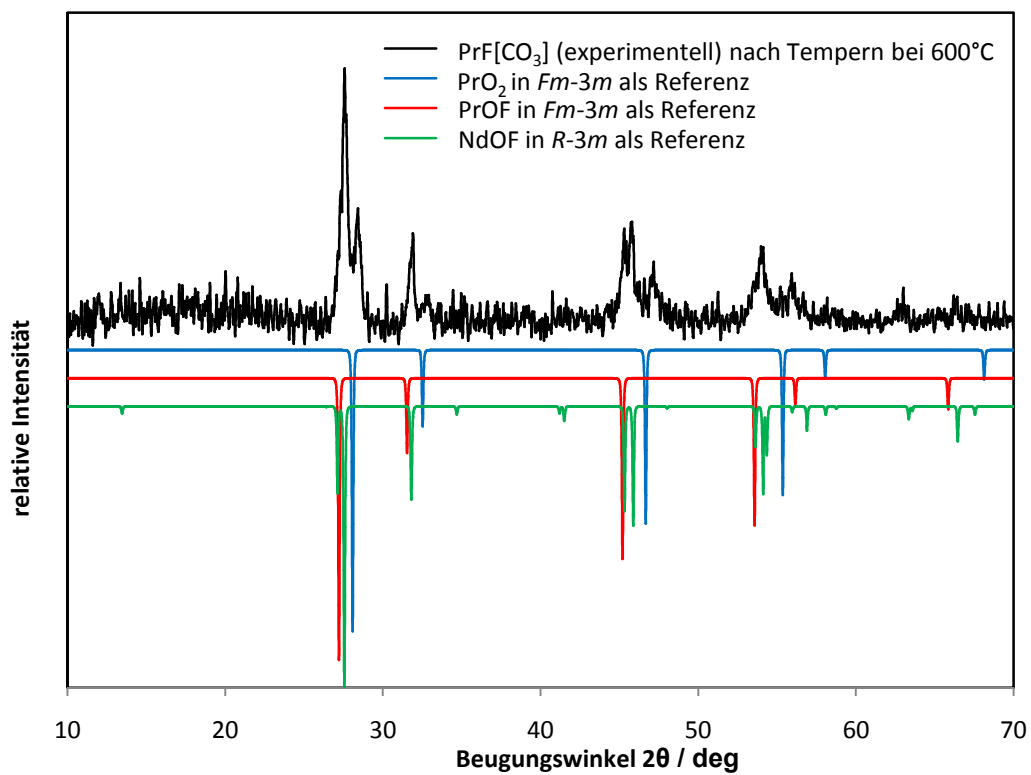


Abbildung 3.37:

Röntgendiffraktogramm von PrF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

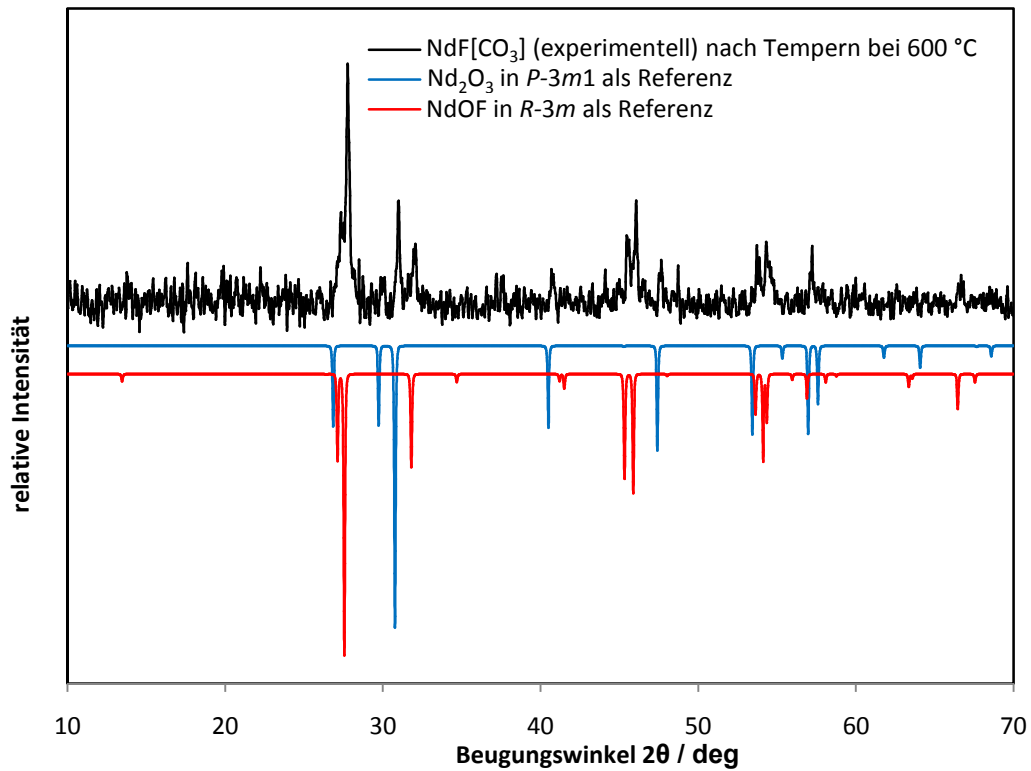


Abbildung 3.38:

Röntgendiffraktogramm von NdF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

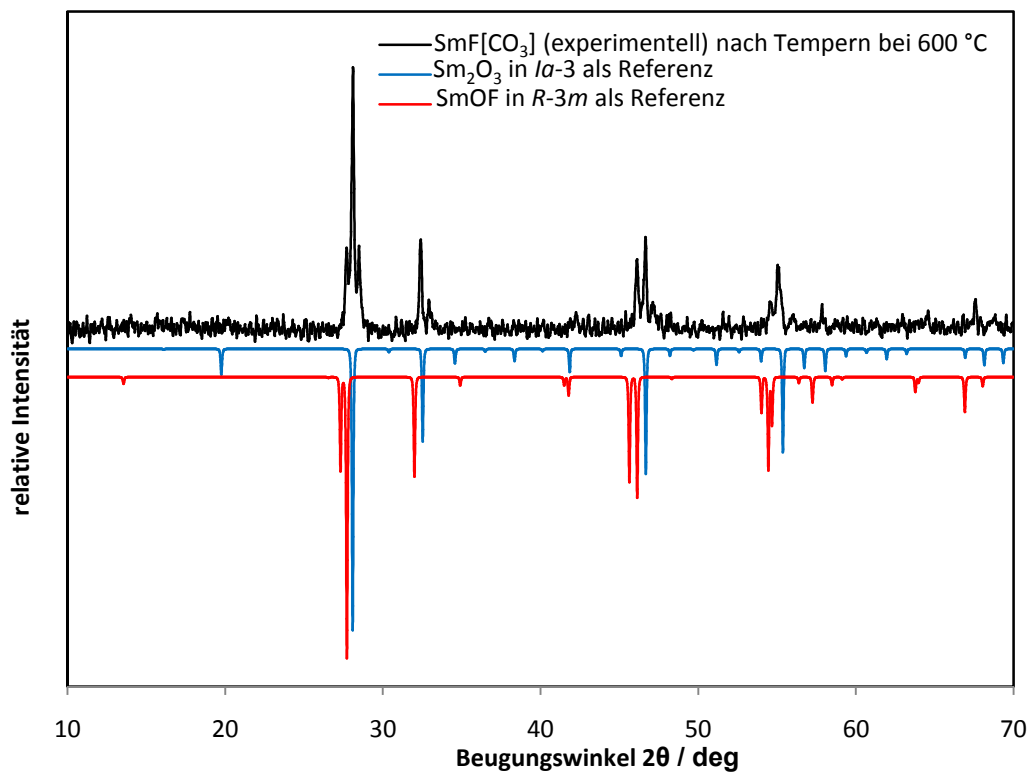


Abbildung 3.39:

Röntgendiffraktogramm von SmF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

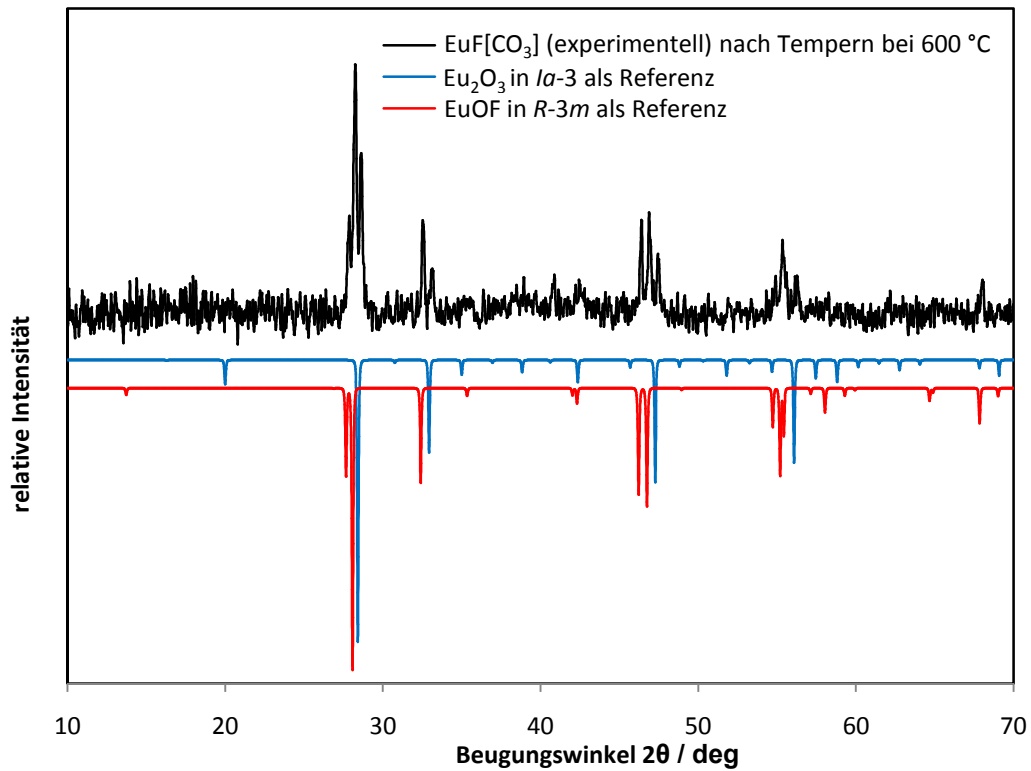


Abbildung 3.40:

Röntgendiffraktogramm von $\text{EuF}[\text{CO}_3]$ nach dem Tempern bei 600 °C.

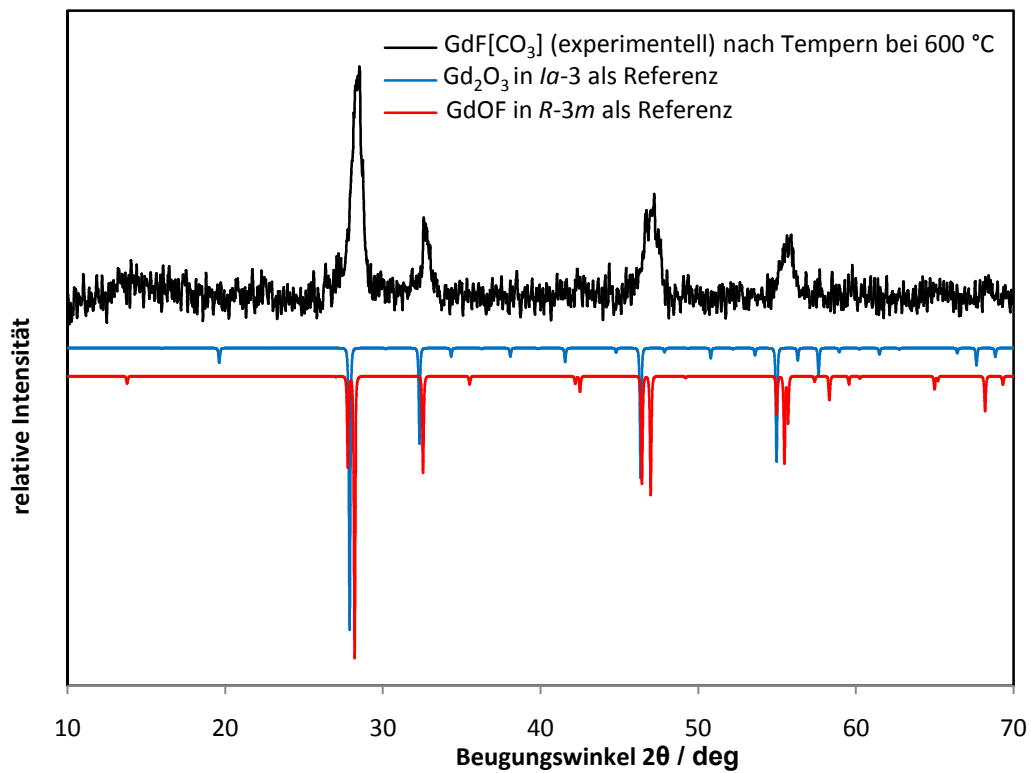


Abbildung 3.41:

Röntgendiffraktogramm von $\text{GdF}[\text{CO}_3]$ nach dem Tempern bei 600 °C.

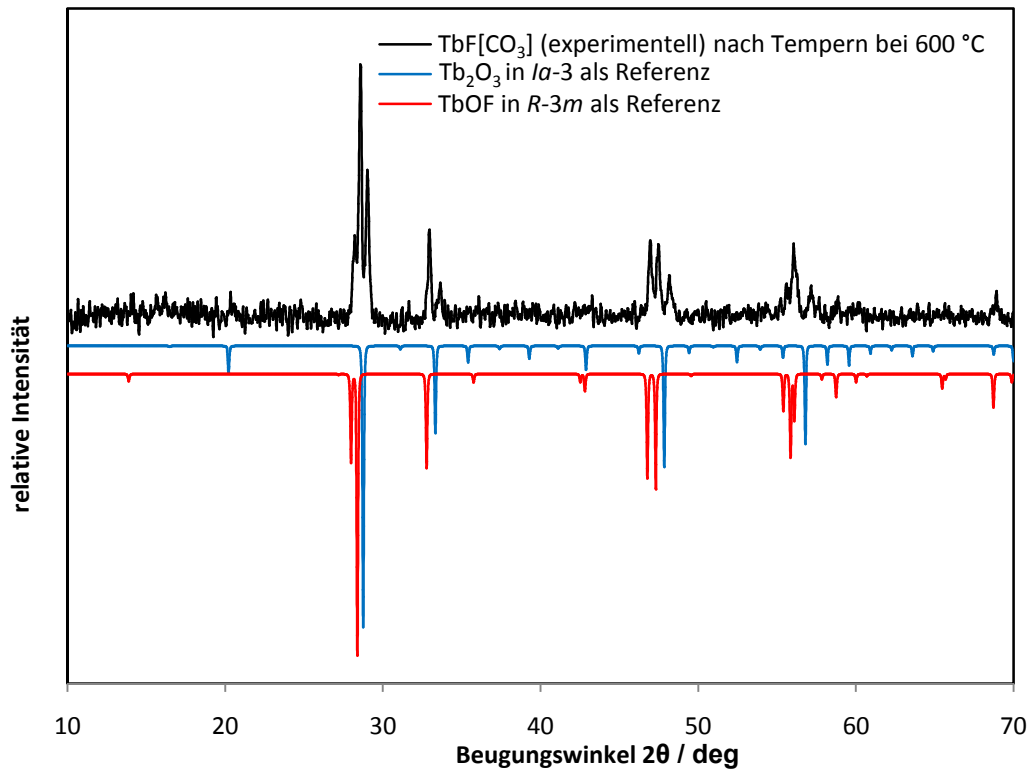


Abbildung 3.42:

Röntgendiffraktogramm von $\text{TbF}[\text{CO}_3]$ nach dem Tempern bei 600 °C.

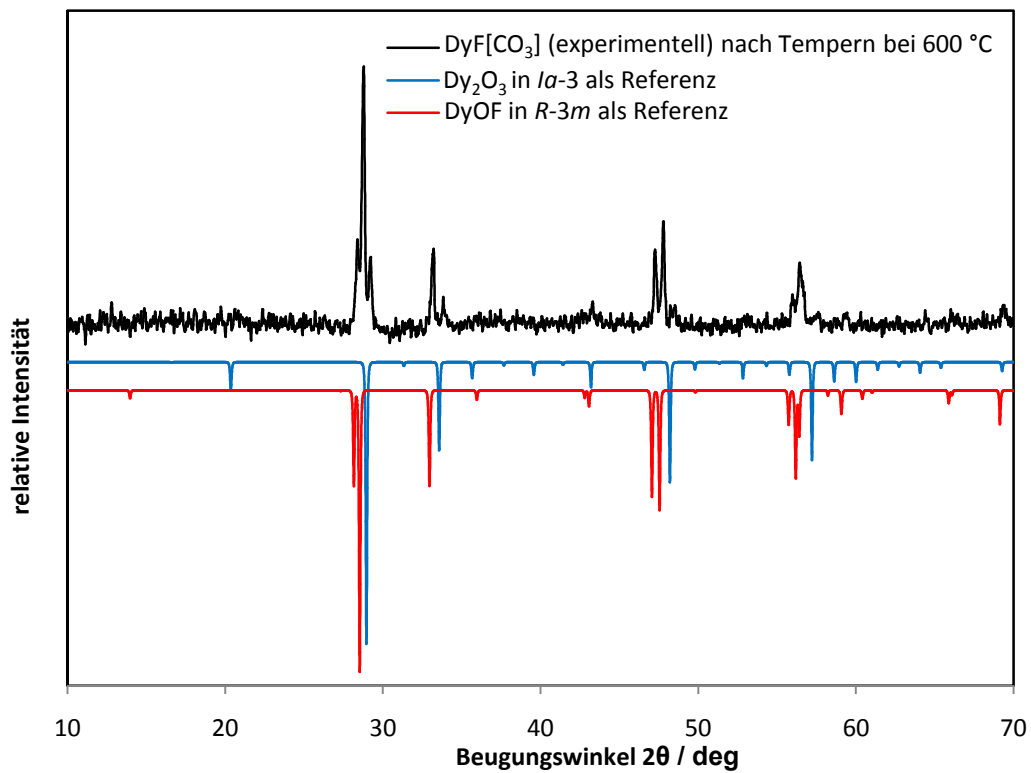


Abbildung 3.43:

Röntgendiffraktogramm von $\text{DyF}[\text{CO}_3]$ nach dem Tempern bei 600 °C.

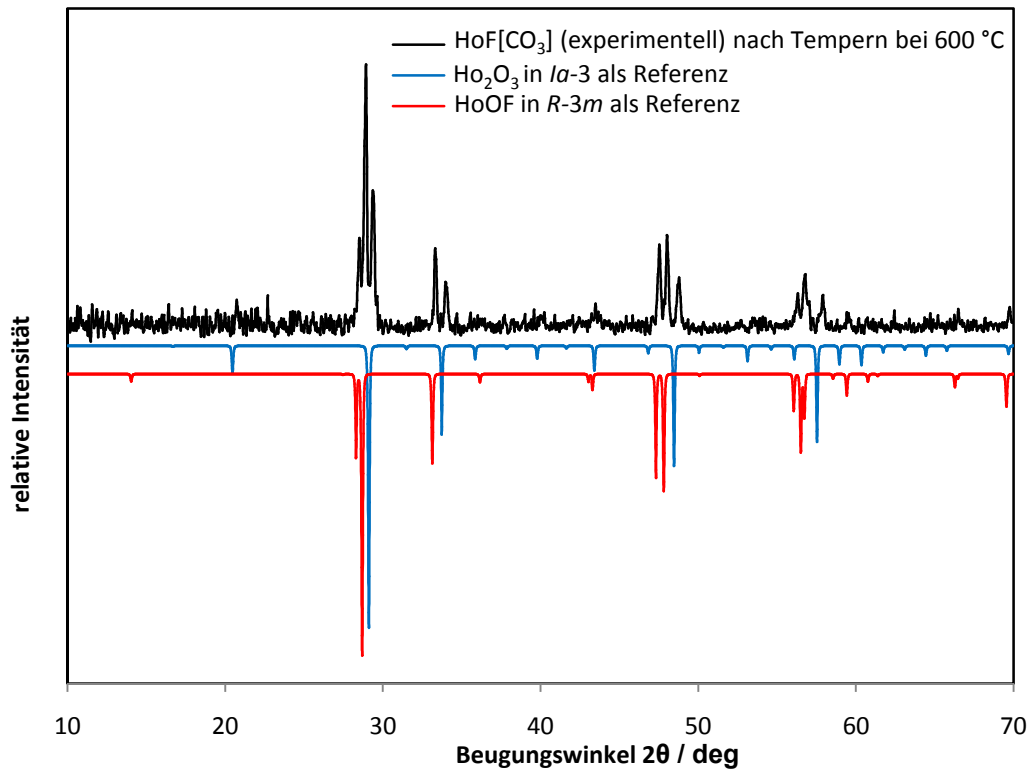


Abbildung 3.44:

Röntgendiffraktogramm von HoF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

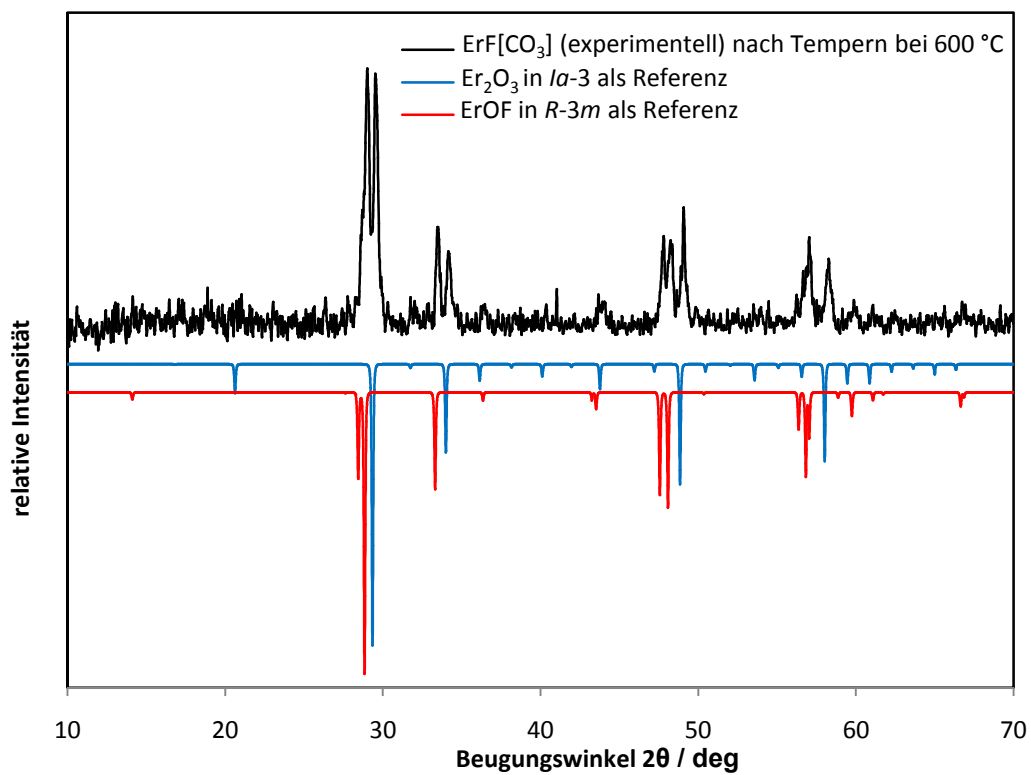


Abbildung 3.45:

