

Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften multinärer Oxosilicate der Selten-Erd-Metalle

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

Vorgelegt von
Marion C. Schäfer
aus Leonberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid
Mitberichter: Prof. Dr. Rainer Niewa
Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 2010

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
2010

*Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur,
die Erfahrung zu erweitern,
sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.*

NIELS BOHR

*Wiederholen zwar kann der Verstand, was da schon gewesen,
Was die Natur gebaut, bauet er wählend ihr nach.
Über die Natur hinaus baut die Vernunft, doch nur in das Leere,
Du nur, Genius, mehrst in der Natur die Natur.*

FRIEDRICH SCHILLER

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Zusammenfassung | 1 |
| Abstract | 11 |
| 1 Einleitung | 21 |
| 2 Präparation und Charakterisierung | 25 |
| 2.1 Präparation | 25 |
| 2.1.1 Reaktionsbehälter | 25 |
| 2.1.1.1 Metallampullen..... | 27 |
| 2.1.1.2 Graphitierte Kieselglasampullen | 28 |
| 2.1.2 Eingesetzte Chemikalien | 29 |
| 2.1.3 Argon-Glove-Box..... | 30 |
| 2.1.4 Hochfrequenz-Induktionsofen..... | 31 |
| 2.1.5 Vakuumpumpenstand..... | 32 |
| 2.1.6 Muffelofen..... | 33 |
| 2.1.7 Aufarbeitung..... | 33 |
| 2.2 Charakterisierung | 36 |
| 2.2.1 Strukturlösung mittels Röntgenbeugung..... | 36 |
| 2.2.1.1 Röntgenstrahlung | 36 |
| 2.2.1.2 Röntgenbeugung..... | 37 |
| 2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie | 40 |
| 2.2.1.4 Einkristalldiffraktometrie | 41 |
| 2.2.1.5 Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen | 44 |
| 2.2.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde..... | 47 |
| 2.2.3 Photolumineszenz-Spektroskopie | 50 |
| 2.2.4 Infrarot-Spektroskopie | 53 |
| 2.2.5 Verwendete Geräte und Programme | 55 |
| 3 Kristallstrukturen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten..... | 57 |
| 3.1 Ternäre Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate | 57 |
| 3.1.1 $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: Ein pyroanionisches Disilicat im neuen M-Typ | 62 |
| 3.1.1.1 Darstellung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ | 62 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.1.1.2 | Kristallstruktur von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ..... | 62 |
| 3.1.1.3 | Strukturdaten von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ | 66 |
| 3.1.2 | $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ | 69 |
| 3.1.2.1 | Darstellung von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ..... | 69 |
| 3.1.2.2 | Kristallstruktur von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ..... | 69 |
| 3.1.2.3 | Strukturdaten von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ | 72 |
| 3.2 | Halogenid-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate | 75 |
| 3.2.1 | Das Hydroxo-Oxosilicat $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | 76 |
| 3.2.1.1 | Darstellung von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | 76 |
| 3.2.1.2 | Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | 76 |
| 3.2.1.3 | Strukturdaten von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | 82 |
| 3.2.2 | Das Fluorid-Oxosilicat $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ | 85 |
| 3.2.2.1 | Darstellung von $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ | 85 |
| 3.2.2.2 | Kristallstruktur von $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ | 85 |
| 3.2.2.3 | Strukturdaten von $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ | 89 |
| 3.2.3 | $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$: Ein weiterer Vertreter des <i>Fluorthalenit</i> -Typs..... | 94 |
| 3.2.3.1 | Darstellung von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ | 94 |
| 3.2.3.2 | Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ | 94 |
| 3.2.3.3 | Strukturdaten von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ | 97 |
| 3.2.4 | Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) | 102 |
| 3.2.4.1 | Präparation von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) | 102 |
| 3.2.4.2 | Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) | 102 |
| 3.3 | Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate..... | 106 |
| 3.3.1 | Die Polymorphie von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ | 108 |
| 3.3.1.1 | Darstellung von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A- und D-Typ | 108 |
| 3.3.1.2 | Kristallstruktur von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A-Typ..... | 109 |
| 3.3.1.3 | Kristallstruktur von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ..... | 112 |
| 3.3.1.4 | Vergleich der Modifikationen von $\text{NaSESi}_2\text{O}_6$ | 115 |
| 3.3.1.5 | Strukturdaten von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A- und D-Typ..... | 118 |
| 3.3.2 | Die <i>Phyllo</i> -Oxosilicate $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$)..... | 125 |
| 3.3.2.1 | Darstellung von Vertretern des Formeltyps $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$). 125 | |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.3.2.2 | Kristallstruktur von Vertretern des Formeltyps $Cs_3LnSi_8O_{19}$ ($Ln =$ Ce – Nd) | 126 |
| 3.3.2.3 | Strukturdaten von Vertretern des Formeltyps $Cs_3LnSi_8O_{19}$ ($Ln =$ Ce – Nd) | 132 |
| 3.3.3 | Das <i>Tecto</i> -Oxosilicat $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ | 139 |
| 3.3.3.1 | Darstellung von $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ | 139 |
| 3.3.3.2 | Kristallstruktur von $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ | 139 |
| 3.3.3.3 | Strukturdaten von $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ | 143 |
| 3.3.3.4 | Strukturvergleich von $Cs_3NdSi_8O_{19}$ und $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ | 148 |
| 3.4 | Fluorid- und Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate | 152 |
| 3.4.1 | Das fluoridarme Oxosilicat $K_5La_4F[SiO_4]_4$ | 153 |
| 3.4.1.1 | Darstellung von $K_5La_4F[SiO_4]_4$ | 153 |
| 3.4.1.2 | Kristallstruktur von $K_5La_4F[SiO_4]_4$ | 153 |
| 3.4.1.3 | Strukturdaten von $K_5La_4F[SiO_4]_4$ | 159 |
| 3.4.2 | Der Formeltyp $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE = Pr, Y, Er$ und Yb) | 162 |
| 3.4.2.1 | Darstellung von $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE = Pr, Y, Er$ und Yb) | 162 |
| 3.4.2.2 | Kristallstruktur der $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ -Vertreter ($SE = Pr, Y, Er$ und Yb)..... | 163 |
| 3.4.2.3 | Strukturdaten der $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ -Vertreter ($SE = Pr, Y, Er$ und Yb) | 171 |
| 3.4.3 | Das fluoridreiche <i>Phyllo</i> -Oxosilicat $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$ | 182 |
| 3.4.3.1 | Darstellung von $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$ | 182 |
| 3.4.3.2 | Kristallstruktur von $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$ | 183 |
| 3.4.3.3 | Strukturdaten von $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$ | 189 |
| 3.5 | Derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate im <i>Apatit</i> -Typ | 194 |
| 3.5.1 | Einführung..... | 194 |
| 3.5.2 | Darstellung von derivatisierten Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten im <i>Apatit</i> -Typ..... | 195 |
| 3.5.2.1 | Darstellung | 195 |
| 3.5.2.2 | Charakterisierung | 196 |
| 3.5.3 | Kristallstrukturbeschreibung von derivatisierten Selten-Erd-Metall(III)- Oxosilicaten im <i>Apatit</i> -Typ | 199 |
| 3.5.3.1 | Vertreter der Zusammensetzung $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($EA = Ca$ und Sr ; $Ln =$ La – Nd, Sm und Eu) im <i>Apatit</i> -Typ..... | 202 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.5.3.2 | Strukturdaten der $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Vertreter ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) | 208 |
| 3.5.3.3 | Strukturdaten der $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm)..... | 215 |
| 3.5.3.4 | Vertreter der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) im <i>Apatit</i> -Typ | 222 |
| 3.5.3.5 | Strukturdaten der $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) | 227 |
| 3.5.3.6 | Die beiden Vertreter $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ im <i>Apatit</i> -Typ..... | 234 |
| 3.5.3.7 | Strukturdaten von $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ | 236 |
| 3.5.3.8 | Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{EA}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3:\text{Eu}^{3+}$ -Vertretern ($\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$)..... | 240 |
| 4 | Ausblick | 243 |
| 5 | Literatur..... | 249 |

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Wissensstand über multinäre Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate erweitert werden, wobei insbesondere Halogenid- und (Erd-)Alkalimetall-Derivate untersucht worden sind. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Synthese, Dotierung und Charakterisierung von geeigneten Wirtsgittern für Leuchtstoffe. So konnte in den mittlerweile gut erforschten Systemen $SE_2O_3 - SiO_2$ ($SE^{3+} = Sc, Y, La; Ce - Nd, Sm - Lu$) zum Einen für die ternären Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate der Zusammensetzung $SE_2Si_2O_7$ eine siebzehnte Strukturvariante, $Eu_2[Si_2O_7]$ im M-Typ, erhalten werden. Zum Anderen ließ sich bei den ebenfalls ternären Oxid-*ortho*-Oxosilicaten $SE_2O[SiO_4]$ ($SE^{3+} = Y, La - Nd, Sm - Lu$), für die zwei Strukturtypen bekannt sind, $Sm_2O[SiO_4]$ im A-Typ nun auch eine Verfeinerung am Einkristall durchführen. Anstelle der zusätzlichen O^{2-} -Anionen ist ebenso eine Derivatisierung der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate mit Halogenid-Anionen möglich. So führte der Einbau von Cl^- -Anionen zu dem Hydroxo-Oxosilicat $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$. Bei den fluoridhaltigen Oxosilicaten konnte einerseits mit $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ ein Isotyp zu der bereits bekannten Erbium-Verbindung dargestellt werden. Andererseits ließ sich für die homologe Reihe $SE_3F[Si_3O_{10}]$ ($SE^{3+} = Y, Dy - Er$) im *Thalenit*-Typ mit dem thuliumhaltigen Vertreter $Tm_3F[Si_3O_{10}]$ der Existenzbereich erweitern. Zudem wurden die optischen Eigenschaften von $Y_3F[Si_3O_{10}]$ dotiert mit Eu^{3+} , Tb^{3+} und Er^{3+} lumineszenzspektroskopisch untersucht. Als kationische Derivate konnten bei den quaternären Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten zwei Modifikationen von $NaTbSi_2O_6$ erhalten werden; nämlich den bereits von $NaYSi_2O_6$ her bekannten A-Typ sowie den neuen D-Typ. Außerdem sind mit den beiden cäsiumhaltigen Formeltypen $Cs_3LnSi_8O_{19}$ mit $Ln^{3+} = Ce - Nd$ und $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ zwei neue Strukturen aufgefunden worden. Ferner war es im Laufe der Arbeit möglich, die beiden quaternären Systeme mit Fluorid-Anionen einerseits bzw. Alkalimetall-Kationen andererseits in den quinären Systemen der Alkalimetall-Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosilicate zu kombinieren und diese damit deutlich zu erweitern. Hierbei konnte mit $K_5La_4F[SiO_4]_4$ eine isotype Verbindung zu $Na_5Y_4F[SiO_4]_4$ sowie mit der Serie $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Er, Yb$ und Y) und $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$ zwei neue Strukturtypen dargestellt werden. Im *Apatit*-Typ kristallisierende Strukturen weisen eine hohe Vielfalt an unterschiedlichen Zusammensetzungen auf. So ließen sich im Rahmen dieser Arbeit die beiden europiumhaltigen Vertreter $KEu_4F[SiO_4]_3$ und $Eu^{II}Eu^{III}_4O[SiO_4]_3$ erhalten, wobei im letzteren zwei- und dreiwertiges

Europium vorliegt. Ausgehend von dem zweiten bekannten gemischtvalenten Europium-Apatit-Vertreter $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ konnte die Position des zweiwertigen Europiums aufgrund des ähnlichen Verhaltens durch Erdalkalimetall-Kationen ($EA^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ersetzt werden, so dass quinäre Verbindungen der Zusammensetzung $EA_2Ln_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ mit $Ln^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ und $EA^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$ als homologe Serien entstanden. Anhand der mit Eu^{3+} -Kationen dotierten Lanthan-Verbindungen $EA_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($EA^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$) wurde das optische Verhalten dieser Wirtsgitter durch Lumineszenzspektroskopie untersucht.

Ternäre Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Mit dem Disilicat $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ konnte ein weiterer Strukturtyp für die Selten-Erd-Metall(III)-Oxodisilicate $SE_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ realisiert werden. Hierbei existiert für die monokline Elementarzelle eine orthorhombisch basiszentrierte Überzelle, so dass die Kristalle stets als Zwillinge auftreten, deren Zwillingselement mit der Matrix $[(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (\bar{1}\ 0\ \bar{1})]$ beschrieben werden können. In der Kristallstruktur liegen ekliptisch angeordnete Disilicat-Anionen $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ schichtartig mit einer Si–O–Si-Brücke von 161° vor, welche entlang $[001]$ angeordnet sind. Diese Pseudoschichten werden dann alternierend mit Doppelschichten aus Eu^{3+} -Kationen gepackt. Beide kristallographisch unterschiedlichen Eu^{3+} -Kationen sind jeweils von acht O^{2-} -Anionen koordiniert. Eine ähnliche Anordnung der pyroanionischen $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten und der SE^{3+} -Kationen tritt bereits in den beiden Strukturtypen $E-SE_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $SE^{3+} = \text{Y}, \text{Eu} - \text{Ho}$ und $\zeta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ auf.

| Gitterparameter | | | | |
|---|-----------------|-----------------|----------------------|---|
| M-Eu ₂ [Si ₂ O ₇], monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$ | | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | β / grd | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 776,72(5) | 842,03(6) | 970,76(7) | 113,575(4) | 87,607 |

Für die Oxid-ortho-Oxosilicate der Zusammensetzung $SE_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ sind bereits seit längerem zwei Strukturvarianten, der A- und der B-Typ, bekannt. Jedoch konnte nun im Rahmen dieser Arbeit $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ erstmals am Einkristall untersucht werden. In der Kristallstruktur sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Sm^{3+} -Kationen sieben- und neunfach von O^{2-} -Anionen koordiniert. Neben diskreten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern liegen nicht an Si^{4+} -Kationen gebundene $(\text{O}5)^{2-}$ -Anionen vor, die anionenzentrierte $[(\text{O}5)(\text{Sm}1)(\text{Sm}2)_3]^{10+}$ -

Tetraeder ausbilden. Diese werden über Ecken zu gewellten $\infty^2\{[(O5)(Sm1)_{1/1}(Sm2)_{3/3}]^{4+}\}$ -Schichten parallel (100) weiterverknüpft. In deren rautenförmigen Hohlräume ragen die $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder.

| Gitterparameter | | | | |
|---|---------------|---------------|-----------------|--|
| A-Sm ₂ O[SiO ₄], monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14), <i>Z</i> = 4 | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>β</i> / grad | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 915,92(8) | 717,19(7) | 679,42(5) | 107,825(6) | 63,967 |

Halogenid-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

In diesen quaternären Systemen der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate konnte zum Einen ein chloridhaltiges Derivat und zum Anderen zwei fluoridhaltige Verbindungen unterschiedlicher Strukturtypen erhalten werden. Dabei kristallisiert das mit Chlorid-Anionen derivatisierte Hydroxo-Oxosilicat La₃Cl₆[SiO₃(OH)] isotyp zu den Oxometallaten der allgemeinen Zusammensetzung Ln₃Cl₆[MO₄] (*Ln*³⁺ = La – Nd; *M*⁵⁺ = P, V, Nb) und weist große Ähnlichkeiten mit dem im UCl₃-Typ kristallisierenden LaCl₃ und den reinen Chlorid-Oxosilicaten Ln₃Cl₅[SiO₄] (*Ln*³⁺ = La – Nd) im A-Typ auf. In der Kristallstruktur wird einer der vier üblichen O²⁻-Liganden der Si⁴⁺-Kationen durch eine (OH)⁻-Gruppe ersetzt. Da die Grundflächen der [SiO₃(OH)]³⁻-Tetraeder in einer Spiegelebene liegen, ergibt sich eine Splitposition für die Lage der Si⁴⁺-Kationen mit einer statistischen Besetzung von 50 %. Um die La³⁺-Kationen bilden sich vierfachüberkappte trigonale Prismen aus sieben Cl⁻- und zwei O²⁻-Anionen sowie einer (OH)⁻-Gruppe. Analog zu den [LaCl₉]⁶⁻-Polyedern in LaCl₃ bilden die [LaCl₇O₂(OH)]⁹⁻-Polyeder über die trigonalen Grundflächen der Prismen unendliche Stränge entlang [001] aus, die über Ecken zu ringförmig geschlossenen Dreifachsträngen verknüpft sind. Durch deren Weiterkondensation über Flächen an drei weitere Dreifachstränge entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Die kristallographisch unterschiedlichen Cl⁻-Anionen sind trigonal aplanar und tetraedrisch von La³⁺-Kationen umgeben.

| Gitterparameter | | | |
|--|---------------|---------------------|--|
| La ₃ Cl ₆ [SiO ₃ (OH)], hexagonal, <i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> (Nr. 176), <i>Z</i> = 2 | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>c</i> / <i>a</i> | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 1256,43(9) | 407,18(4) | 0,324 | 167,614 |

Nachdem seit längerem das Oxodisilicat-*ortho*-Oxosilicat $\text{Er}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ bekannt ist, konnte nun endlich auch die isotype Yttrium-Verbindung erhalten werden, die ein mögliches Wirtsgitter für Leuchtstoffe darstellt. Jedoch sind bislang keine phasenreinen Proben erhältlich, so dass noch keine Dotierungsversuche durchgeführt werden konnten. In der Kristallstruktur sind drei der vier kristallographisch unterschiedlichen Y^{3+} -Kationen siebenfach umgeben, während die vierte Sorte eine Koordinationszahl von sieben *plus* eins aufweist. Als Liganden treten stets O^{2-} - und F^- -Anionen auf. Dabei sind letztere beinahe trigonal-planar von Y^{3+} -Kationen koordiniert. Die zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{FY}_3]^{8+}$ -Dreiecke bilden über eine gemeinsame Kante verknüpfte $[\text{F}_2\text{Y}_4]^{10+}$ -Dimere aus. Zudem liegen mit ekliptisch angeordneten $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Tetraederdoppeln und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern zwei unterschiedliche diskrete Oxosilicat-Einheiten vor, was sehr ungewöhnlich für Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate ist.

| Gitterparameter | | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------------|------------------------|---|
| $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$ | | | | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | α / grad | β / grad | γ / grad | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 649,87(5) | 661,96(5) | 1329,78(9) | 87,418(4) | 85,702(4) | 60,854(3) | 150,014 |

Mit der Darstellung von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ konnte der bisherige Existenzbereich des Formeltyps $\text{SE}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy} - \text{Ho}$) im *Thalenit*-Typ erweitert werden. Die drei kristallographisch unabhängigen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder verknüpfen über gemeinsame Ecken zu einer hufeisenförmigen *catena*-Trisilicat-Einheit $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Entlang $[010]$ sind diese $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ -Kettenfragmente abwechselnd nach links und nach rechts geöffnet, so dass eine wellenförmige, schichtartige Anordnung entsteht. Zwischen diesen Pseudo-Schichten liegen fast planare, isolierte $[\text{FTm}_3]^{8+}$ -Dreiecke. Für die drei kristallographisch unterschiedlichen Tm^{3+} -Kationen bilden sich Koordinationen von sieben ($2\times$) und sieben *plus* eins aus, wobei neben den O^{2-} -Anionen immer jeweils ein F^- -Anion an der Umgebung beteiligt ist.

| Gitterparameter | | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------------|---|
| $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$ | | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | β / grad | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 725,04(6) | 1102,43(9) | 1032,57(8) | 97,185(7) | 123,282 |

Phasenreine Proben von $Y_3F[Si_3O_{10}]:Ln^{3+}$ mit $Ln^{3+} = Eu, Tb$ und Er dotiert konnten erhalten und mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. In den Anregungs- und Emissionsspektren können die jeweils typischen f-f-Übergänge detektiert werden. Zudem ist bei der mit Eu^{3+} dotierten Phase die durch den O-Eu-Charge-Transfer-Effekt auftretende Bande zu erkennen.

Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Bei den quaternären Alkalimetall-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten konnten für die Summenformel $NaTbSi_2O_6$ zwei verschiedene Polymorphe erhalten werden. Monoklines $NaTbSi_2O_6$ im sogenannten A-Typ kristallisiert isostrukturell zu $NaYSi_2O_6$ und $LiScSi_2O_6$. Damit tritt erstmals in dieser Arbeit ein *Ino*-Oxosilicat auf, in dem die eckenverknüpften $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder *zickzack*-förmige, unendliche ${}^1_{\infty}\{[SiO_{2/2}^e O_{2/1}^t]^{2-}\}$ -Ketten entlang [001] bilden. Sowohl die in der Kristallstruktur vorliegenden Na^+ -Kationen als auch die Tb^{3+} -Kationen sind jeweils von sieben O^{2-} -Anionen umgeben. Die $[TbO_7]^{11-}$ -Polyeder kondensieren über *trans*-Kanten entlang [001] zu Ketten gemäß ${}^1_{\infty}\{[TbO_{4/2}^k O_{3/1}^t]^{7-}\}$. In der Elementarzelle ordnen sich die ${}^1_{\infty}\{[SiO_{2/2}^e O_{2/1}^t]^{2-}\}$ -Ketten und ${}^1_{\infty}\{[TbO_{4/2}^k O_{3/1}^t]^{7-}\}$ -Ketten abwechselnd entlang [010] zu Schichten an. Die für den Ladungsausgleich benötigten Na^+ -Kationen befinden sich zwischen den Oxosilicat-Ketten. Dagegen handelt es sich bei dem triklinen $NaTbSi_2O_6$ im D-Typ um ein *Cyclo*-Oxosilicat, so dass hier die Summenformel $Na_3Tb_3[Si_6O_{18}]$ eine bessere Schreibweise darstellt. Somit bilden sich durch Eckenverknüpfung der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder gewellte sechsgliedrige Ringe $[Si_6O_{18}]^{12-}$ aus, welche parallel (100) zu liegen kommen und dort ähnlich einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind. Die Koordinationssphären um die beiden kristallographisch unterschiedlichen Tb^{3+} -Kationen werden jeweils aus sechs O^{2-} -Anionen in Form von Oktaedern gebildet. Über gemeinsame Kanten kondensieren die $[TbO_6]^{9-}$ -Polyeder zu gewellten, unendlichen ${}^1_{\infty}\{[TbO_{4/2}^k O_{2/1}^t]^{5-}\}$ -Ketten entlang [010], zwischen denen sich entlang [001] sowohl die *cyclo*- $[Si_6O_{18}]^{12-}$ -Einheiten als auch die Na^+ -Kationen befinden. Hierbei liegen die quadratisch-pyramidal koordinierten $(Na2)^+$ -Kationen zwischen und die sechsfach koordinierten $(Na1)^+$ -Kationen in der Mitte der isolierten Oxosilicat-Sechsringe. Dadurch können die $(Na1)^+$ -Kationen nur an die den Ring bildenden O^{2-} -Anionen binden, wodurch sie ungewöhnlicherweise fast hexagonal-planar umgeben werden.

| Gitterparameter | | | | | | |
|--|---------------|---------------|-----------------|-----------------|--|--|
| A-NaTbSi ₂ O ₆ , monoklin, <i>P2₁/c</i> (Nr. 14), <i>Z</i> = 4 | | | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>β</i> / grad | | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ | |
| 542,57(4) | 1376,54(9) | 762,83(5) | 110,086(3) | | 80,558 | |
| D-NaTbSi ₂ O ₆ (≡ Na ₃ Tb ₃ [Si ₆ O ₁₈]), triklin, <i>P1̄</i> (Nr. 2), <i>Z</i> = 3 | | | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>α</i> / grad | <i>β</i> / grad | <i>γ</i> / grad | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 549,41(4) | 938,65(6) | 972,30(7) | 117,263(2) | 97,239(2) | 99,676(2) | 85,799 |

Für die cäsiumhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate konnten Vertreter des Formeltyps Cs₃LnSi₈O₁₉ mit Ln³⁺ = Ce – Nd erhalten werden. Aufgrund der Synthesebedingungen bildet sich für Ln³⁺ = Pr eine fast identisch aufgebaute Hochdruckform aus, wodurch jedoch die Elementarzelle entgegen der Lanthanidenkontraktion kleiner ist als jene der Neodym-Verbindung. Zudem kristallisieren die formelgleichen Vertreter Cs₃SESi₈O₁₉ mit SE³⁺ = Sc und Y in einer direkten Untergruppe (*Pnma*). Die Konnektivität der [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder wird nun nochmals erhöht und es bilden sich aus vier- und achtgliedrigen Ringen bestehende Oxosilicat-Doppelschichten. Diese sind strukturell verwandt mit jenen in den Mineralen *Rhodesit* und *Macdonaldit*. Durch die Verknüpfung der Schichten über isoliert vorliegende [LnO₆]⁹⁻-Oktaeder entsteht ein starres dreidimensionales Gerüst. Zwei der drei möglichen Cs⁺-Positionen liegen in dessen oktagonale Kanälen. Aufgrund der räumlichen Nähe kommt es zur Unterbesetzung beider Lagen für Cs₃LnSi₈O₁₉ (Ln³⁺ = Ce und Nd), während in Cs₃PrSi₈O₁₉ eine Lage unter- und eine unbesetzt ist. Die dritte, vollbesetzte Cs⁺-Lage liegt, wie die Ln³⁺-Kationen selbst, zwischen den Oxosilicat-Doppelschichten.

| Gitterparameter | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|--|
| Cs ₃ LnSi ₈ O ₁₉ , orthorhombisch, <i>Cmcm</i> (Nr. 63), <i>Z</i> = 4 | | | | |
| | <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| Cs ₃ CeSi ₈ O ₁₉ | 706,08(5) | 2716,20(19) | 1167,58(9) | 337,127 |
| Cs ₃ PrSi ₈ O ₁₉ | 705,12(4) | 2703,30(19) | 1160,62(9) | 333,073 |
| Cs ₃ NdSi ₈ O ₁₉ | 705,74(5) | 2712,85(19) | 1163,72(8) | 335,436 |

Der zweite cäsiumhaltige Formeltyp Cs₆NdSi₂₁O₄₈ kann formal aus 2 × Cs₃NdSi₈O₁₉ und 5 × SiO₂ zusammengesetzt werden. Durch den höheren SiO₂-Anteil verknüpfen die [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Hierbei bilden sich in der (100)-Ebene fünf-

und achtgliedrige Ringe und in der (010)-Ebene sieben-, neun- und achtzehngliedrige Ringe aus. Wie beim *Phyllo-Oxosilicat* $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ liegen isolierte $[\text{NdO}_6]^{9-}$ -Oktaeder vor, welche innerhalb der oktaedekagonalen Kanäle an das Oxosilicat-Gerüst ankondensieren. In diesen Kanälen liegen auch zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen, während sich die beiden anderen zum Einen in den heptagonalen und zum Anderen in den enneagonalen Kanälen befinden.

| Gitterparameter | | | |
|---|-----------------|-----------------|---|
| $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$, orthorhombisch, <i>Pmmn</i> (Nr. 59), $Z = 2$ | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 2189,24(15) | 731,92(5) | 1593,61(11) | 768,238 |

Fluorid- und Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Bei der Derivatisierung der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate mit Alkalimetallfluoriden fielen im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Strukturtypen an. Einerseits gelang die Darstellung des fluoridarmen $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$, das isotyp zu $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ kristallisiert. Neben isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern liegen in der Kristallstruktur $[\text{LaO}_{7+1}\text{F}]^{14-}$ -Polyeder vor, die das strukturbestimmende Polyedernetzwerk aufbauen. Jeweils vier der zuerst gebildeten $^1\{[\text{LaO}_{6/1}^t\text{O}_{2/2}^e\text{F}_{1/1}^f]^{12-}\}$ -Ketten kondensieren über gemeinsame (O...F...O)-Flächen zu kreuzartigen $^1\{[\text{La}_4\text{O}_{8/1}^t\text{O}_{8/2}^e\text{O}_{8/2}^f\text{F}_{1/1}^f]^{21-}\}$ -Bändern, die anschließend über gemeinsame O...O-Kanten ein dreidimensionales Gerüst gemäß $^3\{[\text{La}_4\text{O}_{4/1}^t\text{O}_{12/2}^e\text{O}_{8/2}^f\text{F}_{1/1}^f]^{17-}\}$ aufbauen. Während die eine Sorte von K^+ -Kationen in den Hohlräumen zwischen den Bändern zu liegen kommt, befindet sich die andere Sorte innerhalb der Bänder. Dadurch ergeben sich für die F^- -Anionen *trans*- $[\text{FK}_2\text{La}_4]^{13+}$ -Oktaeder, die zu linearen $^1\{[\text{FK}_{2/2}^e\text{La}_{4/1}^t]^{12+}\}$ -Ketten entlang [001] verknüpft sind.

| Gitterparameter | | | |
|--|-----------------|---------|---|
| $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$, tetragonal, $I\bar{4}$ (Nr. 82), $Z = 2$ | | | |
| a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 1251,39(8) | 551,53(4) | 0,441 | 260,062 |

Die Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ konnte sowohl für die großen Pr^{3+} -Kationen als auch für Yttrium und die kleinen Lanthanoide Erbium und Ytterbium erhalten werden. Die bekannte, formelgleiche Verbindung $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ kristallisiert dagegen *nicht* isotyp. In dem

neuen Strukturtyp bilden die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder achtgliedrige, unendliche röhrenförmige ${}^1\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}^{4-}$ -Ketten entlang [010], die parallel (010) als hexagonal dichteste Stabpackung angeordnet sind. Wie bereits in $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ vom D-Typ, $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ sind die SE^{3+} -Kationen lediglich sechsfach koordiniert. Die daraus resultierenden $[\text{SEO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder verknüpfen über die *trans*-ständigen F^- -Anionen zu entlang [010] verlaufenden, leicht *zickzack*-förmigen Endlosketten gemäß ${}^1\{[\text{SEO}_{4/1}\text{F}_{2/2}]^{6-}\}$. Über die äquatorialen Oxidliganden kondensieren diese an die Oxosilicat-Ketten, wodurch ein sehr rigides dreidimensionales Gitter entsteht. Alle Kanäle des Oktaeder-Tetraeder-Netzwerks sind entlang [010] von Cs^+ -Kationen besetzt. Für die beiden kristallographisch unterschiedlichen F^- -Anionen ergeben sich damit Koordinationszahlen von vier und fünf.

| Gitterparameter | | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$, orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62), $Z = 8$ | | | | |
| | a / pm | b / pm | c / pm | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2253,07(9) | 906,93(4) | 1206,99(5) | 185,658 |
| $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2239,75(9) | 884,52(4) | 1198,61(5) | 178,750 |
| $\text{Cs}_2\text{ErFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2238,35(9) | 883,93(4) | 1197,79(5) | 178,398 |
| $\text{Cs}_2\text{YbFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2233,22(9) | 880,60(4) | 1194,60(5) | 176,845 |

Durch Einbau von einem RbF - und einem ScF_3 -Äquivalent in den Formeltyp $\text{A}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ wird die Zusammensetzung $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ erhalten, womit erstmals ein fluoridreicher Strukturtyp auftritt. Bedingt durch den insgesamt geringeren SiO_2 -Anteil in der Kristallstruktur wird eine höhere Kondensation der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zu gewellten Schichten aus verzerrten Sechsringen realisiert. Genau diese 6^3 -Netz-Topologie ist beispielsweise aus dem Borophosphat $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekannt. Durch den höheren F^- -Anteil bilden sich nun *cis*- $[\text{ScO}_2\text{F}_4]^{5-}$ -Oktaeder, die über drei der vier Fluorid-Liganden unter Eckenverknüpfung zu ${}^1\{[\text{Sc}_2\text{O}_{4/1}\text{F}_{2/1}\text{F}_{6/2}]^{7-}\}$ -Doppelketten zusammentreten. Diese kondensieren über die *cis*-Sauerstoffkanten mit den Oxosilicat-Schichten wiederum zu einem dreidimensionalen Gerüst, in dessen Hohlräumen sich die drei unterschiedlichen Rb^+ -Kationen befinden. Die vier kristallographisch verschiedenen F^- -Anionen sind quadratisch-pyramidal ($3\times$) und oktaedrisch koordiniert. Diese vier Polyederarten bilden entlang [100] gestapelte ${}^2\{[\text{F}_3\text{Rb}_3\text{Sc}_2]^{4+}\}$ -Schichten, wodurch gemeinsam mit den ${}^2\{[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}\}$ -Schichten ein ladungsneutraler Aufbau der Kristallstruktur erreicht wird.

| Gitterparameter | | | |
|---|---------------|---------------|--|
| Rb ₃ Sc ₂ F ₅ Si ₄ O ₁₀ , orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62), <i>Z</i> = 4 | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 962,13(5) | 825,28(4) | 1868,76(9) | 219,811 |

Im Vergleich zu den quaternären Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten wird in den hier vorliegenden quinären Systemen die Koordination um die F⁻-Anionen von bisher drei auf nun vier bis sechs erhöht. Zudem liegen in allen vier Strukturtypen mit höher kondensierten Oxosilicat-Einheiten oktaedrisch koordinierte SE³⁺-Kationen vor, was vor allem für die größeren Lanthanide eher ungewöhnlich ist. Jedoch wird die Stabilität der jeweils resultierenden Oktaeder-Tetraeder-Netzwerke durch die hohe Konnektivität der Oxosilicat-Teilstruktur bestimmt und somit der Nachteil der engen Koordinationssphäre um die Ln³⁺-Kationen ausgeglichen.

Derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate im *Apatit*-Typ

Die Ionen des Minerals *Apatit* Ca₅F[PO₄]₃ können auf vielfältige Weise substituiert werden. So ließen sich ausgehend von der gemischtvalenten Strukturvariante Eu^{II}₂Eu^{III}₃F[SiO₄]₃ die erdalkalimetallhaltigen Derivate EA₂Ln₃F[SiO₄]₃ mit EA²⁺ = Ca – Ba und Ln³⁺ = La – Nd, Sm und Eu erhalten. Aufgrund der Präparationsweise werden anstelle der F⁻-Anionen seltener auch (OH)⁻-Gruppen eingebaut. Da jedoch Infrarot-spektroskopische Untersuchungen keine eindeutigen Aussagen liefern, sind EDX- und WDX-Messungen für eine jede der Proben zwingend nötig. In der Kristallstruktur besetzen die EA²⁺- und Ln³⁺-Kationen zwei mögliche *Wyckoff*-Lagen mit siebenfacher (6*h*) oder neunfacher Koordination (4*f*) und die F⁻-Anionen sind von drei Kationen der 6*h*-Lage umgeben. Bei den calcium- und strontiumhaltigen Vertretern sind beide Kationenlagen mischbesetzt und die F⁻-Anionen trigonal-planar umgeben. Bei den bariumhaltigen Vertretern erfolgt dagegen eine Ausordnung der Ba²⁺-Kationen auf der 4*f*-Lage und der Ln³⁺-Kationen auf der 6*h*-Lage, während die F⁻-Anionen aus der Dreiecksfläche ausgelenkt sind und somit statistisch nur noch zur Hälfte besetzt werden können. Für die ebenfalls erhaltene Zusammensetzung KEu₄F[SiO₄]₃ wird eine Mischbesetzung der Kationenlagen mit den auf der Lage 4*e* liegenden und zur Hälfte besetzten F⁻-Anionen kombiniert. Bei dem gemischtvalenten Oxid-Apatit-Derivat Eu₅O[SiO₄]₃ (≡ EuEu₄O[SiO₄]₃) wird die Position 6*h* von Eu³⁺-Kationen und die Position 4*f*

von Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Kationen zu gleichen Anteilen besetzt. In den planaren Dreiecken aus $6h$ -Kationen (Eu^{3+}) sitzen nun die O^{2-} -Anionen.

| Gitterparameter | | | | |
|--|-----------------|-----------------|---------|---|
| $EA_2Ln_3F[\text{SiO}_4]_3$, hexagonal, $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$ | | | | |
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 964,92(3) | 708,96(2) | 0,735 | 172,131 |
| $\text{Ca}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 960,47(3) | 705,50(3) | 0,735 | 169,713 |
| $\text{Ca}_2\text{Pr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 956,59(2) | 702,81(2) | 0,735 | 167,705 |
| $\text{Ca}_2\text{Nd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 953,57(4) | 699,78(3) | 0,734 | 165,928 |
| $\text{Ca}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 947,00(3) | 695,25(2) | 0,734 | 162,589 |
| $\text{Ca}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 943,97(3) | 692,45(3) | 0,734 | 160,900 |
| $\text{Sr}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 973,80(3) | 723,09(2) | 0,743 | 178,806 |
| $\text{Sr}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 967,77(2) | 718,97(2) | 0,743 | 175,594 |
| $\text{Sr}_2\text{Pr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 967,46(5) | 715,76(3) | 0,740 | 174,696 |
| $\text{Sr}_2\text{Nd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 960,94(3) | 711,60(2) | 0,740 | 171,348 |
| $\text{Sr}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 957,59(3) | 704,81(3) | 0,736 | 168,533 |
| $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 987,62(5) | 734,05(3) | 0,743 | 186,704 |
| $\text{Ba}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 985,21(9) | 729,02(6) | 0,740 | 184,521 |
| $\text{Ba}_2\text{Pr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 982,78(6) | 723,16(4) | 0,736 | 182,137 |
| $\text{Ba}_2\text{Nd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 980,27(3) | 718,21(3) | 0,733 | 179,969 |
| $\text{Ba}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 977,02(15) | 711,05(13) | 0,728 | 176,994 |
| $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 973,89(4) | 705,30(3) | 0,724 | 174,440 |
| $MEu_4X[\text{SiO}_4]_3$, hexagonal, $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$ | | | | |
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 983,75(7) | 730,90(4) | 0,743 | 184,449 |
| $\text{EuEu}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ | 947,41(5) | 697,33(4) | 0,736 | 162,592 |

Zudem konnten dotierte Proben von $EA_2\text{LaF}[\text{SiO}_4]_3:\text{Eu}^{3+}$ mit $EA^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba untersucht werden. Bei den drei Systemen liegen alle rotfluoreszierenden Eu^{3+} -f-f-Übergänge gleich und damit haben die diversen Besetzungen der unterschiedlichen Kationenlagen sowie die zwei möglichen F^- -Positionierungen offenbar keine große Auswirkung auf die Qualität des Wirtssystems.

Abstract

In the present work, the knowledge of rare-earth metal(III) oxosilicates should be expanded, thus, foremost halogenide and/or alkali metal and alkaline-earth metal derivatives were investigated. Another focus was on synthesis, doping and characterization of possible host lattices for phosphors. Although the systems $SE_2O_3 - SiO_2$ ($SE^{3+} = Sc, Y, La; Ce - Nd, Sm - Lu$) are already investigated thoroughly, with M-type $Eu_2[Si_2O_7]$ a seventeenth structure type was obtained for ternary rare-earth metal(III) oxosilicates with the composition $SE_2Si_2O_7$. Knowing the A- and B-type structures of oxide *ortho*-oxosilicates $SE_2O[SiO_4]$ ($SE^{3+} = Y, La - Nd, Sm - Lu$) for a long time, the samarium compound exhibiting the A-type structure could be refined single crystalline. It is also possible to insert halogenide anions instead of additional O^{2-} anions into the rare-earth metal(III) oxosilicates, e.g. the hydroxo-oxosilicate $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$ was obtained by the introduction of Cl^- anions. As fluoride-containing oxosilicates, the long desired composition $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ could be realized crystallizing isotypically with the known erbium compound. Furthermore, the thulium representative was able to be added to the series $SE_3F[Si_3O_{10}]$ ($SE = Y, Dy - Er$) crystallizing in a *thalenite*-type structure. Excitation and emission spectra of phase-pure, doped samples of $Y_3F[Si_3O_{10}]:Ln^{3+}$ with $Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ and Er^{3+} were prepared and measured. Among the cationic derivatives of quaternary rare-earth metal(III) oxosilicates, $NaTbSi_2O_6$ could be obtained in two different modifications crystallizing in the monoclinic A- $NaYSi_2O_6$ type and in a new triclinic D-type. In addition, two new compounds and structure types were found for the cesium-containing representatives $Cs_3LnSi_8O_{19}$ with $Ln^{3+} = Ce - Nd$ and $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$. Combining the insertion of F^- anions and alkali-metal cations, it was possible to expand the examples of the alkali-metal fluoride rare-earth metal(III) oxosilicates by the new compound $K_5La_4F[SiO_4]_4$ with $Na_5Y_4F[SiO_4]_4$ type-structure, as well as, by the two novel structure types $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Er, Yb$ and Y) and $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$. The *apatite* type structure ($Ca_5F[PO_4]_3$) offers a high variation of different possibilities for substitutions. In the context of this work, two europium compounds $KEu_4F[SiO_4]_3$ and $Eu_5O[SiO_4]_3$ ($\equiv Eu^{II}Eu^{III}_4O[SiO_4]_3$) could be synthesized. The latter contains di- and trivalent europium. Starting from another well-known mixed-valent europium compound with *apatite* type structure, $Eu^{II}_2Eu^{III}_3F[SiO_4]_3$ namely, the divalent position were able to be substituted by alkaline-earth metal cations ($EA^{2+} = Ca, Sr$ and Ba) resulting in the quinary series $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$ with $Ln^{3+} = La - Nd, Sm, Eu$ and

$EA^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$. Additionally, the optical behaviour of Eu^{3+} -doped lanthanum samples of $EA_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3:\text{Eu}^{3+}$ ($EA^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$) was investigated.

Ternary Rare-Earth Metal(III) Oxosilicates

With M-type $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, a new structure type was obtained for the rare-earth metal(III) oxosilicates. The monoclinic unit cell is related to an orthorhombic, base-centred supercell. Hence, the single crystals always show twinning. The twin law can be described by the matrix $[(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (\bar{1}\ 0\ \bar{1})]$. In the crystal structure, eclipsed $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ units ($\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 161^\circ$) are arranged along $[001]$ alternating with double sheets of Eu^{3+} cations. Both crystallographically independent Eu^{3+} cations are surrounded by eight O^{2-} anions. Similar, but different arrangements of $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ groups and SE^{3+} cations are already known in the two structure types of $E-SE_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ with $SE^{3+} = \text{Y}, \text{Eu} - \text{Ho}$ and $\zeta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

| lattice parameters | | | | |
|---|-----------------|-----------------|----------------------|---|
| M-Eu ₂ [Si ₂ O ₇], monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14), $Z = 4$ | | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | β / deg | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 776.72(5) | 842.03(6) | 970.76(7) | 113.575(4) | 87.607 |

The oxide *ortho*-oxosilicates of the composition $SE_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ crystallize in two different modifications, A- and B-type. In this work, it was possible to grow single crystals of A-Sm₂O[SiO₄]. The coordination spheres of the two crystallographically different Sm^{3+} cations consist of seven and nine O^{2-} anions, respectively. Beside the isolated $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra, the crystal structure contains $(\text{O}5)^{2-}$ anions, which are *not* connected to the Si^{4+} cations. Instead, anion-centred $[(\text{O}5)(\text{Sm}1)(\text{Sm}2)_3]^{10+}$ tetrahedra get connected via edges and vertices to form corrugated $\infty^2\{[(\text{O}5)(\text{Sm}1)_{1/1}(\text{Sm}2)_{3/3}]^{4+}\}$ layers parallel to the (100) plane, leaving rhombus-shaped cavities behind in which the $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra are incorporated.

| lattice parameters | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------------|---|
| A-Sm ₂ O[SiO ₄], monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14), $Z = 4$ | | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | β / deg | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 915.92(8) | 717.19(7) | 679.42(5) | 107.825(6) | 63.967 |

Halogenide-Derivatized Rare-Earth Metal(III) Oxosilicates

One chloride-containing and two different fluoride-containing compounds could be obtained in the quaternary systems of rare-earth metal(III) oxosilicates. The chloride hydroxo-oxosilicate $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ crystallizes isotypically with the oxometalates of the composition $\text{Ln}_3\text{Cl}_6[\text{MO}_4]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$; $\text{M}^{5+} = \text{P}, \text{V}, \text{Nb}$) and bears resemblances to LaCl_3 with UCl_3 -type structure, as well as to the A-type $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$ phases ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$). In its crystal structure, one of the four O^{2-} ligands of the Si^{4+} cations is substituted by a $(\text{OH})^-$ group. Since the bases of the $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$ tetrahedra are situated in a mirror plane, a split position arises for the Si^{4+} cations with a statistic site occupancy of only 50 %. In analogy to the $[\text{LaCl}_9]^{6-}$ polyhedra in LaCl_3 , the tetracapped trigonal prisms $[\text{LaCl}_7\text{O}_2(\text{OH})]^{9-}$ connect along [001] via their trigonal prismatic bases to form infinite chains, which are interconnected by vertices in circular triple chains. Each triple chain condenses further with three other triple chains to finally create a three-dimensional network. The two crystallographically different Cl^- anions are surrounded by La^{3+} cations in such a way that trigonal nonplanar and tetrahedral coordination figures emerge.

| lattice parameters | | | |
|--|-----------|---------|---|
| $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$, hexagonal, $P6_3/m$ (no. 176), $Z = 2$ | | | |
| a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 1256.43(9) | 407.18(4) | 0.324 | 167.614 |

Although the oxosilicate *ortho*-oxosilicate $\text{Er}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ is known for a while, the isotopic yttrium compound was synthesized for the first time. Its structure represents a potential host lattice for phosphors. However, it was not possible to obtain phase-pure samples until now. Three of the four crystallographically independent Y^{3+} cations have a sevenfold surrounding ($[(\text{Y}2)\text{O}_6\text{F}]^{10-}$, $[(\text{Y}3)\text{O}_6\text{F}]^{10-}$ and $[(\text{Y}4)\text{O}_5\text{F}_2]^{9-}$), while the fourth one shows a coordination number of seven *plus one* ($[(\text{Y}1)\text{O}_{5+1}\text{F}_2]^{11-}$). Both $[\text{FY}_3]^{8+}$ triangles are linked via a common edges to form dimeric $[\text{F}_2\text{Y}_4]^{10+}$ units, which are packed along [001] alternatingly with isolated $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ units in eclipsed conformation for reasons of charge balance.

| lattice parameters | | | | | | |
|--|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---|
| Y ₄ F ₂ [Si ₂ O ₇][SiO ₄], triclinic, $P\bar{1}$ (no. 2), Z = 2 | | | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | α / deg | β / deg | γ / deg | V_m / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 649.87(5) | 661.96(5) | 1329.78(9) | 87.418(4) | 85.702(4) | 60.854(3) | 150.014 |

With Tm₃F[Si₃O₁₀], a new representative of the RE₃F[Si₃O₁₀] series (RE³⁺ = Y, Dy – Ho) was synthesized. In accordance with its *thalenite*-type structure, Tm₃F[Si₃O₁₀] contains horse-shoe-shaped *catena*-oxotrisilicate anions [Si₃O₁₀]⁸⁻ which are open along [010] alternatingly to the left and to the right. The triangular [FTm₃]⁸⁺ cations are situated between the resulting corrugated layer-like arrangement. The three crystallographically different Tm³⁺ cations exhibit coordination numbers of by seven *plus one* (Tm1) or only seven (Tm2 and Tm3), comprising only one F⁻ anion in each polyhedron.

| lattice parameters | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---|
| Tm ₃ F[Si ₃ O ₁₀], monoclinic, $P2_1/n$ (no. 14), Z = 4 | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | β / deg | V_m / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 725.04(6) | 1102.43(9) | 1032.57(8) | 97.185(7) | 123.282 |

Phase-pure samples of Y₃F[Si₃O₁₀]:Ln³⁺ doped with Ln³⁺ = Eu, Tb and Er could be prepared and they were investigated by luminescence spectroscopy. The typical f-f transitions were detected in the excitation and emission spectra of each sample. In addition, the O–Eu charge-transfer transition is visible for the Eu³⁺-doped compound.

Alkali-Metal Derivatized Rare-Earth Metal(III) Oxosilicates

Two different polymorphs with the composition NaTbSi₂O₆ were synthesized for the quaternary alkali-metal rare-earth metal(III) oxosilicates. Monoclinic NaTbSi₂O₆ (A-type) crystallizes isostructurally with NaYSi₂O₆ and LiScSi₂O₆. In this *ino*-oxosilicate, the [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra are vertex-shared and linked to form infinite zig-zag chains $\infty^1\{[\text{SiO}_{2/2}^v \text{O}_{2/1}^t]^{2-}\}$ along [010]. Both, the Na⁺ and the Tb³⁺ cations are coordinated by seven O²⁻ anions each. The [TbO₇]¹¹⁻ polyhedra connect via *trans*-oriented edges to build up $\infty^1\{[\text{TbO}_{4/2}^e \text{O}_{3/1}^t]^{7-}\}$ chains running along [001]. They alternate with the above described $\infty^1\{[\text{SiO}_{2/2}^v \text{O}_{2/1}^t]^{2-}\}$ chains in the crystal structure. The Na⁺ cations reside between the oxosilicate chains achieving the charge

balance. In contrast, triclinic NaTbSi₂O₆ with the new D-type structure belongs to the *cyclo*-oxosilicates. Due to this fact, the tripled formula Na₃Tb₃[Si₆O₁₈] describes this modification best. The arrangement of the resulting corrugated, six-membered [Si₆O₁₈]¹²⁻ rings of vertex-shared [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra is similar to a hexagonal closest packing parallel to (100). The two types of distorted [TbO₆]⁹⁻ octahedra are linked along [010] via common edges to form undulated infinite ¹_∞{[TbO_{4/2}O_{2/1}]⁵⁻} chains, which become alternately piled with the *cyclo*-[Si₆O₁₈]¹²⁻ units and the incorporated Na⁺ cations along [010]. While the square-pyramidally coordinated (Na2)⁺ cations are situated between the isolated *cyclo*-oxohexasilicate anions, the sixfold coordinated (Na1)⁺ cations can be found inside the rings. They are therefore surrounded by the six bridging O²⁻ anions of the *cyclo*-[Si₆O₁₈]¹²⁻ units in a *quasi*-planar hexagonal coordination sphere.

| lattice parameters | | | | | | |
|--|---------------|---------------|----------------|----------------|--|--|
| A-NaTbSi ₂ O ₆ , monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no. 14), <i>Z</i> = 4 | | | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>β</i> / deg | | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ | |
| 542.57(4) | 1376.54(9) | 762.83(5) | 110.086(3) | | 80.558 | |
| D-NaTbSi ₂ O ₆ (≡ Na ₃ Tb ₃ [Si ₆ O ₁₈]), triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$ (no. 2), <i>Z</i> = 3 | | | | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>α</i> / deg | <i>β</i> / deg | <i>γ</i> / deg | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 549.41(4) | 938.65(6) | 972.30(7) | 117.263(2) | 97.239(2) | 99.676(2) | 85.799 |

Cesium-containing rare-earth metal(III) oxosilicates did occur with the formula type Cs₃LnSi₈O₁₉ (Ln³⁺ = Ce, Pr and Nd) in the orthorhombic space group *Cmcm*. Due to different preparation routes, the praseodymium and neodymium compounds emerge in nearly identical structure variations, but the Pr³⁺-containing structure has a smaller unit cell than the Nd³⁺-representative, contrary to the lanthanide contraction. Moreover, the also known Sc³⁺- and Y³⁺-representatives with the same formula Cs₃SESi₈O₁₉ crystallize in a sub-group of *Cmcm*, *Pnma*. In both structure types, the connectivity of the [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra increases once more by forming oxosilicate double layers containing four- and eight-membered rings. These sheets are structurally related to those of some minerals like *rhodesite* or *macdonaldite*. The oxosilicate double layers get connected via isolated [LnO₆]⁹⁻ octahedra, thus a three-dimensional framework arises. Two of the three different types of Cs⁺ cations reside in octagonal channels of the oxosilicate double layers. Because of the short distances between

Cs2 and Cs3, both Cs⁺ positions are not fully occupied in the examples Cs₃LnSi₈O₁₉ with Ln³⁺ = Ce and Nd. In the Pr³⁺-compound, however, only one position is not fully occupied, while the second one remains totally vacant. The third Cs⁺ position with always full occupancy is located between the oxosilicate double layers together with the Ln³⁺ cations.

| lattice parameters | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|--|
| Cs ₃ LnSi ₈ O ₁₉ , orthorhombic, <i>Cmcm</i> (no. 63), Z = 4 | | | | |
| | <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| Cs ₃ CeSi ₈ O ₁₉ | 706.08(5) | 2716.20(9) | 1167.58(9) | 337.127 |
| Cs ₃ PrSi ₈ O ₁₉ | 705.12(4) | 2703.30(2) | 1160.62(11) | 333.073 |
| Cs ₃ NdSi ₈ O ₁₉ | 705.74(5) | 2712.85(19) | 1163.72(8) | 335.436 |

The second cesium-containing formula type Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ can be formally described as 2 × Cs₃NdSi₈O₁₉ plus 5 × SiO₂. Due to the higher SiO₂ content, the [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra condense directly to a three-dimensional framework built up by five- and eight-membered oxosilicate rings parallel to the (100) plane and by seven-, nine- and eighteen-membered oxosilicate rings parallel to the (010) plane. Thus, cavities accrue, which host the four crystallographically different Cs⁺ cations. As in the *phyllo*-oxosilicates Cs₃LnSi₈O₁₉, isolated [NdO₆]⁹⁻ octahedra occur. They reside in the octadecagonal channels, linked to the oxosilicate framework by common vertices.

| lattice parameters | | | |
|--|---------------|---------------|--|
| Cs ₆ Nd ₂ Si ₂₁ O ₄₈ , orthorhombic, <i>Pmmn</i> (no. 59), Z = 2 | | | |
| <i>a</i> / pm | <i>b</i> / pm | <i>c</i> / pm | <i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹ |
| 2189.24(15) | 731.92(5) | 1593.61(11) | 768.238 |

Fluoride and Alkali-Metal Derivatized Rare-Earth Metal(III) Oxosilicates

In the present work, different structure types were obtained by derivatizing the rare-earth metal(III) oxosilicates with alkali-metal fluorides. One of the obtained compounds with the composition K₅La₄F[SiO₄]₄ crystallizes in the Na₅Y₄F[SiO₄]₄-type structure. Its crystal structure thus contains isolated [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra and La³⁺ cations with an eight-*plus-one*-fold coordination sphere. The [LaO₇₊₁F]¹⁴⁻ polyhedra are vertex-shared to form

$^1\{[\text{LaO}_{6/1}^t\text{O}_{2/2}^v\text{F}_{1/1}^t]^{12-}\}$ chains. Four of these chains connect via common (O...F...O) faces to $^1\{[\text{La}_4\text{O}_{8/1}^t\text{O}_{8/2}^v\text{O}_{8/2}^f\text{F}_{1/1}^f]^{21-}\}$ strands, condensing furthermore via O...O-edges to erect a three-dimensional framework $^3\{[\text{La}_4\text{O}_{4/1}^t\text{O}_{12/2}^v\text{O}_{8/2}^f\text{F}_{1/1}^f]^{17-}\}$. While one sort (K1) of the two crystallographically different K^+ cations lies in cavities between the strands, the other kind of (K2) can be found right inside the strands. Because of that, *trans*- $[\text{FLa}_4\text{K}_2]^{13+}$ octahedra arise as coordination spheres for the F^- anions, which are interconnected to linear $^1\{[\text{FK}_{2/2}^v\text{La}_{4/1}^t]^{12+}\}$ chains along [001].

lattice parameters

$\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$, tetragonal, $I\bar{4}$ (no. 82), $Z = 2$

| a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------------|-----------|---------|---|
| 1251.39(8) | 551.53(4) | 0.441 | 260.062 |

The formula type $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ was obtained for yttrium and the small lanthanoids erbium and ytterbium as well as which the large Pr^{3+} cations, *not* crystallizing isotypically with the also known example $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$. In this new structure type, the $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra build eight-membered cages, condensed to infinite tubular $^1\{[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}\}$ chains along [010] with a hexagonal rod-packing arrangement in the (010) plane. As in D-type $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$, $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) and $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$, the SE^{3+} cations are coordinated by six ligands only. The resulting *trans*- $[\text{SEO}_4\text{F}_2]^{7-}$ octahedra connect via both apical F^- anions to infinite, zig-zag-shaped $^1\{[\text{SEO}_{4/1}^t\text{F}_{2/2}^v]^{6-}\}$ chains running along [010]. These chains are further linked via their equatorial O^{2-} anions to the tubular oxosilicate chains. All channels in the resulting octahedral-tetrahedral framework become occupied with high-coordinated Cs^+ cations. In addition, the coordination numbers of the two crystallographically different F^- anions are four and five.

lattice parameters

$\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$, orthorhombic, $Pnma$ (no. 62), $Z = 8$

| | a / pm | b / pm | c / pm | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--|------------|-----------|------------|---|
| $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2253.07(5) | 906.93(2) | 1206.99(3) | 185.658 |
| $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2239.75(9) | 884.52(4) | 1198.61(5) | 178.750 |
| $\text{Cs}_2\text{ErFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2238.35(9) | 883.93(4) | 1197.79(5) | 178.398 |
| $\text{Cs}_2\text{YbFSi}_4\text{O}_{10}$ | 2233.22(6) | 880.60(2) | 1194.60(3) | 176.845 |

The first fluoride-rich compound $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ could be obtained by formal insertion of one formula unit RbF and ScF_3 each into the formula type $A_2SEFSi_4O_{10}$. Owing to the reduced SiO_2 content, a higher condensation of the $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra is observed. Thus corrugated unbranched *vierer* single layers based on distorted six-membered rings parallel to the (001) plane are formed. The same σ^3 -net topology is also found in the magnesium borophosphate $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Because of the high F^- content, fluoride-rich *cis*- $[\text{ScO}_2\text{F}_4]^{5-}$ octahedra are formed, which connect via three of their four F^- anions to slightly undulated double chains $\infty^1\{[\text{Sc}_2\text{O}_{4/1}^t\text{F}_{2/1}^t\text{F}_{6/2}^v]^{7-}\}$. The linkage to the oxosilicate layer is achieved via both equatorial O^{2-} anions, thus a tetrahedral-octahedral framework is formed again, which hosts the three crystallographically independent Rb^+ cations in the resulting unique cavities. The four crystallographically different fluoride anions exhibit five- and sixfold cationic coordination spheres with the shape of square pyramids and octahedra. These polyhedra altogether build up cationic $\infty^2\{[\text{F}_5\text{Rb}_3\text{Sc}_2]^{4+}\}$ layers. The charge balance of the crystal structure is achieved by the anionic $\infty^2\{[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}\}$ layers.

| lattice parameters | | | |
|--|-----------------|-----------------|---|
| $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$, orthorhombic, <i>Pnma</i> (no. 62), $Z = 4$ | | | |
| a / pm | b / pm | c / pm | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 962.13(5) | 825.28(4) | 1868.76(9) | 219.811 |

In comparison to the quaternary rare-earth metal(III) oxosilicates, the coordination numbers of the F^- anions increase from three to four, five or even six in the investigated quinary systems. The SE^{3+} cations have octahedral environments in all four structure types with in higher condensed oxosilicate units ($\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$, $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$, $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$). This is rather unusual, especially for the big early lanthanoid cations. However, the stability of each resulting octahedral-tetrahedral framework is caused by the high connectivity of the rigid oxosilicate building blocks, thus compensating the disadvantage of the small coordination number for the SE^{3+} cations.

Derivatives of Rare-Earth Metal(III) Oxosilicates with *Apatite*-Type Structure

The ions in the mineral *apatite* $\text{Ca}_5\text{F}[\text{PO}_4]_3$ can be substituted multifariously by keeping their structural arrangements almost unchanged. Analogous to the mixed-valent $\text{Eu}_5\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\equiv \text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$), the alkaline-earth metal containing derivatives $EA_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ with

$EA^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$ and $Ln^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ could be obtained. Instead of F^- anions, sometimes $(\text{OH})^-$ groups can be inserted into the structure depending on the actual preparation conditions. Thus, EDX and WDX microprobe measurements are necessary, because infrared spectra of the different compounds are not showing explicit OH bands. In the crystal structure, the EA^{2+} and Ln^{3+} cations occupy two possible *Wyckoff* sites, $6h$ with a sevenfold coordination (one F^- and six O^{2-} anions) and $4f$ with a ninefold coordination of only oxygen atoms. The F^- anions are surrounded by three cations on the $6h$ position. In the calcium- and strontium-containing representatives, both cationic sites are mixed-occupied and the F^- anions are surrounded in a trigonal planar fashion. In the barium-containing compounds all Ba^{2+} cations are found on $4f$ sites, whereas the Ln^{3+} cations assemble on the $6h$ position exclusively. While the F^- anions move away from the center of the triangular plane ($2a$ site) towards the center of an octahedron ($2b$ site) therefore exhibiting a statistical half-occupation at their actual $4e$ site. $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ combines both a mixed-occupation of K^+ and Eu^{3+} cations on $6h$ and $4f$ with out-of-plane F^- anions on the half-occupied $4e$ site. In the mixed-valent oxide-derivative $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($\equiv \text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$) only Eu^{3+} cations reside on the $6h$ site, while the $4f$ position hosts Eu^{2+} and Eu^{3+} cations in equimolar ratios. The isolated O^{2-} anions lie in the center of planar triangles of Eu^{3+} cations again.

| lattice parameters | | | | |
|--|-----------------|-----------------|---------|---|
| $EA_2Ln_3F[\text{SiO}_4]_3$, hexagonal, $P6_3/m$ (no. 176), $Z = 2$ | | | | |
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 964.92(3) | 708.96(2) | 0.735 | 172.131 |
| $\text{Ca}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 960.47(3) | 705.50(3) | 0.735 | 169.713 |
| $\text{Ca}_2\text{Pr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 956.59(2) | 702.81(2) | 0.735 | 167.705 |
| $\text{Ca}_2\text{Nd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 953.57(4) | 699.78(3) | 0.734 | 165.928 |
| $\text{Ca}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 947.00(3) | 695.25(2) | 0.734 | 162.589 |
| $\text{Ca}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 943.97(3) | 692.45(3) | 0.734 | 160.900 |
| $\text{Sr}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 973.80(3) | 723.09(2) | 0.743 | 178.816 |
| $\text{Sr}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 967.77(2) | 718.97(2) | 0.743 | 175.594 |
| $\text{Sr}_2\text{Pr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 967.46(5) | 715.76(3) | 0.740 | 174.696 |
| $\text{Sr}_2\text{Nd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 960.94(3) | 711.60(2) | 0.740 | 171.348 |
| $\text{Sr}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | 957.59(3) | 704.81(3) | 0.736 | 168.533 |

| lattice parameters | | | | |
|---|-----------------|-----------------|---------|---|
| $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$, hexagonal, $P6_3/m$ (no. 176), $Z = 2$ | | | | |
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ | 987.62(5) | 734.05(3) | 0.743 | 186.704 |
| $Ba_2Ce_3F[SiO_4]_3$ | 985.21(8) | 729.02(6) | 0.740 | 184.521 |
| $Ba_2Pr_3F[SiO_4]_3$ | 982.78(6) | 723.16(4) | 0.736 | 182.137 |
| $Ba_2Nd_3F[SiO_4]_3$ | 980.27(3) | 718.21(3) | 0.733 | 179.969 |
| $Ba_2Sm_3F[SiO_4]_3$ | 977.02(9) | 711.05(7) | 0.728 | 176.994 |
| $Ba_2Eu_3F[SiO_4]_3$ | 973.89(4) | 705.30(3) | 0.724 | 174.440 |
| $MEu_4X[SiO_4]_3$, hexagonal, $P6_3/m$ (no. 176), $Z = 2$ | | | | |
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $KEu_4F[SiO_4]_3$ | 983.75(6) | 730.90(5) | 0.743 | 184.449 |
| $EuEu_4O[SiO_4]_3$ | 947.41(5) | 697.33(4) | 0.736 | 162.592 |

In addition, Eu^{3+} doped samples of the lanthanum compounds $AE_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ with $AE^{2+} = Ca, Sr$ and Ba could be synthesized and investigated. The detected Eu^{3+} -f-f transitions are identical in all three systems. Hence, the different occupation patterns of the cation sites and the two possible sites for the F^- anions do not seem to have any effect on the quality of the host lattices.