Röntgendiffraktogramm von ErF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

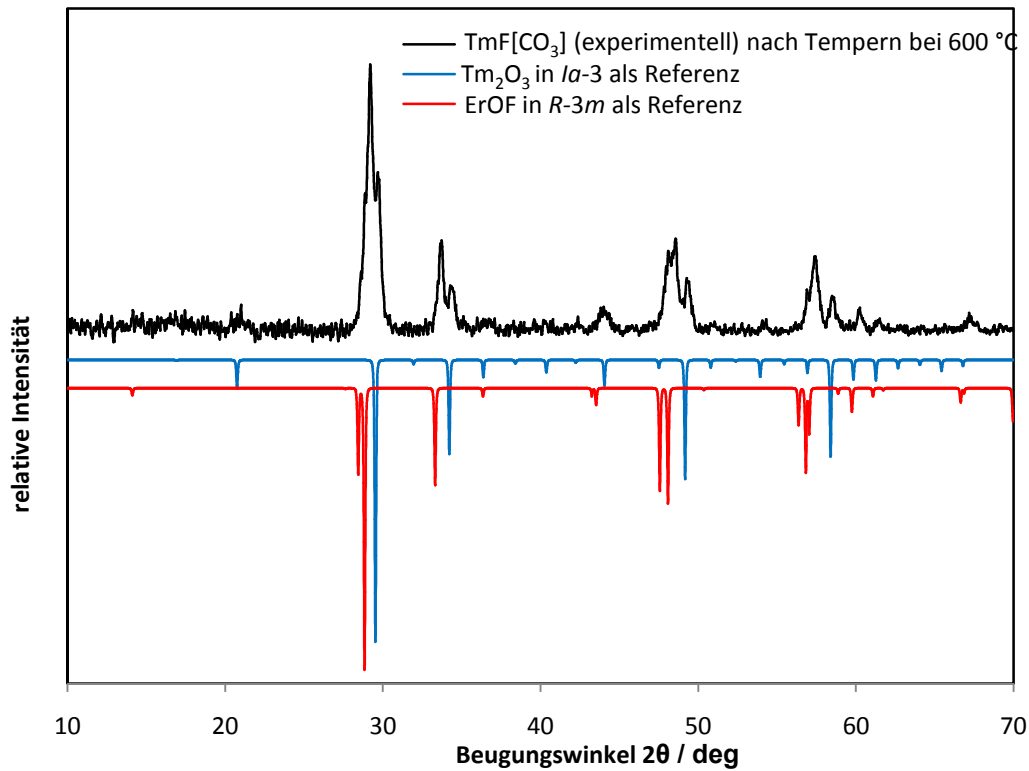


Abbildung 3.46:

Röntgendiffraktogramm von TmF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

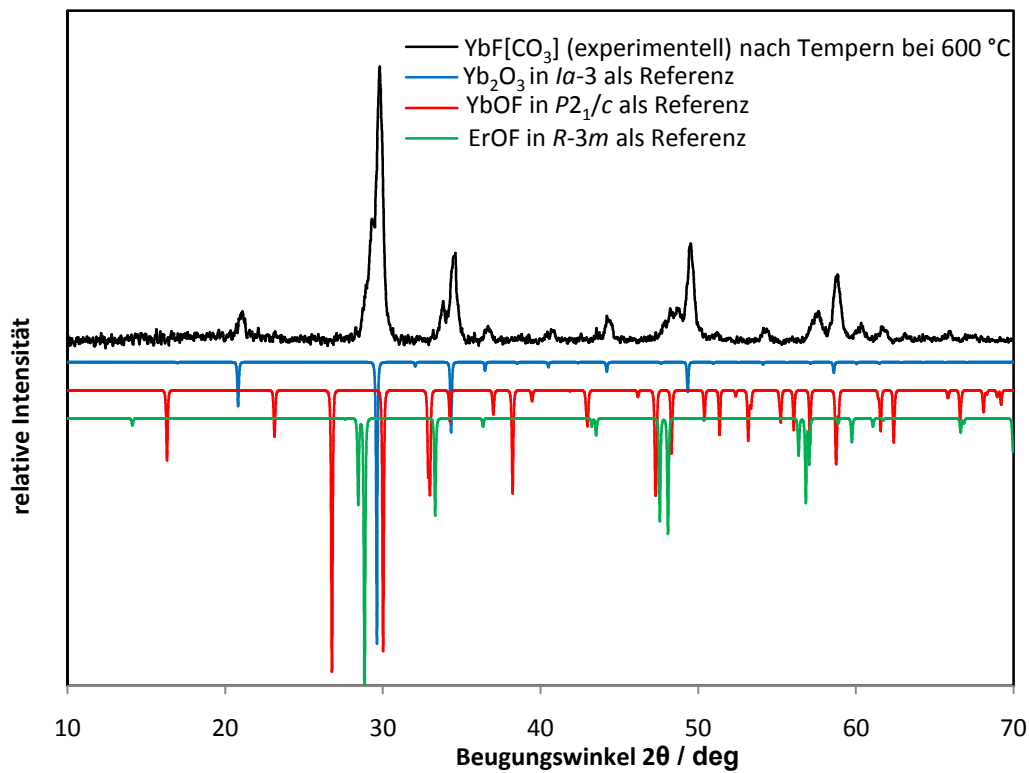


Abbildung 3.47:

Röntgendiffraktogramm von YbF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

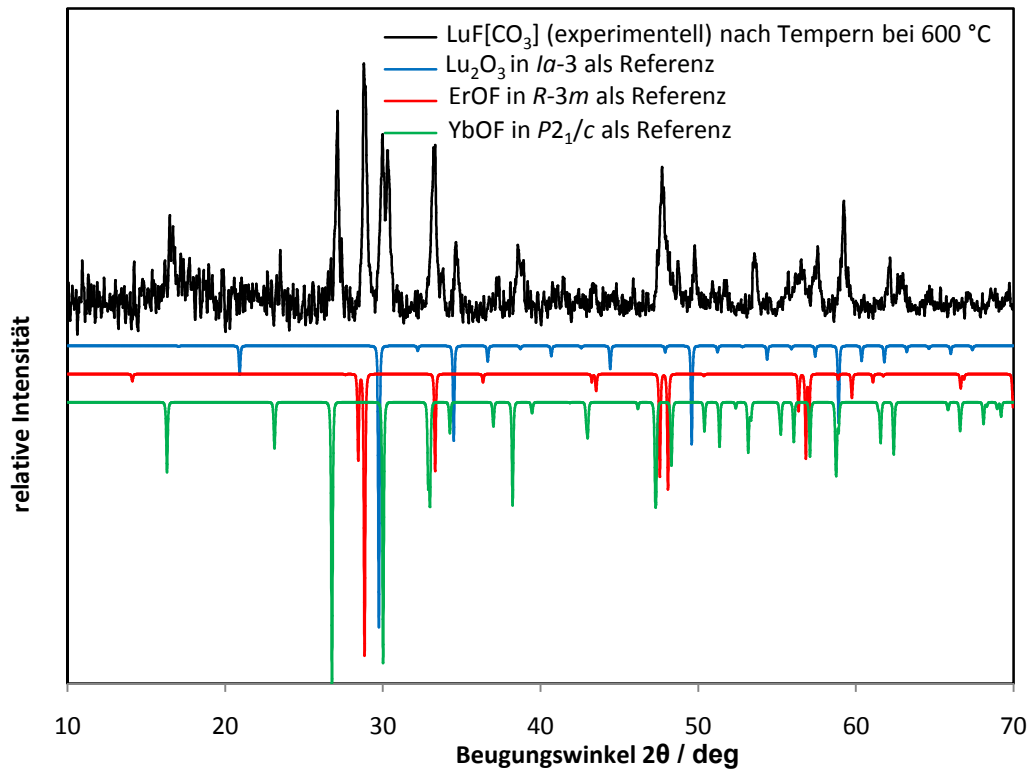


Abbildung 3.48:

Röntgendiffraktogramm von LuF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

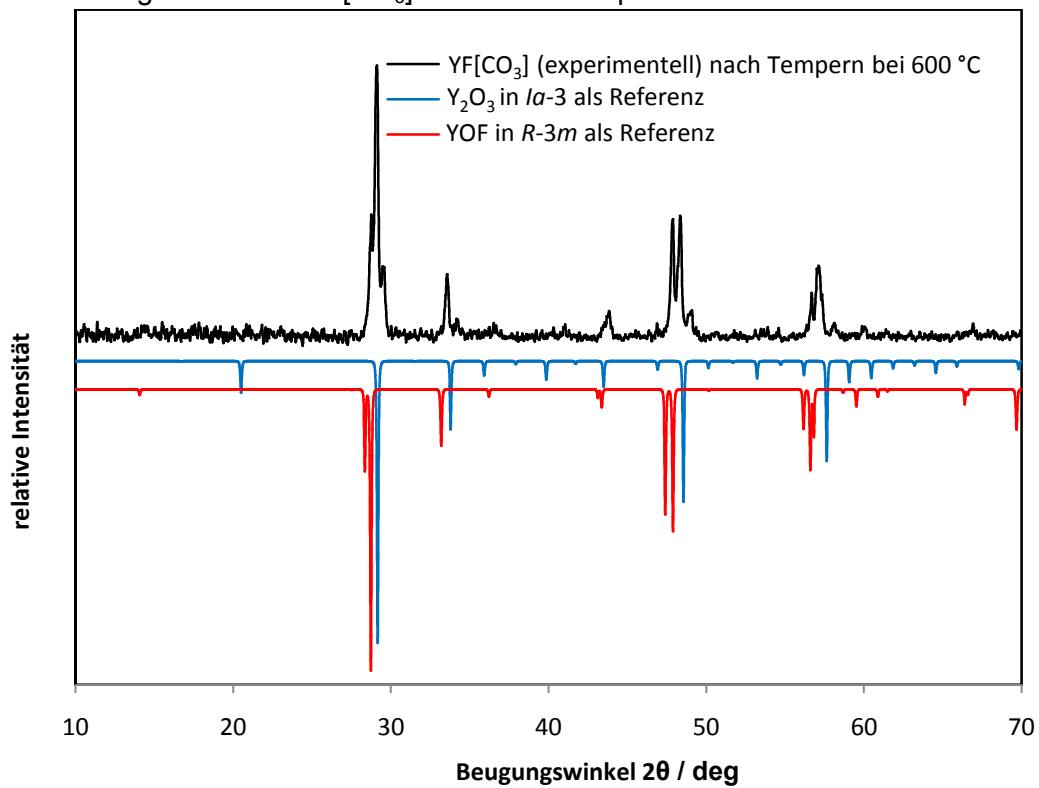


Abbildung 3.49:

Röntgendiffraktogramm von YF[CO₃] nach dem Tempern bei 600 °C.

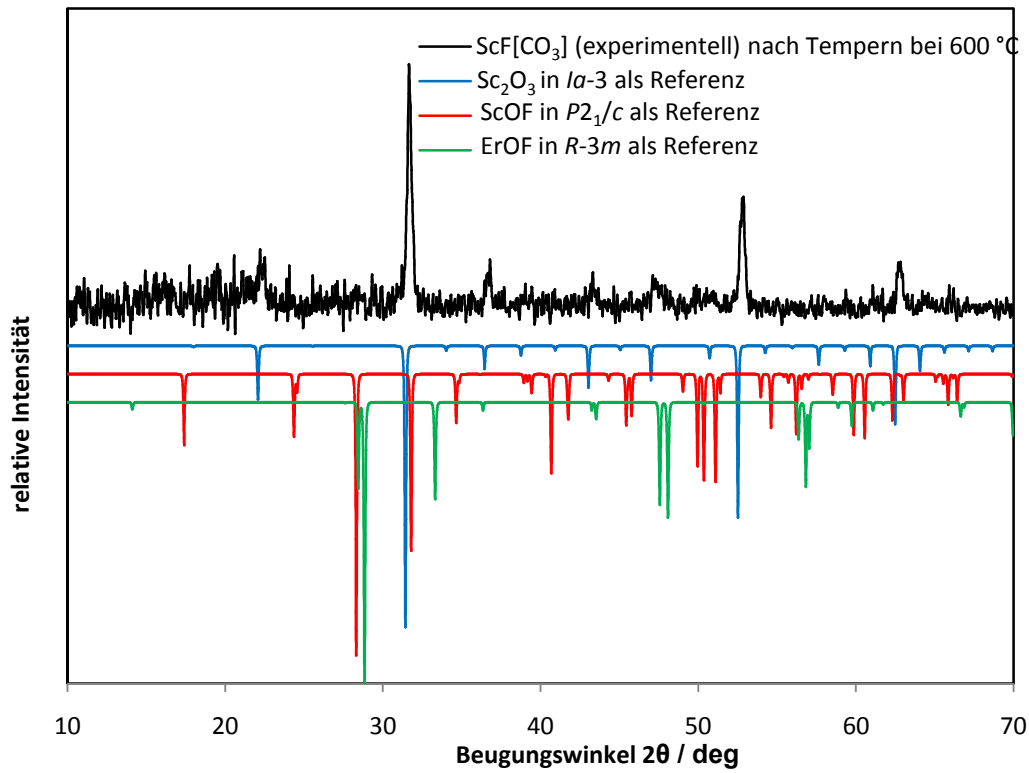


Abbildung 3.50:

Röntgendiffraktogramm von "ScF[CO₃]" nach dem Tempern bei 600 °C.

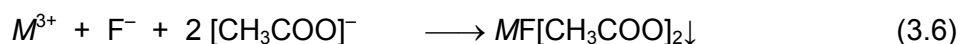
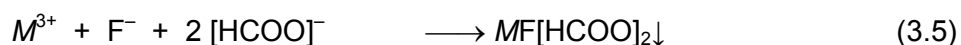
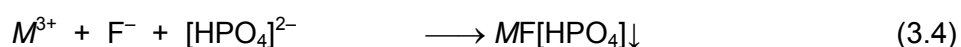
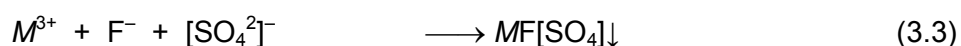
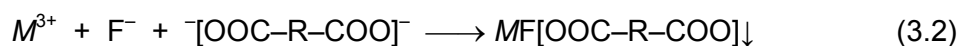
Tabelle 3.4:

Übersicht der Quellen für die theoretischen Pulverdaten von Oxiden und Oxidfluoriden der Selten-Erd-Metalle.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	Quelle
LaOF	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[44]
LaOF	Tetragonal	$P4/nnm$	[45]
LaOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[46]
CeO ₂	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[47]
CeOF	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[48]
PrO ₂	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[49]
PrOF	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[50]
NdOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[51]
Nd ₂ O ₃	Trigonal	$P\bar{3}m$	[52]
Sm ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
SmOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[54]
Eu ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
EuOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Gd ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
GdOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Tb ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
TbO ₂	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	[55]
TbOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Dy ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
DyOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Ho ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
HoOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Er ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
ErOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[56]
Tm ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
Yb ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
YbOF	Monoklin	$P2_1/c$	[58]
Lu ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[53]
Y ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[59]
YOF	Trigonal	$R\bar{3}m$	[46]
Sc ₂ O ₃	Kubisch	$Ia\bar{3}$	[60]
ScOF	Monoklin	$P2_1/c$	[61]

3.4 Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Fluoriden mit anderen komplexen Oxoanionen

Neben der Synthese von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten bieten sich auch andere sauerstoffhaltige Komplexanionen als Precursoren für die Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxid-Fluoriden an. Der Schichtartige Aufbau von $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ im *Bastnäsit*-Typ legt die Vermutung nahe, dass die darin vorliegenden $\infty\{[\text{LaF}]^{2+}\}$ -Schichten auch durch andere Dicarbonsäuredianionen separiert werden können. So wäre der Einbau anderer Dianionen zum strukturellen Vergleich mit der *Bastnäsit*-Struktur ist wünschenswert. Zudem tritt die Frage auf, ob ein Austausch der Dianionen durch die doppelte Anzahl an kurzkettingen Carbonsäure-Monoanionen unter weitgehendem Erhalt der Struktur möglich ist. Um diesen Fragestellungen nachzugehen, wurde analog zu der Synthese von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten die nasschemische Synthese anderer komplexer oxoanionenhaltiger Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride durchgeführt. Zu deren Darstellung werden 500 mg (1,15 mmol) des hydratisierten Selten-Erd-Metall-Nitrats ($M(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) in 40 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Eine Mischung aus 1,5 mmol des Dinatriumsalzes des jeweiligen Salzes (bzw. 3 mmol der Mononatriumsalze im Falle des Formiats und Acetats) und 1,5 mmol Natriumfluorid NaF (63 mg) in 40 mL demineralisiertem Wasser wird sehr langsam zur Lösung zugetropft. Der Überschuss an Fluorid und dem Komplexsalz soll die vollständige Umsetzung der Selten-Erd-Metall(III)-Kationen gewährleisten. Die Reaktionen laufen gemäß folgender Gleichungen ab:



Schon beim ersten Tropfen beginnt stets das Ausfallen eines flockig weißen Niederschlags. Nach beendeter Durchführung wird das Gemisch noch für weitere 15 Minuten gerührt. Danach erfolgt das Abtrennen der Lösung vom Feststoff mittels einer Zentrifuge. Nachdem

die Lösung entfernt wurde, wird der Feststoff mit demineralisiertem Wasser gewaschen und erneut abzentrifugiert. Dieser Waschvorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt. Das ermöglicht die Auswaschung aller wasserlöslichen Ionen der Edukte, die nicht an der Reaktion teilhatten. Das jeweils erhaltene Produkt wird nun für mehrere Stunden im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.

Tabelle 3.5: Übersicht der verwendeten Chemikalien zur Herstellung komplexer oxoanionischer Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride.

Gewünschte Verbindung	Selten-Erd-Metall(III)-Nitrat		Natriumfluorid mmol / mg	Salz für die Anionenquelle	Einwaage		
	mmol / mg	mg			mmol / mg	mg	
LaF[Oxalat]	1,15	500	1,5	63	Na ₂ [C ₂ O ₄]	1,5	201
LaF[Malonat]	1,15	500	1,5	63	Na ₂ [CH ₂ (COO) ₂]	1,5	222
LaF[Tartrat]	1,15	500	1,5	63	Na ₂ [(CH ₂) ₂ (COO) ₂]	1,5	243
LaF[HPO ₄]	1,15	500	1,5	63	Na ₂ [HPO ₄] · 7 H ₂ O	1,5	402
LaF[SO ₄]	1,15	500	1,5	63	Na ₂ [SO ₄]	1,5	178
LaF[CH ₃ COO] ₂	1,15	500	1,5	63	Na[CH ₃ COO]	3,0	314
LaF[HCOO] ₂	1,15	500	1,5	63	Na[HCOO]	3,0	274

3.4.1 Charakterisierung der komplexen oxoanionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride

Röntgenpulverdiffraktometrie

Wie bereits bei den Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten $MF[CO_3]$ war auch bei den komplexen oxoanionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluoriden die schlechte Kristallinität ein Problem. Einkristalle konnten nicht erhalten werden. Deshalb wurden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Bei den Messungen lassen sich deutlich die breiten Reflexe und das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis feststellen. Dies macht *Rietveld*-Verfeinerungen unmöglich. Trotzdem kann man deutlich kristalline Anteile erkennen (Abbildung 3.51 –Abbildung 3.57).

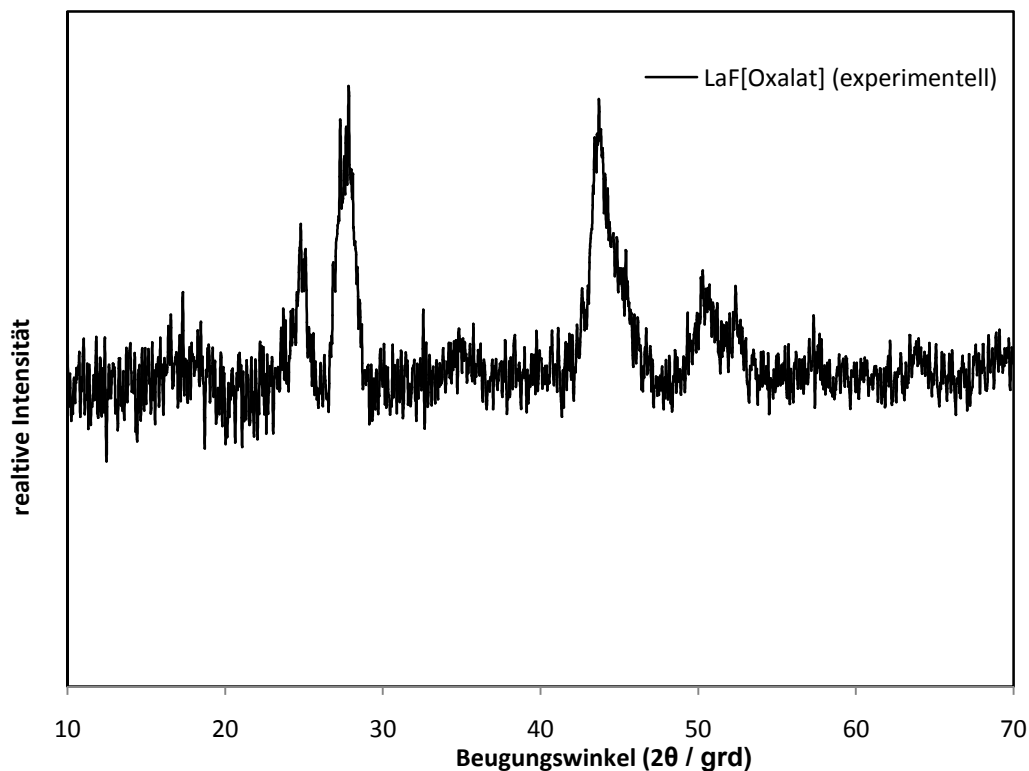


Abbildung 3.51: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $LaF[C_2O_4]$.