1 Einleitung

Das Element Silicium (von lat. *silex, silicis* ≡ Kieselstein) ist mit etwa 28 Gew.-% nach dem Sauerstoff (rund 47 Gew.-%) das zweithäufigste Element in der Erdkruste [1] und nicht von ungefähr spiegelt sich das Si : O-Verhältnis in der chemischen Formel von Siliciumdioxid (SiO_2) wider. Elementares Silicium konnte erstmals 1824 von *J. J. Berzelius* erhalten werden und wird heutzutage beispielsweise in der Halbleitertechnik, der Photovoltaik und der Stahlindustrie verwendet [2]. Aufgrund seiner hohen Affinität zum Sauerstoff liegt Silicium in der Natur als Siliciumdioxid (SiO_2) oder in Form von Oxosilicaten vor, wobei diese zusammen mehr als 90 % Anteil an der Erdkruste haben. Mit einem Vorkommen von ungefähr 58 % weist die Mineralgruppe der *Feldspäte* den größten Anteil daran auf, gefolgt von den weiteren oxosilicathaltigen Mineralgruppen der *Pyroxene*, *Amphibole* und *Olivine* mit etwa 17,0 %, der *Quarze* (12,5 %) und der *Glimmer* (3,5 %) [1]. Silicium liegt in seinen Verbindungen am häufigsten vierwertig mit einer tetraedrischen Koordinationsumgebung vor. Die in der Natur vorkommenden Modifikationen von Siliciumdioxid (SiO_2) sind *Quarz* (von poln. *twardy* ≡ hart), *Cristobalit* (benannt nach dem ersten Fundort, dem Berg San Cristobal in Südmexiko), *Tridymit* (von griech. *tridimoi* ≡ Drillinge) und die beiden in Meteoritkratern gebildeten Formen *Coesit* (benannt nach seinem Entdecker *L. Coes*) sowie *Stishovit* (benannt nach seinem Entdecker *S. M. Stishov*) das oktaedrisch koordiniertes Silicium enthält [2]. Amorphes SiO_2 liegt wasserfrei als *Kieselglas* und wasserhaltig als *Opal* sowie in *Sintern* und *Tufferden* vor. Die Oxosilicate stellen zudem die artenreichste Mineralklasse überhaupt dar. Deren große Strukturvielfalt wird durch die hohe Neigung zur Kondensation der darin vorliegenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder ermöglicht [3, 4]. Diese bilden abhängig vom Grad ihrer Eckenverknüpfung Insel- oder *Neso-Oxosilicate* wie *Olivin* $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ [5] und *Zirkon* $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ [6], Gruppen- oder *Soro-Oxosilicate* wie *Cuspidin* $\text{Ca}_4(\text{OH,F})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [7] und *Aminoffit* $\text{Ca}_3\text{Be}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ [8], Ring- oder *Cyclo-Oxosilicate* wie *Benitoit* $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [9] und *Ekanit* $\text{Ca}_2\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ [10], Ketten- oder *Ino-Oxosilicate* wie *Enstatit* $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [11], *Wollastonit* $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ [12] und *Narsarsukit* $\text{Na}_2(\text{Fe,Ti})(\text{O,OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [13], Schicht- oder *Phyllo-Oxosilicate* wie *Apophyllit* $\text{KCa}_4(\text{OH,F})\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [14], *Sanbornit* $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [15, 16] und *Rhodesit* $\text{KNaCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{19} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [17, 18] sowie Gerüst- oder *Tecto-Oxosilicate* wie *Nephelin* $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ [19] und *Mikroklin* KAlSi_3O_8 [20], wobei diese meist als Alumosilicate vorliegen. Eine Klassifizierung der jeweiligen Oxosilicatmotive basierend auf

dem kürzesten zugrundeliegenden Kettenfragment wurde von *F. Liebau* eingeführt [3]. Aufgrund der stetig wachsenden Anzahl an synthetischen Oxosilicaten sowie an neuen Verknüpfungsmustern wird inzwischen aber auch die von *P. Burns* für Oxoborate entwickelte Nomenklatur angewandt, wodurch die Verknüpfung der fundamentalen Bildungsblöcke genauer beschrieben werden kann [21–23]. Großtechnisch werden Siliciumdioxid sowie Oxosilicate unter anderem in der Bauindustrie (Beton, Zement, Mörtel, früher Asbest), in der Glas- und Keramikindustrie (Glas, Porzellan, Keramik, Glasuren), in der Schmuckindustrie (z. B. *Amethyst, Bergkristall, Rosenquarz, Tigerauge, Zirkon, Smaragd, Aquamarin, Turmalin, Sodalith*) und als Füllstoffe in der chemischen Industrie verwendet. Die große Gruppe der *Zeolithe* findet als Adsorptionsmittel, Ionentauscher, Molekularsiebe und Katalysatoren [2] zahlreiche Anwendungsfelder.

Zu den Selten-Erd-Metallen gehören die Elemente der dritten Nebengruppe, also Scandium, Yttrium und Lanthan, sowie die vierzehn auf das Lanthan folgenden *4f*-Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Das einzige radioaktive Element dieser Lanthanoidenserie, das Promethium (nach der griechischen Sagengestalt Prometheus benannt), konnte erst im Jahre 1945 von *J. A. Marinsky, L. E. Glendelin* und *C. D. Coryell* identifiziert werden [2]. In der Nähe der Stadt Ytterby, auf einer Insel bei Stockholm (Schweden) gelegen, wurden 1787 erstmals die sogenannten Yttererden gefunden. Daraus konnte *J. Gadolin* 1794 als erstes Selten-Erd-Metall das Yttrium isolieren [2]. In den folgenden Jahren wurden auch die weiteren Elemente aus Mineralfunden in Skandinavien erhalten. Dies spiegelt sich sehr schön auch in der Namensgebung für Yttrium, Terbium, Erbium und Ytterbium (alle nach der Stadt Ytterby benannt) sowie Scandium (von Skandinavien abgeleitet), Holmium (von Stockholm abgeleitet) und Thulium (von Thule, der früheren Bezeichnung von Skandinavien, abgeleitet) wider. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften lagen die Verbindungen der Selten-Erd-Metalle oft vergesellschaftet in ihren Mineralen vor und konnten damals nur schwer voneinander getrennt werden, was sich in der Bezeichnung von Lanthan (griech. *lanthanein* ≡ verborgen sein), Praseodym und Neodym (griech. *praseos* ≡ lauchgrün, *neos* ≡ neu, *didymos* ≡ *Zwilling*) sowie Dysprosium (griech. *dysproseos* ≡ schwierig) gut erkennen lässt. Die Bezeichnung *Seltene Erden* für ihre Oxide ist jedoch irreführend, da selbst das seltenste Element Europium mit $1,1 \times 10^{-4}$ Gew.-% häufiger in der Erdhülle vorkommt als beispielsweise Silber, Gold oder Platin [2]. Aufgrund ihrer energetisch

tief liegenden f-Orbitale weisen die meist dreiwertig vorliegenden Lanthanoide in ihren Verbindungen oder Legierungen sehr interessante optische und magnetische Eigenschaften auf. Dadurch werden sie industriell unter anderem als Bestandteile von Leuchtstoffen, Lasermaterialien, Permanentmagneten und Supraleitern verwendet [2].

Die Kombination von Selten-Erd-Metallen ($SE^{3+} = \text{Sc, Y, La; Ce} - \text{Lu}$) mit Oxosilicat-gruppierungen ist neben zahlreichen synthetischen Varianten bereits für viele natürlich vorkommende Minerale bekannt. Als Beispiele seien hier lediglich *Cerit* $(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Fe,Mg})(\text{OH})_3[\text{SiO}_3(\text{OH})][\text{SiO}_4]_6$ [24, 25], *Sazhinit* $\text{Na}_3\text{LaSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [26], *Gadolinit* $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{O}_2[\text{SiO}_4]_2$ [27], *Keiviit* $(\text{Y,Yb})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [28], *Thalenit* $\text{Y}_3(\text{OH,F})[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ [29] und *Thortveitit* $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [30] genannt.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von neuen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten und deren Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung und Spektroskopie, aber auch die Vervollständigung bereits bekannter homologer Reihen, wobei ein Hauptaugenmerk auf dem zusätzlichen Einbau von Fluorid-Anionen und/oder (Erd-)Alkalimetall-Kationen lag. Zudem sollte die Dotierbarkeit und damit die Verwendungsmöglichkeiten potentieller Wirtsgitter als Lumineszenz-Materialien untersucht werden.

2 Präparation und Charakterisierung

2.1 Präparation

Die Darstellung der hier vorgestellten Selten-Erd-Metall(III)-Oxohalbmethylaten erfolgte stets mittels Festkörperreaktionen. Dazu wurden die in der Regel binären Edukte zusammen mit Alkalimetall-Halogeniden als Flussmittel in die jeweils geeigneten Reaktionsbehälter eingebracht. Zudem wurde bei den Synthesen der alkalimetallhaltigen Oxosilicate ausnahmslos ein Mineralisator als Kristallisationshilfe mit umgesetzt, da erst dadurch der Einbau der Alkalimetall-Kationen möglich war. Aufgrund der Erfahrungen bei Oxoborat-Synthesen [31] diente zumeist Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator oder Flussmittel, zudem wurden auch erste Versuche mit Selendioxid (SeO_2), Tellurdioxid (TeO_2) und Molybdäntrioxid (MoO_3) als Mineralisatoren durchgeführt. Nach dem Befüllen, Evakuieren und Verschließen der Ampullen wurden die Reaktionsgemenge bei Temperaturen zwischen 650 und 3000 °C unter Schmelzbildung zur Reaktion gebracht.

2.1.1 Reaktionsbehälter

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der jeweils verwendeten Eduktgemische war die Verwendung verschiedener Ampullenmaterialien (Abb. 2.1) notwendig. So müssen die eingesetzten Reaktionsbehälter temperatur- und redoxbeständig sowie inert gegenüber den verwendeten Edukten sein. Als kostengünstigste Variante werden für Festkörperreaktionen bei Temperaturen von 650 bis 950 °C häufig Kieselglasampullen verwendet. Diese erwiesen sich jedoch bereits im Bereich der Oxoborate [31] als ungeeignet, da es größtenteils zu Reaktionen des eingesetzten Borsesquioxids B_2O_3 mit der Ampullenwand (SiO_2) und somit zur Bildung von Oxosilicaten kommt. Dies lässt sich im Gegensatz zu fluoridhaltigen bei chlorid- und bromidhaltigen Reaktionsmischungen zu einem gewissen Grad einschränken, indem die Ampullenwände durch Pyrolyse von Aceton mit einer dünnen, graphitähnlichen Schutzschicht überzogen werden, jedoch entstehen dann oft Borosilicate. Ebenso ungeeignet sind "graphitierte" Kieselglasampullen als Reaktionsbehältnisse für Oxosilicate, wenn als Edukte Selten-Erd-Metall-Trifluoride und Alkalimetall-Fluoride eingesetzt werden, da die Fluorid-Anionen chemisch die Kieselglaswand der Ampullen zerstören. Als Alternative bieten sich daher Metallampullen an, wobei es bei Verwendung der relativ preisgünstigen



Abb. 2.1: Verwendete Reaktionsbehälter (von links nach rechts): Kieselglas-, "graphitierte" Kieselglas- und von F^- -Anionen stark angegriffene Kieselglasampulle sowie in Kieselglas-Sekundärampullen eingeschmolzene Platin- und Tantalampullen.

Metalle Niob und Tantal im Bereich der Oxoborate, aber teilweise auch der Oxosilicate, zur Bildung von Niobaten oder Tantalaten kommt. Als inert gegenüber allen Systemen hat sich das teure Platin erwiesen, welches daher vorwiegend als Ampullenmaterial eingesetzt wurde. Eine Ausnahme sind hierbei teilweise die Erdalkalimetall-Fluorid-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate, die aus Kostengründen nach Möglichkeit in Niob- oder Tantalampullen dargestellt wurden. Aufgrund der hohen Schmelzpunkte der Edukte war hier das Aufschmelzen dieser im Hochfrequenz-Induktionsofen bei etwa 3000 °C notwendig, wobei sich als Nebenprodukt gasförmiges SiF_4 bildet. Dadurch können die Ampullen durch den hohen Innendruck zerplatzen und damit unbrauchbar werden. Allerdings kann auch hier die Bildung von Niobaten und Tantalaten beobachtet werden. Die entsprechenden dreiwertigen Samarium- und Europium-Verbindungen müssen zwingend in Platinampullen hergestellt werden, da ansonsten Redoxreaktionen zu den zweiwertigen oder gemischtvalenten Lanthanoid-Verbindungen stattfinden.

2.1.1.1 Metallampullen

Zur Herstellung der Ampullen werden Metallrohre mit einem Rohrschneider in 3 bis 4 cm lange Stücke geschnitten. Während Platinstücke direkt weiter verwendet werden können, müssen Niob- und Tantalstücke zuerst in einer Mischung von Salpetersäure, Flußsäure und Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 1 : 1 von anhaftenden Verunreinigungen und Oberflächenoxiden gereinigt und danach getrocknet werden. Anschließend werden die Rohrstücke an einem Ende mit einer Wasserpumpenzange zugekniffen und zum Zuschweißen in einer Lichtbogenschweißanlage (Abb. 2.2) evakuiert. Nach dem Fluten der Anlage mit Helium als Trägergas auf rund 100 mbar werden die Ampullen nach dem Zünden des Lichtbogens mit einer Stromstärke zwischen 10 (für Platin) und 15 mA (für Niob bzw. Tantal) zugeschweißt, wobei die Stromstärke über Pedale feinreguliert werden kann. Nach dem Belüften des Lichtbogenschweißers können die Metallampullen direkt weiter verwendet werden.

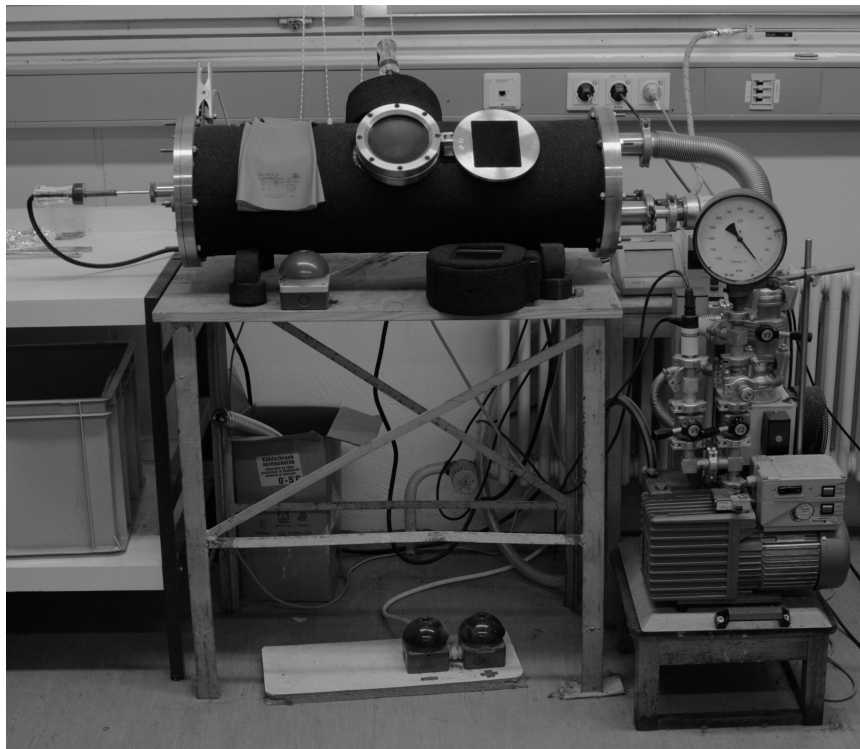


Abb. 2.2: Lichtbogenschweißanlage für Metallampullen.

Nach dem Befüllen und Zukneifen der Metallampullen in der Argon-Glove-Box werden diese auf der anderen Seite ebenfalls zugeschweißt. Da die vorgenommenen Synthesen bei Reaktionstemperaturen von 650 bis 950 °C unter Luftausschluss stattfinden, müssen die zugeschweißten und gegebenenfalls im Hochfrequenz-Induktionsofen vorbereiteten Ampullen zum Schutz gegen die bei diesen Temperaturen stattfindende Oxidation durch Luftsauerstoff und dem damit erfolgenden Zerfall in eine evakuierte Kieselglas-Überampulle eingeschmolzen werden. Dazu wird die Metallampulle in ein an einer Seite geschlossenes Kieselglasrohr eingeführt und dieses mit Hilfe eines Knallgasbrenners etwa 10 cm über dem Ampullenboden mit einer Verjüngung versehen. Dann wird diese Überampulle am Vakuumpumpenstand endgültig unter dynamischen Vakuum mit einer Erdgas-Sauerstoff-Flamme an der Verjüngung abgeschmolzen.

2.1.1.2 Graphitierte Kieselglasampullen

Ein Kieselglasrohr mit 10 mm Durchmesser wird, wie für die Überampullen beschrieben, mit einem Knallgasbrenner auf einer Seite verschlossen und etwa 10 cm über dem Rundboden verjüngt. Nach dem Abkühlen werden die so hergestellten Kieselglasampullen mit einem Milliliter Aceton befüllt und dieses vorsichtig pyrolysiert. Dadurch werden die Ampullenwände mit einer graphitähnlichen Schutzschicht überzogen. Anschließend erfolgt in der Argon-Glove-Box das Befüllen der Ampullen, die mittels Quick-Fit-Adaptern gasdicht verschlossen werden. Die Ampullen werden dann ebenfalls am Vakuumpumpenstand unter dynamischen Vakuum mit einer Erdgas-Sauerstoff-Flamme an der Verjüngung endgültig abgeschmolzen.

Tabelle 2.1.1.1: Übersicht über das verwendete Ampullenmaterial.

| Material | Zusammensetzung | Anbieter |
|--------------------------|------------------|-------------------------------|
| Kieselglas | SiO ₂ | Merck Eurolab, Bruchsal (D) |
| Niob | 99,9 % Nb | Plansee, Lechbruch am See (A) |
| Platin-Iridium-Legierung | 90 % Pt, 10 % Ir | Heraeus, Hanau (D) |
| Tantal | 99,9 % Ta | Plansee, Lechbruch am See (A) |

2.1.2 Eingesetzte Chemikalien

Die hier benutzten Chemikalien wurden wie im Handel erhältlich unter Argonatmosphäre für die Synthese eingesetzt. Lediglich das zum Teil eingesetzte Europium(II)-Fluoride wurde selbst hergestellt, indem Europium und Europium(III)-Fluoride im Verhältnis 2 : 1 im Hochfrequenz-Induktionsofen zur Reaktion gebracht wurden. In der nachfolgenden Tabelle 2.1.2.1 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Reinheitsgrad und Anbieter aufgeführt.

Tabelle 2.1.2.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

| Substanz | Reinheit | Anbieter |
|--|----------|------------------------------|
| Selten-Erd-Metall-Pulver, <i>SE</i> (<i>SE</i> = Sc, Y, La – Nd, Sm – Lu) | 99,9 % | ChemPur, Karlsruhe (D) |
| Sesquioxide der Selten-Erd-Metalle, <i>SE</i> ₂ O ₃ (<i>SE</i> = Sc, Y, La, Nd, Sm – Gd, Dy – Lu) sowie die Oxide CeO ₂ , Pr ₆ O ₁₁ und Tb ₄ O ₇ | 99,9 % | ChemPur, Karlsruhe (D) |
| Trihalogenide der Selten-Erd-Metalle, <i>SEX</i> ₃ (<i>SE</i> = Sc, Y, La – Nd, Sm – Lu; <i>X</i> = F, Cl, Br) | 99,9 % | ChemPur, Karlsruhe (D) |
| Borsesquioxid, B ₂ O ₃ | p.a. | Riedel-deHaën, Seelze (D) |
| Siliciumdioxid, SiO ₂ | p.a. | E. Merck, Darmstadt (D) |
| Selendioxid, SeO ₂ | 99,8 % | Acros, Geel (B) |
| Selen, Se | 99,999% | Sigma-Aldrich, Steinheim (D) |
| Tellurdioxid, TeO ₂ | 99,995% | Alfa Aesar, Karlsruhe (D) |
| Alkalimetall-Halogenide, <i>AX</i> (NaBr, CsBr, CsI) | 99,9 % | E. Merck, Darmstadt (D) |
| (CsF, CsCl, RbF, KF) | 99,9 % | ChemPur, Karlsruhe (D) |
| Erdalkalimetall-Fluoride, <i>EF</i> ₂ (<i>E</i> = Ca, Sr, Ba) | p.a. | E. Merck, Darmstadt (D) |
| Aceton | p.a. | Riedel-deHaën, Seelze (D) |
| Flusssäure, HF; 40 %-ig | 99,0 % | Riedel-deHaën, Seelze (D) |
| konz. Salpetersäure, HNO ₃ | p.a. | E. Merck, Darmstadt (D) |
| konz. Salzsäure, HCl | p.a. | Riedel-deHaën, Seelze (D) |
| konz. Schwefelsäure, H ₂ SO ₄ | p.a. | Riedel-deHaën, Seelze (D) |

2.1.3 Argon-Glove-Box

Da Selten-Erd-Metalle ($SE = \text{Sc, Y, La, Ce} - \text{Lu}$) sowie deren Verbindungen zum Großteil luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, ist deren Lagerung und Verarbeitung in einer Argon-Glove-Box (Fa. M. Braun, München; Abb. 2.3) unter Schutzgas (Argon der Reinheit 4.8, Fa. Messer, Griesheim) notwendig. Durch eine im Dauerbetrieb laufende Umwälzpumpe wird in der Glove-Box eine luft- und wasserfreie Inertgas-Atmosphäre aufrechterhalten. Zudem werden die H_2O - und O_2 -Anteile in der Boxenatmosphäre regelmäßig mit Hilfe eines Atmosphärenkontrollgeräts überprüft. Sobald diese Messwerte auf über 1 ppm steigen, wird der Kupferkatalysator des Umwälzkreislaufs mittels Regeniergas (Ar mit 7,5 % H_2 , Fa. Messer, Griesheim) gereinigt. Zusätzlich sollte der Innenraum immer unter leichtem Überdruck stehen, um im Falle eines Lecks das Eindringen von Luft zu vermeiden.



Abb. 2.3: Argon-Glove-Box Labmaster 130 (Fa. M. Braun).

Im Inneren der Glove-Box befinden sich neben den darin aufbewahrten Chemikalien stets eine elektronische Waage und Reinigungsutensilien. Über ein evakuierbares Schleusensystem können zusätzlich benötigte Chemikalien, Arbeitsmaterialien sowie Werkzeuge ein- und ausgebracht werden. Zum Arbeiten sind in der transparenten Plexiglasscheibe armlange Gummihandschuhe und je nach Boxentyp zusätzlich ein Mikroskop eingelassen. Der Innendruck der Box wird während des Arbeitens über zwei Fußpedale reguliert.

2.1.4 Hochfrequenz-Induktionsofen

Zum Aufschmelzen von Eduktgemischen mit Schmelzpunkten über 1000 °C werden die befüllten Metallampullen im Hochfrequenz-Induktionsofen (Abb. 2.4) innerhalb kurzer Zeit (ca. 1 Minute) auf Rotglut (ca. 3000 °C) erhitzt und für 10 bis 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Ausschalten des Ofens kühlen die Ampullen innerhalb weniger Minuten wieder auf Raumtemperatur ab. Um eine Oxidation der Ampullen zu



Abb. 2.4: Hochfrequenz-Induktionsofen (Fa. Linn High Therm).

vermeiden, muss über die gesamte Reaktionszeit eine Schutzgasatmosphäre (Argon) gewährleistet sein. Bei Versuchen zur Synthese von fluoridhaltigen Oxosilicaten entsteht durch Bildung von SiF_4 stets ein Überdruck in den Ampullen, wodurch diese explodieren können und infolge dessen ein vorzeitiger Reaktionsabbruch erforderlich wird. Durch die extremen Synthesebedingungen ist es zum Einen aber möglich, Hochtemperaturphasen abzufangen. Zum Anderen bedingen diese jedoch oftmals ein nur schlechtes Kristallwachstum zu feinkristallinen Pulverproben oder (mehrfach) verzwilligten Kristalliten.

2.1.5 Vakuumpumpenstand

Sowohl die Kieselglas-Überampullen mit den darin eingebrachten Metallkapseln als auch die graphitierten Kieselglasampullen werden mittels eines aufgesetzten Quick-Fit-Adapters am Vakuumpumpenstand (Abb. 2.5) mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe verbunden und etwa 15 Minuten evakuiert, um die in den Ampullen befindliche Luft abzusaugen, wobei in diesen ein Restdruck von ca. 10^{-3} mbar erreicht werden kann. Anschließend werden die Ampullen an ihrer Verjüngung mit Hilfe eines Handbrenners mit einem Erdgas-Sauerstoff-Gemisch abgeschmolzen und so gasdicht verschlossen.

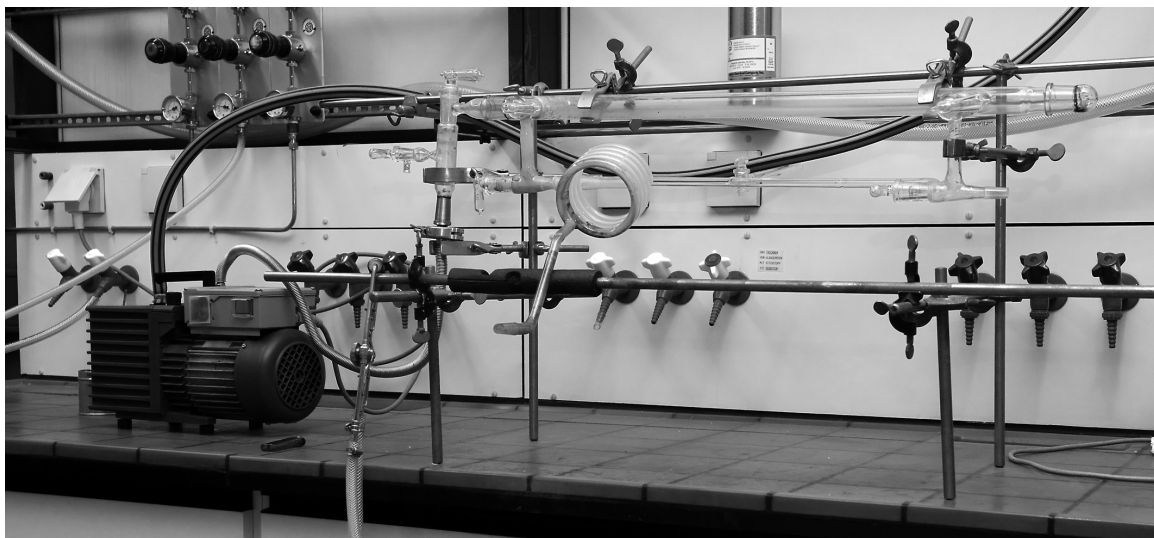


Abb. 2.5: Vakuumpumpenstand zum Abschmelzen von Kieselglasampullen.

2.1.6 Muffelöfen

Zur Durchführung der Synthesen werden die in Kieselglas-Überampullen eingeschmolzenen Metallkapseln bzw. die graphitierten Kieselglasampullen über mehrere Tage oder Wochen in Muffelöfen bei der jeweils gewünschten Temperatur erhitzt, wobei Reaktionstemperaturen von bis zu 1100 °C erreicht werden können. Anschließend werden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Dazu wird meist eine Rate von 10 °C/h mit einem Zwischenplateau bei 480 °C für 24 Stunden verwendet, um ein besseres Kristallwachstum zu ermöglichen. Bei einem Teil der Muffelöfen der Firma Nabertherm (Abb. 2.6) kann ein individuelles Temperaturprogramm eingestellt werden, so dass durch zeitlich exakt definierte Aufheiz-, Halte- und Abkühlphasen gut reproduzierbare Synthesewege sowie optimiertes Kristallwachstum gewährleistet sind.



Abb. 2.6: Muffelofen mit Steuerungseinheit für den Temperaturverlauf (Fa. Nabertherm).

2.1.7 Aufarbeitung

Bei den luft- und hydrolysebeständigen Produkten werden die Metallampullen nach dem Aufschlagen der Überampullen bei Raumluft mit einer Schneidemaschine aufgeschnitten, mit

einer Wasserpumpenzange aufgedrückt und der Schmelzkuchen mit demineralisiertem Wasser vom Flussmittel und von Verunreinigungen befreit werden. Für die weitere Aufarbeitung wird ein Stereomikroskop (SZX9, Olympus, Abb. 2.7) mit Polarisationsfiltersystem (Polarisator und Analysator) verwendet. Durch das polarisierte Licht können zum



Abb. 2.7: Stereomikroskop SZX9 (Fa. Olympus) mit zusätzlicher Schwanenhalslampe als Auflichteinheit.

Einen Einkristalle verschiedener Verbindungen, aber ähnlichem Habitus, besser voneinander unterschieden und zum Anderen eventuell auftretende Verwachsungen erkannt werden. Möglichst unbeschädigte Individuen werden für die Einkristallstrukturanalyse mittels Siliconfett in Glaskapillaren fixiert und diese mit einem Feuerzeug abgeschmolzen. Die so präparierte Glaskapillare wird zum Messen des Einkristalls mit Wachs auf dem Goniometerkopf des Röntgendiffraktometers befestigt.

Tabelle 2.1.7.1: Übersicht über die bei der Synthese und Aufarbeitung verwendeten Geräte.

| Gerät | Modell | Hersteller |
|------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| Lichtbogenschweißer | Eigenbau | Universität Hannover (D) |
| Glove-Box | Labmaster 130 | M. Braun, München (D) |
| Glove-Box | MB 150 G-I | M. Braun, München (D) |
| Hochfrequenz-Induktionsofen | HTG-600 | Linn High Therm, Hirschbach (D) |
| Muffelöfen | verschiedene Modelle | Nabertherm, Lilienthal (D) |
| Stereopolarisationsmikroskop | SZX-9 | Olympus, Hamburg (D) |

2.2 Charakterisierung

2.2.1 Strukturlösung mittels Röntgenbeugung

Ein Kristall ist durch seine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) charakterisiert und weist somit eine Fernordnung auf. Wird dieser geordnete Aufbau Strahlung einer Wellenlänge ausgesetzt, welche innerhalb der Größenordnung von Atomabständen liegt, treten Interferenzerscheinungen auf. Aus dem so resultierenden Beugungsbild des jeweiligen Einkristalls kann das Kristallsystem, die Zentrierung und die Metrik der Elementarzelle und somit die räumliche Anordnung der Bausteine innerhalb der Struktur bestimmt werden. Da die interatomaren Abstände zwischen etwa 100 und 350 pm liegen, eignet sich Röntgenstrahlung besonders gut für solche Beugungsexperimente [32].

2.2.1.1 Röntgenstrahlung

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung [32] wird in einer unter Hochvakuum abgeschmolzenen Röntgenröhre ein fein fokussierter Elektronenstrahl durch eine angelegte Hochspannung von ca. 30 bis 60 kV auf eine Anode gelenkt. Als Anode dient eine ebene, aus sehr reinem Metall bestehende Platte, wobei als Metalle meist Molybdän oder Kupfer, aber gelegentlich auch Silber, Eisen oder Chrom Verwendung finden. Aufgrund der zusätzlich zur Röntgenstrahlung freiwerdenden Wärme muss die Anode mit Wasser gekühlt werden. Die Röntgenstrahlung selbst wird durch zwei ablaufende Prozesse erzeugt. So wird zum Einen ein Teil der kinetischen Energie, die beim Abbremsen der Elektronen im elektrischen Feld der Metallrumpfe entsteht, direkt in elektromagnetische Strahlung umgewandelt. Da die Elektronen jedoch unterschiedlich stark abgebremst werden, besitzt diese sogenannte Bremsstrahlung (auch "weiße" Röntgenstrahlung genannt) eine kontinuierliche Energieverteilung und kann daher nicht zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden. Dieser Bremsstrahlung ist die "charakteristische" Röntgenstrahlung überlagert, bei der Elektronen aus der Elektronenhülle der Metallrumpfe herausgeschlagen werden. Findet dies in einer innenliegenden Schale, beispielsweise der K-Schale (Hauptquantenzahl: $n = 1$), statt, so fällt ein Elektron einer äußeren Schale (z. B. der L-Schale, $n = 2$) unter Emission von Röntgenstrahlung in die entstandene Lücke. Die dabei erzeugte Wellenlänge der Röntgenstrahlung resultiert aus der Differenz der Energieniveaus der beteiligten Elektronen und wird beim

Übergang von der L-Schale auf die K-Schale als $K\alpha$ -Strahlung bezeichnet. Aufgrund der Wechselwirkung von Spinmoment s und Bahndrehimpuls l zum Gesamtdrehimpuls j gemäß $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ werden durch die Energieaufspaltung der L-Schale die beiden eng beieinander liegenden $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien erhalten [32, 33]. Für die erfolgreiche Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten muss aber monochromatische Strahlung verwendet werden, wobei gerade die $K\alpha$ -Strahlung aufgrund ihrer hohen Intensität dafür besonders gut geeignet ist. Alle anderen auftretenden Emissionslinien sowie die Bremsstrahlung müssen also herausgefiltert werden. Als Monochromator werden vor allem Beugungskristalle verwendet, die so im Röntgenstrahl orientiert sind, dass nur die gewünschte $K\alpha$ -Strahlung am Kristallgitter gebeugt wird. Bei Untersuchungen an Einkristallen wird meist mit Graphitmonochromatoren erzeugte Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) und für Pulveraufnahmen mit Germaniummonochromatoren erzeugte Cu- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$) verwendet [32].