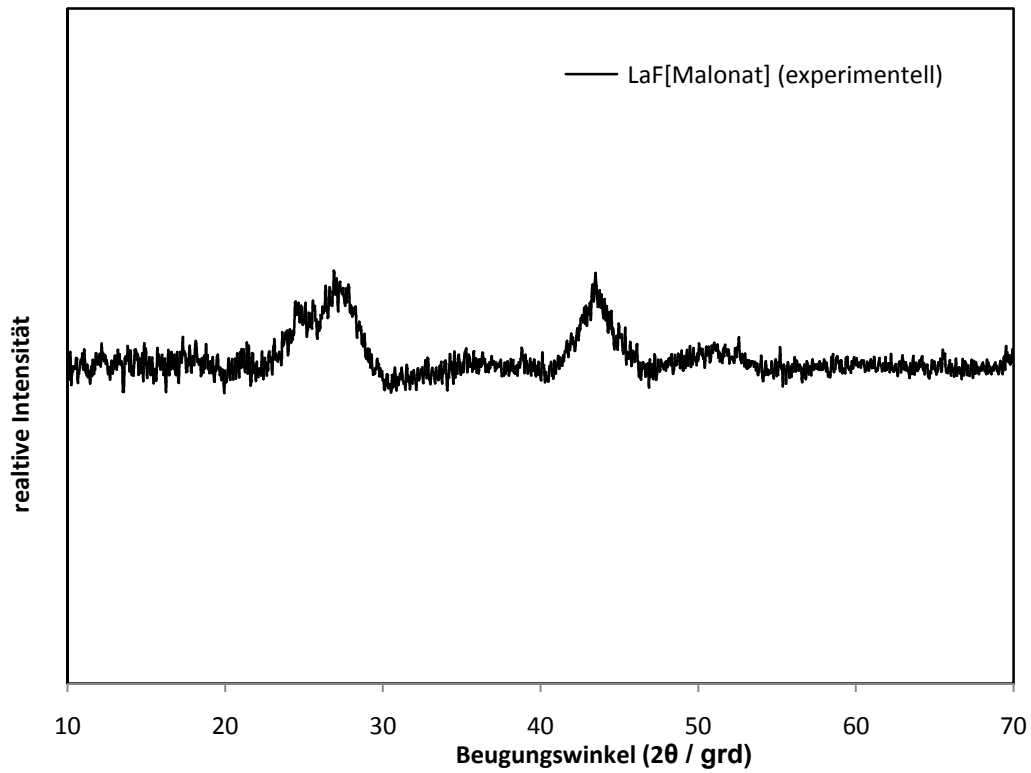


Abbildung 3.52: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $\text{LaF}[\text{CH}_2(\text{COO})_2]$.

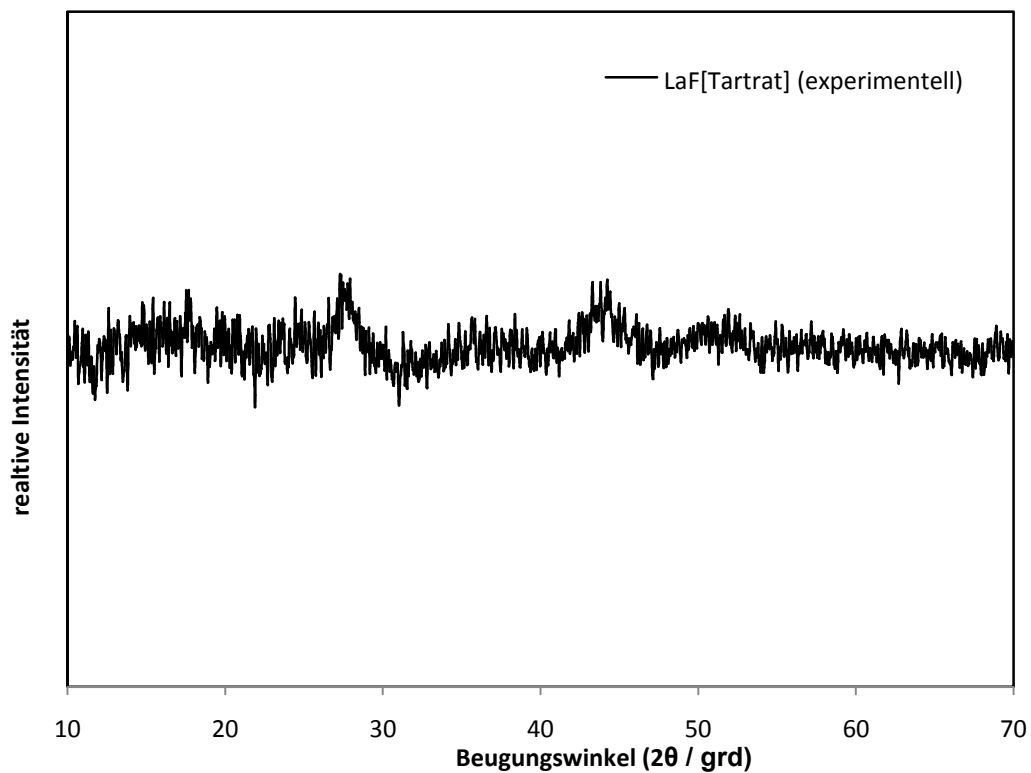


Abbildung 3.53: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $\text{LaF}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$.

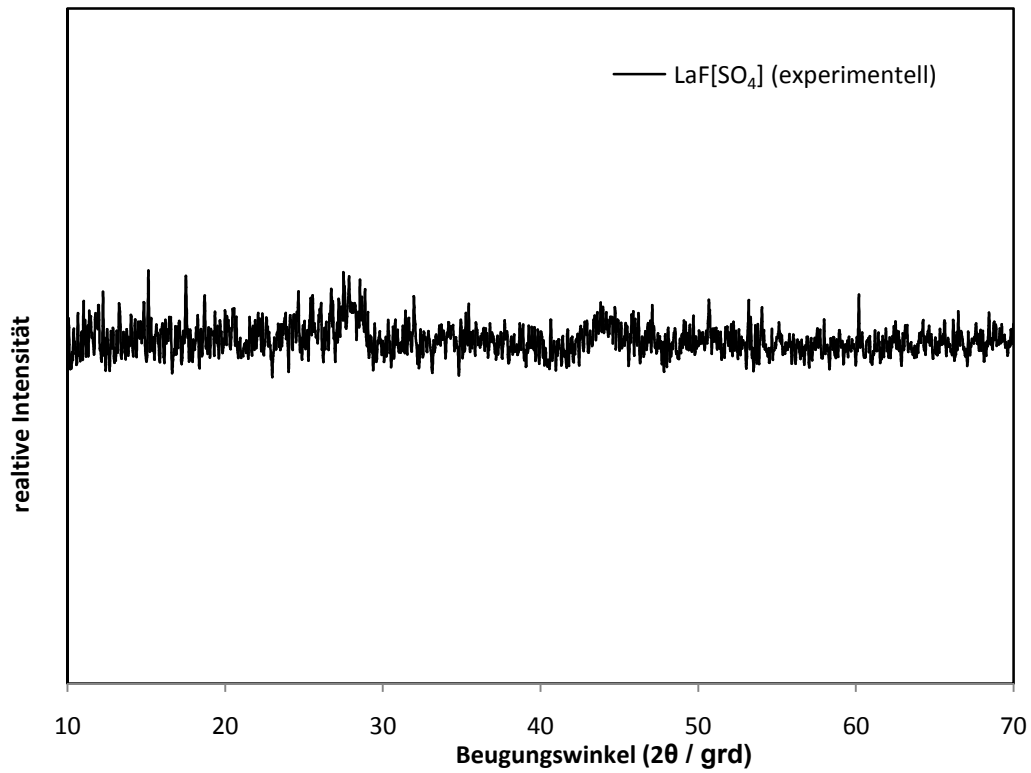


Abbildung 3.54: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $\text{LaF}(\text{SO}_4)$.

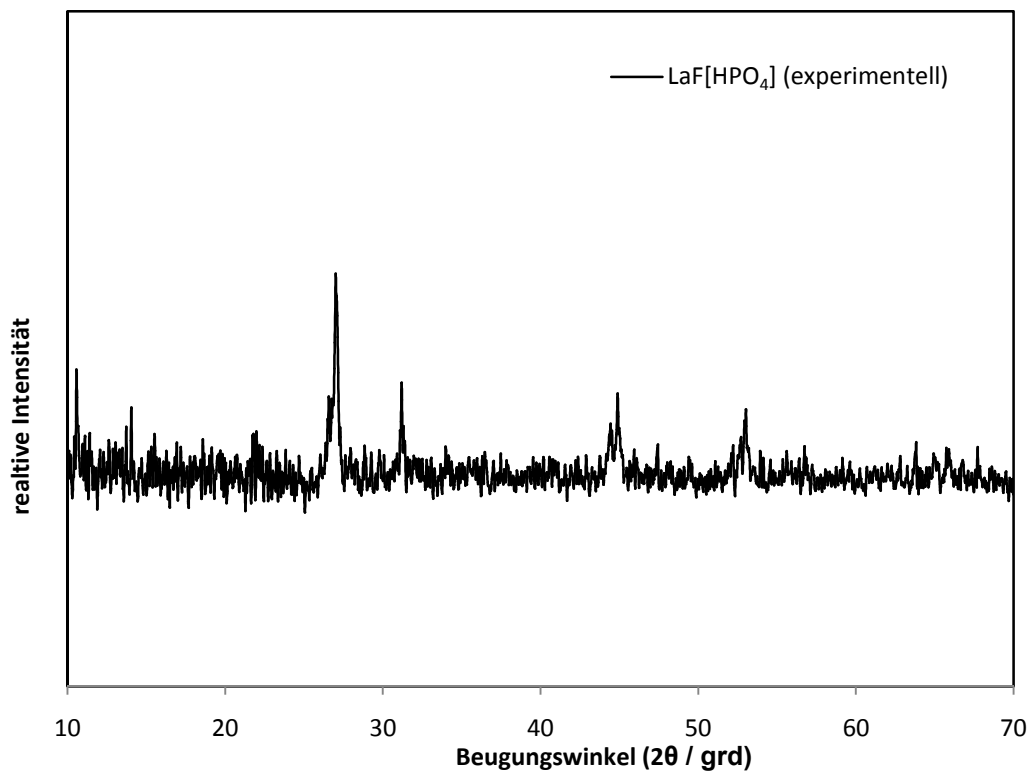


Abbildung 3.55: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $\text{LaF}(\text{HPO}_4)$.

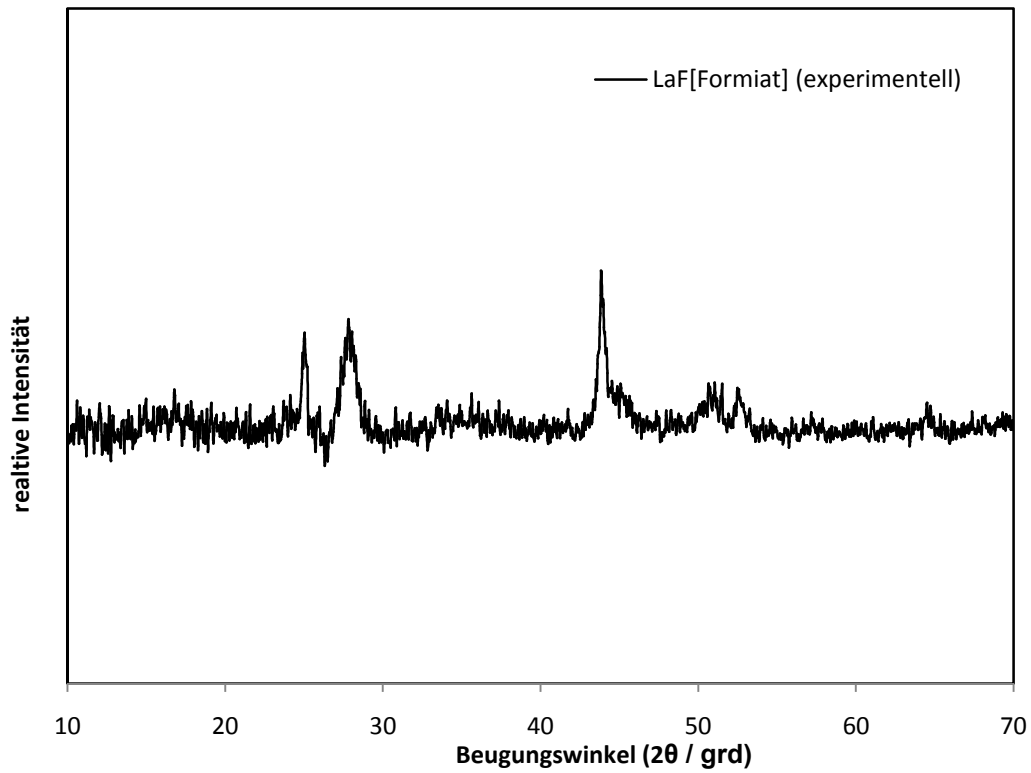


Abbildung 3.56: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem LaF[HCOO]₂.

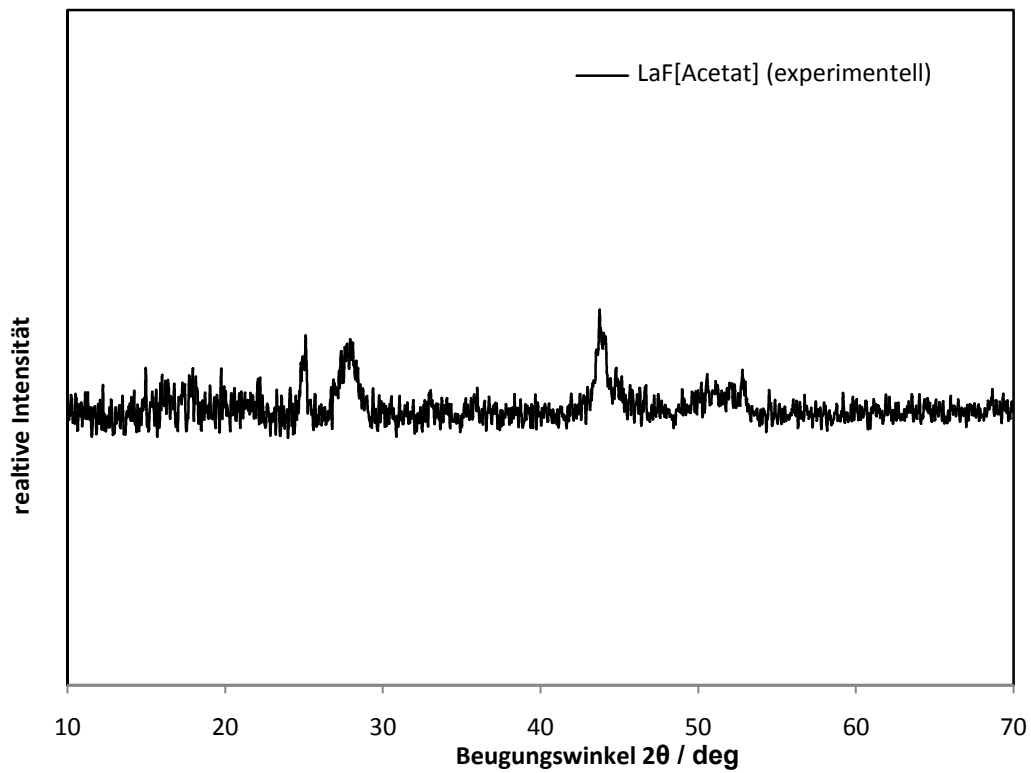


Abbildung 3.57: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem LaF[CH₃COO]₂.

Festkörper-Raman-Spektroskopie

Da die Röntgenpulverdiffraktometrie auf Grund der schlechten Kristallinität erneut zu wenig aussagekräftigen Ergebnissen führte, sollte auch hier die *Raman*-Spektroskopie Aufschluss über den Einbau der möglicherweise enthaltenen funktionellen Gruppen geben. Die entstandenen Spektren sind in den Abbildungen (Abbildung 3.58 –Abbildung 3.64) zu sehen. Die Reflexe und die dazugehörigen Referenzen sind in den Tabellen (Tabelle 3.6 –Tabelle 3.11) aufgelistet. Der stets auftretende Artefaktpeak bei 1255 cm^{-1} kann vernachlässigt werden. Die Messung an Lanthanfluoridtartrat führte zu keinen verwertbaren Messergebnissen. Auch die übrigen Messungen weisen ein schlechtes Peak-zu-Rausch-Verhältnis auf und sind wenig aussagekräftig.

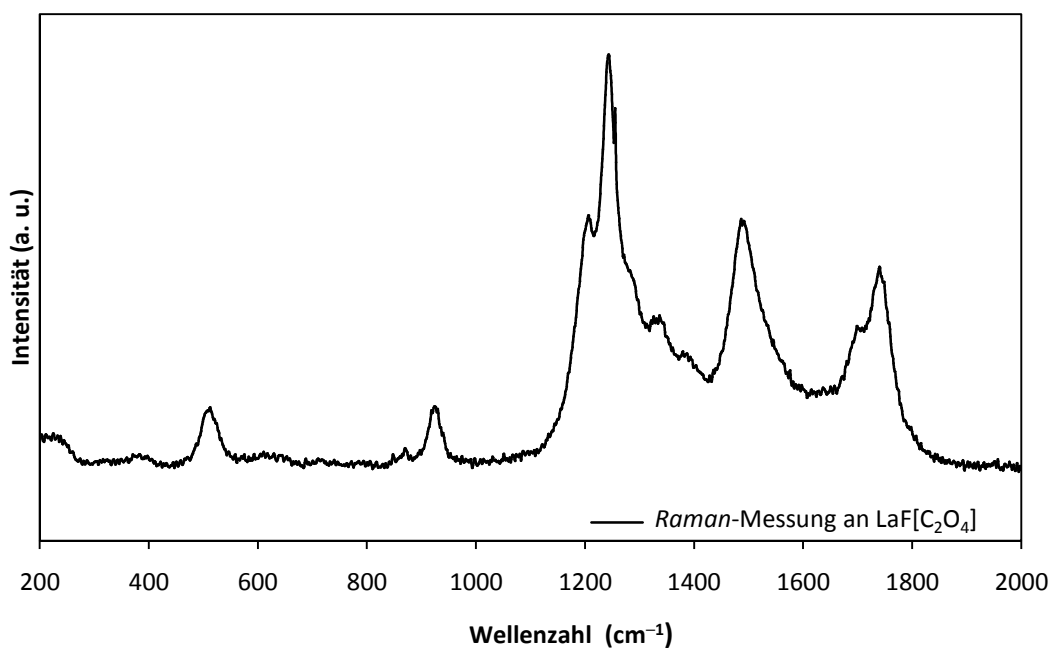


Abbildung 3.58: *Raman*-Spektrum von LaF[C₂O₄] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

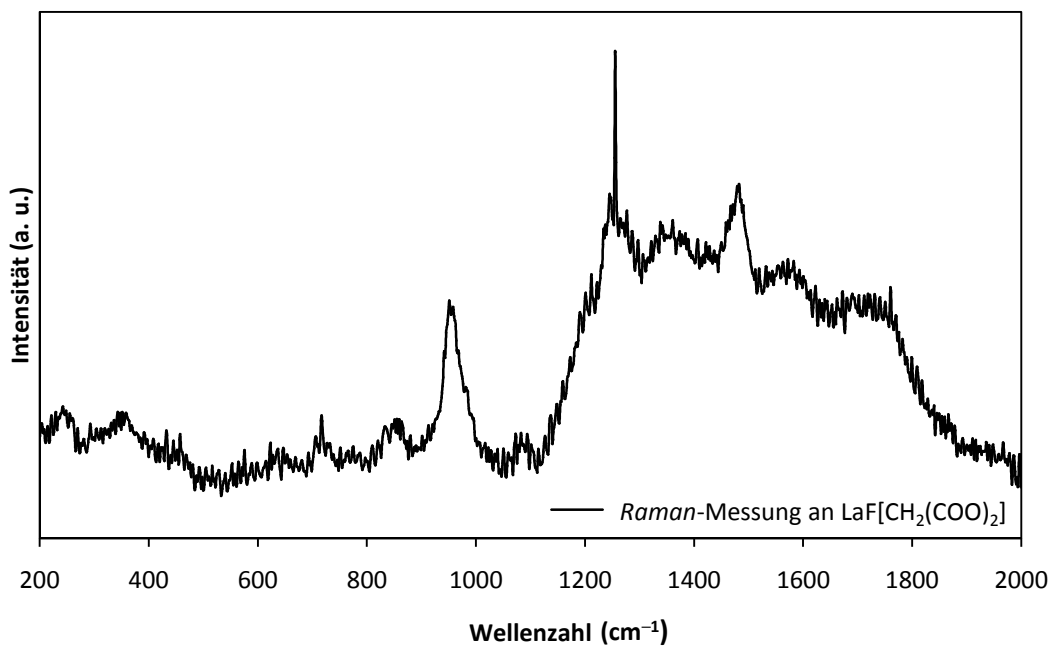


Abbildung 3.59: Raman-Spektrum von LaF[CH₂(COO)₂] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

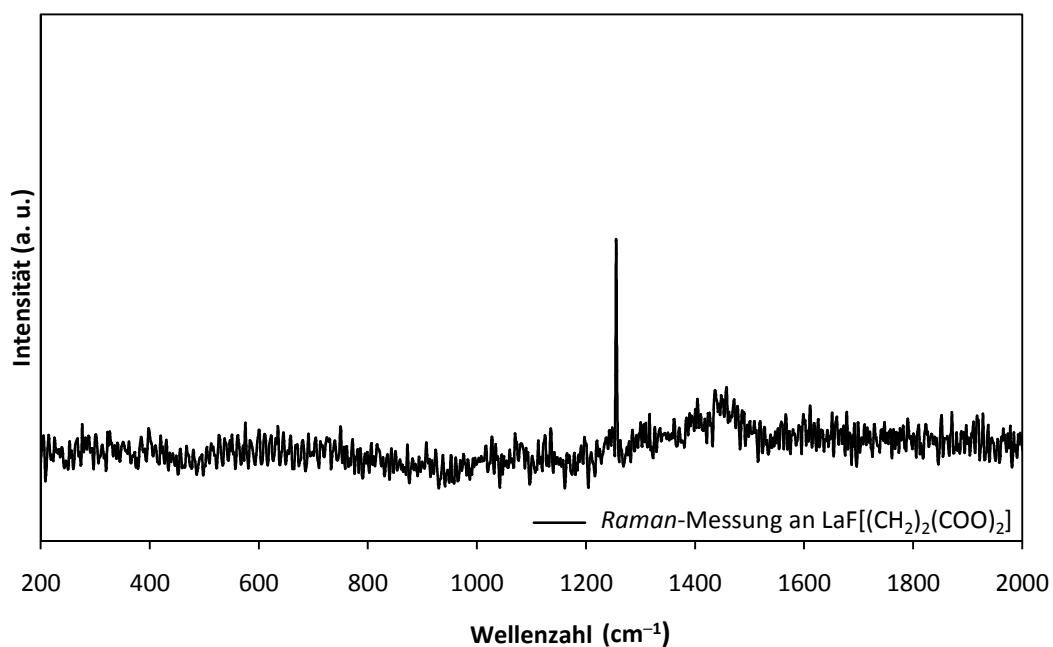


Abbildung 3.60: Raman-Spektrum von LaF[(CH₂)₂(COO)₂] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