2.2.1.2 Röntgenbeugung

Jede Beugung [32] des Röntgenstrahls findet an einer durch drei Punkte des Kristallgitters definierten Ebene statt. Hierzu wird für den Beugungsvorgang die eingestrahelte Welle an Punkten dieser Ebene gestreut und bei konstruktiver Interferenz die reflektierte Strahlung als "Reflex" detektiert. Alle möglichen Ebenen eines Kristallgitters, die diese Bedingung erfüllen,

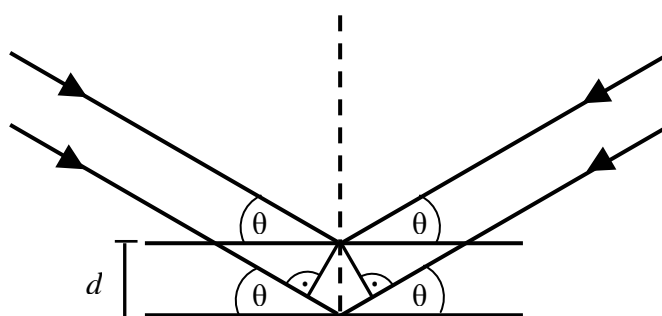


Abb. 2.8:

Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen hkl mit dem Netzebenenabstand d und dem resultierenden Gangunterschied.

werden Netzebenen genannt und können mit den sogenannten *Miller'schen* Indizes hkl eindeutig beschrieben werden. Zu jeder durch Punkte des Kristallgitters verlaufenden Ebene existiert eine Schar paralleler Ebenen, auf der alle Punkte des Gitters liegen. Die räumliche Lage jeder Netzebene kann im Kristallgitter über die Schnittpunkte der Ebenen mit der a -, b - und c -Achse der Elementarzelle als deren

reziproke Achsenabschnitte $1/h$, $1/k$ und $1/l$ eindeutig bestimmt werden. Um eine konstruktive Interferenz bei der Beugung von Röntgenstrahlen zu erhalten, müssen diese sich in Phase befinden, damit sie sich nicht gegenseitig teilweise oder vollständig auslöschen. Eine positive Interferenz liegt vor, wenn der Gangunterschied der Wellen bei der Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der verwendeten Strahlung entspricht. Diese Reflexionsbedingungen lassen sich mit Hilfe der *Bragg'schen* Gleichung formulieren:

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

mit d_{hkl} : Abstand der Netzebenen (in pm),
 θ : Beugungswinkel (*Bragg*-Winkel) (in grad),
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung (in pm),
 n : Beugungsordnung (1, 2, 3...).

Stellt der reziproke Raum auf den ersten Blick nur eine Hilfskonstruktion zur einfacheren Beschreibung von Netzebenen dar, so erleichtert er durch den damit bestimmbaren Normalenvektor d^* die Betrachtung von Beugungsphänomenen. Denn wird eine Netzebenenschar hkl durch ihren Normalenvektor d^* dargestellt, so entspricht dessen Länge dem reziproken Abstand der einzelnen Netzebenen, also $1/d_{hkl}$. Durch die Endpunkte aller Vektoren baut sich das reziproke Gitter mit den Basisvektoren a^* ($= (b \times c)/V$), b^* ($= (a \times c)/V$) und c^* ($= (a \times b)/V$) auf, welche senkrecht auf den Netzebenenscharen (100), (010) und (001) stehen [32]. Für das Volumen der reziproken Elementarzelle gilt demnach $V^* = 1/V$. Somit können die Netzebenenabstände in orthogonalen Systemen folgendermaßen bestimmt werden:

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

Mit Hilfe der *Ewald*-Kugel lässt sich der Zusammenhang zwischen den Beugungsreflexen und dem reziproken Raum graphisch darstellen (Abb. 2.9). Dazu wird um den Beugungspunkt K des Röntgenstrahls eine Ausbreitungskugel mit dem Radius $1/\lambda$ konstruiert. Im Schnittpunkt der Kugel mit dem Primärstrahl liegt der Ursprung O des reziproken Gitters und

in Punkt A schneidet der gebeugte Strahl die Kugeloberfläche. Somit entspricht d^* dem Vektor OA und durch Umformen der *Bragg'schen* Gleichung ergibt sich folglich:

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

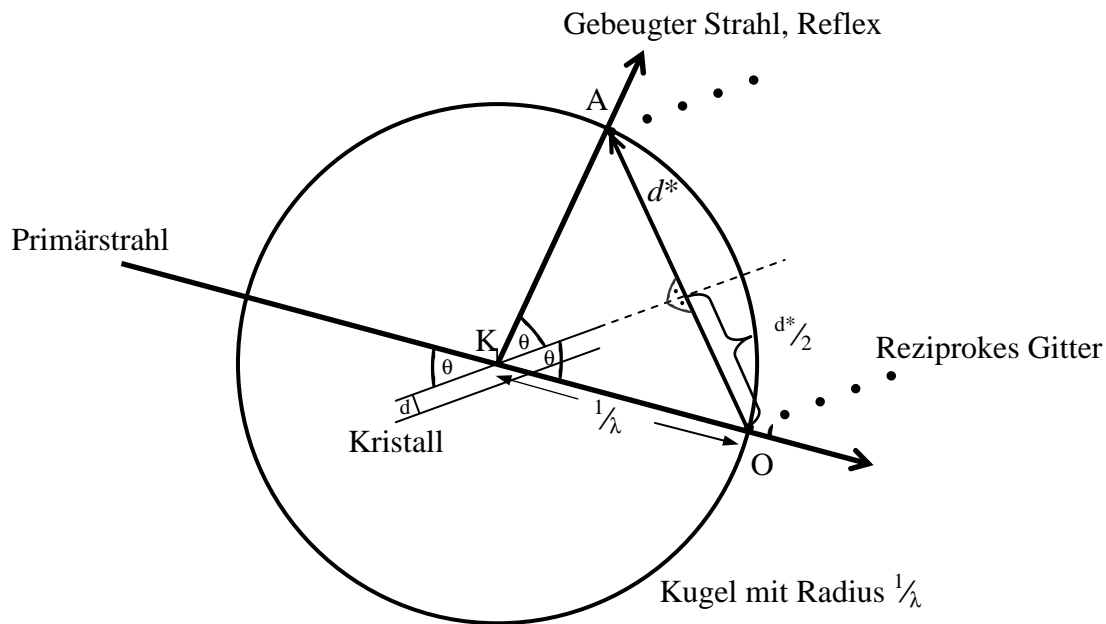


Abb. 2.9: Konstruktion der *Ewald-Kugel*.

Da durch Drehung des Kristalls im Röntgenstrahl nacheinander auch andere Netzebenen in Reflexionsstellung kommen, kann d^* auf die gleiche Weise für alle Netzebenen bestimmt werden. Aus der Lage und den Intensitäten der Röntgenreflexe in dem erhaltenen Streumuster kann nun die Elementarzelle, also die kleinste Baueinheit der Struktur mit vollständiger Symmetrie, bestimmt werden. Aufgrund unterschiedlicher Kantenlängen, Winkeln und Symmetrien werden sieben Kristallsysteme unterschieden, die zusammen mit den fünf unterschiedlichen Zentrierungsmöglichkeiten die vierzehn *Bravais-Gitter* bilden.

2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie ermöglicht es, auch mikrokristalline Proben mittels Röntgenbeugung zu untersuchen. Dadurch kann die Zusammensetzung und Phasenreinheit von Reaktionsprodukten ermittelt werden, da mögliche Nebenprodukte, sofern sich diese nicht röntgenamorph verhalten, ab einem Anteil von ungefähr 5 % [32] in einer Probe nachweisbar sind. Zudem können bei phasenreinen Proben die Gitterkonstanten von kristallinen Substanzen mittels der Least-Squares-Methode und *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt werden. Jedoch fehlt bei Röntgenpulverdaten die Information zur dreidimensionalen Anordnung der Kristallite. Dadurch überlagern sich Reflexe, die zu unterschiedlichen *hkl*-Werten gehören, und eine komplette Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten wird somit schwierig.

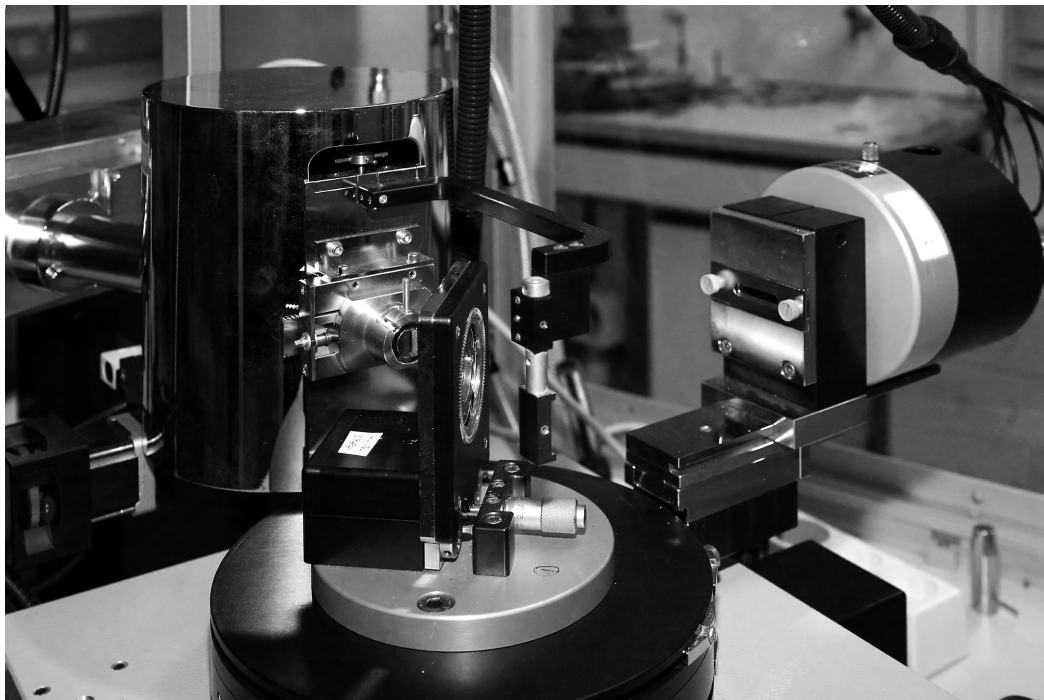


Abb. 2.10: Pulverdiffraktometer STADI P (Fa. Stoe & Cie): Von links nach rechts ist die Röntgenröhre, der Monochromator, die Probenhalterung, der Nullstrahlfänger und der Detektor zu erkennen.

Für die Aufnahme wird die Probensubstanz fein verrieben und dünn auf eine Adhäsivfolie aufgebracht. Die Folie wird mit einer Blende auf einem Flachbettprobenträger fixiert, der in

das Pulverdiffraktometer eingesetzt wird. Das verwendete Pulverdiffraktometersystem STADI P (Fa. Stoe & Cie, Abb. 2.9) verfügt über einen ortsempfindlichen Detektor (OED) mit einer Aufnahmebreite von etwas 7° und einer Winkelauflösung von $0,01^\circ$. Für die Messungen wird monochromatische Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,06$ pm) verwendet. Die Primärstrahlung gelangt nach Verlassen der Röntgenquelle durch einen Germanium-monochromator und eine Sichtblende auf den Probenträger. Dieser wird mit konstanter Geschwindigkeit gedreht, um eine zufällige Orientierung der Kristallite zu erhalten und dadurch Textureffekte zu vermeiden. Zudem wird während der Messung der Winkel zwischen Strahlenquelle, Probe und Detektor schrittweise variiert, wobei der Detektor die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung immer bei dem doppelten Einfallswinkel 2θ (meist genügt daher ein Ausschnitt von 10 bis 90°) misst. Die so erhaltenen Reflexintensitäten werden mit Hilfe von Computerprogrammen zu einem Pulverdiffraktogramm aufsummiert. Je länger die Messzeit pro Winkeleinstellung ist, umso höher wird die Auflösung. Dadurch verschiebt sich das Signal-Rausch-Verhältnis zugunsten des Signals, woraus eine qualitative Verbesserung des Pulverdiffraktogramms resultiert [32].

2.2.1.4 Einkristalldiffraktometrie

Bei der Messung eines Einkristalles wird dieser so im Röntgenstrahl positioniert, dass sich eine Netzebenenschar in Reflexionsstellung befindet. Dadurch können neben den Intensitäten der Reflexe auch der zuvor erläuterte Vektor d^* und die zugehörigen hkl -Werte eindeutig zugeordnet und damit wichtige Strukturparameter wie das Kristallsystem, die Gitterkonstanten und die Atomlagen einer Elementarzelle bestimmt werden.

Dazu wird ein geeigneter Einkristall in ein Markröhrchen eingebracht und auf einem Goniometerkopf fixiert. Für die Messungen mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,07$ pm) stehen mit dem IPDS-I (Fa. Stoe & Cie; Abb. 2.11) und dem κ -CCD (Fa. Bruker-Nonius; Abb. 2.12) zwei Röntgendiffraktometer zur Verfügung, wobei sich diese hauptsächlich durch ihre Goniostatgeometrie und Detektortechnik unterscheiden. Bei dem Einkreisdiffraktometer IPDS (= Imaging Plate Diffraction System) wird der Einkristall während der Messung nur um eine Achse (φ -Kreis) gedreht, die möglichst nicht mit einer realen Achse des Kristalls identisch sein sollte, da sonst Informationen über die systematischen Auslöschungen bezüglich dieser Achse verloren gehen können. Die Beugungsreflexe treffen auf einer mit Eu²⁺-Kationen dotierten BaFCl beschichteten Fluoreszenzplatte auf und werden dort abgebildet. Die

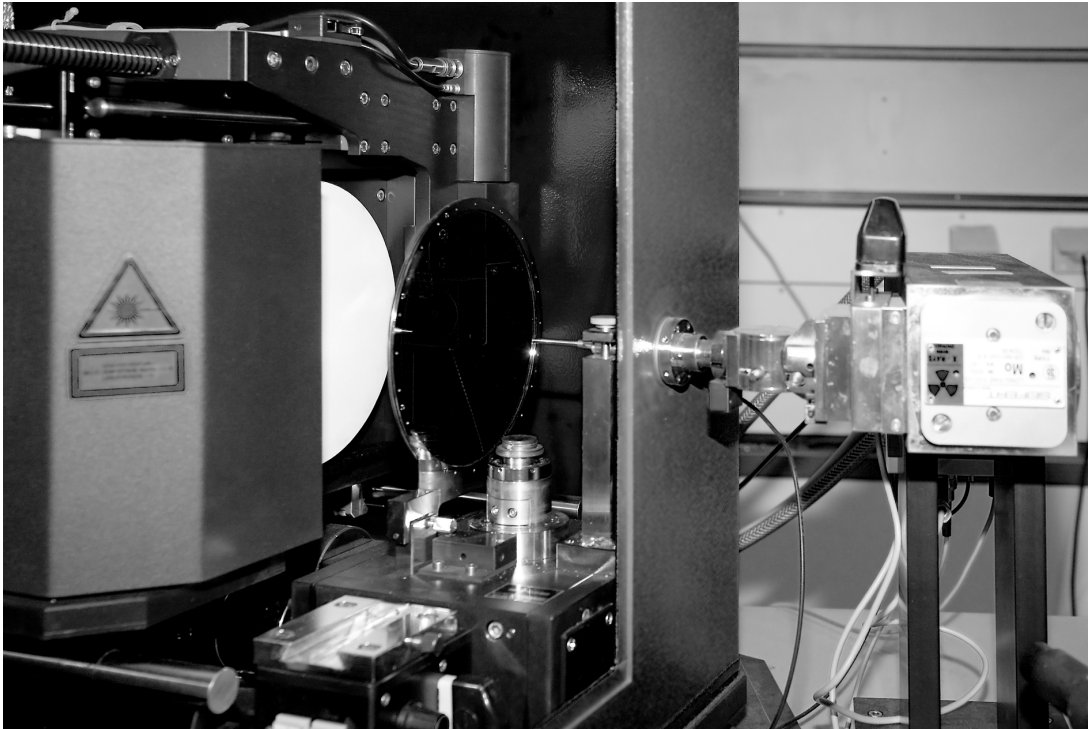


Abb. 2.11: IPDS-I (Fa. Stoe & Cie): Links ist die weiße Bildplatte, davor die Halterung des Nullstrahlfängers und am rechten Bildrand die Röntgenröhre zu erkennen.

Reflexintensitäten lassen sich dann mittels eines Laserstrahls auslesen. Nach dem Löschen der Bildplatte und dem Drehen des Kristalls um einen bestimmten Betrag ($0,5 - 1,0^\circ$) wird dieser Vorgang wiederholt. Mit etwa 200 bis 400 solcher Aufnahmen sind genügend Informationen für eine Strukturlösung gesammelt, was einer Messzeit von ungefähr 24 Stunden entspricht. Ein großer Nachteil besteht darin, dass keine empirische Absorptionskorrektur möglich ist, wodurch vor allem bei Kristallen mit stark absorbierenden Elementen wie den Lanthaniden Probleme auftreten. Durch Verwendung des auf HABITUS [34] basierenden Programms X-SHAPE [35] lässt sich dieser Nachteil, sofern genügend Reflexe zur Verfügung stehen, jedoch weitgehend kompensieren, indem die mögliche Gestalt des Kristalls auf der Grundlage von symmetrieäquivalenten Reflexen bei vorgegebener Raumgruppe und bekannter Zusammensetzung iterativ angenähert wird und anschließend die Reflexintensitäten numerisch korrigiert werden.

Im Gegensatz dazu wird bei einem Vierkreisdiffraktometer wie dem κ -CCD der Kristall im Schnittpunkt der auf den jeweiligen Kreismittelpunkten dreier Goniometerkreise senkrecht

stehenden Achsen justiert, wodurch der Kristall durch Bewegen auf diesen drei Kreisen frei drehbar ist. Analog zum IPDS wird hierbei der Goniometerkopf auf dem φ -Kreis gedreht. Zusätzlich lässt sich der Kristall aber auch noch auf dem ω - und dem κ -Kreis drehen. Auf dem vierten Kreis, dem θ -Kreis, wird der CCD-Flächendetektor (= Coupled Charged Device) dagegen um den Kristall gedreht, so dass eine Halbkugel vollständig erfasst werden kann.



Abb. 2.12: κ -CCD-Einkristalldiffraktometer (Fa. Bruker-Nonius): Links ist der CCD-Detektor, in der Mitte der Goniometerkopf und dahinter der Strahlenfänger zu erkennen.

Durch die Vierkreisgeometrie und die Schnelligkeit des CCD-Detektors werden nur etwa zehn Minuten für die orientierenden Aufnahmen benötigt. Nach Festlegung der Elementarzelle wird eine Abfolge von Scans unter Einsatz aller Kreise festgelegt, um alle gesuchten Reflexe zu erfassen und eine fünffache Redundanz für möglichst jeden Reflex zu gewährleisten. Damit ist eine komplette Messung meist innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Durch die Vierkreisgeometrie kann zudem durch Messen von ψ -Scans, bei denen die Abweichungen des realen Kristallhabitus von einer Kugel berücksichtigt werden, eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

2.2.1.5 Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen

Aus den röntgenographischen Daten liegen Informationen über die Elementarzelle, das Kristallsystem, die Zentrierung, die Raumgruppe und die Reflexintensitäten vor, die zur Strukturlösung eingesetzt werden können. Da bei der Röntgenbeugung nur die Reflexintensitäten, aber nicht die Phasenverschiebung der Wellen gemessen werden, ist dieses Phasenproblem bei der Strukturbestimmung nur durch numerische mathematische Verfahren zu lösen. Dazu wird mittels *Differenz-Fourier-Transformation* die Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Elementarzelle aufgrund der Intensitäten ermittelt, wobei für eine sinnvolle Strukturlösung eine möglichst genaue Zusammensetzung des untersuchten Kristalls bekannt sein muss. Anschließend kann in der Strukturverfeinerung aus einem ersten, grob ermittelten Strukturmodell für jede Atomsorte j in der Elementarzelle die gebeugte Welle berechnet werden. Durch Summation dieser einzelnen Streuwellen lässt sich die Streuwelle der Gesamtstruktur für jeden Reflex als Strukturfaktor F_c bestimmen:

$$F_c = \sum_j^N f_j \{2\pi \cos(hx_j + ky_j + lz_j) + i2\pi \sin(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

- mit N : Anzahl der unterschiedlichen Atomsorten,
 f_j : Atomfaktor, abhängig von der Atomsorte und dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung,
 h, k, l : *Miller'sche* Indizes aus der Messung des Reflexes,
 x_j, y_j, z_j : Atomlagen.

Der so berechnete Strukturfaktor F_c ($c = \text{calculated}$) kann durch Näherungsverfahren mit dem beobachteten Strukturfaktor F_o ($o = \text{observed}$) verglichen werden, um die berechnete und die beobachtete Elektronendichteverteilung zur Übereinstimmung zu bringen. Die Berechnungen werden mit Hilfe von Computerprogramm Paketen, wie z. B. dem hier verwendeten SHELX-97 durchgeführt, die als numerische Verfahren *Patterson-Synthese* oder *Direkte Methoden* benutzen. Nachdem ein passendes Strukturmodell gefunden wurde, muss dieses aufgrund von Messfehlern und Schwachstellen in den numerischen Lösungsansätzen weiter verfeinert werden, um die Abweichungen zwischen dem Strukturmodell und den gemessenen Daten weitmöglichst zu minimieren. Für diese Optimierung wird meist die Methode der kleinsten

Fehlerquadrate (Full-Matrix Least-Squares Method) angewandt. Die Qualität des so erhaltenen Strukturmodells kann mit Hilfe der Gütefaktoren bzw. R-Werte (residuals = Reste) beurteilt werden, wobei diese sich je nach verwendetem numerischen Verfahren unterschiedlich berechnen lassen [32]. Oft wird der konventionelle R-Wert R als Maß für die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Strukturamplituden verwendet:

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

mit R : konventioneller R-Wert,

F_o : beobachteter Strukturfaktor $\Rightarrow |F_o|$: beobachtete Strukturamplitude,

F_c : berechneter Strukturfaktor $\Rightarrow |F_c|$: berechnete Strukturamplitude.

Die Qualität einer Messung bei Wahl der richtigen Raumgruppe wird durch die beiden R-Werte R_{int} (interner R-Wert) und R_σ bestimmt. Diese geben die Abweichungen von den Mittelwerten symmetrieäquivalenter Reflexe in der betreffenden *Laue*-Klasse an [36]:

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

mit R_{int} : interner R-Wert,

n : Anzahl der gemessenen Reflexe,

F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,

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

und

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

mit n : Anzahl der gemessenen Reflexe,
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 $\sigma(F_o^2)$: Standardabweichung des Quadrats der beobachteten Strukturamplitude.

Der gewichtete R-Wert (wR_2) berücksichtigt die bei der Strukturverfeinerung eingehenden minimalen Fehlerquadratsummen [32]:

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

mit wR_2 : gewichteter R-Wert,
 w : Gewichtungsfunktion (abhängig vom verwendeten Computerprogramm),
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude.

Ein weiterer Faktor, der Aussagen über die Qualität eines Strukturmodells zulässt, ist der Gütefaktor oder *Goodness of Fit* ($GooF = S$), wobei hier die Differenz aus der Zahl der gemessenen Reflexe und der Zahl der verfeinerten Parameter besonderen Eingang findet:

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

mit w : Gewichtungsfunktion (abhängig vom verwendeten Computerprogramm),
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude,
 n : Zahl der aus der Messung berücksichtigten Reflexe,
 p : Zahl der verfeinerten Parameter.

Für die Qualität einer Strukturverfeinerung gilt: Je kleiner der jeweilige R-Wert ausfällt ($< 0,2$), umso besser trifft das erhaltene Strukturmodell die Realität. Zudem sollte der

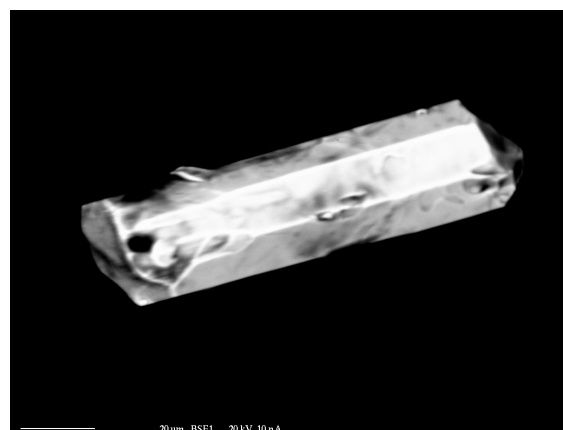
Gütefaktor S (= GooF) möglichst nahe bei 1,0 liegen. Zusätzlich muss aber stets überprüft werden, ob das Strukturmodell auch chemisch sinnvoll sein kann, da dies durch die Anwendung rein numerischer Methoden natürlich nicht von sich aus gegeben ist.

2.2.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde (hier verwendet: Cameca SX 100; Fa. Cameca, Abb. 2.14) ist es bereits für kleinste Partikel wie einem einzigen Einkristall (Abb. 2.13) möglich, Aussagen über dessen qualitative und quantitative Zusammensetzung zu treffen. Der Aufbau und das Funktionsprinzip der Mikrosonde stimmen weitestgehend mit denen eines Rasterelektronenmikroskops überein, indem ein mittels Magneten fokussierter, hochenergetischer Elektronenstrahl zeilenweise gerastert über die mit einem leitfähigen Material (meist Gold oder Kohlenstoff) beschichtete Probe gelenkt wird. Dadurch werden aus einem Atom Elektronen der innen liegenden Schalen herausgelöst und die so entstandene Lücke durch Elektronen aus höher liegenden Schalen besetzt. Die dabei freiwerdende Energie ist einerseits von den Energieniveaus der beteiligten Elektronen und andererseits von der Kernladungszahl des Atoms abhängig, so dass bei geeigneter Beschichtung alle im Kristall vorkommenden Elemente des Periodensystems ab dem Beryllium über ihre jeweils charakteristische Röntgenstrahlung nachgewiesen werden können. Aus den oberflächennahen Bereichen der Probe treten durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl Sekundärelektronen (SE) aus. Zudem werden Elektronen des Strahls auch als sogenannte Rückstreuelektronen (BSE = Back Scattered Electrons) direkt reflektiert und anschließend detektiert, wodurch elektronenmikroskopische Bilder hoher Tiefenschärfe aufgenommen und dadurch Informationen über Elementverteilungen oder Materialinhomogenitäten erhalten

Abb. 2.13:

Aufnahme eines durch Rückstreuelektronen gewonnenen Bildes. Hierbei handelt es sich um einen Kristall der Zusammensetzung $\text{La}_3\text{Ba}_2\text{F}[\text{SiO}_4]_3$.



werden können. Für die Aufzeichnung der in der Probe erzeugten charakteristischen Strahlung stehen zwei unterschiedliche Verfahren zur Verfügung, nämlich die energiedispersive (EDX = Energy Dispersive X-ray Spectroscopy/Analysis) und die wellenlängendispersive Analytik (WDX = Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy/Analysis).

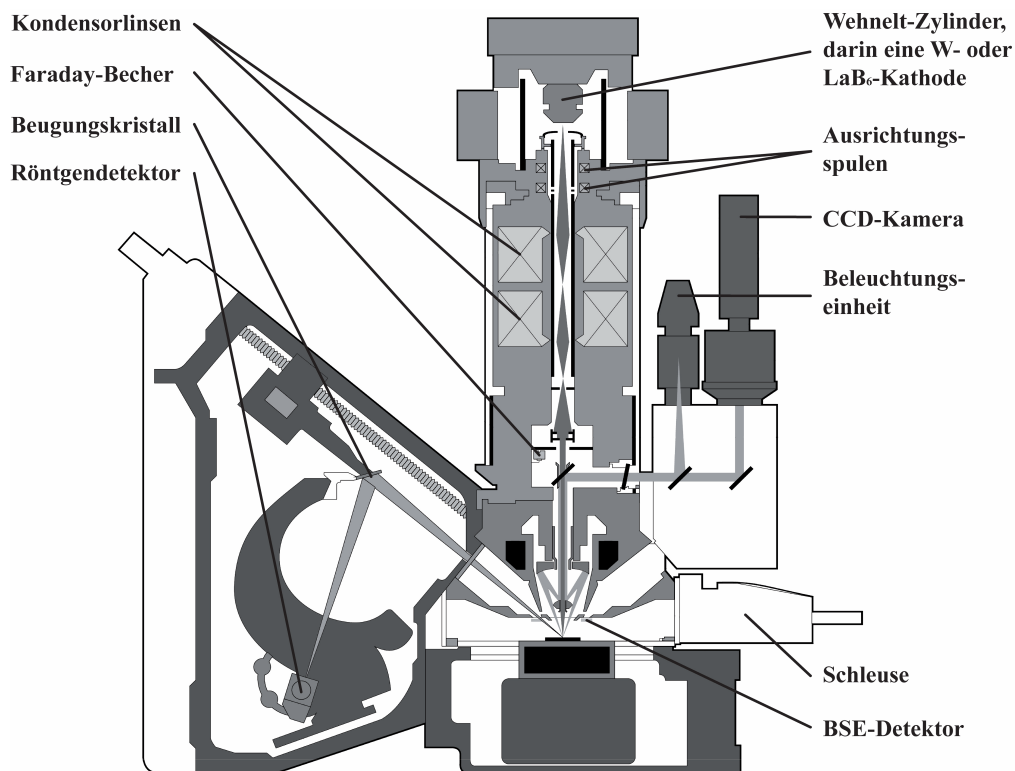


Abb. 2.14: Elektronenstrahl-Mikrosonde Cameca SX 100 (nach einer Abbildung der Fa. Cameca).

Im energiedispersiven Aufnahmeverfahren (EDX) wird die Energie eines Photons, das durch charakteristische Strahlung erzeugt wird, mit Hilfe eines mit Stickstoff gekühlten lithiumdotierten Silicium-Kristalls detektiert. Die durch die Röntgenstrahlung aus dem Valenzband in das Leitungsband angehobenen Elektronen bewirken dabei einen Stromfluss, der proportional zur Energie der Strahlung ist. Mit dieser Methode erfolgt eine schnelle qualitative Messung der Probe. Da jedoch immer das gesamte Energiespektrum aufgezeichnet wird, ist die Auflösung relativ schlecht und es kommt zu Peaküberlagerungen, so dass erst ab dem Natrium eindeutige Aussagen möglich sind.

Zuverlässigere Ergebnisse können mit dem wellenlängendispersiven Verfahren (WDX) erhalten werden. Die einfallende Röntgenstrahlung wird hier an Analysatorkristallen mit bekannten Netzebenenabstand und Einfallswinkeln gebeugt und ihre Wellenlänge kann über die *Bragg'sche* Gleichung bestimmt werden. Die individuellen Werte können dann durch Vergleich mit Tabellenwerten dem jeweiligen Element eindeutig zugeordnet werden. Um den gegenüber dem EDX-Verfahren erheblich größeren Zeitaufwand etwas zu verringern, wird an fünf Beugungskristallen (Tab. 2.2.2.1) gleichzeitig gemessen. Diese werden anhand ihres Netzebenenabstands $2d$ für eine aktuelle Messung gezielt ausgesucht. Vorteile der WDX-Technik sind zum Einen das um den Faktor zehn bessere Auflösungsvermögen und zum Anderen die sichere Nachweisbarkeit auch der leichteren Elemente etwa ab dem Beryllium. So können Beryllium und Bor über den PC3-Kristall (Mo/B₄C-Kristall) qualitativ bestimmt werden, jedoch verfügt die für diese Arbeit benutzte Mikrosonde (Cameca SX 100; Fa. Cameca, Paris) *nicht* über diesen Kristall, wodurch eventuell eingebautes Bor auf diese Weise *nicht* nachweisbar ist. Eine quantitative Messung kann an glattgeschliffenen Kristallen, die senkrecht zum Elektronenstrahl auszurichten sind, durchgeführt werden. Dabei müssen Standardmessbedingungen strikt eingehalten werden, um einen Vergleich mit den tabellierten Werten aus Standardmessungen und damit eine Auswertung überhaupt zu ermöglichen.

Tabelle 2.2.2.1: Übersicht über häufig verwendete Analysatorkristalle bei der wellenlängendispersiven Analytik (WDX) in Elektronenstrahl-Mikrosonden.

| Kristall | Formel | Netzebenenabstand $2d$ (in pm) | Röntgenlinien | |
|----------|--|-----------------------------------|---------------|------------|
| | | | K α | L α |
| LiF/LLiF | Lithiumfluorid (LiF) | 403 | Ca – Rb | Te – U |
| PET | Pentaerythritol (C ₅ H ₁₂ O ₄) | 875 | Si – Mn | Sr – Tb |
| TAP | Thalliumacidphthalat (C ₈ H ₅ O ₄ Tl) | 2570 | F – P | Mn – Nb |
| PC0 | W/Si-Multilayer | 45000 | O – Na | – |
| PC1 | W/Si-Multilayer | 61000 | C – F | – |
| PC2 | Ni/C-Multilayer | 96000 | B – O | – |
| PC3 | Mo/B ₄ C-Multilayer | 204000 | Be – B | – |

Allgemein ist bei den Messungen zu beachten, dass jede Unebenheit des Kristalls die Strahlungsintensität beeinflusst und eine Kontamination der Kristalloberfläche (z. B. durch anhaftendes Flussmittel) das Messergebnis empfindlich verfälschen kann. Zudem kann bei großen Kristallen durch die geringe Eindringtiefe des Primärstrahls nur die chemische Zusammensetzung der Oberfläche exakt bestimmt werden.