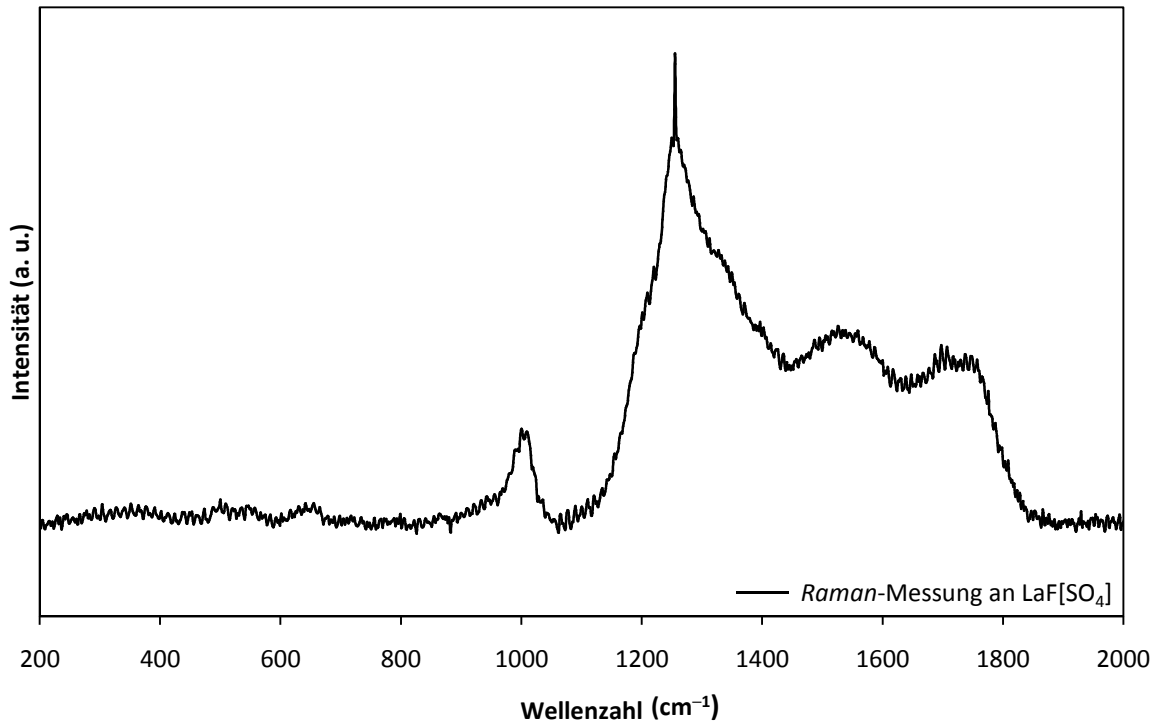


Abbildung 3.61: Raman-Spektrum von LaF[SO₄] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

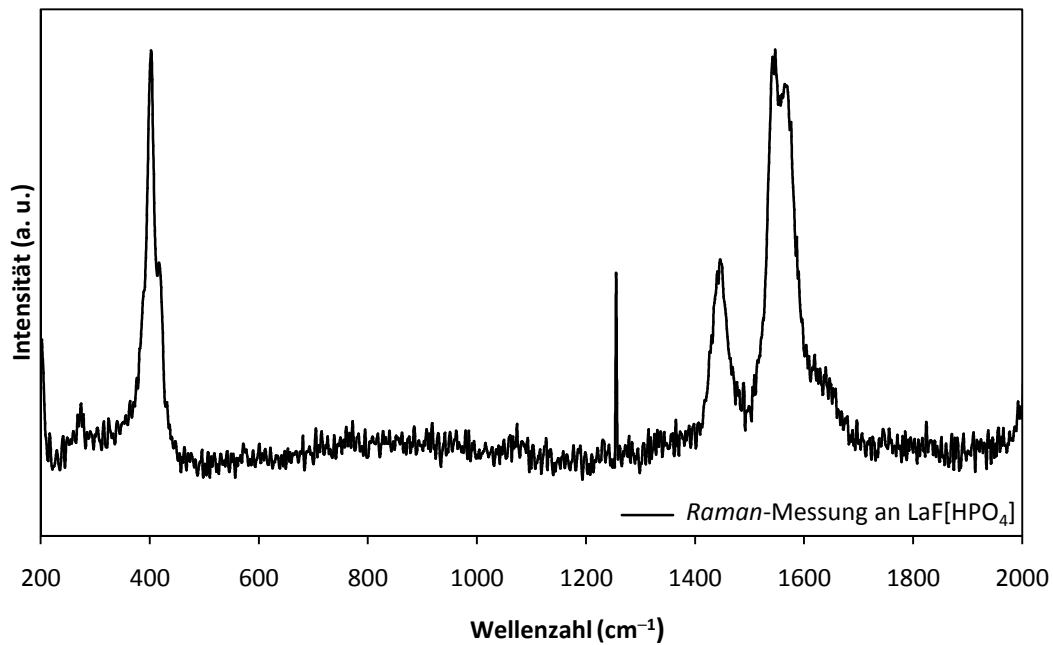


Abbildung 3.62: Raman-Spektrum von LaF[HPO₄] im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

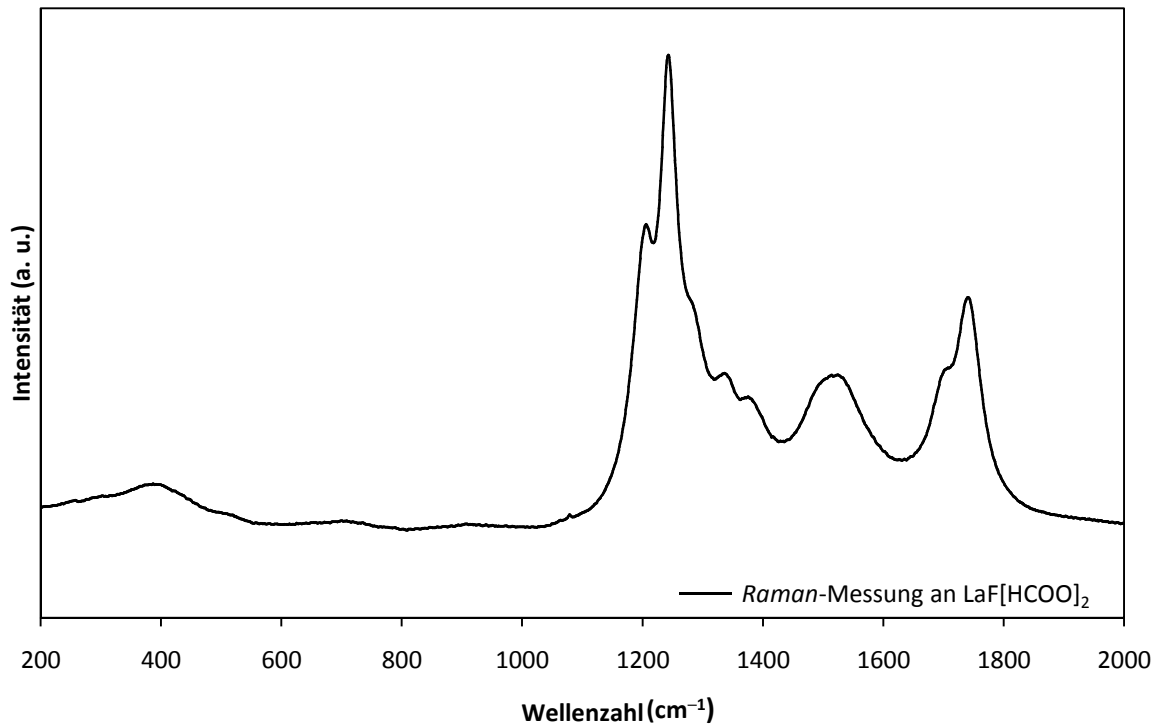


Abbildung 3.63: Raman-Spektrum von LaF(HCOO)₂ im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

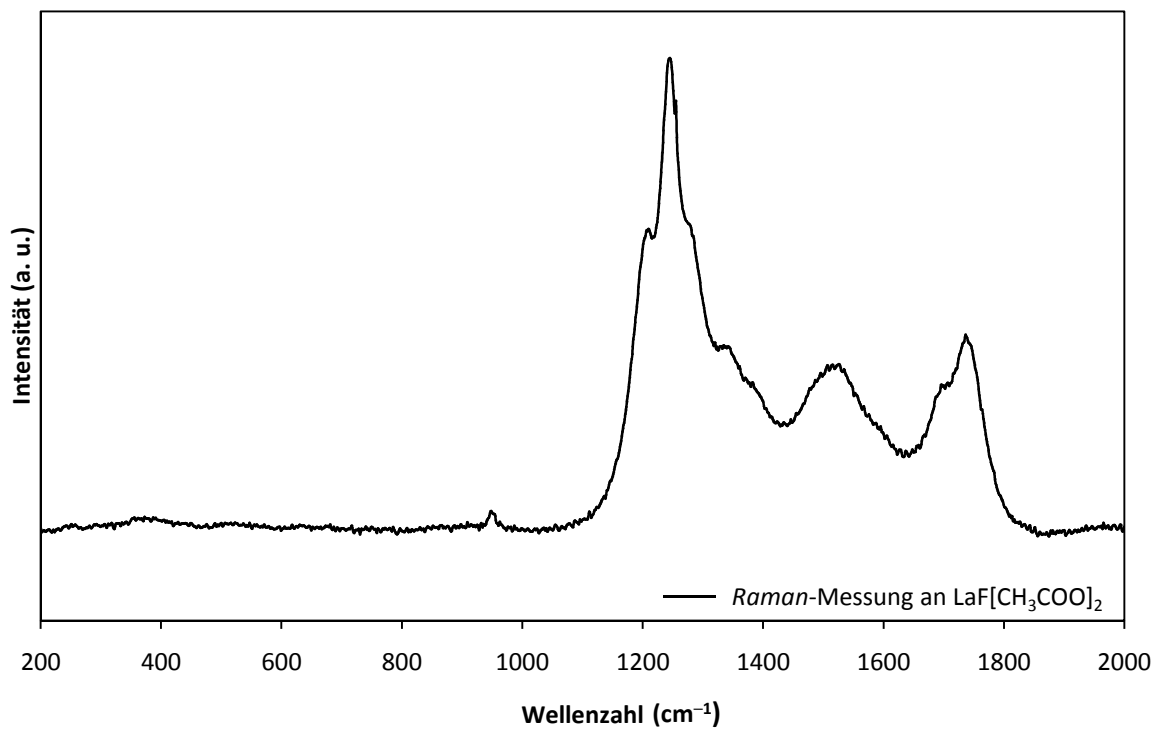


Abbildung 3.64: Raman-Spektrum von LaF(CH₃COO)₂ im Bereich von 200 bis 2000 cm⁻¹.

Tabelle 3.6: Schwingungsbanden der *Raman*-Spektroskopie von $\text{LaF}[\text{C}_2\text{O}_4]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[\text{C}_2\text{O}_4]$ (Synthese)	$\text{H}_2[\text{C}_2\text{O}_4]$ [62]
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1754	1490
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1488	874
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1235	856
$\delta(\text{COO})$	928	478
	509	

Tabelle 3.7: Schwingungsbanden der *Raman*-Spektroskopie von $\text{LaF}[\text{CH}_2(\text{COO})_2]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[\text{CH}_2(\text{COO})_2]$ (Synthese)	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ [63]
$\nu(\text{C}=\text{O})$		1686
		1650
$\delta(\text{OH}), \nu(\text{C}-\text{O})$	1480	1435
$\delta(\text{CH}_2)$		1403
$\delta(\text{OH}), \nu(\text{C}-\text{O})$	1220	1325
		1285
$\nu_a(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	910	940
		923
$\delta(\text{COO})$		642

Tabelle 3.8: Schwingungsbanden der Raman-Spektroskopie von LaF[SO₄] mit Referenz

Schwingungsbanden (in cm ⁻¹)	LaF[SO ₄] (Synthese)	Na ₂ SO ₄ [65]
ν _{as} (SO ₄)	1698	1147
	1530	
	1230	
ν _{ss} (SO ₄)	1015	988
		713
ν _{ab} (SO ₄)	650	628
N _{sb} (SO ₄)		459
		314

Tabelle 3.9: Schwingungsbanden der Raman-Spektroskopie von LaF[HPO₄] mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm ⁻¹)	LaF[HPO ₄] (Synthese)	Na[H ₂ PO ₄] [66]
ν _{as} (PO ₂)	1580	1143
ν _s (PO ₂)	1410	1070
ν _{as} (P(OH) ₂)		945
ν _s (P(OH) ₂)		890
δ(PO ₂) und δ(P(OH) ₂)	430	507

Tabelle 3.10: Schwingungsbanden der Raman-Spektroskopie von LaF[HCOO] mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm ⁻¹)	LaF[HCOO] ₂ (Synthese)	Na[HCOO] [68]
ν(C-H)	1740	2803
δ(COO)	1502	1380
ν(C-O)	1235	1349
	1215	
ν(COO)		1066
δ(COO)		762

Tabelle 3.11: Schwingungsbanden der *Raman*-Spektroskopie von $\text{LaF}[\text{CH}_3\text{COO}]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$ (Synthese)	$\text{H}[\text{CH}_3\text{COO}]$ [68]
$\nu(\text{C-O})$	1774	1456
$\delta(\text{CH}_3)$	1513	1429
$\nu(\text{C-O})$		1414
	1240	1344
$\nu(\text{COO})$		1289
$\delta(\text{COO})$	981	927

Festkörper-Infrarot-Spektroskopie

Die in eine $\{\text{LaF}\}^{2+}$ -Matrix einzubauenden sauerstoffhaltigen Anionen ermöglichen einen Nachweis mittels IR-Spektroskopie, um die Schwingungen der Molekülfragmente zu detektieren. Dies dient zum Nachweis auf einen Verbleib der Anionen in der Zielstruktur. Die Bandenlagen der erhaltenen Spektren (Abbildung 3.65 –Abbildung 3.71) sind in den Tabellen Tabelle 3.12 –Tabelle 3.18 auswertenderweise zusammengefasst. Hierbei wird der Einbau der jeweiligen Anionen in die Struktur der Zielverbindungen deutlich sichtbar.

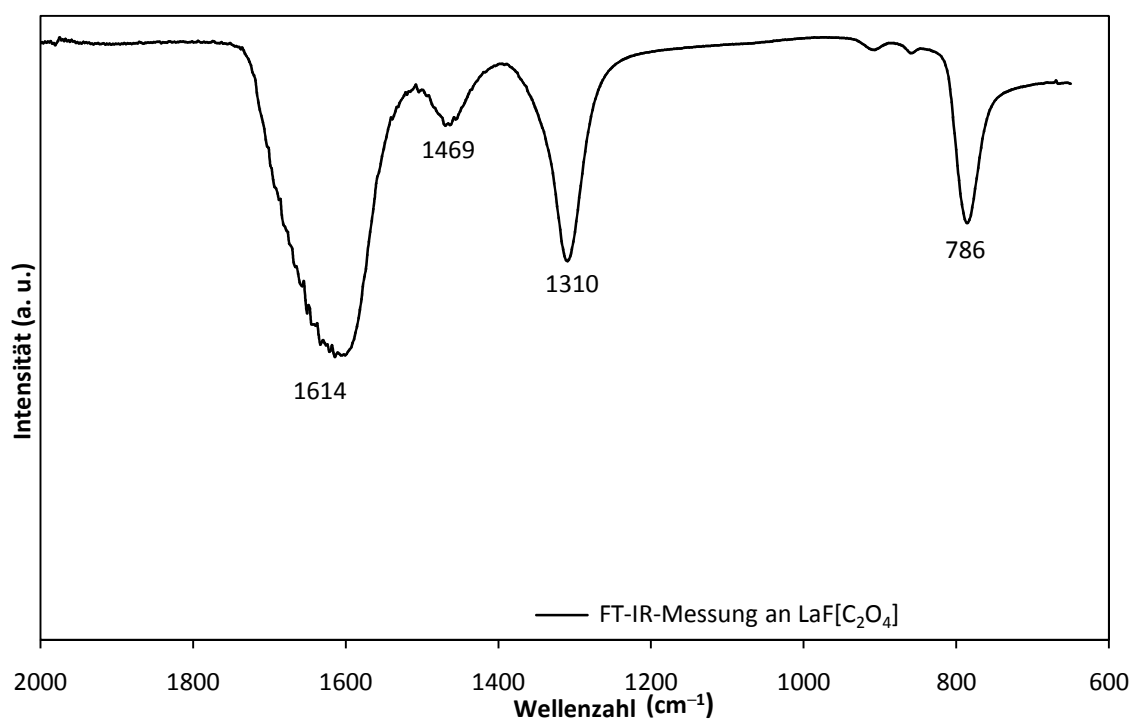


Abbildung 3.65: FT-IR-Spektrum von $\text{LaF}[\text{C}_2\text{O}_4]$ im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

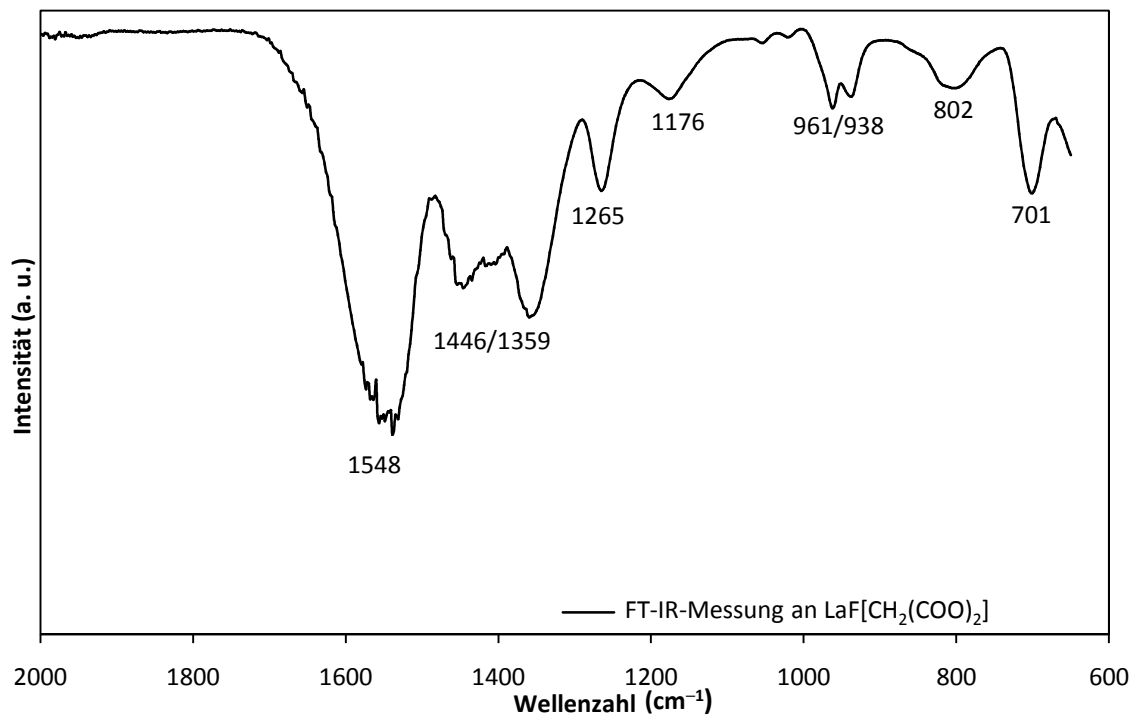


Abbildung 3.66: FT-IR-Spektrum von $\text{LaF}[\text{CH}_2(\text{COO})_2]$ im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

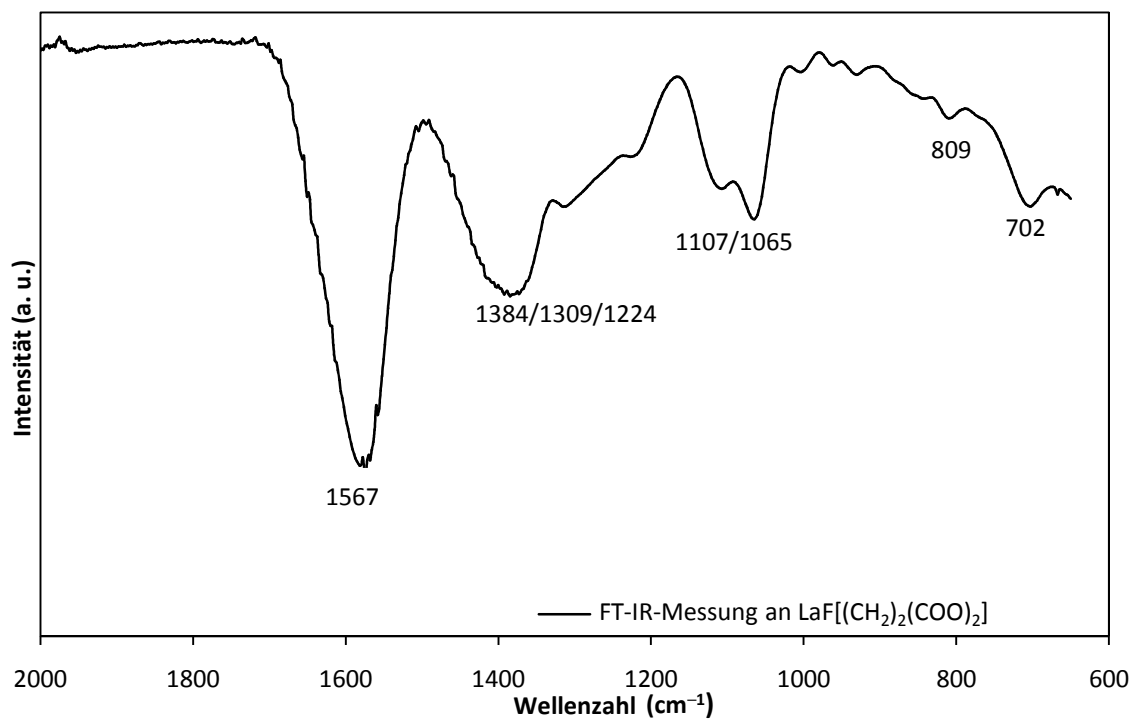


Abbildung 3.67: FT-IR-Spektrum von $\text{LaF}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$ im Bereich von 600 bis 2000 cm^{-1} .