2.2.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Bei der Lumineszenz [2, 33, 37–40] sind zwischen den diskreten Energiezuständen von Atomen und Molekülen durch Wechselwirkungen mit Lichtenergie elektronische Übergänge möglich. Hierbei werden je nach Anregungsart verschiedene Arten, u. a. Chemolumineszenz, Biolumineszenz oder Photolumineszenz, unterschieden. Nach der Anregung eines Elektrons in einen energetisch höher liegenden Zustand wird die absorbierte Energie wieder abgegeben und das Elektron fällt auf einen energetisch niedrigeren Zustand zurück. Dies erfolgt in den meisten Fällen durch strahlungslose Deaktivierung wie "Internal Conversion" (Relaxation ohne Spinumkehr, Singulett→Singulett-Übergang) oder "Intersystem Crossing" (Relaxation mit Spinumkehr, Singulett→Triplett-Übergang) (Abb. 2.15), aber auch strahlungsintensive Deaktivierung, bei der zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden wird, ist möglich. Bei der hier verwendeten Photolumineszenz wird ein Elektron durch Absorption von UV/VIS- oder IR-Licht in einen energetisch höher liegenden Zustand angehoben, anschließend erfolgt je nach Dauer des Abstrahlungsvorgangs die strahlende Deaktivierung durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz erfolgt innerhalb weniger Nanosekunden spontan die Emission von Licht unter Spinerhalt aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0). Die bei der Fluoreszenz emittierte Energie ist aufgrund von Energieverlusten durch strahlungslose Deaktivierung ("Internal Conversion") kleiner als die ursprünglich absorbierte. Bei der Phosphoreszenz erfolgt die Emission von Licht erst Sekunden bis Stunden später [33]. Das Elektron geht dabei zuerst unter Spinumkehr durch strahlungsloses "Intersystem Crossing" vom ersten angeregten Singulett- (S_1) in einen angeregten Triplett-Zustand (T_1) über. Von diesem kann das Elektron nur durch Lichtemission in den Grundzustand (S_0) gelangen. Durch die dabei stattfindende Spinumkehr ist dies jedoch spinverboten. Dank der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann das Verbot allerdings aufgehoben werden, wobei der Prozess jedoch stark zeitverzögert auftritt. Bei der Lumineszenzspektroskopie wird für jede dotierte Probe sowohl ein Anregungs- als auch ein

Emissionsspektrum (Fluoreszenz) gemessen. Bei Anregungsmessungen wird eine feste Emissionswellenlänge detektiert und bestimmt, bei welchen Wellenlängen diese Emission angeregt wird. Dagegen bleibt bei Emissionsspektren die Anregungswellenlänge, die dem Absorptionsmaximum der untersuchten Probe entsprechen sollte, konstant, wodurch Informationen über den Grundzustand erhalten werden.

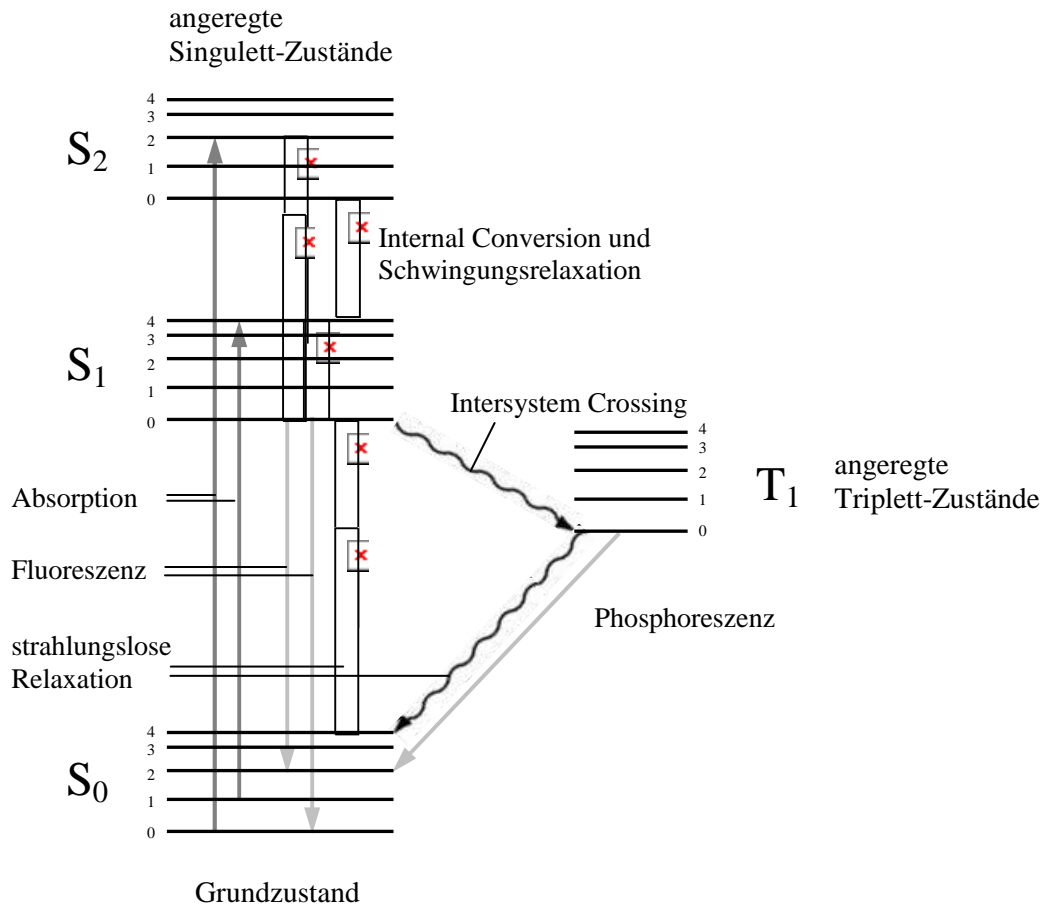


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der bei Anregung von dotierten Proben möglichen Prozesse.

Die in dieser Arbeit betrachtete Lumineszenz von Lanthanoid-Kationen in Oxosilicat-Wirtsgittern wird durch Übergänge von f-Elektronen erzeugt. Die dreizehn auf das Lanthan folgenden Elemente (Cer bis Ytterbium) haben eine unvollständig besetzte 4f-Schale. Hierbei kommen die 4f-Orbitale überraschend kernnah zu liegen. Sie sind dadurch von den weiter außen liegenden 5s- und 5p-Orbitalen gut abgeschirmt und können nur wenig mit den das Kation koordinierenden Liganden (hier: Oxid- und Fluorid-Anionen) wechselwirken.

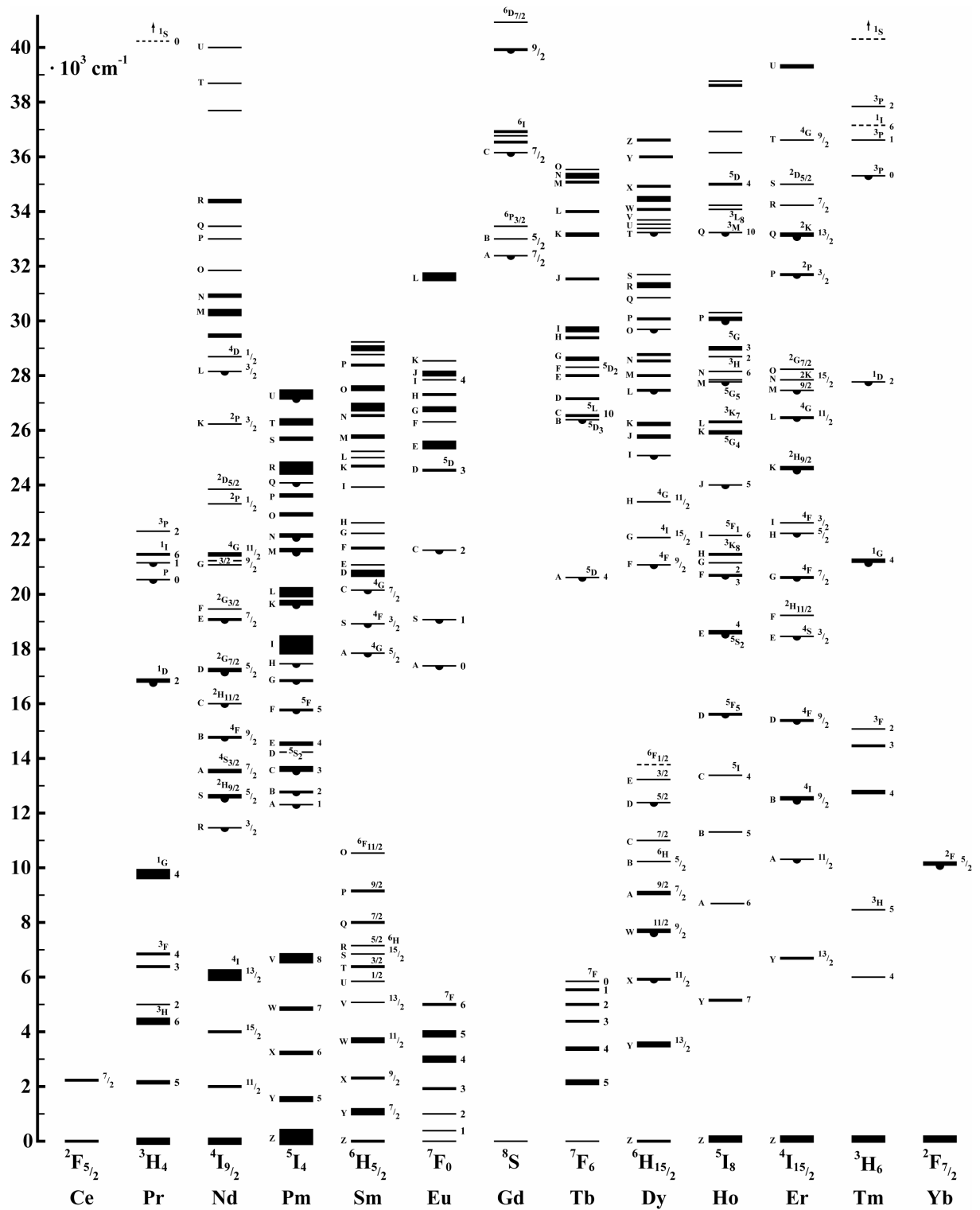


Abb. 2.16: Lage der 4fⁿ-Energieniveaus von Lanthanoid-Trikationen (Ln³⁺) nach Dieke [41].

In den Spektren sind die Absorptions- und Emissionsbanden der paritätsverbotenen $f \rightarrow f$ -Übergänge aufgrund der geringen Elektron-Photon-Kopplung sehr scharf ausgeprägt. Die Emissionen der Ln^{3+} -Kationen reichen vom UV- (Gd^{3+}) über den sichtbaren (Eu^{3+} : rot, Sm^{3+} : orange, Tb^{3+} : grün, Tm^{3+} : blau) bis in den NIR-Bereich (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+}) des elektromagnetischen Spektrums. Aufgrund des geringen Einflusses der Liganden sind die 4f-Energieschemata von Ln^{3+} -Kationen in verschiedenen Wirtsgittern nahezu identisch, wodurch die entsprechende Wellenlänge einer Emission über die Lage ihrer Energieniveaus im *Dieke*-Diagramm (Abb. 2.16) [41] gut bestimmt werden kann.

2.2.4 Infrarot-Spektroskopie

Trifft Licht auf Moleküle oder Molekülbausteine in Festkörpern finden Absorption- und Streuprozesse statt. Die Absorptionsprozesse sind die Grundlage der Infrarotspektroskopie [33, 42, 43], während die Streuprozesse bei der Raman-Spektroskopie untersucht werden. Die Einstrahlung von Infrarotstrahlung auf Moleküle oder Molekülbausteine in Festkörpern bei Wellenlängen von 2,5 bis 25 μm ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), dem mittleren Infrarotbereich, können diese in einen höheren Schwingungszustand angeregt werden. Diese Schwingungen sind bei einer periodischen Änderung des molekularen Dipolmoments infrarot-aktiv, andernfalls sind sie infrarot-inaktiv und somit nicht im Infrarotspektrum zu beobachten. Bei mehratomigen Molekülen finden mehrere Schwingungen gleichzeitig statt, wobei jede dieser Eigenschwingungen eine charakteristische Eigenfrequenz hat. Allerdings kann es zu Überlagerungen der Schwingungsbanden kommen. Generell können zwei Schwingungsarten unterschieden werden: die Valenzschwingungen, welche die Atomabstände verändern, und die Deformationsschwingungen, welche eine Änderung der Bindungswinkel zueinander bewirken. Eine weitere Unterscheidung muss zwischen den Schwingungen des gesamten Moleküls oder Festkörpers (\equiv Gitterschwingungen) und denen der funktionellen Gruppen (\equiv lokalisierte oder Gruppenschwingungen) erfolgen, welche sich aufgrund der unterschiedlicher Kraftkonstanten zuordnen lassen. Bei beiden Arten muss die Punktsymmetrie der vorliegenden Moleküle in der Elementarzelle berücksichtigt werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen im Wellenlängenbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} wurde ein FT-IR-Photospektrometer Nicolett 6700 Research (Fa. Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA; Abb. 2.17) mit *Smart-Orbit-*



Abb. 2.17: FT-IR-Photospektrometer Nicolett 6700 Research (Fa. Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Geometrie (Abb. 2.18) verwendet. Dabei wurden die Proben mittels Attenuated-Total-Reflexion-Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion, ATR) vermessen und nicht in Transmissionsstellung, bei der der Detektor in einem 180° -Winkel zur Strahlungsquelle steht.



Abb. 2.18:
Smart-Orbit-Geometrie zur Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) an Festkörpern.

Bei der Messanordnung der ATR-Spektroskopie wird Licht durch den ATR-Kristall (Reflexionselement), in dem Mehrfachreflexion möglich ist, so auf die Grenzfläche der Probe gelenkt, dass Totalreflexion stattfindet. Die entstehenden evaneszenten Wellen können mit der Probe wechselwirken, wodurch bestimmte Frequenzbereiche von der Probe absorbiert werden und der reflektierte Strahl somit geschwächt wird. Aufgrund der schnellen Abklingzeiten der evaneszenten Wellen, muss der ATR-Kristall direkt auf die fein verriebene Pulverprobe gepresst werden, um geeignete Bandenintensitäten zu erhalten. Aufgrund der Abhängigkeit der Bandenintensitäten von der Wellenlänge ist ein Vergleich mit Transmissionsspektren nur bedingt möglich.

2.2.5 Verwendete Geräte und Programme

Die für die Charakterisierung der Produkte verwendeten Geräte und Computerprogramme sind in den nachfolgenden Tabellen 2.2.5.1 und 2.2.5.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2.5.1: Übersicht der verwendeten Geräte.

| Gerät | Modell | Hersteller |
|-----------------------------|--------------------------|--|
| Pulverdiffraktometer | STADI-P | Stoe & Cie, Darmstadt (D) |
| Einkristalldiffraktometer | IPDS-I | Stoe & Cie, Darmstadt (D) |
| Einkristalldiffraktometer | κ -CCD | Bruker-Nonius, Delft (NL) |
| Elektronenstrahl-Mikrosonde | SX 100 | Cameca, Gennevilliers (F) |
| FT-IR-Photospektrometer | Nicolett 6700 Research | Thermo Fisher Scientific, Warham, MA (USA) |
| Fluoreszenz-Spektrometer | Fluorolog III UV-VIS-NIR | Horiba Jobin-Yvon, Unterhaching (D) |
| Fluoreszenz-Spektrometer | Cary Eclipse | Varian, Mulgrave, VIC (Aus) |

Tabelle 2.2.5.2: Verwendete Computerprogramme und deren Funktion.

| Programm | Funktion |
|-------------------------------|---|
| Stoe WinX ^{POW} [44] | Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI-P (Fa. Stoe) sowie zur Auswertung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen |
| WinPLOTTR [45] | Programm zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturparametern aus Pulverdatensätzen mittels Rietveld-Verfeinerung |
| SHELX-97 [36] | Programmpaket zur Kristallstrukturlösung und zur Verfeinerung von Strukturdatensätzen |
| X-RED [46] | Programm zur Raumgruppenbestimmung und zur numerischen Absorptionskorrektur |
| X-RED32 1.31 [47] | Weiterentwicklung von X-RED für <i>32bit</i> -basierte <i>Windows</i> -Betriebssysteme |
| X-SHAPE 1.06 [35] | Programm zur Berechnung einer möglichen Kristallgestalt anhand symmetrieäquivalenter Reflexe basierend auf dem Programm HABITUS [34] |
| X-STEP32 1.05f [48] | Graphische Arbeitsoberfläche für <i>32bit</i> -basierte <i>Windows</i> -Betriebssysteme zur Nutzung des Programmpakets SHELX-97 |
| MAPLE 4.0 [49] | Programm zur Berechnung von Atomabständen, Bindungswinkeln, <i>Madelung</i> -Konstanten und Gitterenergien aus Strukturdaten |
| PLATON 1.15 [50, 51] | Programm zur Überprüfung der Symmetrie anhand von Strukturdaten, Erstellen von Elektronendichtekarten und <i>Bond-Valence</i> -Rechnungen |
| DIAMOND 3.2d [52] | Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen auf der Grundlage von Strukturdaten |

3 Kristallstrukturen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten

Vorbemerkung: Da im Folgenden eine differenzierte Benennung der Selten-Erd-Metall(III)-Kationen aufgrund struktureller Gegebenheiten erforderlich ist, werden die Übergangsmetalle Scandium und Yttrium mit $\dot{U}M$ sowie die Lanthanide Lanthan bis Neodym und Samarium bis Lutetium mit Ln abgekürzt. Die Gesamtheit aller Selten-Erd-Metalle (Sc, Y, La, Ce – Lu) wird mit SE bezeichnet.

3.1 Ternäre Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Die Tendenz von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern zu größeren Einheiten weiterzuverknüpfen (Kap. 1) ist auch im System $\text{SiO}_2 / \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($Ln^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) zu beobachten. So sind bei Oxosilicaten, die nur kovalent an das Silicium gebundene Sauerstoffatome beinhalten, keine reinen *ortho*-Oxosilicate der Zusammensetzung $\text{Ln}_4[\text{SiO}_4]_3$ bekannt. Einzig die Hochdruck-Defektvarianten $\text{La}_x[\text{SiO}_4]_2$ ($x = 2,45$ und $2,67$) [53] sind seit kurzem beschrieben. Stattdessen werden Oxodisilicate des Formeltyps $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ gebildet, für die bislang zwölf verschiedene Modifikationen bekannt sind. Allein sieben davon (A- bis G-Typ) wurden bereits von *Felsche* 1973 [54] sowie ein weiterer, der X-Typ, von *Bocquillon et al.* 1977 [55] beschrieben, während die neueren Modifikationen erst Anfang des 21. Jahrhunderts von *Müller-Bunz* und *Schleid* (H- und I-Typ) [56, 57] sowie von *Fleet* und *Liu* (K- und L-Typ, bei denen es sich um Hochdruckphasen handelt) [58, 59] erhalten werden konnten. Ein Überblick über alle bisher bekannten Typen ist in Tabelle 3.1.1 gegeben. Zudem fiel im Laufe dieser Arbeit (Kap. 3.1.1) eine dreizehnte, bisher nicht bekannte Modifikation mit dem Selten-Erd-Metall Europium an, die im Folgendem gemäß des Alphabets als M-Typ bezeichnet wird.

In den Disilicaten $\text{Ln}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ der Typen A, E bis H und K liegen gewinkelte, ekliptisch angeordnete $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten vor. Abhängig vom jeweiligen Si–O–Si-Brückenwinkel zeigen entweder zwei O^{2-} -Anionen bei $\sphericalangle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ -Winkeln zwischen 150 bis 165° (E-Typ) oder aber vier O^{2-} -Anionen bei $\sphericalangle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ -Winkel zwischen 125 bis 135° (Typen A, F, G, H, K) nach unten (Abb. 3.1.1), die Tetraederdoppel stehen damit sozusagen auf "zwei" oder "vier Beinen". Zudem treten bei $\sphericalangle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ -Winkeln von (annähernd) 180° gestaffelt angeordnete $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten auf, die in den Typen C und D um den Brückensauerstoff linear und inversionssymmetrisch sowie im X-Typ leicht verdreht angeordnet sind.

Tabelle 3.1.1: Übersicht über die Modifikationen der Lanthanid(III)-Disilicate $Ln_2Si_2O_7$.

| Typ | Ln | Raum- gruppe | Gitterkonstanten | | Literatur |
|-----|-------------|------------------------|---|---|-----------|
| | | | Achsenlängen (in pm) | Winkel (in grad) | |
| A | La – Eu | $P4_1$ | $a \approx 679 - 667$ $c \approx 2487 - 2434$ | | [54] |
| B | Eu – Tm | $P\bar{1}$ | $a \approx 672 - 656$ $b \approx 676 - 659$ $c \approx 1232 - 1195$ | $\alpha \approx 94,3 - 94,4$ $\beta \approx 90,0 - 91,1$ $\gamma \approx 91,8 - 92,0$ | [54, 60] |
| C | Ho – Lu | $C2/m$ | $a \approx 688 - 676$ $b \approx 918 - 884$ $c \approx 470 - 471$ | $\beta \approx 101,7 - 102,0$ | [54] |
| D | Ho, Er | $P2_1/a$ | $a \approx 596 - 556$ $b \approx 1084 - 1079$ $c \approx 470 - 468$ | $\beta \approx 95,7 - 96,3$ | [54] |
| E | Eu – Ho | $Pna2_1$ | $a \approx 1391 - 1368$ $b \approx 506 - 500$ $c \approx 835 - 819$ | | [54] |
| F | Sm, Eu | $P\bar{1}$ | $a \approx 851 - 852$ $b \approx 1287 - 1285$ $c \approx 537 - 539$ | $\alpha \approx 91,3 - 91,7$ $\beta \approx 92,1 - 92,2$ $\gamma \approx 90,4 - 90,4$ | [54] |
| G | La – Nd, Sm | $P2_1/n$ ¹⁾ | $a \approx 541 - 538$ $b \approx 879 - 856$ $c \approx 1320 - 1286$ | $\beta \approx 90,0$ | [54] |
| H | La | $P\bar{1}$ | $a \approx 681$ $b \approx 687$ $c \approx 1250$ | $\alpha \approx 82,5$ $\beta \approx 88,0$ $\gamma \approx 88,9$ | [56] |
| I | La | $P2_1/c$ | $a \approx 726$ $b \approx 2353$ $c \approx 1013$ | $\beta \approx 90,2$ | [57] |
| | Ce | $Pca2_1$ | $a \approx 2342$ $b \approx 720$ $c \approx 1008$ | | [61] |
| K | Nd – Gd | $P2_1/n$ | $a \approx 667 - 656$ $b \approx 672 - 665$ $c \approx 1240 - 1224$ | $\beta \approx 102,1 - 102,8$ | [58] |
| L | Dy, Tm, Lu | $P\bar{1}$ | $a \approx 660 - 652$ $b \approx 665 - 656$ $c \approx 1806 - 1779$ | $\alpha \approx 83,8 - 84,0$ $\beta \approx 88,6 - 88,1$ $\gamma \approx 88,5 - 87,8$ | [59] |
| X | Tm, Yb, Lu | $P4_12_12$ | $a \approx 659 - 656$ $c \approx 1200 - 1195$ | | [53, 55] |

¹⁾ pseudo-orthorhombisch.

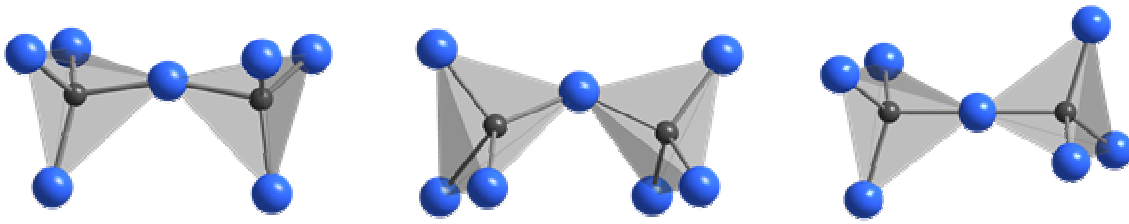


Abb. 3.1.1: Bisher bekannte Anordnungen der Oxodisilicat-Einheiten $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.

Dagegen handelt es sich bei den Typen B und L sowie I nur formal um Disilicate. In diesen Modifikationen werden jeweils zwei verschiedene Oxosilicat-Einheiten ausgebildet, zum Einen eine reine *ortho*- und zum Anderen eine *catena*-Tri- bzw. Tetrasilicat-Gruppe. Strukturiert kann B- $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sowie L- $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, bei dem es sich um eine Stapelvariante des B-Typs handelt, damit als $\text{Ln}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$ und I- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ als $\text{La}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$ geschrieben werden. I- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [57] wurde von Müller-Bunz und Schleid in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Winkel $\beta = 90,2^\circ$ gelöst, wobei eine große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Borosilicat $\text{Ln}_3[\text{BSiO}_6][\text{SiO}_4]$ (orthorhombisch, $Pbca$; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$) [62-67] unter Verdopplung der Formel zu $\text{Ln}_6[\text{BSiO}_6]_2[\text{SiO}_4]_2$ festzustellen ist. So werden in der Struktur zwei $[\text{BSiO}_6]^{5-}$ -Einheiten durch eine $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ -Einheit ersetzt, wodurch ein Symmetrieabbau von der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ in die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (*translationengleicher* Übergang mit Index 2 unter Erhalt des Inversionszentrums) erforderlich ist. Kepinski et al. schlagen dagegen für den entsprechenden Cer-Vertreter $\text{Ce}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$ [61] einen Symmetrieabbau von $Pbca$ in die orthorhombische Raumgruppe $Pca2_1$ (*translationengleicher* Übergang mit Index 2 unter Verlust des Inversionszentrums) vor. Eine Verifizierung des korrekten Symmetrieabbaus steht noch aus. Als großes Problem erweist sich hier, dass sowohl die Lanthan- als auch die Cer-Verbindung lediglich in geringen Mengen als Nebenprodukte erhalten werden können. Das entsprechende Disilicat im A-Typ fällt jeweils als Hauptprodukt an.

Für die Disilicat-Vertreter des Yttriums sind ausgehend vom Mineral *Yttrialit* [4] sieben verschiedene Modifikationen bekannt, die in einer separaten Nomenklatur mit den griechischen Buchstaben von α bis η bezeichnet werden. Dabei kristallisieren die unterschiedlichen Yttrium-Vertreter teilweise in bereits bekannten Strukturtypen der Lanthanid-Disilicate $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Tab. 3.1.2). So entspricht der α -Typ [68, 69] dem B-Typ ($\equiv \text{Ln}_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$), der

β -Typ [70] dem C-Typ, der γ -Typ [71, 72] dem D-Typ und der δ -Typ [73] dem E-Typ (hier wird in einer weiteren Strukturlösung $Pnam$ [74] vorgeschlagen). Des Weiteren entspricht der ζ -Typ [75] einer Stapelvariante des E-Typs sowie der η -Typ [76] einer dritten Stapelvariante der Typen B bzw. L. Der ε -Typ ($P2_1/m$, dieser wird in der Literatur auch als γ (ypsilon)-Typ bezeichnet) [77] kristallisiert dagegen in einer eigenen Strukturvariante.

Tabelle 3.1.2: Übersicht über die Modifikationen der Yttrium-Disilicate $Y_2[Si_2O_7]$.

| Typ | Typ bei $Ln_2[Si_2O_7]$ | Raumgruppe | Gitterkonstanten | | Literatur |
|---------------|-----------------------------------|------------|--|--|-----------|
| | | | Achsenlängen (in pm) | Winkel (in grad) | |
| α | B-Typ | $P\bar{1}$ | $a \approx 658,4(4)$ $b \approx 664,3(4)$ $c \approx 1239,0(7)$ | $\alpha \approx 93,62(9)$ $\beta \approx 89,81(8)$ $\gamma \approx 91,17(9)$ | [68, 69] |
| β | C-Typ | $C2/m$ | $a \approx 684,5(4)$ $b \approx 913,9(7)$ $c \approx 468,7(4)$ | $\beta \approx 100,57(9)$ | [70] |
| γ | D-Typ | $P2_1/a$ | $a \approx 561,0(2)$ $b \approx 1083,3(4)$ $c \approx 469,0(2)$ | $\beta \approx 95,72(8)$ | [71, 72] |
| δ | E-Typ | $Pna2_1$ | $a \approx 1367,1(9)$ $b \approx 501,7(2)$ $c \approx 815,3(2)$ | | [73, 74] |
| ε | – | $P2_1/m$ | $a \approx 750(3)$ $b \approx 806(3)$ $c \approx 502(2)$ | $\beta \approx 112,0(5)$ | [77] |
| ζ | Stapelvariante des E-Typs | $P2_1/m$ | $a \approx 503,59(5)$ $b \approx 806,47(8)$ $c \approx 732,65(7)$ | $\beta \approx 108,633(6)$ | [75] |
| η | Stapelvariante des B- bzw. L-Typs | $P\bar{1}$ | $a \approx 662,90(12)$ $b \approx 658,40(8)$ $c \approx 3591,6(5)$ | $\alpha \approx 91,096(11)$ $\beta \approx 94,534(13)$ $\gamma \approx 91,730(13)$ | [76] |

Für das kleinste Selten-Erd-Metall Scandium ist neben dem natürlich vorkommenden Mineral *Thortveitit* $Sc_2[Si_2O_7]$ [30], welches den Disilicaten $Ln_2[Si_2O_7]$ im C-Typ zugrunde liegt, bislang nur noch eine weitere, kubische Hochdruckphase ($Fd\bar{3}m$) [78] bekannt.

Bei den ternären Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten mit zusätzlichen, nicht an das Silicium koordinierenden O^{2-} -Anionen liegen dagegen immer isolierte $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder in der Kristallstruktur vor. So werden die Zusammensetzungen $SE_2O[SiO_4]$ im A- und B-Typ ($SE^{3+} = Y, La - Nd, Sm - Lu$) sowie die Defektvariante $Ln_{4,667}O[SiO_4]_3$ im *Apatit*-Typ ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm - Lu$, näheres dazu in Kapitel 3.5) [54, 79] realisiert. Die Oxid-*ortho*-Oxosilicate $SE_2O[SiO_4]$ im A-Typ (monoklin, $P2_1/c$) sind inzwischen für den kompletten Bereich von $SE^{3+} = Y, La$ bis Nd und Sm bis Lu [54, 80–82] bekannt, wobei bislang überwiegend Strukturösungen aus Pulverdaten und nicht aus Einkristalldaten vorliegen. Für den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Vertreter $Sm_2O[SiO_4]$ im A-Typ konnten erstmals Einkristalle isoliert und charakterisiert werden. Der B-Typ (monoklin, $C2/c$) von $SE_2O[SiO_4]$ wird lediglich von den kleineren Selten-Erd-Metall(III)-Kationen $SE^{3+} = Y, Dy$ bis Lu [54] realisiert.

3.1.1 $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: Ein pyroanionisches Disilicat im neuen M-Typ

3.1.1.1 Darstellung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ

Bei der Reaktion von Europium (Eu), Europiumsesequioxid (Eu_2O_3), Selendioxid (SeO_2) und Selen (Se) im molaren Verhältnis 4 : 2 : 1 : 1 und einem Überschuss an Cäsiumchlorid (CsCl) als Flussmittel mit einer als Reaktionsbehälter verwendeten graphitierten Kieselglasampulle fielen innerhalb von sieben Tagen bei 700 °C (Abkühlrate: 5 °C/h) transparente, farblose, nadelförmige Einkristalle des neuen Disilicats $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ als Nebenprodukt anstelle der eigentlichen Zielverbindung $\text{Eu}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ (analog zu $\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$) [83]) an. In dem Produktgemisch liegen zudem Einkristalle von $\text{Eu}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ und einer weiteren, noch nicht zu identifizierenden Verbindung sowie metallische Anteile (Eu und Se) vor. Eine gezielte Darstellung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ ist bislang noch nicht gelungen. Jedoch scheint die Beteiligung von Selendioxid und/oder Selen bei der Reaktion zwingend notwendig zu sein, da sich ansonsten lediglich $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im A- bzw. B-Typ bildet. Dieses Problem tritt bereits bei der Synthese von $\zeta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [75] auf, wobei hier Tellurdioxid (TeO_2) als Mineralisator benötigt wird.