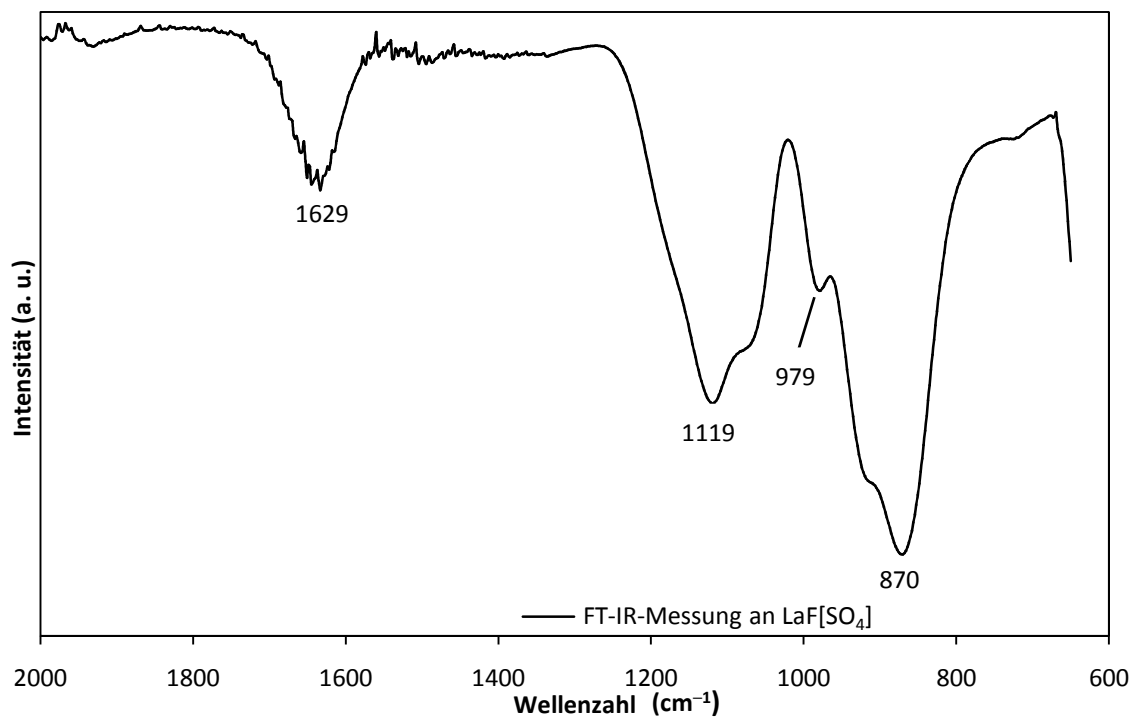


Abbildung 3.68: FT-IR-Spektrum von LaF(SO₄) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

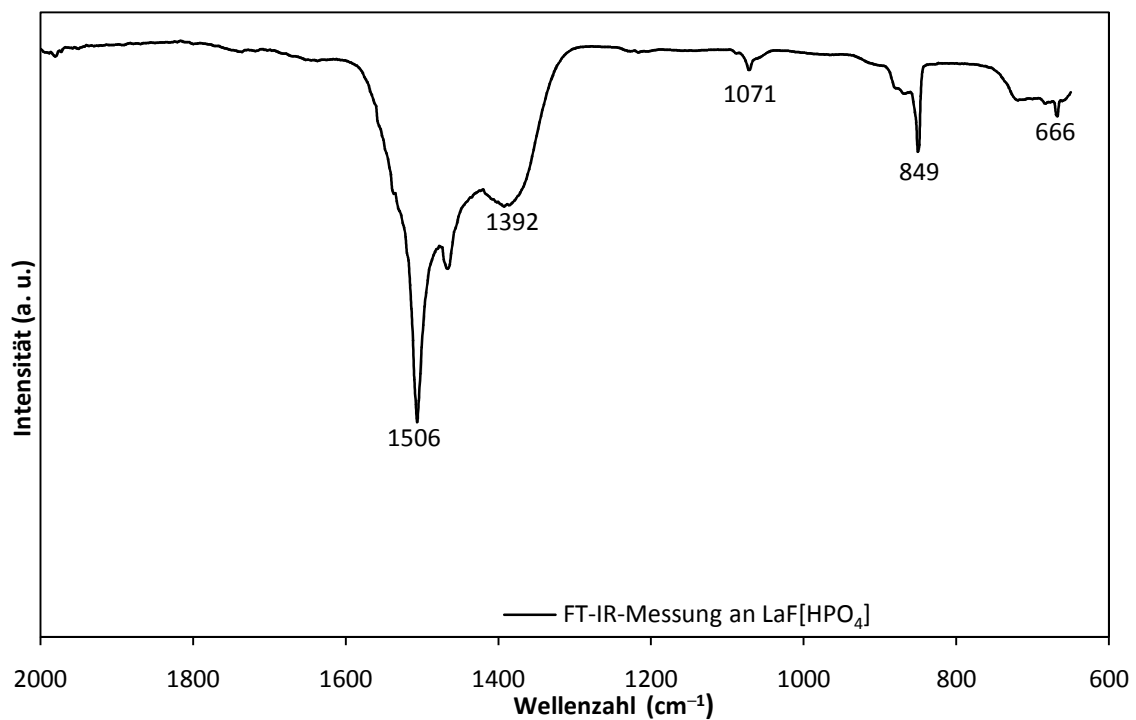


Abbildung 3.69: FT-IR-Spektrum von LaF(HPO₄) im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

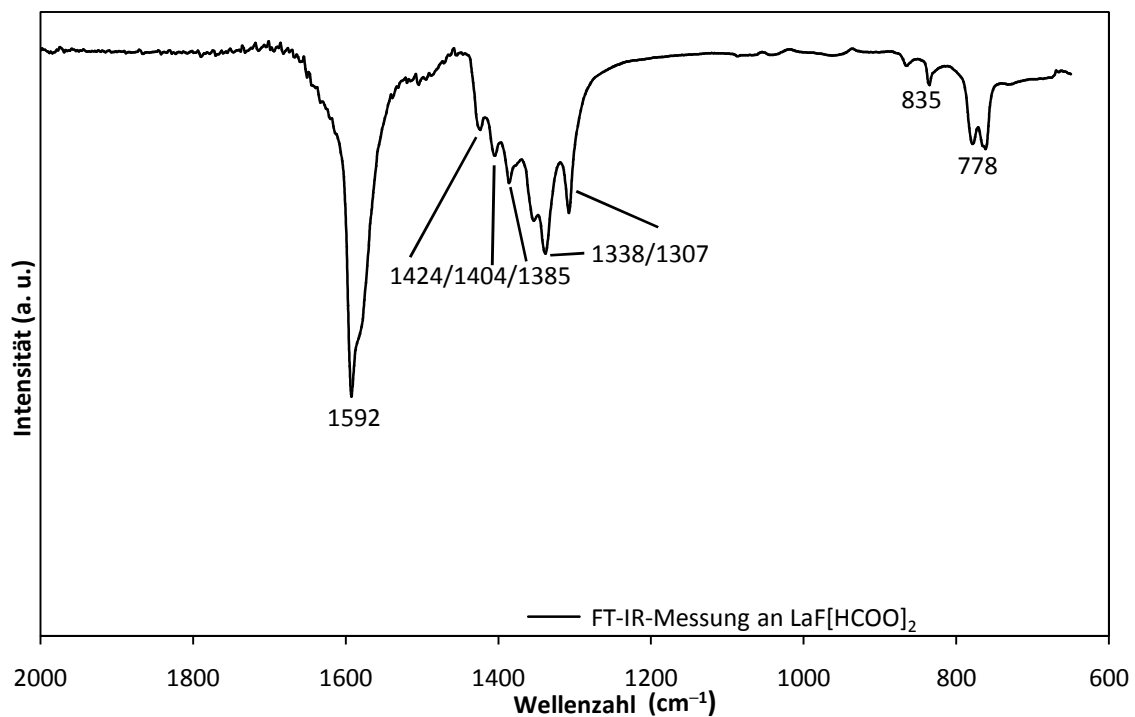


Abbildung 3.70: FT-IR-Spektrum von LaF[HCOO]₂ im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

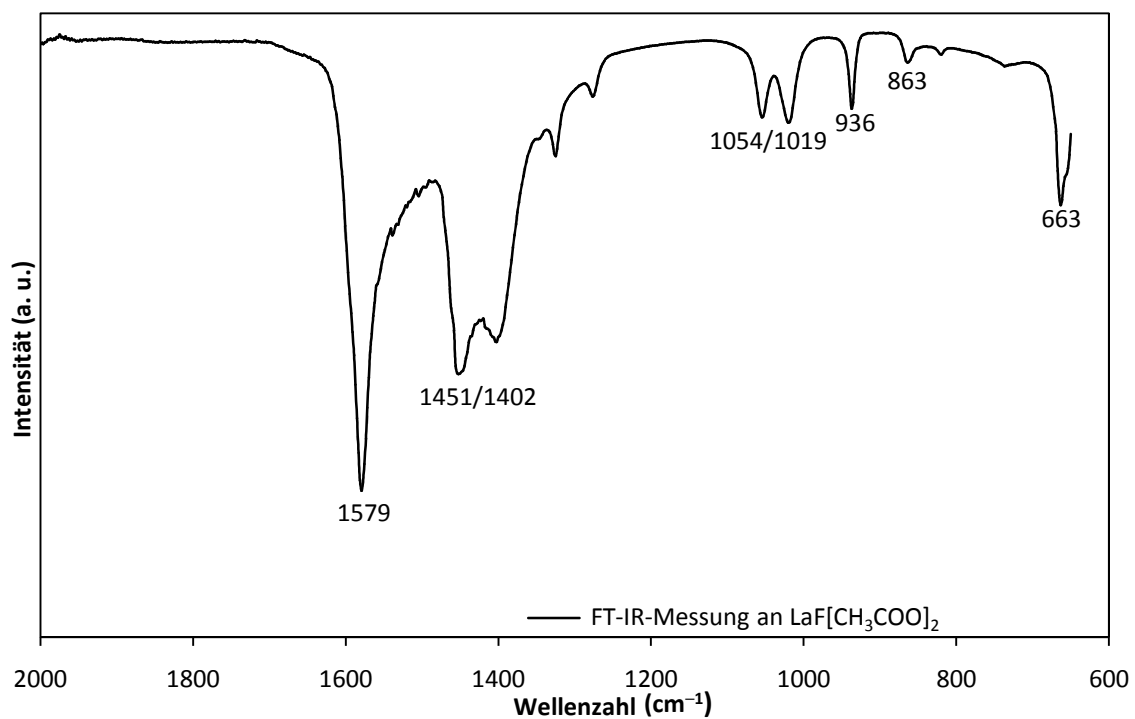


Abbildung 3.71: FT-IR-Spektrum von LaF[CH₃COO]₂ im Bereich von 600 bis 2000 cm⁻¹.

Tabelle 3.12: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von LaF[C₂O₄] mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm ⁻¹)	LaF[C ₂ O ₄] (Synthese)	H ₂ [C ₂ O ₄] [62]
v(C=O)	1614	1740
v(C-O)	1469	1310
	1309	1246
δ(OCO)	785	916

Tabelle 3.13: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von LaF[CH₂(COO)₂] mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm ⁻¹)	LaF[CH ₂ (COO) ₂] (Synthese)	CH ₂ (COOH) ₂ [63]
v(C=O)	1548	1737
		1705
δ(OH), v(C-O)	1446	1435
	1359	1414
δ(CH ₂)	1265	1398
δ(OH), v(C-O)	1176	1313
		1278
v _a (C-C-C)	961	935
	938	920
δ(COO)	802	655
	701	

Tabelle 3.14: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von $\text{LaF}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$ (Synthese)	$\text{KH}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$ [64]
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1567	1557
		1418
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1385	1208
	1309	1133
	1224	1066
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1107	904
	1065	878
$\delta(\text{CO}_2)$	809	843
	702	789

Tabelle 3.15: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von $\text{LaF}[\text{SO}_4]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[\text{SO}_4]$ (Synthese)	$\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ [65]
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$	1119	1123
$\nu_{\text{ss}}(\text{SO}_4)$	979	637
$\nu_{\text{ab}}(\text{SO}_4)$	870	615

Tabelle 3.16: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von $\text{LaF}[\text{HPO}_4]$ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	$\text{LaF}[\text{HPO}_4]$ (Synthese)	$\text{Na}[\text{H}_2\text{PO}_4]$ [66]
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$	1506	1152
$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$	1392	1078
$\nu_{\text{as}}(\text{P}(\text{OH})_2)$	1071	948
$\nu_{\text{s}}(\text{P}(\text{OH})_2)$	849	877
$\delta(\text{PO}_2)$ und $\delta(\text{P}(\text{OH})_2)$	666	516

Tabelle 3.17: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von LaF[HCOO] mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	LaF[HCOO] ₂ (Synthese)	Bi[HCOO] ₃ [67]
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1592	1629
		1585
$\delta_{\text{as}}(\text{HCO})$		1387
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1424	1370
	1404	1353
	1385	1344
	1307	1323
		1314
$\gamma(\text{HCO}_2)$		1119
		1046
$\delta_{\text{s}}(\text{HCO})$	835	792
	778	780

Tabelle 3.18: Schwingungsbanden der FT-IR-Spektroskopie von LaF[CH₃COO]₂ mit Referenz.

Schwingungsbanden (in cm^{-1})	LaF[CH ₃ COO] ₂ (Synthese)	Bi[CH ₃ COO] ₃ [69]
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1579	1543
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1451	1397
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1402	1347
$\gamma(\text{CH}_3)$	1054	1050
	1019	1021
$\nu(\text{C}-\text{C})$	936	956
	863	941
$\delta(\text{CO}_2)$	663	694
		685

3.4.2 Charakterisierung der Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoride hergestellt durch Thermolyse aus Fluoriden mit komplexen Oxoanionen

Die Produkte der Thermolyse von Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Derivaten mit Dicarbonsäuredianionen wiesen eine recht gute Mikrokristallinität auf, was eine Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglichte. In Abbildung 3.72 ist das Pulverdiffraktogramm zu sehen, das die tetragonale Phase von LaOF phasenrein als Produkt der Thermolyse von Lanthanfluoridoxalat zeigt. Die Ergebnisse der Experimente mit Malonat und Tartrat sind in den Abbildungen Abbildung 3.73 und Abbildung 3.74 gezeigt. Auch hier lässt sich eindeutig die Bildung von tetragonalem LaOF feststellen. Auch wenn die beiden Pulverdiffraktogramme relativ sauber aussehen, weisen die weißlichen Proben hier jedoch Verunreinigungen in Form von elementarem Kohlenstoff auf. Dies belegt zwar, dass diese Methoden zwar zum gewünschten Produkt (LaOF) führen, aber als möglicher Syntheseweg für Leuchtstoffe eher ungeeignet ist.

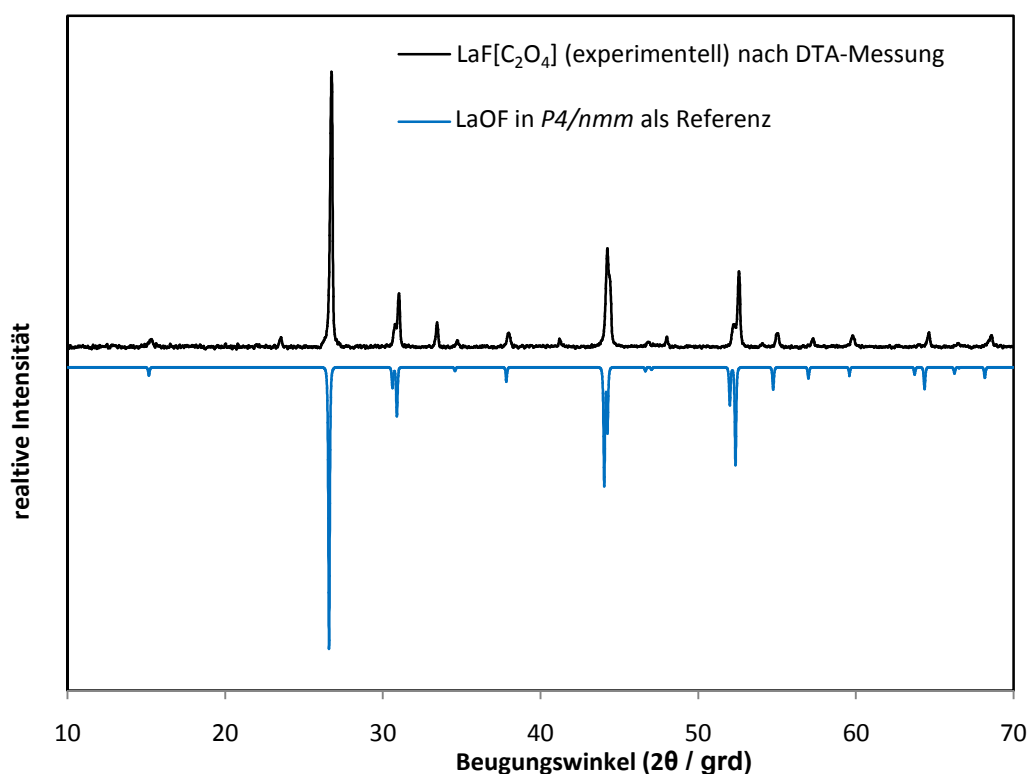


Abbildung 3.72: Pulverbeugungsdiagramm von tetragonalem LaOF hergestellt aus LaF[C₂O₄] nach einer thermoanalytischen TG-MS-Messung.

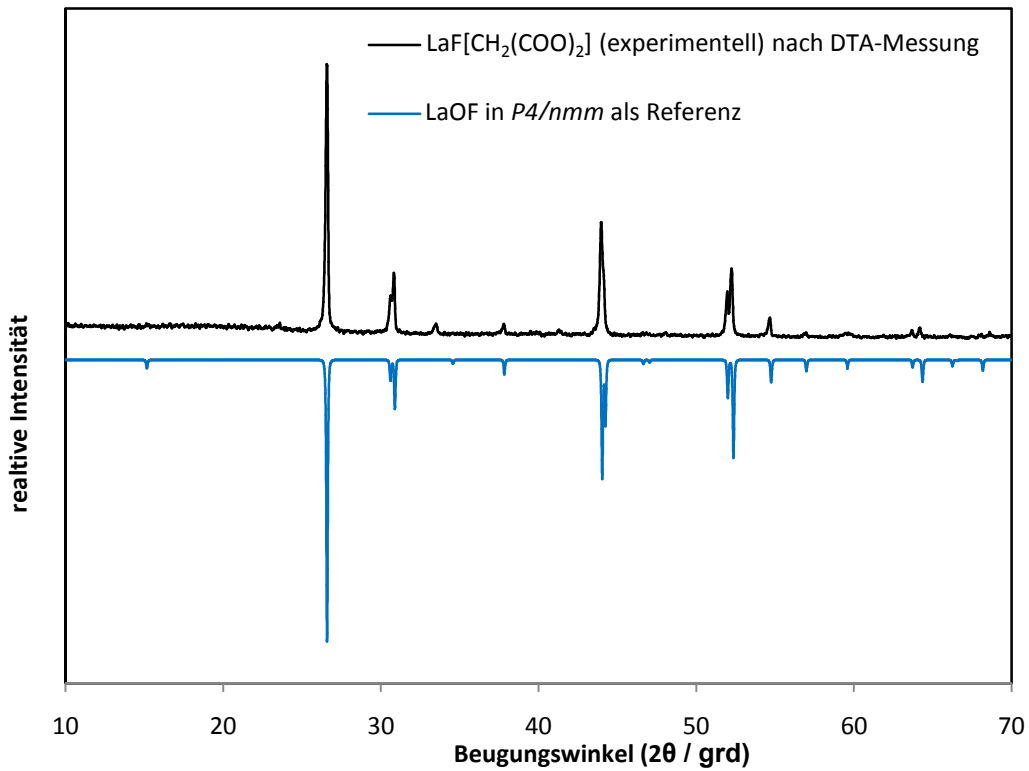


Abbildung 3.73: Pulverbeugungsdiagramm von tetragonalem LaOF hergestellt aus LaF[CH₂(COO)₂] nach einer thermoanalytischen TG-MS-Messung.

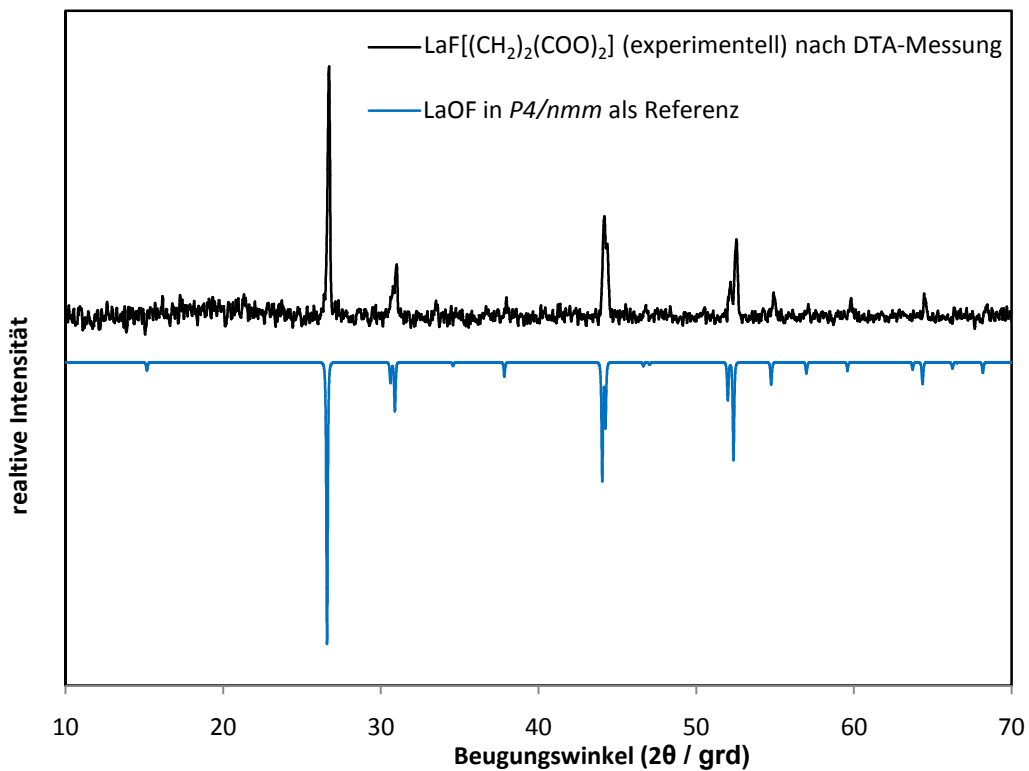


Abbildung 3.74: Pulverbeugungsdiagramm von tetragonalem LaOF hergestellt aus LaF[(CH₂)₂(COO)₂] nach einer thermoanalytischen TG-MS-Messung.

3.4.3 Darstellung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden durch Thermolyse aus komplexen oxoanionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Derivaten

Analog zur Thermolyse der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonate $MF[CO_3]$ wurden auch die dicarbonsäuredianionischen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Derivate einer gekoppelten Thermo-gravimetrie- und Massenspektrometer-Untersuchung (TG-MS) unterzogen. Aus den fein gepulverten Precursoren können die Zielprodukte MOF durch thermische Zersetzung unter Luft- oder Sauerstoffausschluss erhalten werden.

Nach Ablösung des anhaftenden Oberflächenwassers war bei der Messung des Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxalats ein großer Massenverlust bei rund 380 °C zu verzeichnen, der als CO_2 (Masse 44) identifiziert wurde (Abbildung 3.75). Hier kann zunächst ein Massenabfall beobachtet werden, der als mit den Massen 17 und 18 gekoppelt erkannt werden konnte, was für $OH\cdot$ -Radikale und H_2O spricht. Das bedeutet aber, dass dieser Massenabfall durch anhaftendes Oberflächenwasser oder sehr schwach gebundenes Kristallwasser zustande kommt. Die weitere Stufe kann der Masse 44 (CO_2) zugeordnet werden. Die Masse 28 für möglicherweise entstehendes CO konnte nicht detektiert werden. Allerdings ist ein Überdecken eines Ausschlags durch vorhandenen Reststickstoff N_2 möglich. Ansonsten wäre eine disproportionierende Pyrolyse gemäß $LaF[C_2O_4] \longrightarrow LaOF + CO + CO_2$ denkbar. Auch bei den Messungen an Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Malonat (Abbildung 3.76) und Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Tartrat (Abbildung 3.77) lassen sich die Stufen für Oberflächenwasser (Massen 17 und 18) und Kohlenstoffdioxid (Masse 44) finden. Der Abgang von Kohlenwasserstofffragmenten lässt sich nur in geringem Maße nachweisen. Die weißlichen Produkte enthielten nach der Messung aber auch noch sichtbare Mengen an elementarem schwarzem Kohlenstoff. Hier wäre eine nachträgliche Calcinierung an der Luft zu erwägen, um diese Anteile als CO oder CO_2 auszutreiben.