3.1.1.2 Kristallstruktur von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ

$\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 776,72(5)$, $b = 842,03(6)$, $c = 970,76(7)$ pm und $\beta = 113,575(4)^\circ$ sowie vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aufgrund der metrischen Verhältnisse dieser Elementarzelle existiert jedoch eine orthorhombische, basiszentrierte Überzelle, so dass die Kristalle stets als Zwillinge, deren Zwillingsselement mit der Matrix $[(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (\bar{1}\ 0\ \bar{1})]$ beschrieben werden kann, auftreten. Somit entsprechen die am Einkristall bestimmten Gitterkonstanten nicht den tatsächlichen Parametern dieser Verbindung, sondern stellen nur eine Mittelung aus den Messdaten der beiden Individuen dar. Wegen der geringen Produktmenge war es jedoch nicht möglich, die exakten Gitterkonstanten anhand eines Pulverdiffraktogramms zu bestimmen.

In der Kristallstruktur bilden die beiden kristallographisch unterscheidbaren $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder diskrete, ekliptisch angeordnete Disilicat-Einheiten $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ aus, welche mit einem Si1–O4–Si2-Winkel von $161,2^\circ$ wie die Disilicate im E- [54] und ζ -Typ [75] nur auf "zwei

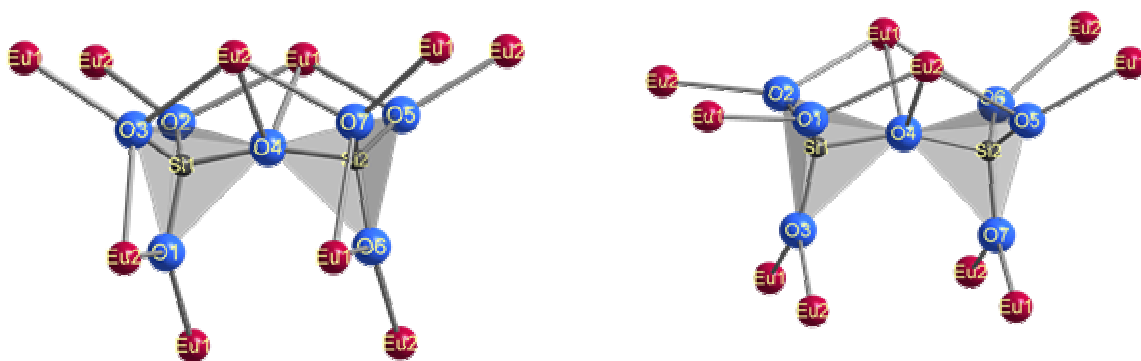
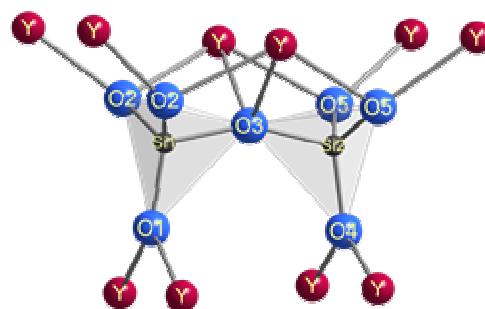


Abb. 3.1.2:

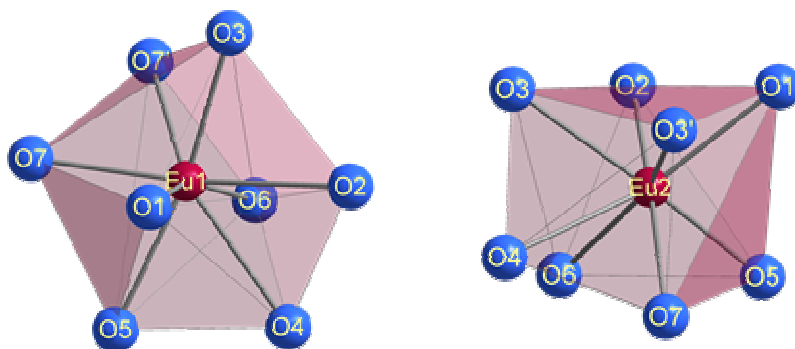
Koordinationsumgebung der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Anionen in $\text{M-Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (*oben links*) verglichen mit den Anordnungen um die $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Anionen von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im E-Typ (*oben rechts*) und $\text{Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im ζ -Typ (*unten rechts*).



Beinen", hier (O1) und (O6), stehen (Kap. 3.1). Innerhalb der Oxosilicat-Tetraeder treten Si–O-Abstände von 160 bis 163 pm zu den terminalen und 164 bis 169 pm zu den verbrückenden Oxoliganden auf, welche gut mit jenen des bekannten Europium(III)-Disilicats $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im E-Typ ($d(\text{Si}-\text{O}) = 160 - 162$ und 167 pm) [54] übereinstimmen. An die $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Tetraederdoppel koordinieren sechs terminale und vier kantenüberbrückende Eu^{3+} -Kationen, von denen zwei jeweils eine Kante aus zwei terminalen O^{2-} -Anionen einer Tetraederhälfte (O1...O3 und O6...O7) und zwei jeweils dreifach an je ein terminale O^{2-} -Anion beider Tetraederhälften der Oxosilicat-Doppel sowie an den Brücken-Sauerstoff binden (O2...O4...O5 und O3...O4...O7) (Abb. 3.1.1, *oben links*). Beide kristallographisch

Abb. 3.1.3:

Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu^{3+} -Kationen in $\text{M-Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.



verschiedenen Eu^{3+} -Kationen sind jeweils von acht O^{2-} -Anionen (Abb. 3.1.2) mit Eu-O -Abständen von 228 bis 269 pm umgeben und weisen damit eine um eins größere Koordinationszahl als die Eu^{3+} -Kationen in $\text{E-Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ auf ($d(\text{Eu-O}) = 227 - 259$ pm; $\text{CN}(\text{Eu}^{3+}) = 7$). In der Gesamtstruktur von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ liegen die $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten parallel (001) schichtartig angeordnet vor, wobei benachbarte Tetraederdoppel entlang [010] am Inversionszentrum gespiegelt auftreten, während sie entlang [100] identisch orientiert sind (Abb. 3.1.3). Dieser schichtartige Aufbau der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten wird durch aus Eu^{3+} -Kationen bestehenden Doppelschichten voneinander separiert (Abb. 3.1.4).

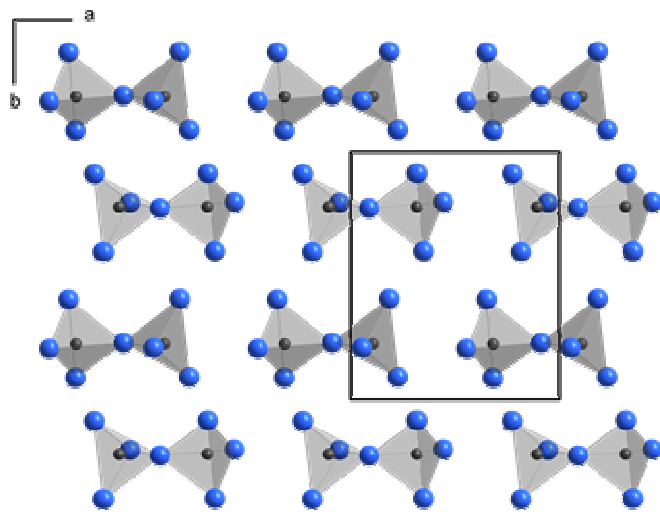
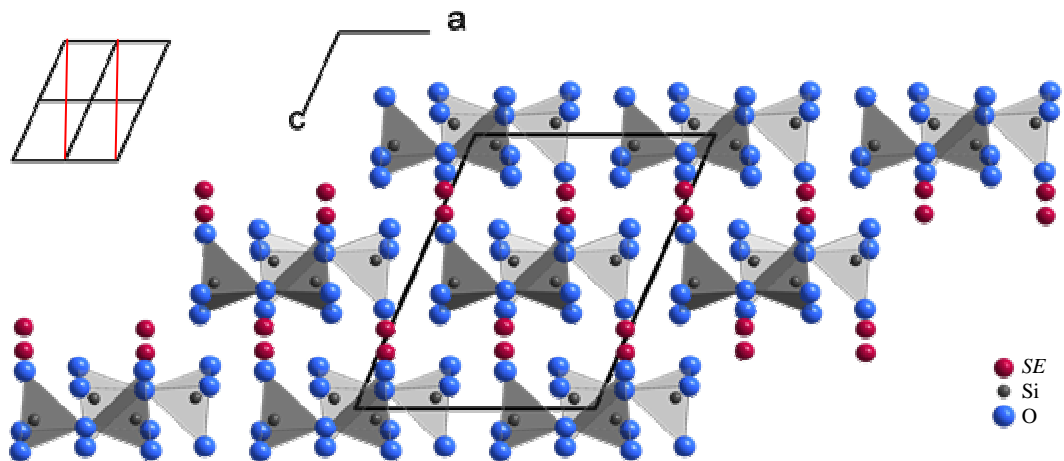


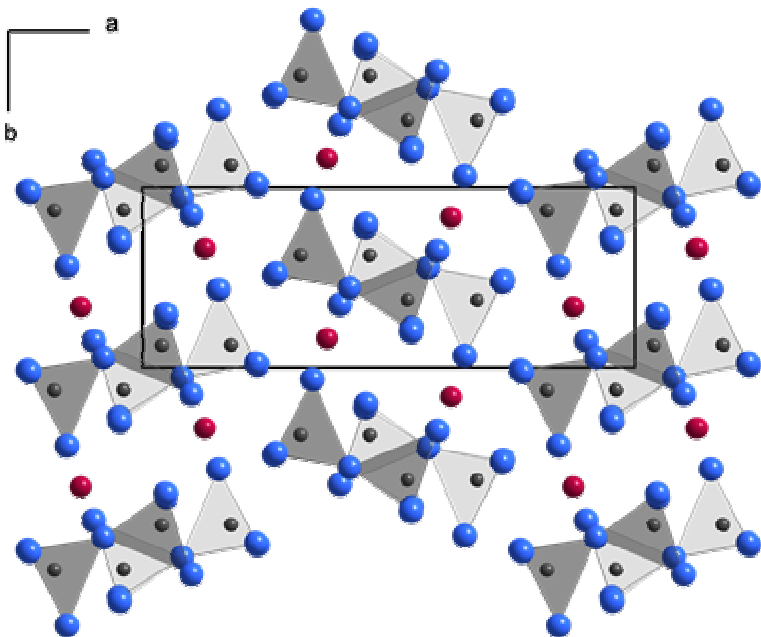
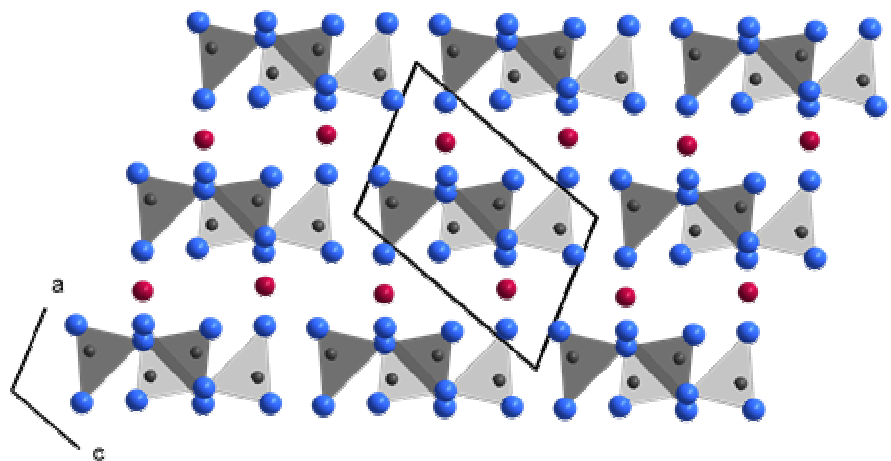
Abb. 3.1.4:

Anordnung der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Tetraederdoppel parallel (001) in $\text{M-Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Somit weist der M-Typ große Ähnlichkeiten zu den Typen $\text{E-Ln}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu} - \text{Ho}$ [54] sowie Y ($\equiv \delta$ -Typ) [73] und $\zeta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [75] auf. In diesen beiden Typen wird der schichtartige Aufbau der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten jedoch durch Einfachschichten aus Eu^{3+} -Kationen voneinander getrennt, wobei sich auch die Anordnung der Eu^{3+} -Kationen um die $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten zugunsten von acht terminalen Liganden verändert (Abb. 3.1.2). Während die Oxosilicat-Doppel im ζ -Typ und im M-Typ gleichsinnig angeordnet sind, werden diese im E-Typ entlang [100] ebenfalls abwechselnd nach oben und nach unten ausgerichtet. Zudem liegt in $\text{E-Ln}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ die schichtartige Anordnung der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten, und damit auch die der Ln^{3+} -Kationen nicht mehr planar, sondern gewellt in der Elementarzelle vor. Ein Vergleich der unterschiedlichen Stapelfolgen ist in Abbildung 3.1.5 gezeigt. Ein weiterer Unterschied besteht in der Koordinationsumgebung der Selten-Erd-Metall(III)-Kationen. Während im E- und ζ -Typ jeweils siebengliedrige Koordinationssphären auftreten, findet im M-Typ eine Erhöhung der Koordinationszahl auf acht statt.

**Abb. 3.1.5:**

Vergleich der unterschiedlichen Anordnungsvarianten in den Elementarzellen von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-Typ (*oben*, mit einer schematischen Darstellung der Verzwilligung), von $\text{Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im ζ -Typ [46] (*Mitte*) und $\text{SE}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Eu} - \text{Ho}$ [23], Y [44]) im E- bzw. δ -Typ (*unten*); die hell- und dunkelgrauen $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten sind höhenversetzt.



3.1.1.3 Strukturdaten von $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im M-TypTabelle 3.1.1.1: Kristallographische Daten für M- $\text{Eu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|--|---|---|
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | $P2_1/n$ (Nr. 14) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 4 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 776,72(5) |
| | b / pm | 842,03(6) |
| | c / pm | 970,76(7) |
| | β / grad | 113,575(4) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 87,607 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 5,389 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 10 / 11 / 12 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,22 |
| F(000) | | 840 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 21,72 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 8904 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 1421 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 939 |
| $R_{\text{int}} / R_\sigma$ | | 0,091 / 0,067 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,087 / 0,045 |
| wR_2 | | 0,084 |
| Goodness of Fit ($Goof$) | | 1,065 |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,018(2) |
| Zwillingsmatrix | | $[(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (\bar{1}\ 0\ \bar{1})]$ |
| $BASF$ | | 0,25(1) |
| Restelektronendichte, | $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | $\text{max.}: 1,78$ $\text{min.}: -1,81$ |

Tabelle 3.1.1.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für M-Eu₂[Si₂O₇].

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|-------------|------------|------------|----------------------------|
| Eu1 | 4e | 0,48305(14) | 0,48144(9) | 0,21022(8) | 81(2) |
| Eu2 | 4e | 0,47286(14) | 0,00988(9) | 0,70291(8) | 80(2) |
| Si1 | 4e | 0,3955(7) | 0,2766(6) | 0,4628(6) | 84(11) |
| Si2 | 4e | 0,3154(7) | 0,2226(6) | 0,9596(6) | 72(11) |
| O1 | 4e | 0,445(2) | 0,293(1) | 0,639(13) | 96(24) |
| O2 | 4e | 0,273(2) | 0,411(1) | 0,348(1) | 79(25) |
| O3 | 4e | 0,317(2) | 0,095(2) | 0,423(2) | 127(28) |
| O4 | 4e | 0,089(2) | 0,288(1) | 0,932(1) | 122(21) |
| O5 | 4e | 0,318(2) | 0,087(2) | 0,844(2) | 161(29) |
| O6 | 4e | 0,442(2) | 0,204(1) | 0,137(1) | 97(24) |
| O7 | 4e | 0,350(2) | 0,402(1) | 0,918(1) | 77(24) |

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13}\cos\beta)].$$

Tabelle 3.1.1.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für die Eu³⁺- und Si⁴⁺-Kationen in M-Eu₂[Si₂O₇].

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Eu1 | 63(4) | 74(5) | 85(4) | 2(4) | 7(4) | 7(4) |
| Eu2 | 62(4) | 73(5) | 79(4) | -3(4) | 0(4) | 3(4) |
| Si1 | 77(27) | 67(24) | 95(22) | -28(18) | 20(19) | -8(18) |
| Si2 | 97(26) | 66(24) | 44(21) | -5(17) | 17(18) | -3(18) |

Tabelle 3.1.1.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grad) für M-Eu₂[Si₂O₇].

| | | d / pm | | d / pm | | \sphericalangle / grad | |
|-----|-------|----------|-----|----------|----------|--------------------------|----------|
| Eu1 | – O1 | 232,3(9) | Eu2 | – O5 | 225,2(9) | O3 – Si1 – O4 | 102,4(9) |
| | – O7 | 233,7(9) | | – O2 | 228,8(8) | O2 – Si1 – O4 | 102,7(8) |
| | – O3 | 236,5(9) | | – O6 | 229,3(8) | O1 – Si1 – O3 | 104,1(8) |
| | – O6 | 242,7(9) | | – O1 | 245,5(8) | O1 – Si1 – O4 | 110,5(9) |
| | – O5 | 246,3(9) | | – O7 | 247,7(9) | O2 – Si1 – O3 | 115,6(9) |
| | – O2 | 255,7(9) | | – O3 | 255,6(8) | O1 – Si1 – O2 | 120,2(8) |
| | – O4 | 264,5(9) | | – O3' | 259,6(9) | | |
| | – O7' | 269,1(9) | | – O4 | 265,7(9) | O4 – Si2 – O7 | 101,8(9) |
| | | | | | | O4 – Si2 – O5 | 102,2(8) |
| Si1 | – O1 | 160,1(8) | Si2 | – O5 | 160,8(9) | O6 – Si2 – O7 | 105,6(7) |
| | – O2 | 160,7(8) | | – O6 | 161,6(8) | O4 – Si2 – O6 | 109,3(8) |
| | – O3 | 163,7(8) | | – O7 | 161,7(8) | O5 – Si2 – O7 | 116,1(8) |
| | – O4 | 164,6(9) | | – O4 | 167,1(9) | O5 – Si2 – O6 | 120,1(8) |
| | | | | | | Si1 – O4 – Si2 | 161,5(8) |

Tabelle 3.1.1.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für M-Eu₂[Si₂O₇].

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | O7 | CN |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Eu1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 2 / 2 | 8 |
| Eu2 | 1 / 1 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 8 |
| Si1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 4 |
| Si2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| CN | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | |

3.1.2 $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ

3.1.2.1 Darstellung von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ

Leicht gelbliche, nadelförmige Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ bilden sich bei der Synthese des Oxidchlorid-Oxoborats $\text{Sm}_4\text{O}_4\text{Cl}[\text{BO}_3]$ [85] als Nebenprodukt, wenn die Bodennaht der als Reaktionsbehälter dienenden Platinampulle nicht komplett verschweißt ist und es dadurch zu einer (unerwünschten) Reaktion des Eduktgemisches mit der Wand der Kieselglas-Überampulle (SiO_2) kommt. Diese wird zur Vermeidung der Oxidation der Platinampulle während der Reaktion benötigt. Das Oxid-Oxosilicat bildet sich ebenso, wenn bei der Präparation ein Stück der Einwaage-trichter (SiO_2) mit in die Platinampullen gelangt. Das eigentliche Eduktgemisch besteht aus Samariumsesquioxid (Sm_2O_3), Samariumtrichlorid (SmCl_3) und Borsesquioxid (B_2O_3) im molaren Verhältnis von 11 : 2 : 3 mit einem Überschuss an Cäsiumchlorid (CsCl) als Flussmittel. Die Ampullen werden für fünf Wochen bei 700 °C getempert und dann mit einer Rate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine gezielte Darstellung des Oxid-Oxosilicats $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ ist bei der Reaktion von Samariumsesquioxid (Sm_2O_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Cäsiumchlorid (CsCl) im molaren Verhältnis 1 : 1 : 4 in graphitierten Kieselglasampullen bei 700 °C innerhalb von sieben Tagen möglich.

3.1.2.2 Kristallstruktur von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ

Das Oxid-*ortho*-Oxosilicat $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 915,92(8)$, $b = 717,19(7)$, $c = 679,42(5)$ pm und $\beta = 107,825(6)^\circ$ sowie vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Sm^{3+} -Kationen vor. Die Koordinationssphäre um die $(\text{Sm}1)^{3+}$ -Kationen besteht aus neun O^{2-} -Anionen, die stark verzerrte dreifach-überkappte trigonale Prismen bilden. Die $(\text{Sm}2)^{3+}$ -Kationen sind von sieben O^{2-} -Anionen in Form eines Oktaeders umgeben, bei dem eine Spitze aufgrund von zwei koordinierenden Oxoliganden zur Kante umfunktioniert wird (Abb. 3.1.6). Die Sm–O-Abstände liegen zwischen 230 und 280 pm und stimmen somit gut mit jenen der Oxodisilicate überein (wie z. B. A- $\text{Sm}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Sm}-\text{O}) = 227 - 285 + 296$ pm (CN(Sm^{3+}) = 7, 8 + 1 und 9) [54, 86], F- $\text{Sm}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Sm}-\text{O}) = 224 - 283$ pm (CN(Sm^{3+}) = 8) [54, 87], K- $\text{Sm}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Sm}-\text{O}) = 230 - 286 +$

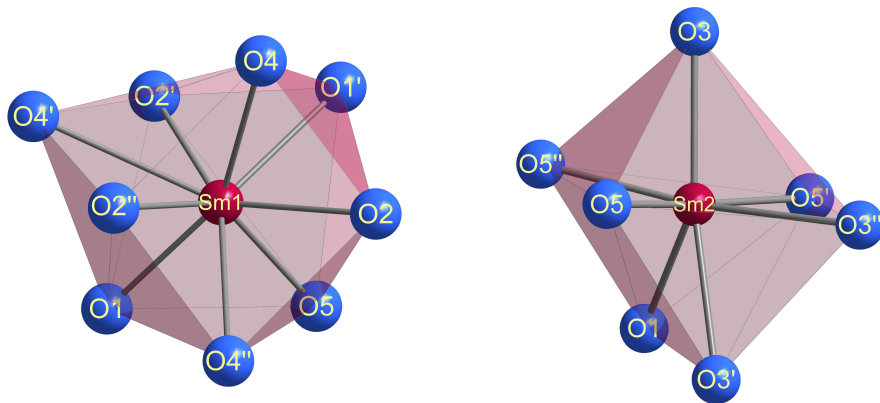


Abb. 3.1.6: Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Sm^{3+} -Kationen in $\text{A-Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$.

290 pm ($\text{CN}(\text{Sm}^{3+}) = 8$ und $8 + 1$) [58]. Zudem können in der Kristallstruktur zwei Arten von Anionen unterschieden werden. Zum Einen sind dies die von sechs terminalen und drei kantenüberbrückenden Sm^{3+} -Kationen umgebenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder ($d(\text{Si}-\text{O}) = 160 - 166$ pm) (Abb. 3.1.7, *links*). Zum Anderen treten nicht an die kristallographisch einzigartigen Si^{4+} -Kationen gebundene $(\text{O}5)^{2-}$ -Anionen auf, welche als anionenzentrierte $[(\text{O}5)(\text{Sm}1)(\text{Sm}2)_3]^{10+}$ -Tetraeder (Abb. 3.1.7, *rechts*) vorliegen. Diese bilden zunächst über zwei $(\text{Sm}2)^{3+}$ -Kationen kantenverknüpfte $[(\text{O}5)_2(\text{Sm}1)_2(\text{Sm}2)_4]^{14+}$ -Tetraederdoppel, die anschließend über alle $(\text{Sm}2)^{3+}$ -Ecken zu gewellten $\infty^2\{[(\text{O}5)(\text{Sm}1)_{1/1}(\text{Sm}2)_{3/3}]^{4+}\}$ -Schichten

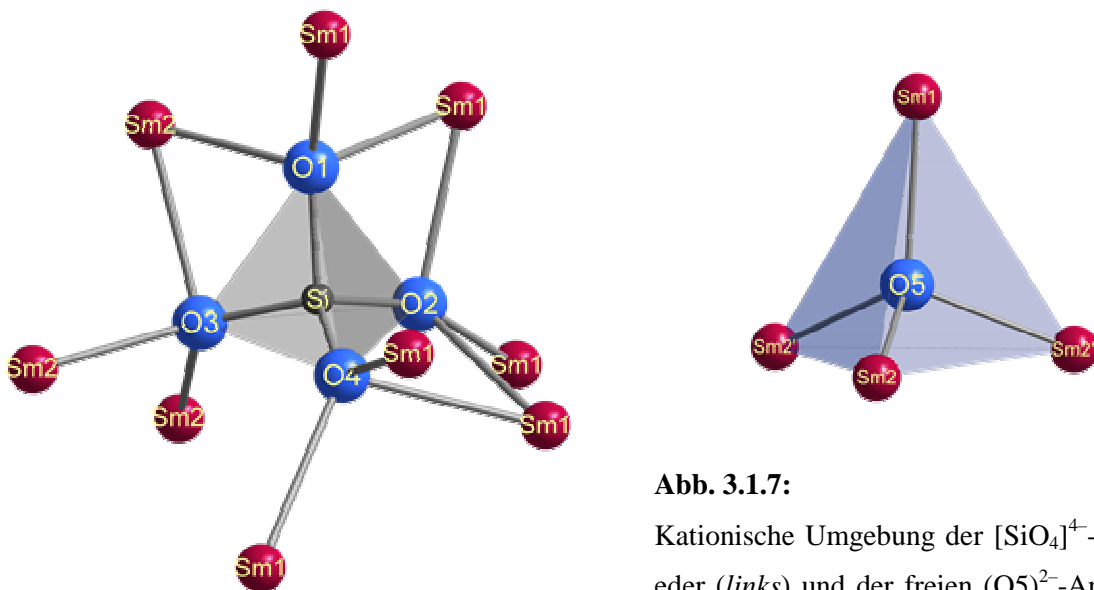


Abb. 3.1.7: Kationische Umgebung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder (*links*) und der freien $(\text{O}5)^{2-}$ -Anionen (*rechts*) in $\text{A-Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$.

parallel (100) weiter verknüpft sind. In deren rautenförmigen Hohlräumen ragen die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder über ihre (O3)-Spitzen hinein (Abb. 3.1.8, *oben*). Die so gebildeten ladungsneutralen Schichtpakete werden in der Gesamtstruktur (Abb. 3.1.8, *unten*) parallel (100) gestapelt. In den Oxid-*ortho*-Oxosilicaten $\text{SE}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy} - \text{Lu}$, monoklin, $C2/c$) [54] im B-Typ liegen ebenfalls $[\text{OSE}_4]^{10-}$ -Tetraeder vor. Diese verknüpfen jedoch über *trans*-Kanten zu *anti*- SiS_2 -analogen Strängen ${}^1_{\infty}\{[\text{OSE}_{4/2}^k]^{4+}\}$ parallel [001]. In der Gesamtstruktur ordnen sich diese Stränge alternierend mit Pseudoschichten aus isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern entlang [010] an.

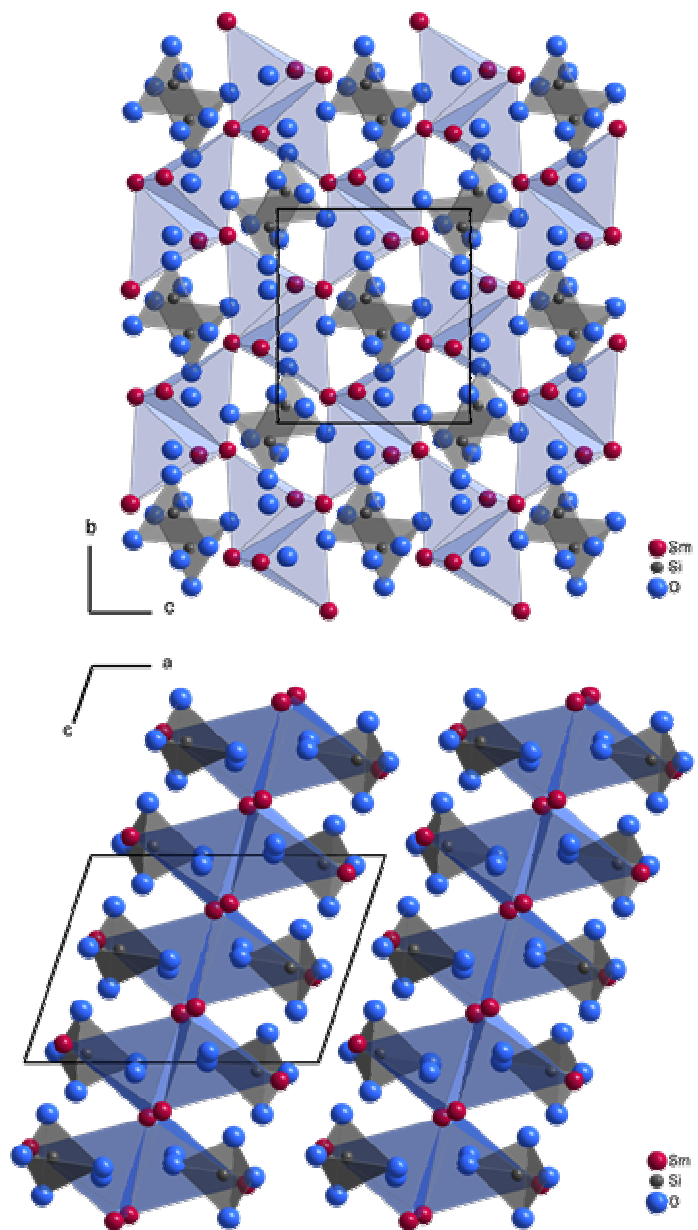


Abb. 3.1.8:

Oben: Ausschnitt aus einer ${}^2_{\infty}\{[(\text{O}5)(\text{Sm}1)_{1/1}(\text{Sm}2)_{3/3}]^{4+}\}$ -Schicht, in deren Hohlräumen sich die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder befinden.

Unten: Ansicht der Gesamtstruktur von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-Typ mit Anordnung der Schichtpakete parallel (100).

3.1.2.3 Strukturdaten von $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ im A-TypTabelle 3.1.2.1: Kristallographische Daten für A- $\text{Sm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|---|---|--|
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | $P2_1/c$ (Nr.14) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 4 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 915,92(8) |
| | b / pm | 717,19(7) |
| | c / pm | 679,42(5) |
| | β / grad | 107,825(6) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 63,967 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 6,391 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 12 / 9 / 8 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 29,24 |
| F(000) | | 712 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 28,31 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 9484 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 1051 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 972 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,092 / 0,038 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,060 / 0,055 |
| wR_2 | | 0,138 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 1,103 |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,0016(5) |
| Restelektronendichte, $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | | <i>max.</i> : 3,49 <i>min.</i> : -2,97 |

Tabelle 3.1.2.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für A-Sm₂O[SiO₄].

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Sm1 | 4e | 0,11295(8) | 0,14852(9) | 0,41191(9) | 151(3) |
| Sm2 | 4e | 0,52094(8) | 0,62457(9) | 0,23481(9) | 143(3) |
| Si | 4e | 0,2015(5) | 0,5832(7) | 0,4580(6) | 149(8) |
| O1 | 4e | 0,206(1) | 0,427(2) | 0,640(2) | 167(21) |
| O2 | 4e | 0,135(1) | 0,458(2) | 0,250(2) | 195(23) |
| O3 | 4e | 0,382(1) | 0,637(1) | 0,507(2) | 180(22) |
| O4 | 4e | 0,094(1) | 0,760(2) | 0,447(2) | 246(25) |
| O5 | 4e | 0,387(1) | 0,378(1) | 0,050(2) | 184(23) |

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13}\cos\beta)].$$

Tabelle 3.1.2.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für A-Sm₂O[SiO₄].