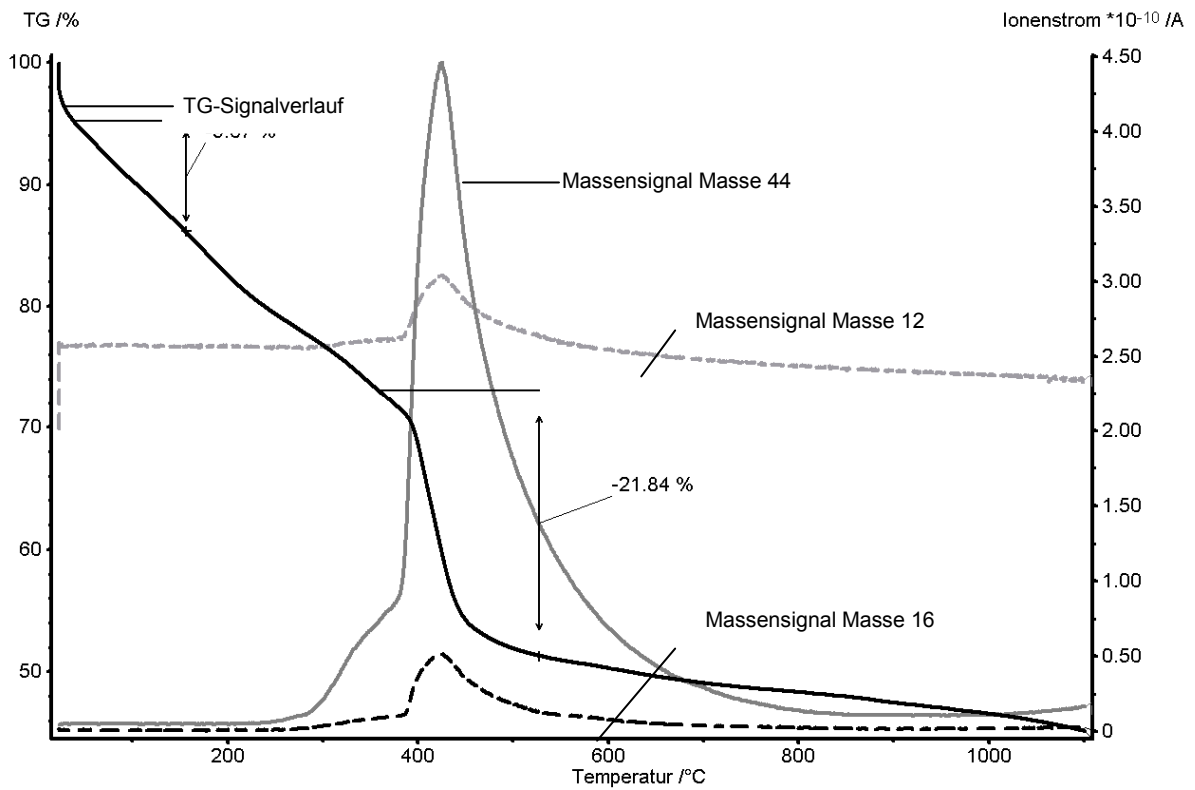


Abbildung 3.75: Gekoppelte Thermogravimetrie- und Massenspektrometer-Untersuchung (TG-MS) an $\text{LaF}[\text{C}_2\text{O}_4]$.

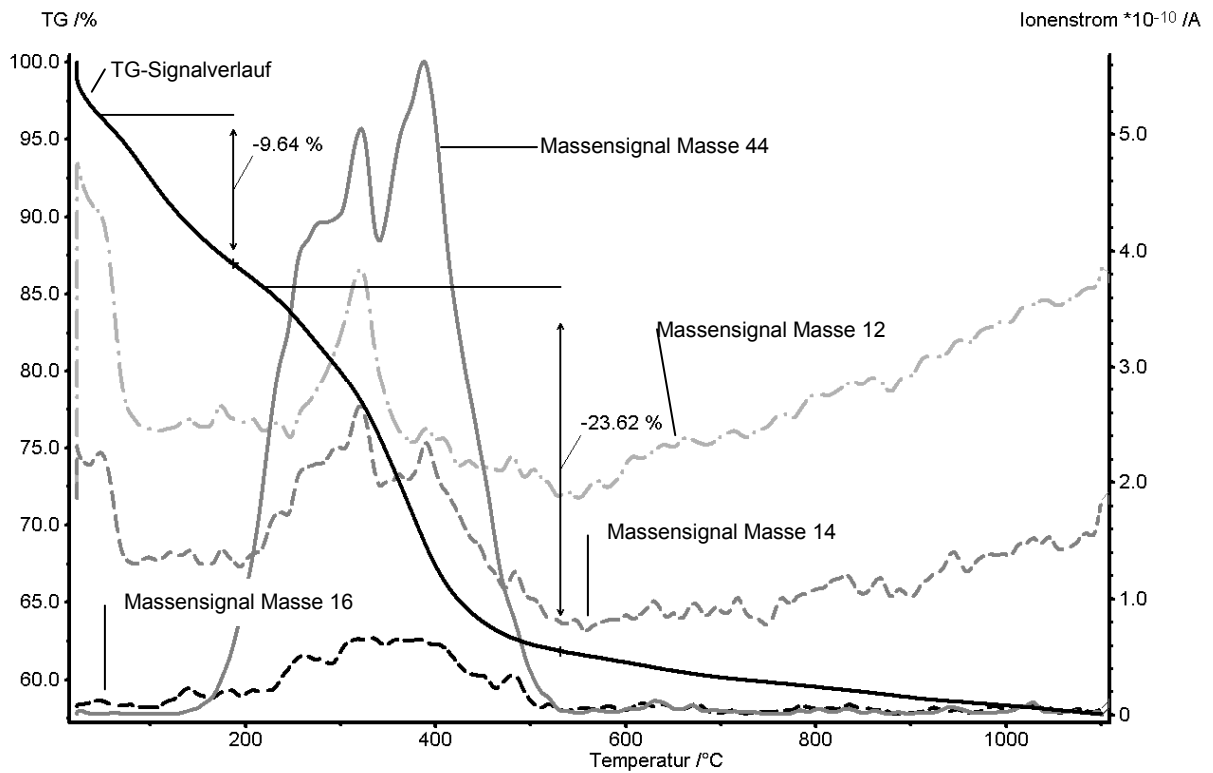


Abbildung 3.76: Gekoppelte Thermogravimetrie- und Massenspektrometer-Untersuchung (TG-MS) an $\text{LaF}[\text{CH}_2(\text{COO})_2]$.

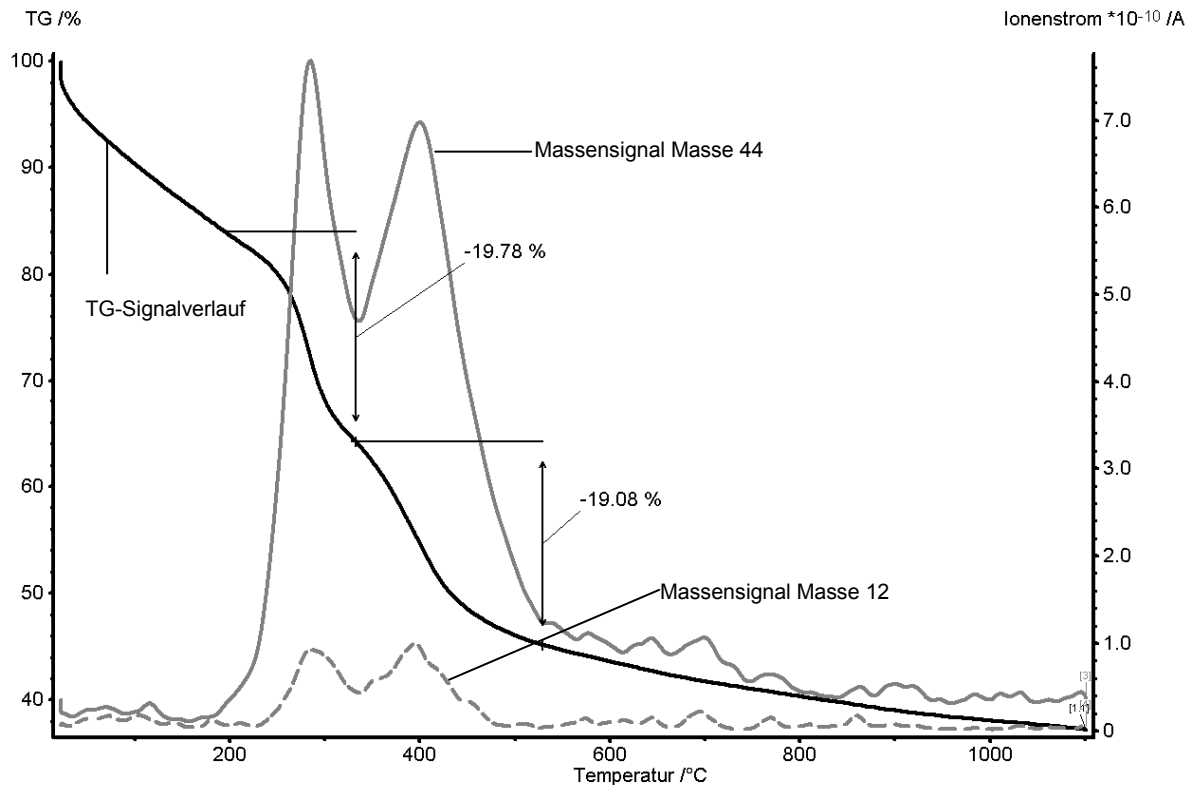


Abbildung 3.77: Gekoppelte Thermogravimetrie- und Massenspektrometer-Untersuchung (TG-MS) an $\text{LaF}[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2]$.

3.5 Versuche zur Erhöhung der Kristallinität von carbonathaltigen Oxidfluorid-Precursoren

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, ist die geringe Kristallinität der $\text{MF}[\text{CO}_3]$ -Precursoren in den meisten Fällen ein großes Problem. Eine Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie ist daher nicht möglich. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Versuche unternommen, um deren Kristallinität zu steigern. Da die Konzentration der Edukte quadratisch in die Keimbildungsgeschwindigkeit eingeht, in die Kristallwachstumsgeschwindigkeit aber nur linear, lässt sich durch das Senken der Konzentrationen der Edukte das Kristallwachstum erhöhen. Die einfachste Variante davon ist die Senkung der Stoffmengen bei gleichzeitiger Erhöhung des Reaktionsvolumens. Dieses Vorgehen war allerdings nicht erfolgreich und wird hier nicht weiter beschrieben oder gar erörtert.

3.5.1 Gelkristallisation bei der Herstellung fluoridcarbonathaltiger Precursoren

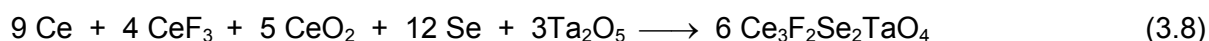
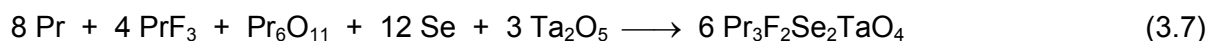
Analog zu den bereits beschriebenen Ansätzen werden 500 mg Lanthannitrat-Hexahydrat und 2 g Agartine mit 40 mL demineralisiertem Wasser versetzt und durch Aufkochen gelöst. Diese Lösung wird als Schicht nach Erkalten mit einer zweiten Schicht aus 40 mL aufgekochtem demineralisiertem Wasser und 2 g Agartine überschichtet. Auf diese zweite Schicht wird nach deren Erkalten eine Lösung aus 40 mL demineralisiertem Wasser, 280 mg Natriumcarbonat-Decahydrat und 63 mg Natriumfluorid gegeben. Die Anionen der wässrigen Phase sollten durch die geringe Mobilität durch die Agartine-Schicht an einer schnellen Fällung mit den Lanthan(III)-Kationen gehindert werden. Die Kristallinität der so erhaltenen Produkte erwies sich aber nicht als sichtbar besser. Auch durch eine Verdopplung der Mittelschicht und der damit verbundenen weiteren Herabsetzung der Reaktionszeit konnte eine gute Kristallinität nicht erreicht werden. Um die Größe der Ansätze nicht übermäßig zu steigern, war eine weitere Erhöhung der Schichtdicken nur durch eine gleichzeitige Reduktion des Behälterumfangs zu erreichen. Hierfür wurde eine spezielle Glasrohranfertigung samt Trichter verwendet, die Schichtdicken von über 20 cm ermöglichte. Trotz dieses langen Wegs und der damit verbundenen sehr langsamen Reaktionszeit von mehreren Wochen konnte keine ausreichende Kristallinität der Produkte für eine Einkristallmessung erzielt werden.

3.5.2 Reaktionen durch semipermeable Membranen

Das Problem einer schlechten Kristallinität aufgrund zu schneller Fällung ist kein Neues. Ein möglicher Lösungsansatz ist der Einsatz von semipermeablen Membranen (Plastiktüten aus Polyethylen) zur räumlichen Trennung der Reaktanden. Dies wurde bereits erfolgreich mit Ammoniak durchgeführt, was zu einem sehr langsamen pH-Wert-Anstieg und damit zu einer langsamen Kristallisation der pH-Wert-abhängigen Produkte führte. Analog hierzu wurde eine Lösung von Lanthannitrat-Hexahydrat mit einer semipermeablen Membran abgedichtet und eine Lösung aus Natriumcarbonat-Decahydrat und Natriumfluorid darüber geschichtet. Es erfolgte jedoch auch nach Wochen keinerlei Vermischung der Lösungen. Es zeigte sich also, dass die für ungeladene Moleküle wie Ammoniak durchlässige Plastikmembran undurchlässig für Ionen ist.

3.6 Fluoridselenid-Oxotantalate(V) der Selten-Erd-Metalle mit der Zusammensetzung $M_3F_2Se_2TaO_4$

Nachdem durch die Thermolyse von Fluorid-Carbonaten und -Oxalaten der Selten-Erd-Metalle ein guter Zugang zu Oxidfluoriden vom Formeltyp MOF gefunden wurde und über die entsprechenden Fluoridsulfide MFS [72] bereits umfassend informiert war, sollten im letzten Teil dieser Dissertation noch bestehende Informationslücken, die Fluoridselenide MFSe [73] betreffend, geschlossen werden. Der Aufbau dieser Verbindungen (Abbildung 3.78) erfolgt im PbFCl-Typ mit einer neunfachen Koordination um das Selten-Erd-Metall-Kation (Abbildung 3.79). Beim Versuch der Synthese von Selten-Erd-Metall-Fluoridseleniden auf klassisch festkörperchemischem Weg gemäß $MF_3 + 2 M + 3 Se \longrightarrow 3MFSe$ mit Natriumchlorid als Flussmittel kam es anfangs zu Reaktionen mit dem Ampullenmaterial der Tantalampullen. Die so entstandenen Fluoridselenid-Oxotantalate(V) der Selten-Erd-Metalle vom Formeltyp $M_3F_2Se_2TaO_4$ mit den Metallen Cer und Praseodym schlossen allerdings die Lücken der bisher bekannten Verbindungen dieses Typs. *Grossholz* veröffentlichte diese erstmals in seiner Dissertation aus dem Jahre 2003 für die Elemente Lanthan und Neodym [74]. Als isotyp dazu existiert bereits die Verbindung $La_3F_2Se_2NbO_4$, die aber ebenfalls nur durch oxidische Einwirkung auf eine Ampullenwand aus Niob synthetisiert werden konnte [75]. Nach allen zunächst eher zufällig zustande gekommenen Produkten, wurde nun die gezielte Synthese auf festkörperchemischem Wege vorgenommen. Die Umsetzung erfolgte gemäß der nachfolgenden Gleichung mit einem Überschuss von Natriumchlorid als Flussmittel bei einer Temperatur von 850 °C im Verlaufe von sieben Tagen mit einer anschließenden Abkühlzeit von zwei Tagen.



Die verwendeten Tantalampullen wurden mittels eines Lichtbogenschweissers verschlossen und in Kieselglasampullen eingebracht. Diese wurden dann mit einem Knallglasbrenner gasdicht unter dynamischen Vakuum abgeschmolzen. Die Ansätze wurden streng stöchiometrisch produziert. Reaktionen des in jedem Ansatz enthaltenen Sauerstoffs in den Oxiden (Pr_6O_{11} und CeO_2) mit der Ampullenwand waren nach Öffnen der Ampullen deutlich sichtbar.

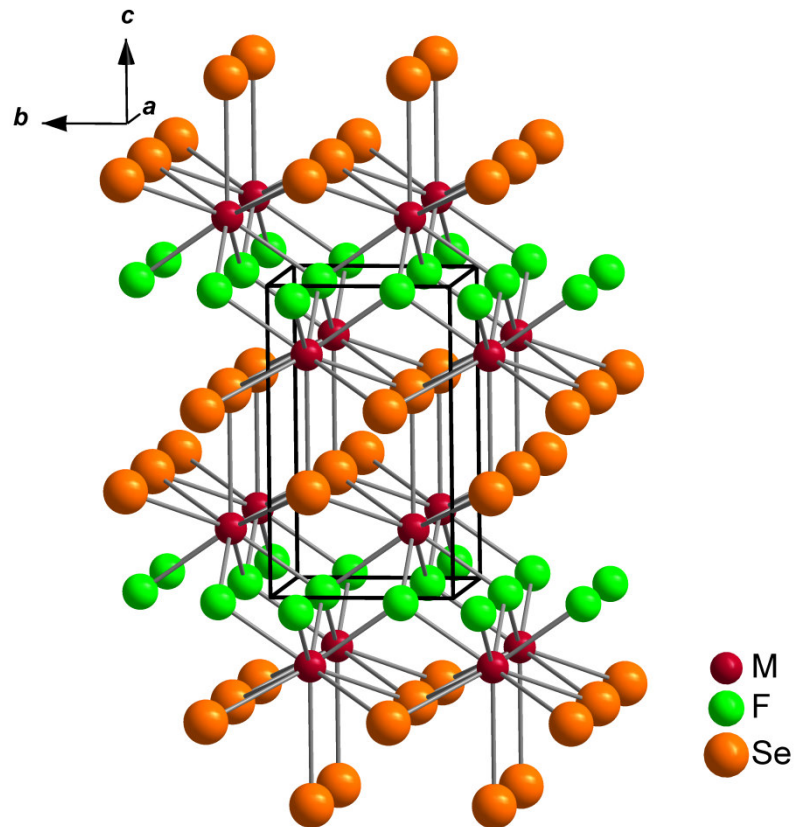


Abbildung 3.78: Gesamte Kristallstruktur von MFSe im PbFCl-Typ.

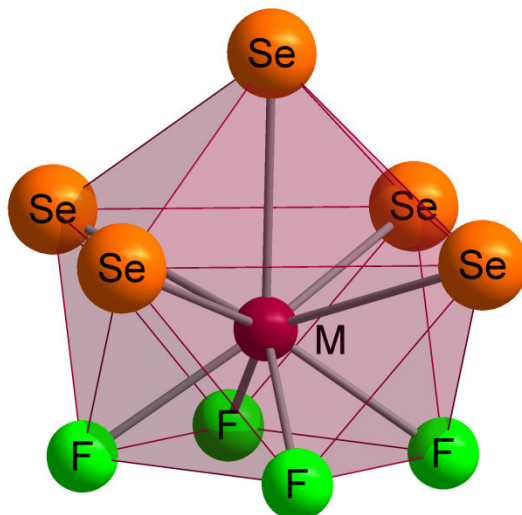


Abbildung 3.79: Koordinationspolyeder der Seltenerd-Metall-Kationen in der Kristallstruktur MFSe im PbFCl-Typ.

3.6.1 Kristallstruktur und Strukturdaten von Fluoridselenid-Oxotantalaten(V) der Selten-Erd-Metalle vom Formeltyp $M_3F_2Se_2TaO_4$

Die Kristallstruktur der Fluoridselenid-Oxotantalate(V) mit der Zusammensetzung $M_3F_2Se_2TaO_4$ (Abbildung 3.83) weist verzerrte $[TaO_5Se]$ -Oktaeder auf, die über *trans*-ständige Sauerstoffatome (O4) zu eindimensionalen Ketten entlang $[010]$ eckenverknüpft sind. Dabei kommen die Selenidliganden (Se1) isotaktisch zur Anordnung (Abbildung 3.80). Die Selenatome bilden ihrerseits die Zentren von quadratischen Pyramiden aus Selten-Erd-Metall-Atomen. Diese quadratischen Pyramiden sind über *trans*-Kanten zu Ketten verknüpft, die dann Bänder entlang $[010]$ bilden. Hierfür werden jeweils vier dieser Ketten benötigt (Abbildung 3.81: Band aus verknüpften, selenidzentrierten quadratischen $(M^{3+})_5$ -Pyramiden in der Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.). In diesem Grundgerüst treten die Selten-Erd-Metall-Atome mit einer Koordinationszahl von neun auf. Um $M1$ und $M2$ bilden sich dreifach überkappte trigonale Prismen aus fünf Sauerstoff-, drei Selen- und einem Fluoratom einerseits und fünf Fluor-, zwei Selen- und zwei Sauerstoffatomen andererseits. $M3$ wird dagegen in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas koordiniert. Hierzu werden fünf Selenid-, drei Oxidationen und ein Fluoridanion benutzt, wobei vier Selenidanionen eine Quadratfläche bilden, die dann von dem verbliebenen Selenidanionen überkappt ist (Abbildung 3.82). Die Fluoridanionen selbst sind dabei trigonal-aplanar im Falle von F1 und verzerrt tetraedrisch im Falle von F2 von Selten-Erd-Metall-Kationen umgeben (Abbildung 3.84). Diese Struktur ist isostrukturell zur bereits bekannten Struktur von $La_2FSeTaO_4$ [74] und dem bekannten Fluoridselenid-Oxonioibat(V) $La_3F_2Se_2NbO_4$ [75].

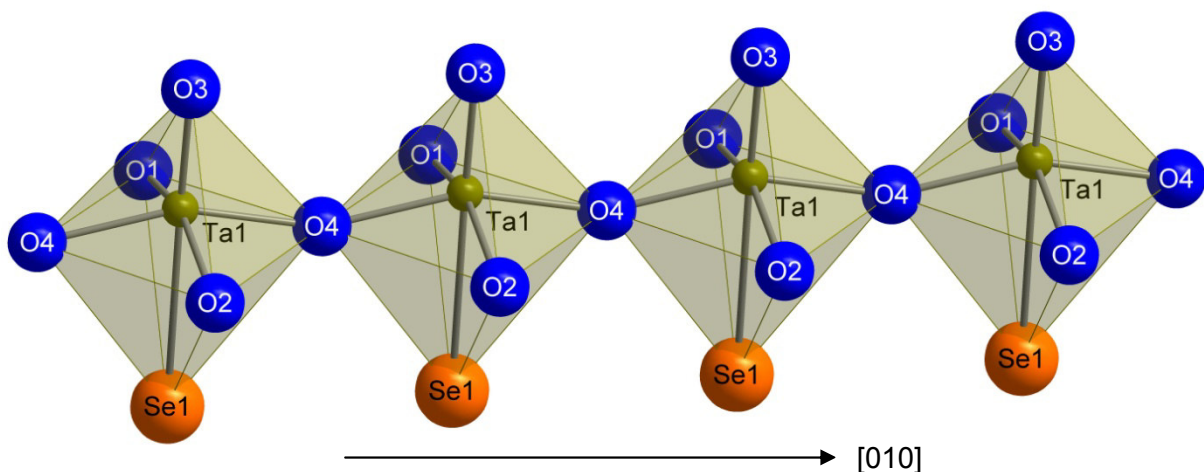


Abbildung 3.80: Kette aus *trans*-eckenverknüpften $[TaO_5Se]$ -Oktaedern in der Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.