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm1 | 197(5) | 184(5) | 84(4) | -7(3) | 60(3) | -8(3) |
| Sm2 | 201(5) | 148(5) | 82(4) | -0(3) | 49(3) | 0(3) |
| Si | 183(19) | 191(20) | 83(17) | -13(15) | 55(15) | -5(16) |
| O1 | 188(52) | 203(55) | 121(48) | 33(41) | 65(42) | 21(41) |
| O2 | 193(32) | 276(64) | 109(48) | -49(42) | 33(40) | -17(44) |
| O3 | 217(55) | 148(55) | 183(55) | 3(40) | 75(44) | -0(40) |
| O4 | 260(60) | 278(66) | 202(57) | -7(47) | 77(47) | 43(49) |
| O5 | 318(62) | 134(56) | 119(51) | 10(37) | 94(46) | 6(42) |

Tabelle 3.1.2.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grad) für A-Sm₂O[SiO₄].

| | d / pm | | d / pm | | \sphericalangle / grad | |
|----------|----------|----------|----------|-------------------|--------------------------|--|
| Sm1 – O1 | 232,2(7) | Sm2 – O5 | 229,8(8) | O1 – Si – O2 | 101,2(6) | |
| – O2 | 236,6(7) | – O5' | 232,3(8) | O1 – Si – O3 | 102,3(6) | |
| – O5 | 240,0(8) | – O5'' | 233,6(8) | O2 – Si – O4 | 109,9(6) | |
| – O4 | 246,1(9) | – O3 | 239,7(8) | O2 – Si – O3 | 113,1(6) | |
| – O2' | 251,2(9) | – O1 | 241,0(7) | O3 – Si – O4 | 113,2(6) | |
| – O1' | 251,6(8) | – O3' | 253,5(8) | O1 – Si – O4 | 116,4(6) | |
| – O2'' | 259,2(9) | – O3'' | 254,8(9) | | | |
| – O4 | 271,5(9) | | | | | |
| – O4' | 280,3(9) | | | Sm2 – O5 – Sm2'' | 100,9(4) | |
| | | | | Sm2 – O5 – Sm2' | 103,4(4) | |
| Si – O4 | 159,4(9) | O5 – Sm2 | 229,8(8) | Sm1 – O5 – Sm2'' | 106,0(4) | |
| – O3 | 162,8(9) | – Sm2' | 232,3(8) | Sm1 – O5 – Sm2' | 108,7(4) | |
| – O2 | 163,0(8) | – Sm2'' | 233,6(8) | Sm2' – O5 – Sm2'' | 111,2(5) | |
| – O1 | 165,9(9) | – Sm1 | 240,0(9) | Sm1 – O5 – Sm2 | 126,5(5) | |

Tabelle 3.1.2.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für A-Sm₂O[SiO₄].

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | CN |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Sm1 | 2 / 2 | 3 / 3 | 0 / 0 | 3 / 3 | 1 / 1 | 9 |
| Sm2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 / 3 | 0 / 0 | 3 / 3 | 7 |
| Si | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 4 |
| CN | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |

3.2 Halogenid-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

In die Kristallstrukturen von Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten können anstelle von zusätzlichen Chalkogenid-Anionen auch Halogenid-Anionen eingebaut werden. Bei den nach dem *Pearson*-Konzept [88] als weich zu bezeichnenden Br^- - und I^- -Anionen sind wohl aufgrund der großen Hydrolyselabilität der Produkte mit dem bromidhaltigen *ortho*-Oxosilicat $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$ [89] sowie dem iodidhaltigen Formeltyp $\text{La}_2\text{I}_2[\text{SiO}_4]$ [90] nur jeweils ein Vertreter bekannt. Dabei liegt $\text{La}_2\text{I}_2[\text{SiO}_4]$ [90] als Ordnungs-Unordnungsvariante entweder triklin oder monoklin vor. Dagegen erweisen sich Verbindungen mit dem ebenfalls weichen Anion Cl^- als hydrolysebeständig, wodurch eine etwas größere strukturelle Vielfalt realisiert werden kann. Auffallend ist, dass die vorhandenen Silicat-Einheiten bei den Chlorid-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten neben Disilicat-Gruppen in der Zusammensetzung $\text{SE}_3\text{Cl}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($\text{SE}^{3+} = \text{La, Pr}$) [91, 92] zumeist aus diskreten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern gebildet werden. Dies ist an den Summenformeln der Chlorid-Oxosilicate gemäß $\text{SE}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ im A- und B-Typ (A-Typ: $\text{SE}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ [93–95]; B-Typ: $\text{SE}^{3+} = \text{Y, Nd, Sm, Gd} - \text{Yb}$ [94, 96–98]) – dabei sind die B- $\text{SE}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ -Vertreter und $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$ miteinander isotyp – sowie $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$ im A- und B-Typ (A-Typ: $\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ [99–101]; B-Typ: $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ [102]) gut zu erkennen. Ferner wird im Formeltyp $\text{SE}_6\text{Cl}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Sm, Gd} - \text{Dy, Y}$) [96, 103] erstmals eine *cyclo*-Tetrasilicat-Einheit $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ beobachtet.

Für die nach dem *Pearson*-Konzept [88] als hart geltenden F^- -Anionen sind immerhin vier ausnahmslos fluoridarme Verbindungstypen der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate bekannt. Diese können anhand der unterschiedlichen Kondensationsmuster der beteiligten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder differenziert werden. So weist das Lanthan-Fluorid-Oxosilicat $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [104, 105] mit *cyclo*-Trisilicat-Einheiten $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ den höchsten Konnektivitätsgrad auf. Durch Lösen einer Eckenverknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine entstehen *catena*-Trisilicat-Einheiten $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, die für die Fluorid-Oxosilicate $\text{SE}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ mit $\text{SE}^{3+} = \text{Y}$ [106], $\text{Dy} - \text{Er}$ [107] im *Fluorthalenit*-Typ [29, 108] realisiert werden. Nach weiterem Abbau der Konnektivität liegen diskrete $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder und $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten nebeneinander vor, die im gemischt-anionischen Erbium-Oxosilicat $\text{Er}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ (\equiv " $\text{Er}_4\text{F}_2(\text{Si}_3\text{O}_{11})$ ") [109] als strukturgebende Baugruppen auftreten. Letztendlich werden im gemischtvalenten Europium-Fluorid-*ortho*-Oxosilicat $\text{Eu}_5\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (\equiv " $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}(\text{Si}_3\text{O}_{12})$ ") [110] im *Apatit*-Typ (Kap. 3.5) unter Erhalt von drei isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern alle Si–O–Si-Brücken aufgebrochen.

Zwar war es auf diesem Gebiet nicht möglich, einen weiteren (nach Möglichkeit fluoridreicheren) Strukturtyp zu erhalten, dessen ungeachtet konnte aber mit der Yttrium-Verbindung $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ (Kap. 3.2.2) und dem Thulium-Fluorid-Oxosilicat $Tm_3F[Si_3O_{10}]$ (Kap. 3.2.3) jeweils ein weiterer Vertreter der entsprechenden Substanzklasse synthetisiert und charakterisiert werden. Darüber hinaus ließ sich die homologe *Fluorthalenit*-Verbindung $Y_3F[Si_3O_{10}]$ mit Eu^{3+} -, Tb^{3+} - sowie Er^{3+} -Kationen (Kap. 3.2.4) dotieren und spektroskopisch untersuchen.

3.2.1 Das Hydroxo-Oxosilicat $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$

3.2.1.1 Darstellung von $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$

Farblose, nadelförmige, hydrolyse- und luftbeständige Einkristalle der Zusammensetzung $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$ bilden sich bei der Reaktion von Lanthan (La), Lanthantrichlorid ($LaCl_3$), Natriumazid (NaN_3) und Natriumperoxid (Na_2O_2) in gleichen Verhältnissen sowie Natriumchlorid ($NaCl$) im Überschuss als Flussmittel mit der Ampullenwand (SiO_2) in graphitierten Kieselglasampullen bei 1000 °C innerhalb von fünf Tagen anstelle der eigentlichen Zielverbindung $Na_2La_4ONCl_9$ (analog zu $Na_2Ln_4ONCl_9$ ($Ln^{3+} = Ce, Nd, Gd$) [111–114]). Die Zusammensetzung der Einkristalle konnte durch Messungen auf der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestätigt werden. Zudem fielen als weiteres Produkt farblose, plättchenförmige Einkristalle an, die als $LaOCl$ [115] identifiziert werden konnten. Eine gezielte Darstellung von $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$ ist auch unter Verwendung von leicht feuchtem Siliciumdioxid bei einem ansonsten gleichbleibenden Eduktgemenge bisher nicht möglich. Anstelle dessen bildet sich die bekannte, strukturell eng verwandte Verbindung $La_3Cl_5[SiO_4]$ im A-Typ [99].

3.2.1.2 Kristallstruktur von $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$

Das Chlorid-Hydroxo-Oxosilicat $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterparametern $a = 1256,43(9)$ pm und $c = 407,18(4)$ pm mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Besonderheit dieser Verbindung liegt darin, dass jeweils ein O^{2-} -Anion in den üblicherweise vorliegenden $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraedern durch eine Hydroxid-Gruppe unter Bildung von isolierten $[SiO_3(OH)]^{3-}$ -Tetraedern ersetzt wird. Diese bislang recht seltene Anordnung ist beispielsweise von Silicaten der Zusammensetzungen

Gd[SiO₃(OH)] [116], La₉OMg[SiO₄]₆[SiO₃(OH)] [117] und Eu₂[SiO₃(OH)](OH)₂Cl · H₂O [118] bekannt. La₃Cl₆[SiO₃(OH)] selbst kristallisiert isotyp zu den Chlorid-Oxoelementaten der allgemeinen Zusammensetzung Ln₃Cl₆[EO₄] (mit Ln³⁺ = La – Nd sowie E⁵⁺ = Nb, P und V; eine Übersicht ist in Tabelle 3.2.1.1 gegeben). Zudem weisen all diese Verbindungen große Ähnlichkeiten mit dem im UCl₃-Typ [119, 120] kristallisierenden LaCl₃ (hexagonal, P6₃/m; a = 748,3(3) pm, c = 437,5(3) pm) [121] und den "reinen" Chlorid-Oxosilicaten Ln₃Cl₅[SiO₄] (Ln³⁺ = La – Nd; orthorhombisch, Pnma) [99-101, 122] im A-Typ sowie Chlorid-Oxotitanaten Ln₃Cl₅[TiO₄] (Ln³⁺ = La – Nd; orthorhombisch, Pnma) [123] auf.

Tabelle 3.2.1.1: Übersicht über Selten-Erd-Metall(III)-Chlorid-Oxophosphate, -Oxovanadate und -Oxonioabate der Zusammensetzung Ln₃Cl₆[EO₄] (hexagonal, P6₃/m) sowie die Selten-Erd-Metall(III)-Chlorid-Oxosilicate und -Oxotitanate der Zusammensetzung Ln₃Cl₅[EO₄] (orthorhombisch, Pnma).

| | <i>Ln</i> | Gitterkonstanten (in pm) | molares Volumen (in cm ³ · mol ⁻¹) | Literatur |
|---|-----------|--|--|------------------|
| <i>Ln</i> ₃ Cl ₆ [PO ₄] | La – Pr | <i>a</i> ≈ 1251 – 1243 <i>c</i> ≈ 412 – 401 | <i>V_m</i> ≈ 168 – 161 | [100, 122] |
| <i>Ln</i> ₃ Cl ₆ [VO ₄] | La – Nd | <i>a</i> ≈ 1253 – 1244 <i>c</i> ≈ 413 – 397 | <i>V_m</i> ≈ 169 – 160 | [124] |
| <i>Ln</i> ₃ Cl ₆ [NbO ₄] | Pr | <i>a</i> ≈ 1271 <i>c</i> ≈ 396 | <i>V_m</i> ≈ 167 | [125] |
| <i>Ln</i> ₃ Cl ₅ [SiO ₄] (A-Typ) | La – Nd | <i>a</i> ≈ 1623 – 1603 <i>b</i> ≈ 426 – 413 <i>c</i> ≈ 1424 – 1411 | <i>V_m</i> ≈ 148 – 141 | [99-101, 122] |
| <i>Ln</i> ₃ Cl ₅ [TiO ₄] | La – Nd | <i>a</i> ≈ 1676 – 1658 <i>b</i> ≈ 410 – 400 <i>c</i> ≈ 1463 – 1447 | <i>V_m</i> ≈ 151 – 144 | [123] |

Die in der Kristallstruktur vorliegenden kristallographisch einzigartigen Si⁴⁺-Kationen sind tetraedrisch von einer {(O1)H}⁻-Gruppe mit einem langen Si–(O1)-Abstand von 169,8 pm und drei (O2)²⁻-Anionen mit einem kurzen Si–(O2)-Abstand von 161,1 pm (3×) umgeben. Die für den Ladungsausgleich benötigte (OH)⁻-Einheit bildet die Spitze der [Si(O2)₃{(O1)H}]³⁻-Tetraeder. Hierfür spricht neben dem langen Si–(O1)-Abstand von 169,8 pm und der passenden Zähligkeit der besetzten Wyckoff-Lage 2c (1/3, 2/3, 1/4) auch die Berechnung der jeweiligen Valenzbindungssummen [126, 127] von Σ*V* = -1,33 für (O1) und

$\sum V = -1,93$ für (O2). Eine genaue Lageverfeinerung der Protonen war allerdings nicht möglich. Die (O2)²⁻-Anionen befinden sich auf der *Wyckoff*-Lage *6h* (*x*, *y*, $\frac{1}{4}$), wodurch die Grundflächen der [Si(O2)₃{(O1)H}]³⁻-Tetraeder auf Spiegelebenen senkrecht zur *c*-Achse in Höhe von $z/c = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ zu liegen kommen. In Folge dessen ergeben sich für die Si⁴⁺-Kationen (4*f*: $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, *z*) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P6₃/m* zwei mögliche Positionen ober- und unterhalb der Spiegelebene mit einem theoretischen Si–Si-Abstand von 67,5 pm. Somit kommt es zu einer statistischen Unterbesetzung von Silicium zu 50 % auf dieser Position. Beide möglichen Anordnungen der [Si(O2)₃{(O1)H}]³⁻-Tetraeder sowie der umgebenden La³⁺-Kationen sind in Abbildung 3.2.1 gezeigt. Wie die Si⁴⁺-Kationen besetzen auch die betreffenden Zentralkationen *E^{m+}* in den [EO₄]³⁻- bzw. [EO₄]⁴⁻-Tetraedern der bereits erwähnten Verbindungen Ln₃Cl₆[EO₄] (*Ln³⁺* = La – Nd; *E⁵⁺* = Nb, P und V) sowie M₃Cl₅[SiO₄] (*Ln³⁺* = La – Nd) im A-Typ und Ln₃Cl₅[TiO₄] die entsprechenden Splitpositionen (*P6₃/m*: 4*f* bzw. *Pnma*: 4*e*) jeweils statistisch nur zur Hälfte.

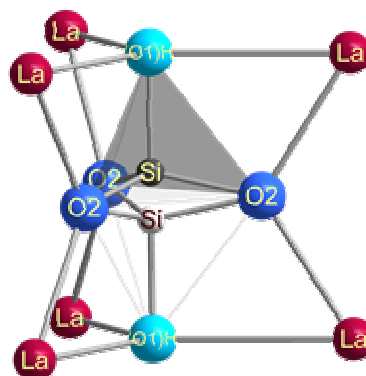


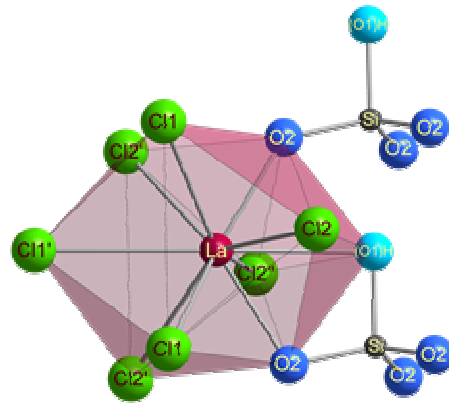
Abb. 3.2.1:

Kationenumgebung der [SiO₃(OH)]³⁻-Tetraeder in La₃Cl₆[SiO₃(OH)] (nur eine der beiden möglichen Si⁴⁺-Positionen ist besetzt).

Im Vergleich zu dem im UCl₃-Typ kristallisierenden LaCl₃ werden in der Kristallstruktur von La₃Cl₆[SiO₃(OH)] rein formal drei Cl⁻-Anionen in der verdreifachten Formel (La₃Cl₉) durch ein [SiO₃(OH)]³⁻-Tetraeder ersetzt. Dadurch wird die Koordinationszahl der La³⁺-Kationen von neun in LaCl₃ auf zehn in La₃Cl₆[SiO₃(OH)] erhöht, wobei sich um die La³⁺-Kationen vierfach-überkappte trigonale Prismen aus sieben Cl⁻- und drei O²⁻-Anionen, von denen eines zur (OH)⁻-Gruppe gehört, bilden. In den [LaCl₇(O2)₂{(O1)H}]-Polyedern, an die jeweils zwei [Si(O2)₃{(O1)H}]³⁻-Tetraeder über Ecke oder Kante ankondensiert sind (Abb. 3.2.2), liegen die La–Cl-Abstände zwischen 296 und 326 pm, der kurze La–(O2)-Abstand bei 240 pm (2×) und der wiederum bedeutend längere La–(O1)-Abstand bei 285 pm.

Abb. 3.2.2:

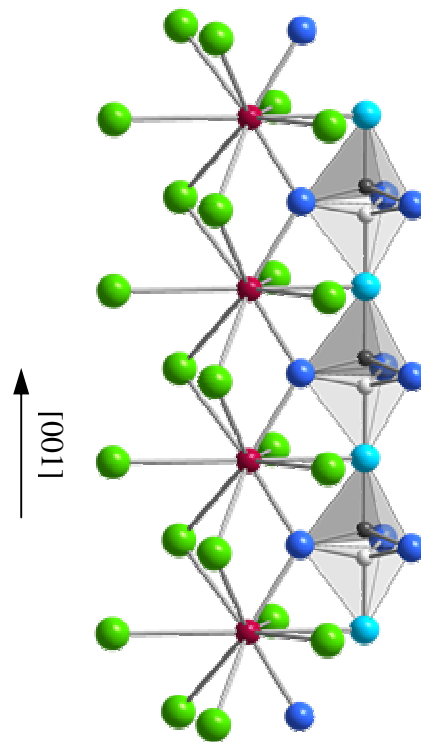
Koordinationspolyeder der La^{3+} -Kationen einschließlich der beiden bindenden $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$ -Tetraeder (nur eine mögliche Orientierung ist gezeigt) in $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.



Analog zu den $[\text{LaCl}_9]^{6-}$ -Polyedern in LaCl_3 verknüpfen die $[\text{LaCl}_7(\text{O}_2)_2\{(\text{O}_1\text{H})\}]^{9-}$ -Polyeder über die trigonalen Grundflächen der Prismen ($\text{Cl}_1 \cdots \text{Cl}_2 \cdots \text{O}_2$) entlang $[001]$ weiter zu unendlichen Ketten (Abb. 3.2.3).

Abb. 3.2.3:

Verknüpfung der $[\text{LaCl}_7(\text{O}_2)_2\{(\text{O}_1\text{H})\}]^{9-}$ -Polyeder in $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ zu unendlichen Ketten entlang der c-Achse (nur jeweils eine der beiden Si-(O1)-Orientierungen ist möglich; hellblau: O1, blau: O2, schwarz/hellgrau: Si, rot: La, grün: Cl).



Über $[\text{LaCl}_3]$ -Dreiecke in Höhe $z/c = 1/4$ und $3/4$, welche aus den drei überkappenden Cl^- -Anionen um die La^{3+} -Kationen aufgespannt werden, verbindet sich jede Kette entlang $[001]$ über gemeinsame Ecken mit zwei benachbarten Ketten zu ringförmig geschlossenen

Dreifachketten, in deren *pseudo*-hexagonalen Kanälen sich die $[\text{Si}(\text{O}_2)_3\{(\text{O}1)\text{H}\}]^{3-}$ -Tetraeder befinden. Diese Dreifachketten entsprechen den ${}^1_{\infty}\{[\text{LaCl}_{6/2}\text{Cl}_{3/1}]^{3-}\}$ -Ketten in LaCl_3 . Durch Weiterkondensation einer jeder Dreifachkette über Flächen an drei weitere (um $z = 1/2$ höhenversetzte) Dreifachketten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, in dem sich um die Ursprungspositionen der Elementarzelle (leere) hexagonale Kanäle aus $(\text{Cl}1)^-$ -Anionen (Abb. 3.2.4) entlang $[001]$ bilden.

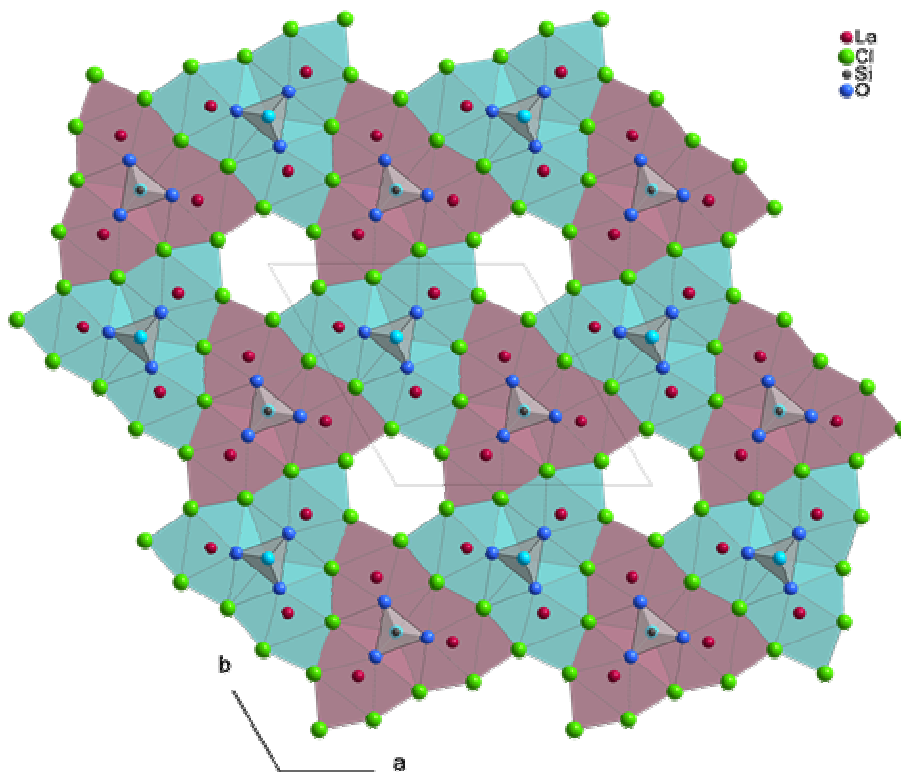
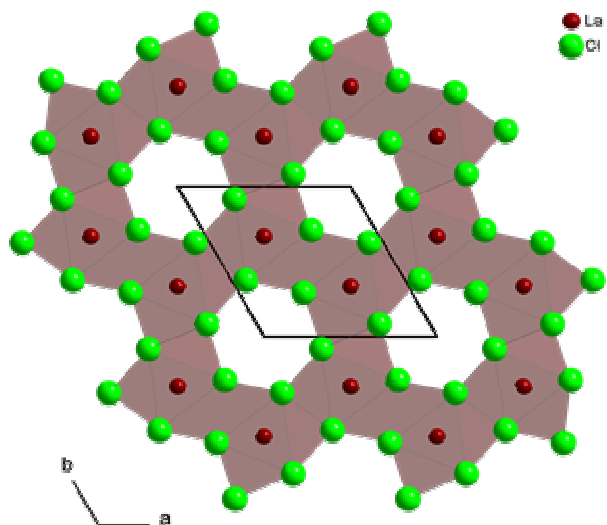


Abb. 3.2.4:

Oben: Anordnung der Dreifachketten in der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ unter Bildung leerer hexagonaler Cl^- -Kanäle entlang $[001]$; die La^{3+} -Kationen in den hellblauen Ketten befinden sich auf Höhe $z = 1/4$, diejenigen in den violetten Ketten auf $z = 3/4$.

Rechts: Vergleichender Blick auf die (001) -Ebene der Kristallstruktur von LaCl_3 (UCl_3 -Typ).



Aus dieser Anordnung resultiert für die $(\text{Cl1})^-$ -Anionen eine trigonal aplanare Umgebung mit einer Auslenkung von 135 pm aus der Lanthan-Dreiecksfläche, während sich für die $(\text{Cl2})^-$ -Anionen eine tetraedrische Umgebung aus La^{3+} -Kationen ergibt (Abb. 3.2.5).

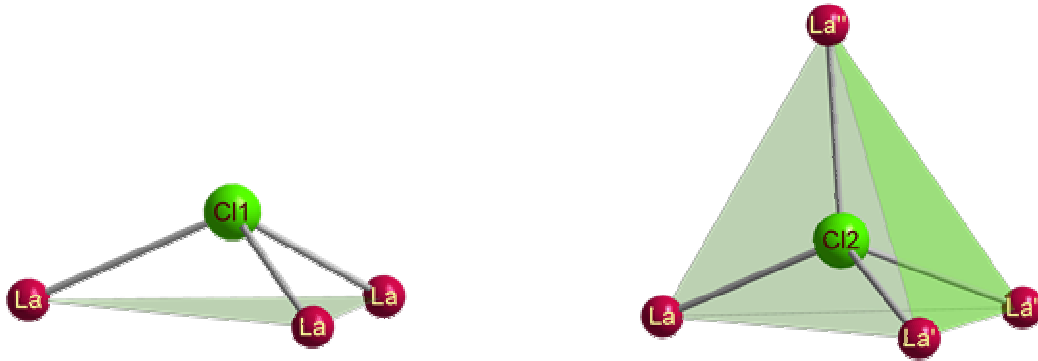


Abb. 3.2.5:

Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Cl^- -Anionen in der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

Aufgrund des formal fehlenden sechsten Cl^- -Anions in den orthorhombisch kristallisierenden Vertretern $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{EO}_4]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$; $\text{E}^{4+} = \text{Si}$ und Ti) weisen die Cl^- -Anionen in diesen Verbindungen einen höheren Verknüpfungsgrad auf. Dies hat zur Folge, dass die gebildeten Dreiecksstränge über Ecken zu zickzack-förmigen Ketten weiterverknüpft sind und dadurch die sechszählige Symmetrie verloren geht.

3.2.1.3 Strukturdaten von $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ Tabelle 3.2.1.2: Kristallographische Daten für $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ und ihre Bestimmung.

| | |
|---|--|
| Kristallsystem | hexagonal |
| Raumgruppe | $P6_3/m$ (Nr. 176) |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 |
| Gitterkonstanten, a / pm | 1256,43(9) |
| c / pm | 407,18(4) |
| molares Volumen, $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 167,614 |
| berechnete Dichte, $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4,305 |
| Messgerät | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) |
| Messbereich, $\pm h / \pm k / \pm l$ | 16 / 16 / 5 |
| Messgrenze, $\theta_{\text{max}} / \text{grd}$ | 28,22 |
| F(000) | 638 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, μ / mm^{-1} | 12,83 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 8324 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 526 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 397 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | 0,128 / 0,041 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 0,057 / 0,032 |
| wR_2 | 0,061 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | 1,029 |
| Extinktionskoeffizient (<i>g</i>) | 0,0026(3) |
| Restelektronendichte, $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | <i>max.</i> : 2,97 <i>min.</i> : -1,56 |

Tabelle 3.2.1.3: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------------------|--------------|------------|------------|----------|----------------------------|
| La | 6h | 0,28706(5) | 0,42007(6) | $1/4$ | 180(2) |
| Cl1 | 6h | 0,2532(2) | 0,1451(2) | $1/4$ | 155(5) |
| Cl2 | 6h | 0,0626(2) | 0,4413(2) | $1/4$ | 126(4) |
| Si ^{b)} | 4f | $1/3$ | $2/3$ | 0,675(1) | 103(21) |
| O1 | 2c | $1/3$ | $2/3$ | $1/4$ | 566(45) |
| O2 | 6h | 0,5313(6) | 0,2213(6) | $1/4$ | 183(14) |

a) $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$;

b) Besetzungswahrscheinlichkeit: 50 %.

Tabelle 3.2.1.4: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|----------|----------|----------|----------------|
| La | 102(3) | 367(4) | 64(2) | 0 | 0 | 113(3) |
| Cl1 | 130(10) | 182(11) | 161(10) | 0 | 0 | 85(9) |
| Cl2 | 99(10) | 131(10) | 145(9) | 0 | 0 | 55(9) |
| Si | 51(19) | $= U_{11}$ | 206(50) | 0 | 0 | $= 1/2 U_{11}$ |
| O1 | 472(63) | $= U_{11}$ | 753(118) | 0 | 0 | $= 1/2 U_{11}$ |
| O2 | 105(32) | 146(32) | 334(36) | 0 | 0 | 90(28) |

Tabelle 3.2.1.5: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (φ / grd) für $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

| | | d / pm | | | d / pm |
|---------|------|----------|-----------------|------|----------|
| La – O2 | (2×) | 240,4(3) | Si – O1 | | 169,8(4) |
| – O1 | | 285,3(1) | – O2 | (3×) | 161,1(6) |
| – Cl2 | | 296,3(2) | | | |
| – Cl1 | (2×) | 298,0(2) | | | |
| – Cl2' | (2×) | 302,9(2) | φ / grd | | |
| – Cl2'' | | 306,7(2) | O1 – Si – O2 | | 102,1(2) |
| – Cl1' | | 326,3(2) | O2 – Si – O2 | | 115,7(1) |

Tabelle 3.2.1.6: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{La}_3\text{Cl}_6[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

| | Cl1 | Cl2 | O1 | O2 | CN |
|----|-------|-------|-------|-------|----|
| La | 3 / 3 | 4 / 4 | 1 / 3 | 2 / 2 | 10 |
| Si | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 / 1 | 4 |
| H | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 |
| CN | 3 | 4 | 5 | 3 | |

3.2.2 Das Fluorid-Oxosilicat $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$

3.2.2.1 Darstellung von $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$

Farblose, stäbchenförmige Einkristalle der Zusammensetzung $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ entstehen bei der Umsetzung von Yttriumsesquioxid (Y_2O_3), Yttriumtrifluorid (YF_3) sowie Siliciumdioxid (SiO_2) im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 5 : 3 mit einem Überschuss an Cäsiumchlorid ($CsCl$) als Flussmittel innerhalb von neun Tagen bei 700 °C und einer anschließenden Abkühlrate von 10 °C/h. Als Reaktionsbehältnisse dienen graphitierte Kieselglasampullen, während die isotype Erbium-Verbindung [109] in Tantalampullen bei ansonsten gleich bleibenden Reaktionsbedingungen dargestellt werden kann. Aufgrund der Hydrolysebeständigkeit des Produkts kann das Flussmittel ausgewaschen werden. Neben den Zielverbindungen $SE_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ ($SE^{3+} = Y, Er$) entsteht beide Male $SE_3F[Si_3O_{10}]$ ($SE^{3+} = Y, Er$) im *Thalenit*-Typ (vgl. Kap. 3.2.3) als Hauptprodukt. Zudem sind weitere Nebenprodukte nachweisbar, die im Falle der Erbium-Verbindung als $Er(O,F)_{2+x}$ und $CsEr_2F_7$ [109] identifiziert werden konnten, während anhand der Pulverdiffraktogramme der yttriumhaltigen Produktgemische keine eindeutige Zuordnung möglich war. Jedoch ergeben sich auch hier Hinweise auf die Bildung einer ternären $Cs_xY_yF_z$ -Komponente, welche sich wahrscheinlich durch die Reaktion von YF_3 mit Cs^+ -Kationen des Flussmittels bildet. Durch diese Nebenreaktion sowie der zusätzlich stattfindenden Bildung von SiF_4 wird die Synthese eines möglichen fluoridreicheren Oxosilicats deutlich erschwert.