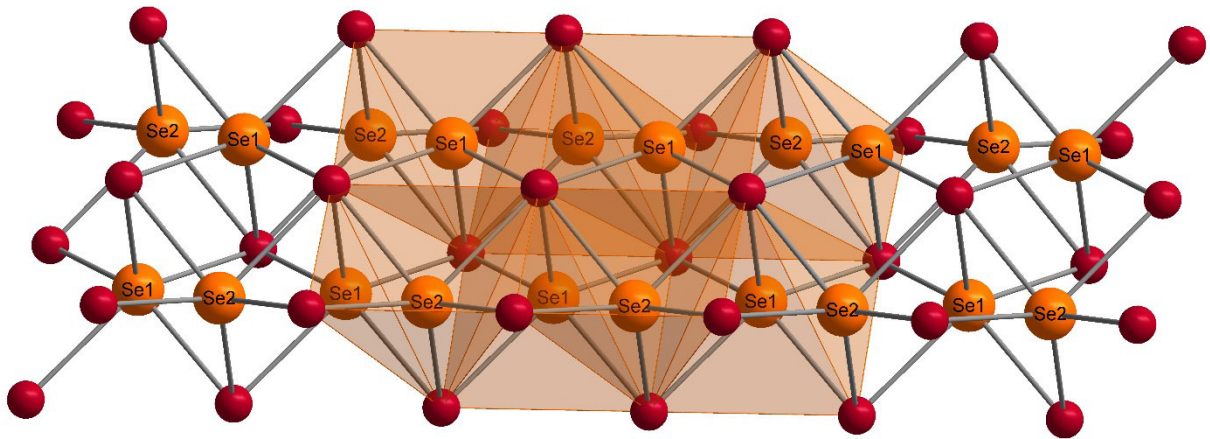


Abbildung 3.81: Band aus verknüpften, selenidzentrierten quadratischen (M^{3+})₅-Pyramiden in der Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.

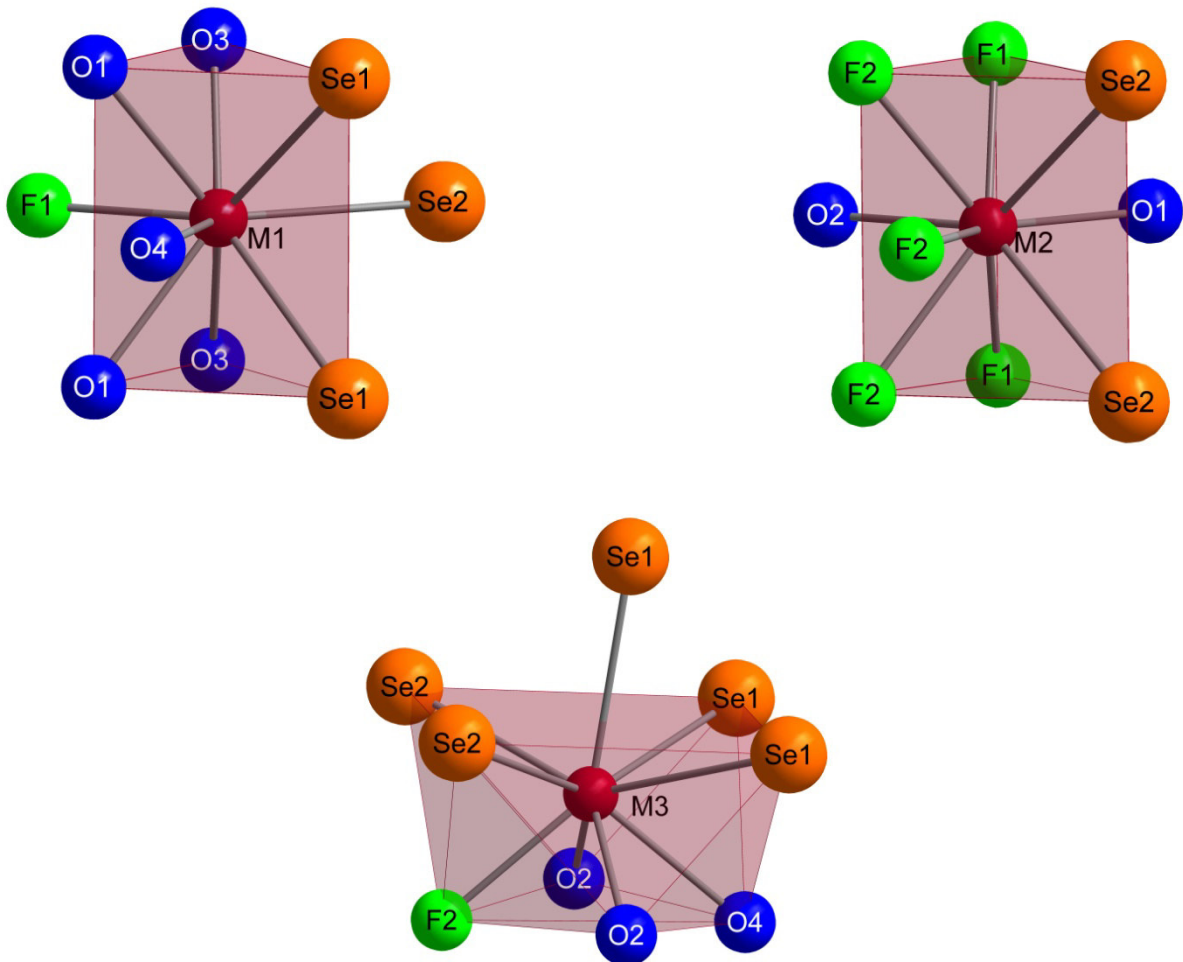


Abbildung 3.82: Koordinationspolyeder der drei unterschiedlichen Selten-Erd-Metall-Kationen in der Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.



Abbildung 3.84: Fluoridzentrierte Koordinationspolyeder aus M^{3+} -Kationen in der Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen.

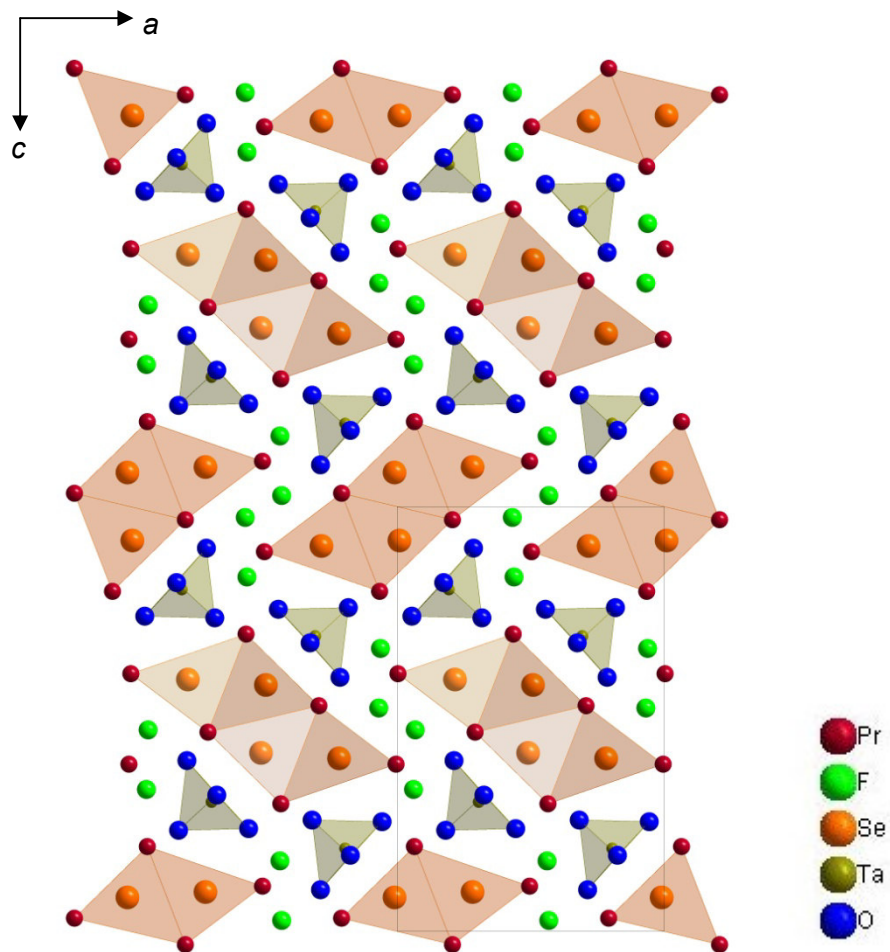


Abbildung 3.83: Gesamte Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen mit Blick entlang [010].

3.6.2 Kristallstruktur der $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen

Tabelle 3.19: Kristallographische Daten für die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Selenid-Oxotantalate(V) $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = La$ und Ce).

Kristallographische Daten	$La_3F_2Se_2TaO_4$	$Ce_3F_2Se_2TaO_4$
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pnma$ (Nr. 62)
Gitterkonstanten (in pm)	$a = 1132,59(6)$ $b = 399,84(2)$ $c = 1811,72(9)$	$a = 1127,43(6)$ $b = 397,36(2)$ $c = 1798,15(9)$
Zahl der Formeleinheiten (Z)		4
Berechnete Dichte ($D_x / g\ cm^{-3}$)	6,943	7,117
Molares Volumen ($V_m / cm^3\ mol^{-1}$)	123,522	112,938
Messparameter		
Messgerät	IPDS	Kappa-CCD
verwendete Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 71,07\ pm$)	Mo-K α ($\lambda = 71,07\ pm$)
$F(000)$	1448	1460
Messbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-5 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$ $-4 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$
Messgrenze ($\Theta_{max} / ^\circ$)	27,44	28,19
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	37,47	39,20
Datenreduktion		
gemessene Reflexe	13588	11146
davon symmetrieunabhängig	1064	1129
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	X-SHAPE
R_{int} / R_σ	0,069 / 0,023	0,098 / 0,060
Zahl der Reflex mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1016	871
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97	SHELX-97
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,027 / 0,026	0,058 / 0,033
$wR_2 / GooF$	0,062 / 1,090	0,057 / 1,004
Extinktion (g)	0,0004(1)	0,00011(4)
Restelektronendichten		
$\rho_{max/min}$ ($e^- 10^{-6}\ pm^{-3}$)	2,13 / -2,18	2,17 / -2,04

Tabelle 3.20: Kristallographische Daten für die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Selenid-Oxotantalate(V) $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = \text{Pr}$ und Nd).

Kristallographische Daten	$\text{Pr}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$	$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten (in pm)	$a = 1123,81(6)$ $b = 395,20(2)$ $c = 1787,68(9)$	$a = 1120,67(6)$ $b = 393,13(2)$ $c = 1778,56(9)$
Zahl der Formeleinheiten (Z)		4
Berechnete Dichte ($D_x / \text{g cm}^{-3}$)	7,225	7,586
Molares Volumen ($V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	109,885	115,163
Messparameter		
Messgerät	Kappa-CCD	IPDS
verwendete Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)	Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
$F(000)$	1472	1484
Messbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-4 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$ $-5 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$
Messgrenze ($\Theta_{max} / ^\circ$)	28,31	27,41
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	40,99	42,75
Datenreduktion		
gemessene Reflexe	11351	12883
davon symmetrieunabhängig	1129	1003
Absorptionskorrektur	X-SHAPE	X-SHAPE
R_{int} / R_σ	0,079 / 0,032	0,092 / 0,056
Zahl der Reflex mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1003	859
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97	SHELX-97
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,032 / 0,024	0,050 / 0,040
wR_2 / GooF	0,047 / 1,053	0,068 / 1,061
Extinktion (g)	0,00021(4)	0,00072(6)
Restelektronendichten		
$\rho_{max/min}$ ($\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$)	1,74 / -1,52	2,17 / -1,95

Tabelle 3.21: Lageparameter für $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Ce}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
$\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
La1	4c	0,06964(5)	$1/4$	0,80060(3)
La2	4c	0,00332(5)	$1/4$	0,39302(3)
La3	4c	0,29418(5)	$1/4$	0,53090(3)
F1	4c	0,0636(5)	$1/4$	0,6686(3)
F2	4c	0,0701(5)	$1/4$	0,5259(3)
Se1	4c	0,00796(8)	$1/4$	0,08046(5)
Se2	4c	0,28474(8)	$1/4$	0,90840(5)
Ta	4c	0,19075(3)	$1/4$	0,19417(2)
O1	4c	0,3120(5)	$1/4$	0,2598(3)
O2	4c	0,0530(5)	$1/4$	0,2533(3)
O3	4c	0,2807(5)	$1/4$	0,0995(3)
O4	4c	0,3285(5)	$1/4$	0,6797(3)
$\text{Ce}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Ce1	4c	0,06813(7)	$1/4$	0,80067(4)
Ce2	4c	0,00388(7)	$1/4$	0,39313(4)
Ce3	4c	0,29315(7)	$1/4$	0,53089(4)
F1	4c	0,0617(7)	$1/4$	0,6687(4)
F2	4c	0,0681(7)	$1/4$	0,5263(4)
Se1	4c	0,0082(2)	$1/4$	0,08017(8)
Se2	4c	0,2837(2)	$1/4$	0,90835(8)
Ta	4c	0,19214(5)	$1/4$	0,19466(3)
O1	4c	0,3151(8)	$1/4$	0,2613(5)
O2	4c	0,0535(8)	$1/4$	0,2564(5)
O3	4c	0,2833(8)	$1/4$	0,0997(5)
O4	4c	0,3269(8)	$1/4$	0,6793(5)

Tabelle 3.22: Lageparameter für $\text{Pr}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
$\text{Pr}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Pr1	4c	0,06510(4)	$1/4$	0,80030(3)
Pr2	4c	0,00352(4)	$1/4$	0,39346(3)
Pr3	4c	0,29247(4)	$1/4$	0,53110(3)
F1	4c	0,0615(4)	$1/4$	0,6681(3)
F2	4c	0,0690(4)	$1/4$	0,5260(3)
Se1	4c	0,00906(7)	$1/4$	0,08007(5)
Se2	4c	0,28275(7)	$1/4$	0,90713(5)
Ta	4c	0,19395(3)	$1/4$	0,19520(2)
O1	4c	0,3175(5)	$1/4$	0,2614(4)
O2	4c	0,0554(5)	$1/4$	0,2570(4)
O3	4c	0,2843(5)	$1/4$	0,0989(4)
O4	4c	0,3270(5)	$1/4$	0,6794(4)
$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Nd1	4c	0,06489(8)	$1/4$	0,80097(6)
Nd2	4c	0,00434(8)	$1/4$	0,39323(6)
Nd3	4c	0,29169(8)	$1/4$	0,53046(6)
F1	4c	0,0594(8)	$1/4$	0,6708(6)
F2	4c	0,0689(8)	$1/4$	0,5241(6)
Se1	4c	0,0092(1)	$1/4$	0,07951(9)
Se2	4c	0,2828(1)	$1/4$	0,90723(9)
Ta	4c	0,19483(6)	$1/4$	0,19515(4)
O1	4c	0,3156(9)	$1/4$	0,2614(7)
O2	4c	0,0561(9)	$1/4$	0,2561(7)
O3	4c	0,2868(9)	$1/4$	0,0974(7)
O4	4c	0,3242(9)	$1/4$	0,6782(7)

Tabelle 3.23: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij} in pm^2) für $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Ce}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
$\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
La1	94(3)	72(3)	105(2)	4(2)
La2	92(3)	71(3)	115(3)	-6(2)
La3	92(2)	70(3)	114(3)	-6(2)
F1	130(20)	140(30)	140(30)	-30(20)
F2	80(20)	120(20)	140(20)	-49(19)
Se1	96(4)	95(4)	124(4)	-7(3)
Se2	98(4)	96(4)	133(4)	-3(3)
Ta	65(2)	64(2)	93(2)	1(1)
O1	140(30)	110(30)	120(30)	-60(20)
O2	120(30)	90(30)	130(30)	20(30)
O3	80(30)	60(30)	120(30)	-40(20)
O4	130(30)	50(30)	130(30)	10(20)
$\text{Ce}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Ce1	120(4)	101(4)	99(4)	-1(3)
Ce2	108(4)	100(4)	116(4)	-10(3)
Ce3	114(4)	100(4)	109(4)	-12(3)
F1	140(40)	150(50)	110(40)	0(30)
F2	50(40)	150(50)	150(40)	-70(30)
Se1	122(7)	114(8)	114(6)	-9(5)
Se2	126(7)	128(8)	131(7)	-1(6)
Ta	85(3)	92(3)	94(3)	-2(2)
O1	130(50)	160(60)	200(60)	-60(40)
O2	140(50)	170(60)	130(50)	-40(40)
O3	170(50)	100(50)	60(50)	80(40)
O4	130(50)	180(60)	170(60)	-60(40)

 $U_{12} = U_{23} = 0$ für alle 4c-Lagen

Tabelle 3.24: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij} in pm^2) für $\text{Pr}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
$\text{Pr}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Pr1	76(2)	52(2)	79(3)	9(2)
Pr2	64(2)	63(2)	81(3)	-6(2)
Pr3	61(2)	64(2)	83(3)	-5(2)
F1	100(20)	50(20)	120(30)	-50(20)
F2	100(20)	100(30)	50(30)	-50(20)
Se1	60(4)	71(5)	71(5)	-10(3)
Se2	35(4)	76(5)	76(5)	8(3)
Ta	35(2)	46(2)	61(2)	2(1)
O1	40(30)	50(30)	220(40)	-50(30)
O2	100(30)	130(30)	30(30)	40(20)
O3	70(30)	120(30)	40(30)	0(20)
O4	120(30)	60(30)	60(30)	20(30)
$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Nd1	286(4)	263(5)	297(5)	1(4)
Nd2	294(4)	256(5)	282(5)	13(3)
Nd3	269(4)	282(5)	306(5)	5(3)
F1	390(50)	240(50)	330(50)	130(40)
F2	540(70)	390(70)	400(60)	-60(50)
Se1	289(8)	304(9)	277(8)	-19(6)
Se2	295(8)	306(10)	300(9)	-6(7)
Ta	269(3)	254(4)	262(4)	4(3)
O1	190(50)	350(70)	360(70)	20(50)
O2	290(60)	300(70)	480(80)	150(60)
O3	470(70)	240(70)	310(70)	-30(60)
O4	360(60)	210(60)	310(70)	100(50)

$U_{12} = U_{23} = 0$ für alle 4c-Lagen

Tabelle 3.25: Ausgewählte interatomare Abstände in den $M_3F_2Se_2TaO_4$ -Phasen für $M = La - Nd$.

Abstände (in pm)		$M = La$	$M = Ce$	$M = Pr$	$M = Nd$
M1 – F1	(1x)	239,3	237,4	236,4	231,6
M1 – O1	(2x)	251,8	248,6	247,6	248,1
M1 – O2	(2x)	262,3	262,3	260,6	259,5
M1 – O4	(1x)	275,5	274,3	270,1	272,2
M1 – Se1	(2x)	306,8	304,6	302,9	301,2
M1 – Se2	(1x)	312,2	310,8	310,3	308,9
M2 – F1	(2x)	241,2	239,4	237,7	238,2
M2 – F2	(1x)	252,3	250,2	248,2	243,8
M2 – F2'	(2x)	261,7	259,0	257,7	258,8
M2 – O2	(1x)	259,3	252,2	250,8	250,6
M2 – O3	(1x)	252,5	249,0	246,7	244,3
M2 – Se2	(2x)	313,6	312,4	312,0	310,1
M3 – F2	(1x)	254,0	253,8	251,4	249,9
M3 – O3	(2x)	250,2	249,5	247,3	246,1
M3 – O4	(1x)	272,3	269,5	267,9	265,3
M3 – Se1	(2x)	313,4	312,2	310,6	309,9
M3 – Se1'	(1x)	315,2	314,1	314,2	312,6
M3 – Se2	(2x)	311,8	309,1	308,7	306,0
Ta – O1	(1x)	181,7	183,3	182,4	179,4
Ta – O2	(1x)	189,3	191,7	190,9	189,6
Ta – O3	(1x)	199,6	199,2	199,9	202,1
Ta – O4	(2x)	202,8	201,7	201,0	200,0
Ta – Se1	(1x)	292,1	292,2	292,5	292,5

Tabelle 3.26: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Fluorid-Selenid-Oxotantalaten(V) des Formeltyps $M_3F_2Se_2TaO_4$ mit $La_3F_2Se_2NbO_4$ -Struktur.

	F1	F2	Se1	Se2	O1	O2	O3	O4	CN
M1	1 / 1	0 / 0	2 / 2	1 / 1	2 / 2	2 / 2	0 / 0	1 / 1	9
M2	2 / 2	3 / 3	0 / 0	2 / 2	0 / 0	1 / 1	1 / 1	0 / 0	9
M3	0 / 0	1 / 1	3 / 3	2 / 2	0 / 0	0 / 0	2 / 2	1 / 1	9
Ta	0 / 0	0 / 0	1 / 1	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2	6
CN	6	5	6	5	3	4	4	4	

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Ergebnisse

4.1.1 Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonate und -Oxidfluoride

Die experimentellen Präparationen für diese Arbeit umfassten die Synthese von Selten-Erd-Metall-Oxidfluoriden der Zusammensetzung *MOF* (M = Selten-Erd-Metall) durch Thermolyse der Selten-Erd-Metall-Fluorid-Oxocarbonate $MF[CO_3]$ als Precursoren. Die Darstellung der Vorstufen, der Selten-Erd-Metall-Fluorid-Oxocarbonate, ist wie bereits bekannt durch Fällung aus wässriger Lösung leicht durchführbar. Dies führt jedoch zu amorphen Proben. Die Steigerung der Kristallinität dieser Zwischenstufen und die damit verbundene Charakterisierung mittels Röntgenbeugung war bisher trotz verschiedener Ansatzmöglichkeiten nicht zu erreichen. Gerade in den Fällen der kleineren Selten-Erd-Metalle wäre dies nötig gewesen, da hier die Struktur bislang unbekannt ist. IR-Untersuchungen haben in diesen Fällen isolierte Carbonat-Einheiten mit C_{2v} -Symmetrie gezeigt, die sich damit vom Mineral *Bastnäsit* mit einer *pseudo-D_{3h}*-Symmetrie unterscheiden. Die Thermolyse der Selten-Erd-Metall-Fluorid-Oxocarbonate führt unter CO_2 -Abgabe zu dem gewünschten phasenreinen *MOF*-Produkten. Die Charakterisierung dieser Selten-Erd-Metall-Oxidfluoride ist mittels Röntgenpulverdiffraktometrie für alle Selten-Erd-Metalle außer dem Scandium möglich. Die Synthese der Produkte lässt sich mittlerweile auch im Gramm-Maßstab phasenrein bewerkstelligen und eignet sich vor allem durch die homogene Dotierbarkeit mit Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Kationen als Herstellungsmethode für industrielle Leuchtstoffe. Die Polymorphie der Selten-Erd-Metall-Oxidfluoride kann durch die genaue Wahl der Thermolysetemperatur gut gesteuert werden.

4.1.2 Komplexe oxoanionisch derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride

Neben der Synthese von carbonathaltigen Selten-Erd-Metall-Fluoriden wurden diese Synthesen auch mit anderen sauerstoffhaltigen Komplexanionen durchgeführt. Hierbei kamen Oxalate, Malonate, Tartrate, Formiate, Acetate, Sulfate und Phosphate zum Einsatz. Die durch wässrige Fällung entstandenen Feststoffe fielen zwar allesamt röntgenamorph an, jedoch war eine Detektierung der verwendeten komplexen Oxoanionen mittels IR-Spektroskopie möglich. Die Thermolysen der dicarbonsäurehaltigen Ansätze führten nach Thermolyse ebenfalls zu Selten-Erd-Metall-Oxidfluoriden MOF, die sich jedoch meist als kohlenstoffhaltig herausstellten. Insbesondere die Malonate und Tartrate wiesen nach ihrer Thermolyse starke Verunreinigungen von elementarem Kohlenstoff auf. Dies macht solche Synthesewege zur Herstellung von phasenreinen Selten-Erd-Metall-Oxidfluoriden ineffektiv.

4.1.3 Selten-Erd-Metall(III)-Fluoridselenid-Oxotantalate $M_3F_2Se_2TaO_4$

Auf festkörperchemischen Weg wurde die Reihe der Selten-Erd-Metall-Fluorid-Selenid-Oxotantalate $M_3F_2Se_2TaO_4$ um die Vertreter mit Cer und Praseodym ergänzt. Zunächst nur als unerwünschte Nebenprodukte bei Syntheseversuchen von Selten-Erd-Metall-Fluorid-Seleniden ($MFSe$ oder M_2FSe_4) aus sauerstoffkontaminierten Tantalampullen erhalten, war nun auch ihre gezielte Darstellung möglich. Sie wurden durch Umsetzung des Selten-Erd-Metalls ($M = La, Ce, Pr$ und Nd) mit Selten-Erd-Metall-Trifluorid (MF_3), -Oxid ($La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}$ und Nd_2O_3), Selen (Se) und Tantal(V)-Oxid (Ta_2O_5) aus Tantalampullen in stöchiometrischen Mengen unter Zugabe von Natriumchlorid ($NaCl$) als Flussmittel gewinnen. Auch eine Neubestimmung der Struktur für $La_3F_2Se_2TaO_4$ und $Nd_3F_2Se_2TaO_4$ als Endglieder war aufgrund fehlerhafter Daten nötig. Die orthorhombische Kristallstruktur weist eindimensional-unendliche Ketten von *trans*-eckenverknüpften leicht verzerrten $[TaO_5Se]$ -Oktaedern entlang $[010]$ auf. Hierbei bildet sich eine isotaktische Orientierung der Selenid-Liganden aus. Die Selenatome bilden ihrerseits die Zentren von quadratischen Pyramiden aus Selten-Erd-Metall-Atomen. Diese quadratischen Pyramiden sind über *trans*-Kanten zu Ketten verknüpft, die dann Bänder entlang $[010]$ bilden.

$M_3F_2Se_2TaO_4$: orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 62)

	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm
$La_3F_2Se_2TaO_4$	1132,59(6)	399,84(2)	1811,72(9)
$Ce_3F_2Se_2TaO_4$	1127,43(6)	397,36(2)	1798,15(9)
$Pr_3F_2Se_2TaO_4$	1123,81(6)	395,20(2)	1787,68(9)
$Nd_3F_2Se_2TaO_4$	1120,67(6)	393,13(2)	1778,56(9)

4.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit war eine Vervollständigung der Charakterisierung von Selten-Erd-Metall-Oxidfluoriden des Formeltyps *MOF* ($M = Y, La - Nd, Sm - Lu$) mittels Röntgenbeugung möglich. Eine Bestimmung der Kristallstrukturen von möglichen Precursoren zur Thermolyse (Carbonate, Oxalate, Malonate und Tartrate) ließ sich aufgrund der schlechten Kristallinität nicht bewerkstelligen. Da Versuche zur Erhöhung der Kristallinität allesamt nicht erfolgreich verliefen, besteht hier noch weiterer Forschungsbedarf. Im Erfolgsfalle wäre dann die Synthese der kompletten Reihe der Fluorid-Oxalate, -Malonate und -Tartrate sinnvoll und wünschenswert. Unabhängig von der Struktur der Precursoren stellen die Selten-Erd-Metall-Oxidfluoride gute Wirtsgitter für Leuchtstoffe dar. Die Möglichkeit der homogenen Dotierung wurde mit den Lanthanoiden Eu^{3+} und Tb^{3+} bereits exemplifiziert. Die Bestimmungen von Quantenausbeuten und Lebenszeiten der angeregten Zustände stehen aber noch aus. Daran schließt sich eine Optimierung des Dotierungsgrades an, um maximale Wirtschaftlichkeit zu erreichen. Vergleiche zwischen den verschiedenen Strukturen von Oxidfluoriden des Formeltyps *MOF* in Bezug auf die Lumineszenzeigenschaften wurden ebenfalls noch nicht angestellt. Die Reihe der Selten-Erd-Metall-Fluorid-Selenid-Oxotantalate des Typs $M_3F_2Se_2TaO_4$ sollte ebenfalls weiter beachtet werden. Es gelang zwar in dieser Arbeit, die Lücke zwischen den bereits bekannten Vertretern mit Lanthan und Neodym durch die Synthese und Charakterisierung von $Ce_3F_2Se_2TaO_4$ und $Pr_3F_2Se_2TaO_4$ zu schließen, aber die Existenz dieser Verbindungsklasse für kleinere Selten-Erd-Metalle ist noch nicht geklärt. Zudem weist die Reihe der isostrukturellen Selten-Erd-Metall-Fluorid-Selenid-Oxonioabate mit $La_3F_2Se_2NbO_4$ bisher erst einen Vertreter auf und mit $La_2FSeTaO_4$ existiert bislang auch nur ein einziges MFSe-ärmeres Oxotantalat-Derivat.

5 Summary and Outlook

5.1 Summary

5.1.1 Rare-Earth Metal Fluoride Oxocarbonates and Oxide Fluorides

The experimental preparations done in the context of this thesis included the synthesis of rare-earth metal oxide fluorides with the formula MOF (M = rare-earth metal) via thermal decomposition from rare-earth metal fluoride oxocarbonates $MF[CO_3]$. The preparation of the precursors, namely the rare-earth metal fluoride oxocarbonates, is already known to be feasible through the use of precipitation from aqueous solution. However, only amorphous samples could be obtained via this method. The increase of crystallinity of these intermediate levels and their characterization via X-ray-diffraction has not yet been achieved, despite the use of various methods of preparation. Especially in the case of the smaller rare-earth metals this would have been necessary, because their structure is not yet known. In these cases IR-spectroscopic examinations have shown isolated carbonate unities with C_{2v} symmetry, which are different from those in the mineral *bastnaesite* with its *pseudo*- D_{3h} symmetry. The thermal decomposition of rare-earth metal fluoride oxocarbonates leads to the favoured phase-pure products with the composition MOF via CO_2 disposal. The characterization of these rare-earth metal oxide fluorides via X-ray powder diffraction is possible for the representatives of all rare-earth metals except for scandium. Syntheses of the products are possible in gram-scale and well suited as a method of manufacture of industrial luminescent materials because of the possibility of homogeneous doping with e. g. Eu^{3+} and Tb^{3+} as lanthanoid Cations. The polymorphous character of the MOF -type rare-earth metal oxide fluorides can be controlled by the accurate choice of the temperature for the thermal decomposition of the $MF[CO_3]$ precursors.

5.1.2 Complex Oxoanionically Derivatized Rare-Earth Metal(III) Fluorides

Beside the synthesis of carbonate-bearing rare-earth metal fluorides, the synthesis was also performed with other oxygen-containing complex anions. Oxalates, malonates, tartrates, formiates, acetates, sulfates and phosphates were used for these preparations. The solids obtained via aqueous precipitation were also too amorphous for successful X-ray diffraction, but the detection of the used complex oxoanions via IR spectroscopy was possible. The thermal decomposition of dicarbonic-acid-containing preparations lead also to the requested products of rare-earth metal oxide fluorides with the composition MOF, however the malonates and tartrates in particular contained contaminations with elemental carbon after the thermal decomposition of their fluoride derivatives. This fact renders this way of synthesis ineffective for the preparation of phase-pure rare-earth metal oxide fluorides.

5.1.3 Rare-Earth Metal(III) Fluoride Selenide Oxotantalates $M_3F_2Se_2TaO_4$

The series of rare-earth metal fluoride selenide oxotantalates(V) $M_3F_2Se_2TaO_4$ was completed by the representatives with cerium and praseodymium via classical solid-state chemical preparation. Initially received as unwanted by-product within the attempts for the synthesis of the rare-earth metal fluoride selenides ($MFSe$ or M_2FSe_4) from oxygen-contaminated tantalum ampoules, were their selective preparation possible yet. They were gained by transposition of the elemental rare-earth metal ($M = La, Ce, Pr$ and Nd) with the rare-earth metal trifluorides (MF_3) and oxides ($La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}$ and Nd_2O_3), selenium (Se) and tantalum(V) oxide (Ta_2O_5) in stoichiometric amounts by addition of sodium chloride (NaCl) as flux from sealed tantalum ampoules. New characterizations of the crystal structures of $La_3F_2Se_2TaO_4$ and $Nd_3F_2Se_2TaO_4$ as end members were necessary, because of incorrect data as well. The orthorhombic crystal structure contains chains of *trans*-corner linked, slightly distorted $[TaO_5Se]$ octahedra running along $[010]$. They show an isotactic orientation of the selenide ligands. The selenide anions for their part reside in the centers of square pyramids formed of rare-earth metal cations. These $[SeM_5]^{13+}$ pyramids form infinite chains via *trans*-edge connection, which run along $[010]$.

$M_3F_2Se_2TaO_4$: orthorhombic, <i>Pnma</i> (no. 62)			
	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm
$La_3F_2Se_2TaO_4$	1132.59(6)	399.84(2)	1811.72(9)
$Ce_3F_2Se_2TaO_4$	1127.43(6)	397.36(2)	1798.15(9)
$Pr_3F_2Se_2TaO_4$	1123.81(6)	395.20(2)	1787.68(9)
$Nd_3F_2Se_2TaO_4$	1120.67(6)	393.13(2)	1778.56(9)

5.2 Outlook

In the context of this thesis a completion of synthesis and characterization of rare-earth metal oxide fluorides with the formula MOF ($M = Y, La - Nd, Sm - Lu$) via X-ray diffraction was possible. A determination of the crystal structures of the possible precursors for the thermal decomposition (carbonates, oxalates, malonates and tartrates) was not successful because of the low level of crystallinity. There is a need for further research as preparations to increase the degree of crystallinity were not successful so far. In case of success, it would make sense to synthesize the complete series of fluoride-derivatized rare-earth metal oxalates, malonates and tartrates. Regardless of the crystal structure of their precursors, the rare-earth metal oxide fluorides with the composition of MOF represent good host lattices for luminescent materials. The possibility of homogeneous doping was already exemplified with the lanthanoids Eu^{3+} and Tb^{3+} as cations, but the determination of the quantum yields and of the lifetimes of the excited states has not been done yet. From that follows the optimization of the level of doping to maximize the economic potential. Comparisons between the different structures of the MOF samples with regards to their luminescent properties have also not been investigated yet. The series of rare-earth metal fluoride selenide oxotantalates with the formula $M_3F_2Se_2TaO_4$ should be observed in the future as well. The gap between the already known representatives with lanthanum and neodymium was closed with the synthesis and characterization of $Ce_3F_2Se_2TaO_4$ and $Pr_3F_2Se_2TaO_4$ in this thesis, but the existence of this class of compounds with smaller rare-earth metals is not known yet. Furthermore the series of the isostructural rare-earth metal fluoride oxoniobates has only one representative, namely $La_3F_2Se_2NbO_4$, so far and with $La_2FSeTaO_4$ there hitherto exists a single example of a $MFSe$ -poorer oxotantalate derivative exclusively.

6 Literatur

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter-de-Gruyter-Verlag, Berlin, New York **1995**.
- [2] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, J. J. Becker: *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1001–1002.
- [3] G. Bouchet, J. Laforest, R. Lemaire, J. Schweizer: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1966**, *B 262*, 1227–1230.
- [4] D. Givord, H. S. Li, J. M. Moreau: *Solid State Commun.* **1984**, *50*, 497–499.
- [5] S. Katano, J. A. Fernandez-Baca, S. Funahashi, N. Mori, Y. Ueda, K. Koga: *Physica C-Superconductivity* **1993**, *214*, 64–72.
- [6] R.J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat jr., B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck jr., L. W. Rupp, *Physica C Superconductivity* **1990**, *165*, 419–433.
- [7] G. Blasse, B. C. Grabmeier: *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin **1994**.
- [8] S. Nakamura, G. Fasol: *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin **1997**.
- [9] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda: *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250–3271.
- [10] H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono: *J. Lumin.* **2007**, *122/123*, 339–341.
- [11] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel: *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1573–1575.
- [12] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier: *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001–2006.
- [13] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties: *Inorg.Chem.* **1967**, *6*, 1271–1281.
- [14] M. F. Hawthorne, W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia: *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [15] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, Verlag Vieweg & Teubner, Wiesbaden **2009**.
- [16] C. Hammond: *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford (U.K.) **2008**.
- [17] Homepage der Universität Stuttgart: www.iac.uni-stuttgart.de/arbeitskreise/akschleid/ausstattung.
- [18] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm WinXPOW*, Version 1.04, Darmstadt **1998**.
- [19] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm X-SHAPE*, Version 1.06, Darmstadt **1999**.
- [20] G. M. Sheldrick: *Programmpaket SHELX-97*, Göttingen **1997**.
- [21] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm X-RED*, Version 1.19, Darmstadt **1999**.

- [22] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm X-STEP32*, Version 1.05f, Darmstadt **2000**.
- [23] R. Hübenthal, R. Hoppe: *Programm MAPLE 4.0*, Gießen **1995**.
- [24] Fa. CRYSTAL IMPACT: *Programm DIAMOND (Version 3.1d)*, Bonn **2006**.
- [25] GMELIN-*Handbook of Inorganic Chemistry*, System-Nr. C3: Sc, Y, La und Lanthanide: Fluoride, Oxide und zugehörige Alkalidoppelverbindungen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **1976**.
- [26] R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley L. A. Harris, H. L. Yakel jr.: *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1096–1099.
- [27] C. Keller, H. Schmutz: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 900–901.
- [28] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keenan: *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1096–1101.
- [29] S. Aleonard, C. Pouzet: *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 113–116.
- [30] S. Schneider, R. Hoppe: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *376*, 268–276.
- [31] A. Vedrine, J. P. Besse, G. Baud, M. Capestan: *Rev. Chim. Mineral.* **1970**, *7*, 593–610.
- [32] J. Ihringer: *Solid State Commun.* **1982**, *41*, 525–527.
- [33] O. Janka: *Dissertation*, Universität Stuttgart **2010**.
- [34] H. Müller-Bunz, O. Janka, Th. Schleid: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 37–39.
- [35] J. P. Laval, A. Taoudi, A. Abaouz, B. Frit: *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 125–130
- [36] D. J. Bevan, J. Mohyla, B. F. Hoskins, R. J. Steen: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, *27*, 451–465.
- [37] I. Oftedal: *Z. Kristallogr.* **1931**, *79*, 462–469.
- [38] J. P. Laval, A. Taoudi, A. Abaouz: *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 134–143.
- [39] I. Oftedal: *Z. Kristallogr.* **1930**, *72*, 239–248.
- [40] W. C. Köhler, E. O. Wollan: *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 741–742.
- [41] G. Donnay, J. D. H. Donnay: *Am. Mineral.* **1953**, *38*, 932–963.
- [42] R. T. Downs: *The RRUFF Project: An Integrated Study of the Chemistry, Crystallography, Raman and Infrared Spectroscopy of Minerals*, Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, O03–13, **2006**.
- [43] W. A. Crichton, P. Bouvier, B. Winkler, A. Grzechnik: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4302–4311.
- [44] W. Klemm, H. A. Klein: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *248*, 167–171.
- [45] W. H. Zachariasen: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *265*, 62–66.
- [46] W. H. Zachariasen: *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 231–239.
- [47] M. G. Harwood: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *164*, 787–789.

- [48] N. C. Benzinger, J. R. Holden, G. E. Knudson, A. I. Popov: *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4734–4735.
- [49] U. Croatto, M. Bruno, *Int. Congr. Pure Appl. Chem.* **1947**, *1*, 69–74.
- [50] N. C. Benzinger, J. R. Holden, G. E. Knudson, A. I. Popov: *Atti. Accad. Ligur. Lett. Genova*, **1950**, *7*, 44–52.
- [51] L. Beaury, J. Derouet, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Rodriguez Carvajal: *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1039–1043.
- [52] J. Gouteron, D. Michel, A. M. Lejus, J. Zarembowitch: *J. Solid State Chem.* **1981**, *38*, 288–296.
- [53] H. Bommer: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 273–280.
- [54] J. Hölsä, E. Sailyoja, P. Ylha, P. Porcher, P. Deren, W. Strek: *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14736–14744.
- [55] D. M. Gruen, W. C. Köhler, J. J. Katz: *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1475–1479.
- [56] S. E. Dutton, D. Hirai, R. J. Cava: *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 714–718.
- [57] S. Naray-Szabo: *Z. Kristallogr. Krist.* **1936**, *94*, 414–416.
- [58] A. Taoudi, J. P. Laval, B. Frit: *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 1137–1147.
- [59] I. G. Brauer, H. Gradinger: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 209–226.
- [60] A. A. Menkov, L. N. Komissarova, Yu. P. Simanov: *Inorg. Mater.* **1969**, *5*, 1809–1813.
- [61] B. Holmberg: *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1082–1088.
- [62] O. Laskina, M. A. Young, P. D. Kleiber, V. H. Grassian: *J. Geophys. Res.* **2013**, *118*, 6593–6606.
- [63] J. de Villepin, M.-H. Limage, A. Novak, N. Toupry, M. Le Postolec, H. Poulet, S. Ganguly, C. N. R. Rao: *J. Raman Spectrosc.* **1984**, *15*, 41–46.
- [64] P. Kolandaivel, S. Selvasekarapandian: *Cryst. Res. Technol.* **1993**, *28*, 665–670.
- [65] A. Periasamy, S. Muruganand, M. Palaniswamy: *Rasayan J. Chem.* **2009**, *2*, 981–989
- [66] E. Steger, K. Herzog: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *331*, 169–182.
- [67] G. Gattow, K. Sarter: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 163–166.
- [68] K. Ito, H. J. Bernstein: *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 170–178.
- [69] G. Gattow, H. Schwank: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 49–60.
- [70] M. J. Genge, A. P. Jones, G. D. Price: *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 927–937.
- [71] H. H. Adler, P. F. Kerr: *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 839–853.
- [72] R. Schmid, H. Hahn: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *373*, 168–175.
- [73] V. S. Filatkina, G. N. Kustova, S. S. Batsanov: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 1972, 2171–2174

[74] H. Grossholz: *Dissertation*, Universität Stuttgart **2003**.

[75] T. D. Brennan, M. F. Mansuetto, J. A. Ibers: *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 547–553.

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid, für die Überlassung dieses Themas, für die Unterstützung und die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu können.

Desweiteren gilt mein Dank Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Prof. Dr. Rainer Niewa für die Übernahme des Koreferants.

Für die Durchführung der Einkristallmessungen gilt mein Dank Dr. Ingo Hartenbach und Dr. Falk Lissner.

Bei Dr. Sabine Strobel möchte ich mich für die Hilfe bei kristallographischen Problemen bedanken.

Herrn Christoph Schneck danke ich für die Durchführung der Thermischen Analysen und Dr. Sarah Kämper für die Durchführung der Festkörper-IR-Messungen.

Weiterhin möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Schleid bedanken. Dies sind zusätzlich zu den genannten Dr. Jean-Marie Babo, Dr. Jörg Bauchert, Dr. Björn Blaschkowski, Dipl. Biol. Tech. or. Monika Bohem, M. Sc. Shengchun „Leon“ Chou, Katharina Dorn, Dipl. Chem Marcel Eberle, Dipl. Chem. Markus Foltin, M. Sc. Christain Funk, Dipl. Chem. Adrian Geyer, Dipl. Chem. Harald Henning, Dr. Constantin Hoch, Dr. Patrick Höss, Dr. Oliver Janka, Dr. Dong-Hee Kang, Dipl. Chem. Fabian Kleeberg, Matthias Kugele, Dipl. Rest Charlotte Kuhn-Wawrzinek, Sonja Laufer, Dipl. Chem. Florian Ledderboge, Claudia Lenk, Dr. Christian Lipp, Dr. Sebastian Metzger, Dr. Alexander Müller, Sabine Müller, Sumati Panicker, Dipl. Chem Daniel Rudolph, Dipl. Chem. Annette Sans, Dr. Marion Schäfer, Dr. Thomas Schölkopf, Dr. Christian Schurz, Dr. Tanja Schustereit, M. Sc. Sheng-Han Su, Pia Talmon-Gros, Dr. Herbert Thurn, Dr. Nguyen-Duc Van, PD Dr. Grigory Vazenine, Sarah Wolf, Dr. Klaus Wolff, Dipl. Chem. Dirk Zimmermann, Dr. Lucas Zimmermann und Dr. Sabine Zitzer.

Mein Dank geht ebenfalls an alle meine Forschungspraktikanten und Forschungspraktikantinnen für ihre Unterstützung bei den Synthesen.

Mein größter Dank jedoch gebührt meiner Frau Charlotte und meinen Töchtern Julia und Sophia, meinen Eltern, meinen Schwiegereltern, meiner Schwester und meinen Schwägerinnen und Schwager für die Unterstützung während meiner Promotion.

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum Januar 2008 bis November 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Die aus den benutzten Quellen entnommenen Inhalte sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Lebenslauf

Name, Vorname	Lotter, Sebastian	
Adresse	Steinkopfstraße 20 70184 Stuttgart	
Geburtsdatum	24. November 1980	
Familie	21.07.2007 Heirat mit Charlotte geb. Kobler	
Kinder	Julia (* 2011), Sophia (* 2014)	
Besuchte Schulen	1987-1991	Albschule, Stuttgart
	1991-2000	Wilhelms-Gymnasium, Stuttgart
Ausbildung	2000-2001	Zivildienst beim CVJM Pfalz in Otterberg
	2001-2007	Studium Diplom Chemie
	2008	Beginn der naturwissenschaftlichen Dissertation
Beruflicher Werdegang	2003-2006	studentische Hilfskraft an der Universität Stuttgart
	2007-2013	wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Stuttgart
	2015	Gymnasiallehrer an der Freien Evangelischen Schule Stuttgart