3.2.2.2 Kristallstruktur von $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$

Das Yttrium-Fluorid-Oxodisilicat-*ortho*-Oxosilicat $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ kristallisiert isotyp zur Erbium-Verbindung $Er_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ ($a = 648,51(5)$, $b = 660,34(5)$, $c = 1324,43(9)$ pm, $\alpha = 87,449(8)$, $\beta = 85,793(8)$, $\gamma = 60,816(7)^\circ$) [109] triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 649,87(5)$, $b = 661,96(5)$ und $c = 1329,78(9)$ pm sowie $\alpha = 87,418(4)$, $\beta = 85,702(4)$ und $\gamma = 60,854(3)^\circ$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Somit weichen die Gitterkonstanten aufgrund der fast identischen Ionenradien [128, 129] von Er^{3+} (95 pm) und Y^{3+} (96 pm) nur geringfügig voneinander ab. Da die Einkristallmessungen auf zwei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt wurden, ist ein genauer Vergleich durch die unterschiedlichen Messungengenauigkeiten zudem nicht möglich. Wie aus der Summenformel bereits ersichtlich ist, liegen in der Kristallstruktur zwei unterschiedliche Oxosilicat-Einheiten

vor. Dies ist bemerkenswert, da in den Kristallstrukturen der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate nur sehr selten verschiedene Oxosilicat-Einheiten vorkommen. Wenn überhaupt, so findet man meist diskrete Oxosilicat-Tetraeder zusammen mit kurzen Oxosilicat-Kettenfragmenten wie beispielsweise im Mineral *Orthit* $\text{Al}_2\text{CaFeCeO}(\text{OH})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ [130], in den Disilicaten vom Formeltyp $M_4[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{SiO}_4]$ ($\equiv M_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im B-Typ) [54, 60] und $\text{La}_6[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{SiO}_4]_2$ ($\equiv \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im I-Typ) [57] oder in der Neodym-Verbindung $\text{NaBa}_3\text{Nd}_3[\text{Si}_4\text{O}_{13}][\text{Si}_2\text{O}_7]$ [131]. Die hier vorliegenden Oxosilicat-Baueinheiten sind zum Einen isolierte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder und zum Anderen diskrete $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Tetraederdoppel, die eine ekliptische, auf "vier Beinen" stehende Konformation (Kap. 3.1) aufweisen. Hierbei

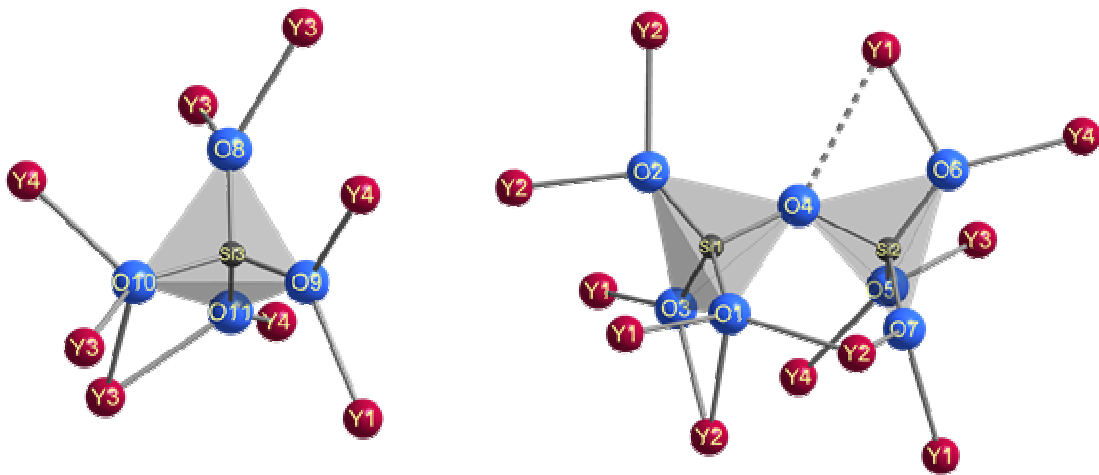


Abb. 3.2.6: Kationische Umgebung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder (*links*) und der Disilicat-Einheiten $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (*rechts*) in $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$.

stimmt der verbrückende Si1–O4–Si2-Winkel der $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Anionen mit $130,4^\circ$ für die Yttrium-Verbindung und $129,6^\circ$ für die Erbium-Verbindung gut überein. Die $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheit wird von acht terminalen sowie drei kantenverbrückenden Y^{3+} -Kationen und das $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Anion von einem kantenverbrückenden sowie sieben terminalen Y^{3+} -Kationen umgeben (Abb. 3.2.6). Alle Si–O-Abstände liegen mit 161 bis 167 pm im üblichen Rahmen für Yttrium-Disilicate (z. B.: $\alpha\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 155 - 174$ [69], $\delta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 161 - 170$ [74] und $\xi\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 160 - 168$ [75]). Die vier kristallographisch unterschiedlichen Y^{3+} -Kationen betätigen Koordinationssphären von sieben *plus eins* für Y1 in Form von verzerrten Antiprismen und sieben für Y2 bis Y4 wobei die Liganden für $(\text{Y}2)^{3+}$

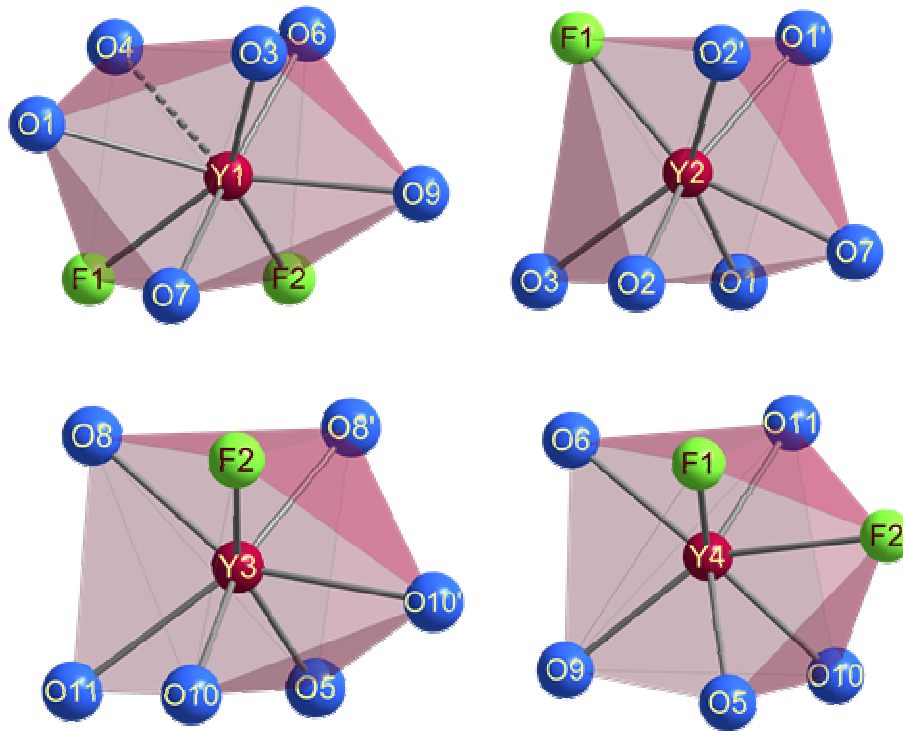


Abb. 3.2.7: Koordinationssphären der vier kristallographisch unterschiedlichen Y^{3+} -Kationen in $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$.

zum Einen eine Vierecksfläche und zum Anderen eine Dreiecksfläche und für Y3 und Y4 einfach-überkappte trigonale Prismen (Abb. 3.2.7) bilden. Neben den O^{2-} -Anionen sind zwei der Y^{3+} -Kationen von jeweils einem F^- -Anion (Y2 und Y3) und die beiden anderen von zwei F^- -Anionen (Y1 und Y4) umgeben. Die Polyeder weisen Y–F-Abstände von 222 bis 240 pm und Y–O-Abstände von 222 bis 254 plus 286 pm auf und sind damit gut vergleichbar mit jenen von $Y_3F[Si_3O_{10}]$ ($d(Y-O) = 221 - 273$ plus 292 pm, $d(Y-F) = 224 - 236$ pm; $CN(Y^{3+}) = 7$ und $7 + 1$), $Na_5Y_4F[SiO_4]_4$ ($d(Y-O) = 224 - 252$ pm, $d(Y-F) = 250$ pm; $CN(Y^{3+}) = 8 + 1$), α - $Y_2Si_2O_7$ ($d(Y-O) = 212 - 273$ plus 281 pm; $CN(Y^{3+}) = 6, 7 + 1$ und 8) [69] oder auch der Vernier-Phase $Y_5O_4F_7$ ($d(Y-O) = 221 - 236$ pm, $d(Y-F) = 221 - 239$ pm; $CN(Y^{3+}) = 7, 9$ und 10 [132]). Die zwei kristallographisch unterschiedlichen F^- -Anionen sind annähernd trigonal-planar von Y^{3+} -Kationen koordiniert, wobei die Auslenkung aus den Dreiecksflächen für $(F1)^-$ 28 pm und für $(F2)^-$ 22 pm beträgt. Diese beiden kristallographisch unabhängigen $[FY_3]^{8+}$ -Dreiecke dimerisieren über eine gemeinsame Y1...Y4-Kante zu

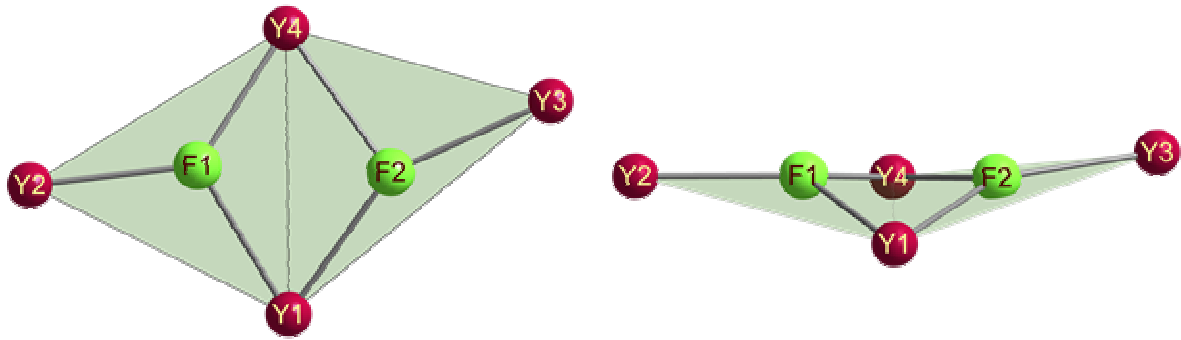


Abb. 3.2.8: Aufsicht (*links*) und Blick von der Seite (*rechts*) auf die isolierten $[F_2Y_4]^{10+}$ -Einheiten in $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$.

$[F_2Y_4]^{10+}$ -Einheiten (Abb. 3.2.8), in denen die F^- -Anionen mit einem $F1 \cdots F2$ -Abstand von 254 pm noch weit genug voneinander entfernt liegen. In der Kristallstruktur von $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ (Abb. 3.2.9) werden die drei Baueinheiten gemäß $[SiO_4]^{4-}$, $[Si_2O_7]^{6-}$ und $[F_2Y_4]^{10+}$ entlang $[001]$ aneinander gereiht, wobei sich die Reihenfolge aufgrund des Inversionszentrums in den beiden benachbarten Reihen jeweils umkehrt.

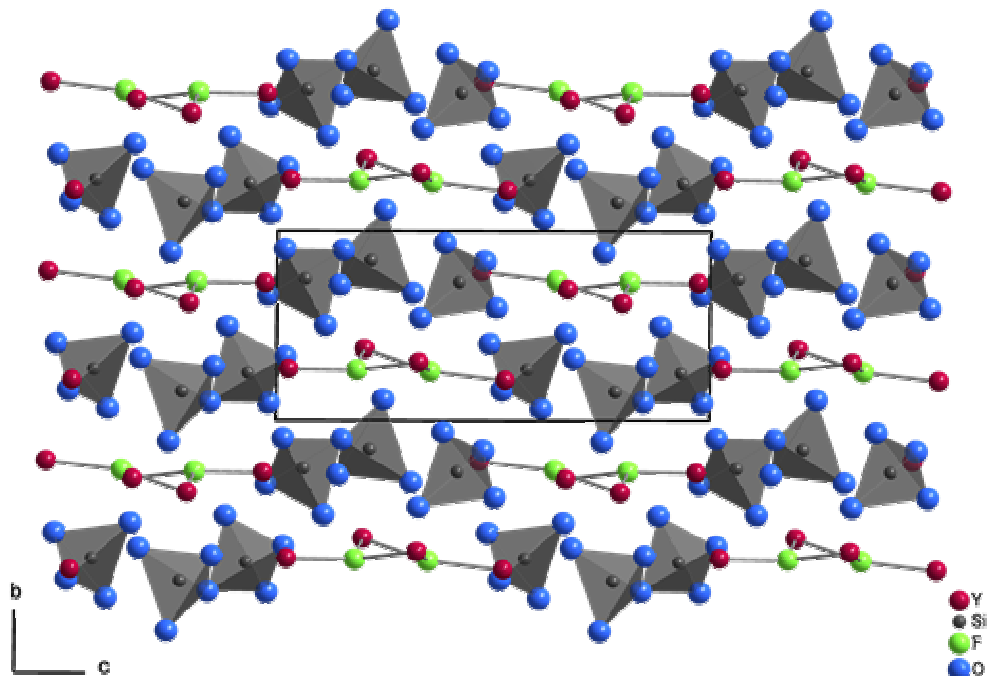


Abb. 3.2.9: Blick auf die Kristallstruktur von $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ parallel $[100]$.

3.2.2.3 Strukturdaten von $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ **Tabelle 3.2.2.1:** Kristallographische Daten für $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|--|---|--|
| Kristallsystem | | triklin |
| Raumgruppe | | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 2 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 649,87(5) |
| | b / pm | 661,96(5) |
| | c / pm | 1329,78(9) |
| | α / grd | 87,418(4) |
| | β / grd | 85,702(4) |
| | γ / grd | 60,854(3) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 150,014 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4,359 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 8 / 8 / 17 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grd}$ | 28,17 |
| F(000) | | 608 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 23,52 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 12473 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 2427 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 1475 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,220 / 0,148 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,121 / 0,055 |
| w R_2 | | 0,107 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 0,982 |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,0029(6) |
| Restelektronendichte, $\rho / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | | max.: 1,57 min.: -1,42 |

Tabelle 3.2.2.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Y1 | $2i$ | 0,3229(2) | 0,3790(2) | 0,20317(8) | 102(3) |
| Y2 | $2i$ | 0,9401(2) | 0,2732(2) | 0,02756(8) | 83(3) |
| Y3 | $2i$ | 0,2194(2) | 0,2131(2) | 0,52890(8) | 83(3) |
| Y4 | $2i$ | 0,8201(2) | 0,3071(2) | 0,32901(8) | 84(3) |
| F1 | $2i$ | 0,0366(11) | 0,2679(11) | 0,1862(5) | 118(14) |
| F2 | $2i$ | 0,2019(11) | 0,2616(11) | 0,3554(5) | 144(15) |
| Si1 | $2i$ | 0,4925(5) | 0,2508(6) | 0,9343(2) | 98(7) |
| Si2 | $2i$ | 0,2335(5) | 0,1526(5) | 0,7833(2) | 85(7) |
| Si3 | $2i$ | 0,2675(5) | 0,7298(5) | 0,4207(2) | 78(7) |
| O1 | $2i$ | 0,2654(13) | 0,3396(14) | 0,0197(6) | 120(17) |
| O2 | $2i$ | 0,2523(13) | 0,9039(13) | 0,0181(6) | 117(17) |
| O3 | $2i$ | 0,5550(14) | 0,5023(14) | 0,1127(6) | 145(18) |
| O4 | $2i$ | 0,4646(12) | 0,0987(13) | 0,8473(5) | 86(16) |
| O5 | $2i$ | 0,2042(13) | 0,3248(13) | 0,6867(5) | 81(16) |
| O6 | $2i$ | 0,6842(13) | 0,1117(13) | 0,2472(6) | 122(17) |
| O7 | $2i$ | 0,0069(13) | 0,7152(13) | 0,1437(6) | 116(17) |
| O8 | $2i$ | 0,4064(13) | 0,8414(13) | 0,4786(6) | 92(16) |
| O9 | $2i$ | 0,4234(13) | 0,5444(14) | 0,3321(6) | 132(18) |
| O10 | $2i$ | 0,8272(13) | 0,4057(14) | 0,4931(6) | 135(18) |
| O11 | $2i$ | 0,0157(13) | 0,9376(13) | 0,3873(6) | 89(17) |

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha].$$

Tabelle 3.2.2.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Y}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Y1 | 90(6) | 126(6) | 88(6) | 19(5) | -27(4) | -50(5) |
| Y2 | 88(5) | 79(6) | 77(6) | -8(4) | -13(4) | -36(4) |
| Y3 | 82(5) | 81(6) | 78(6) | -1(4) | -23(4) | -32(5) |
| Y4 | 79(5) | 88(6) | 76(6) | -8(4) | -11(4) | -34(4) |
| F1 | 136(34) | 126(36) | 87(34) | -6(28) | -53(27) | -54(29) |
| F2 | 129(33) | 199(39) | 123(35) | 34(30) | -38(28) | -95(30) |
| Si1 | 73(15) | 95(16) | 107(16) | -17(13) | -22(12) | -22(13) |
| Si2 | 83(15) | 58(16) | 77(16) | -19(12) | -2(12) | -5(12) |
| Si3 | 79(15) | 83(16) | 77(16) | 2(13) | 6(12) | -44(13) |
| O1 | 158(42) | 195(45) | 88(41) | -33(34) | 55(33) | -154(38) |
| O2 | 105(41) | 103(43) | 158(45) | 14(35) | 6(34) | -65(35) |
| O3 | 171(44) | 119(44) | 100(43) | 57(35) | -31(34) | -37(36) |
| O4 | 46(36) | 131(42) | 106(41) | 29(33) | -52(31) | -59(33) |
| O5 | 102(39) | 67(40) | 78(39) | -23(32) | 24(31) | -45(33) |
| O6 | 62(38) | 30(39) | 261(48) | -42(34) | -13(34) | -10(32) |
| O7 | 110(41) | 102(42) | 89(41) | 21(33) | 17(32) | -19(34) |
| O8 | 80(38) | 101(41) | 124(41) | -20(33) | -44(32) | -60(33) |
| O9 | 137(42) | 208(48) | 91(41) | -36(35) | -1(33) | -113(38) |
| O10 | 121(41) | 121(43) | 92(41) | -9(33) | -34(33) | 1(34) |
| O11 | 50(37) | 127(42) | 103(41) | 8(33) | -61(31) | -46(33) |

Tabelle 3.2.2.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grd) für $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$.

| | | d / pm | | | d / pm | | | d / pm | | | |
|-------|-------|-------------------------|----------|-------|-------------------------|------|----------|-------------------------|-------|-------|----------|
| Y1 | – O6 | 224,8(7) | Y2 | – O2 | 221,6(8) | Si1 | – O3 | 161,3(8) | | | |
| | – O3 | 228,6(8) | | – F1 | 223,9(6) | | – O2 | 162,6(8) | | | |
| | – O7 | 233,0(7) | | – O7 | 228,1(8) | | – O4 | 164,4(8) | | | |
| | – F1 | 233,7(6) | | – O2' | 229,5(7) | | – O1 | 166,6(8) | | | |
| | – F2 | 235,3(6) | | – O1 | 232,2(8) | | | | | | |
| | – O9 | 236,6(7) | | – O1' | 235,4(7) | Si2 | – O6 | 162,2(8) | | | |
| | – O1 | 254,0(8) | | – O3 | 242,4(8) | | – O7 | 163,3(8) | | | |
| | – O4 | 285,6(8) | | | | | – O5 | 163,7(8) | | | |
| | | | | | | | – O4 | 165,7(7) | | | |
| Y3 | – O5 | 223,6(7) | Y4 | – F1 | 222,3(6) | Si3 | – O11 | 162,1(7) | | | |
| | – O8 | 225,7(8) | | – O6 | 224,0(8) | | – O9 | 163,2(8) | | | |
| | – O8' | 227,3(7) | | – O11 | 226,9(8) | | – O8 | 166,0(7) | | | |
| | – O10 | 230,5(7) | | – O9 | 227,2(8) | | – O10 | 168,4(8) | | | |
| | – F2 | 231,9(6) | | – O10 | 231,6(8) | | | | | | |
| | – O11 | 238,8(8) | | – O5 | 236,4(7) | | | | | | |
| | – O10 | 239,8(8) | | – F2 | 240,0(8) | | | | | | |
| ----- | | | | | | | | | | | |
| | | \sphericalangle / grd | | | \sphericalangle / grd | | | \sphericalangle / grd | | | |
| ----- | | | | | | | | | | | |
| O1 | – Si1 | – O3 | 100,0(4) | O4 | – Si2 | – O6 | 97,8(4) | O10 | – Si3 | – O11 | 99,8(4) |
| O2 | – Si1 | – O4 | 108,6(4) | O5 | – Si2 | – O7 | 106,6(4) | O9 | – Si3 | – O10 | 107,4(4) |
| O3 | – Si1 | – O4 | 109,4(4) | O4 | – Si2 | – O7 | 109,3(4) | O8 | – Si3 | – O10 | 108,9(4) |
| O1 | – Si1 | – O4 | 110,0(4) | O4 | – Si2 | – O5 | 111,9(4) | O8 | – Si3 | – O11 | 109,0(4) |
| O1 | – Si1 | – O2 | 113,6(4) | O5 | – Si2 | – O6 | 114,0(4) | O9 | – Si3 | – O11 | 114,6(4) |
| O2 | – Si1 | – O3 | 115,4(4) | O6 | – Si2 | – O7 | 117,1(4) | O8 | – Si3 | – O9 | 115,8(4) |
| Si1 | – O4 | – Si2 | 130,7(3) | Y1 | – F1 | – Y4 | 112,2(2) | Y3 | – F2 | – Y4 | 102,2(2) |
| | | | | Y1 | – F1 | – Y2 | 114,7(3) | Y1 | – F2 | – Y4 | 105,6(2) |
| | | | | Y2 | – F1 | – Y4 | 128,6(3) | Y1 | – F2 | – Y3 | 149,1(3) |

Tabelle 3.2.2.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $Y_4F_2[Si_2O_7][SiO_4]$.

| | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 | Si1 | Si2 | Si3 | CN |
|-----|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| F1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| F2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O1 | 1 / 1 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 4 |
| O2 | 0 / 0 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O4 | $0^{+1} / 0^{+1}$ | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 2^{+1} |
| O5 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| O6 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| O7 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| O8 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| O9 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| O10 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 4 |
| O11 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| CN | 7^{+1} | 7 | 7 | 7 | 4 | 4 | 4 | |

3.2.3 $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$: Ein weiterer Vertreter des *Fluorthalenit*-Typs

3.2.3.1 Darstellung von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

Anstelle des hypothetischen quinären Thulium-Fluorid-Oxosilicats des Formeltyps $\text{Rb}_2\text{TmFSi}_4\text{O}_{10}$ in Analogie zur cäsiumhaltigen Verbindung $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ [133] (Kap. 3.4.2) konnte überraschenderweise die seit längerem gesuchte Zusammensetzung $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ synthetisiert werden, wodurch der Existenzbereich des im *Fluorthalenit*-Typ kristallisierenden Formeltyps $\text{SE}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ mit $\text{SE}^{3+} = \text{Y}$ [106] und Dy – Er [107] noch erweitert werden konnte. Mit dieser Syntheseroute sind auch die bereits bekannten Homologen erhältlich. Für die Darstellung wird das jeweilige Selten-Erd-Metall(III)-Oxid (SE_2O_3) sowie -Fluorid (SEF_3) und Siliciumdioxid (SiO_2) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 1 mit einem Überschuss an Rubidiumbromid (RbBr) als Flussmittel in gasdicht verschweißten Platinkapseln, welche zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Kieselglas-Sekundärampullen eingeschmolzen werden, für acht Tage bei 750 °C umgesetzt. Nach dem Abkühlen der Ampullen mit einer Rate von 10 °C/h auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt durch Waschen mit Wasser von Flussmittelresten befreit. Die Einkristalle erscheinen als transparente, hydrolyse- und luftstabile, rautenförmige Plättchen mit der jeweiligen Eigenfarbe der Lanthanoid(III)-Kationen.

3.2.3.2 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

Das Thulium-Fluorid-Oxosilicat $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ [106] im *Fluorthalenit*-Typ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 725,04(6)$, $b = 1102,43(9)$, $c = 1032,57(8)$ pm, $\beta = 97,185(7)^\circ$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die drei kristallographisch unabhängigen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder verknüpfen über gemeinsame Ecken zu einer offenen, hufeisenförmigen *catena*-Trisilicat-Einheit $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (Abb. 3.2.10, links), in denen die Tetraeder über O4 mit einem Si1–O4–Si2-Winkel von 133° und über O7 mit einem Si2–O7–Si3-Winkel von 138° verbunden sind. Die Si–O-Abstände stimmen mit Werten von 160 bis 165 pm gut mit jenen bekannter Thulium-Oxodisilicate wie B- $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($d(\text{Si}-\text{O}) = 160 - 165$ pm) [60] und C- $\text{Tm}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($d(\text{Si}-\text{O}) = 161 - 164$ pm) [134] überein. Entlang [010] sind die $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ -Anionen abwechselnd nach links und nach rechts geöffnet, so dass eine wellenförmige, schichtartige Anordnung

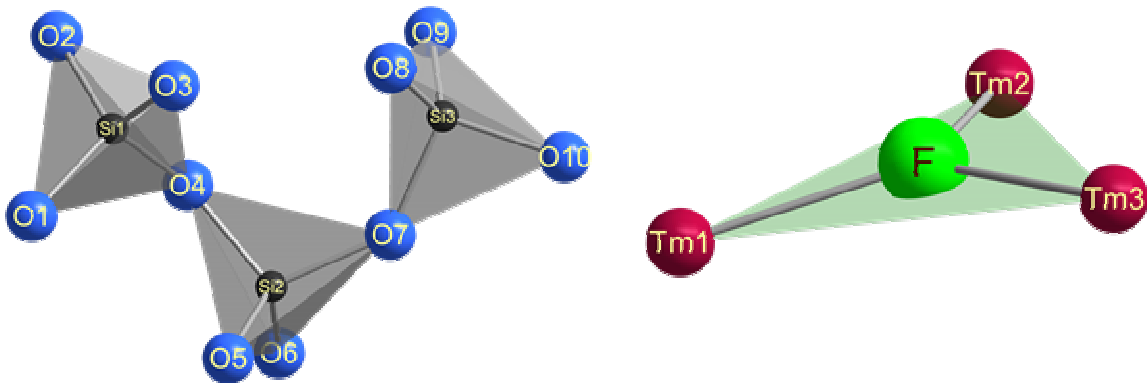


Abb. 3.2.10: *Catena*-Oxotrisilicat-Einheit $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (*links*) und $[\text{FTm}_3]^{8+}$ -Dreieck (*rechts*) in der Kristallstruktur von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

resultiert. Zwischen diesen *Pseudo*-Schichten kommen fast planare, isolierte $[\text{FTm}_3]^{8+}$ -Dreiecke zu liegen (Abb. 3.2.10, *rechts*), wodurch die Elektroneutralität der Kristallstruktur (Abb. 3.2.11) gewährleistet wird. Die F^- -Anionen sind dabei um 20 pm aus der $(\text{Tm}_1 \cdots \text{Tm}_2 \cdots \text{Tm}_3)$ -Dreiecksfläche ausgelenkt und die F-Tm -Abstände liegen zwischen 220 und 235 pm.

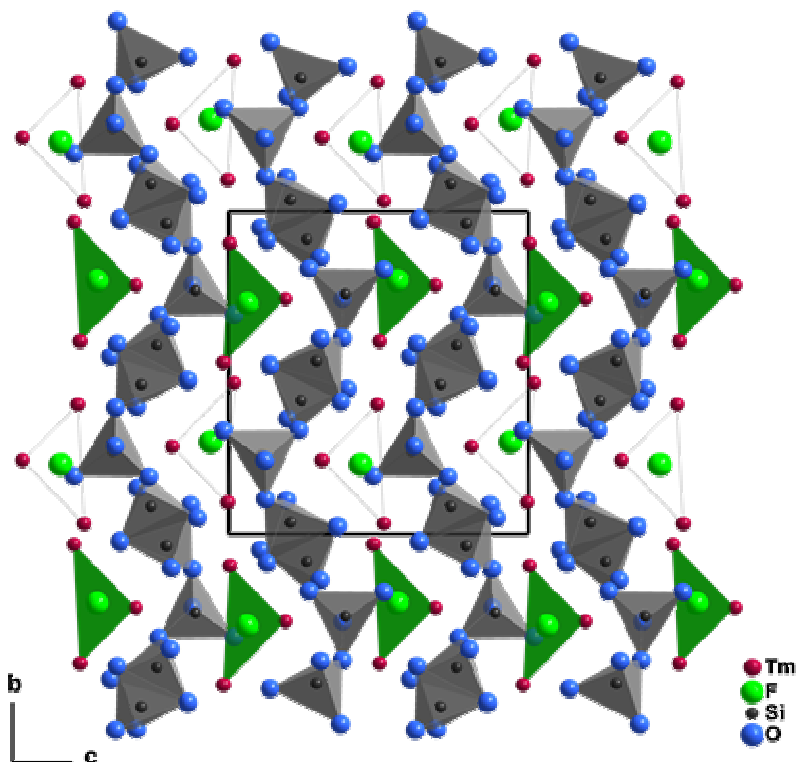


Abb. 3.2.11:
Blick auf die Gesamtstruktur von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ entlang $[100]$.

Jedes der drei kristallographisch unterschiedlichen Tm^{3+} -Kationen ist somit jeweils einmal an das F^- -Anion gebunden. Für die kompletten Koordinationssphären werden die $(\text{Tm}1)^{3+}$ -Kationen zusätzlich von sechs *plus eins* O^{2-} -Anionen in Form verzerrter quadratischer Antiprismen und die $(\text{Tm}2)^{3+}$ - sowie $(\text{Tm}3)^{3+}$ -Kationen von jeweils sechs O^{2-} -Anionen in Form von verzerrten einfach-überkappten, trigonalen Antiprismen oder Prismen umgeben (Abb. 3.2.12).

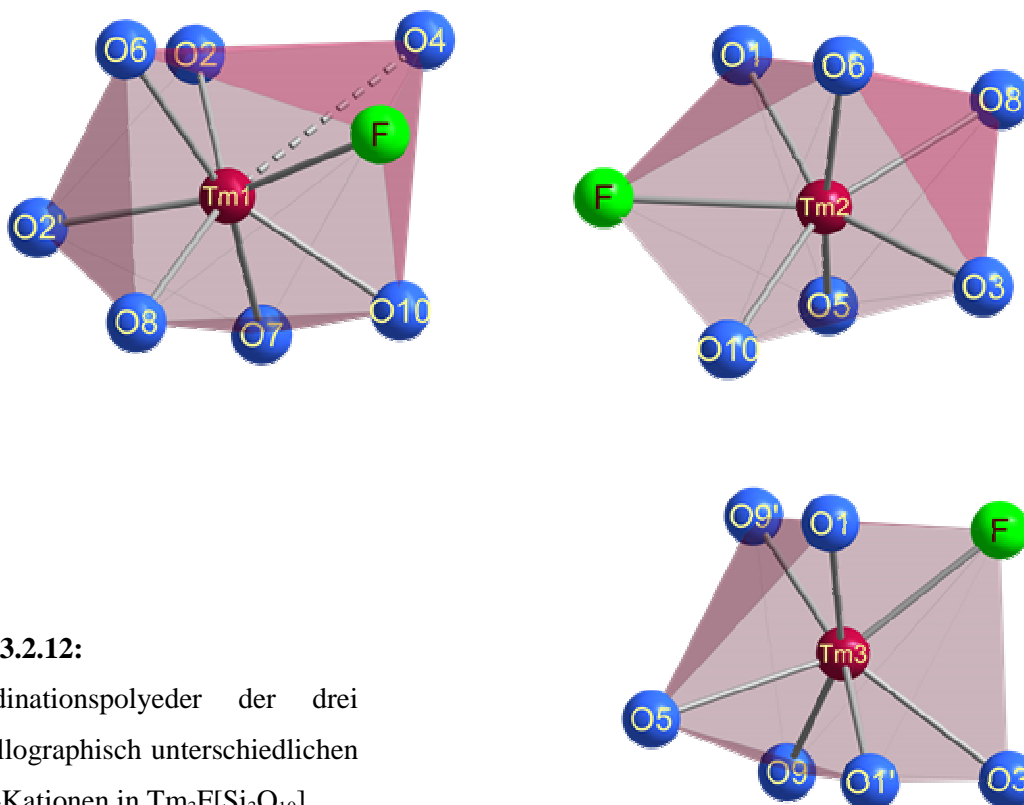


Abb. 3.2.12:

Koordinationspolyeder der drei kristallographisch unterschiedlichen Tm^{3+} -Kationen in $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

Die Tm-O -Abstände weisen Werte von 220 bis 268 plus 292 pm auf. Verglichen mit Oxodisilicaten, Oxid-Oxosilicaten oder auch Sulfid-Oxodisilicaten des Thuliums, beispielsweise $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im B-Typ ($d(\text{Tm-O}) = 220 - 274 + 287 - 309$ pm, $\text{CN}(\text{Tm}^{3+}) = 6 + 3, 7 + 1$, und 8) [60], $\text{Tm}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ ($d(\text{Tm-O}) = 218 - 250 + 322$ pm, $\text{CN}(\text{Tm}^{3+}) = 7$ und $8 + 1$) [135] und $\text{Tm}_4\text{S}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($d(\text{Tm-O}) = 225 - 251 + 317$ pm, $\text{CN}(\text{Tm}^{3+}) = 6 + 1$ und 9) [136], stimmen diese Werte gut miteinander überein. Ebenso liegen die Tm-F -Abstände ($d(\text{Tm-F}) = 220 - 235$ pm) im gleichen Intervall wie etwa in BaTm_2F_8 ($d(\text{Tm-F}) = 222 - 231$ pm, $\text{CN}(\text{Tm}^{3+}) = 8$) [137] oder $\text{TmF}[\text{AuF}_4]_2$ ($d(\text{Tm-F}) = 212 - 238$ pm, $\text{CN}(\text{Tm}^{3+}) = 8$) [138].

3.2.3.3 Strukturdaten von $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ Tabelle 3.2.3.1: Kristallographische Daten für $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|--|---|--|
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | $P2_1/n$ (Nr. 14) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 4 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 725,04(6) |
| | b / pm | 1102,43(9) |
| | c / pm | 1032,57(8) |
| | β / grad | 97,185(7) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 123,282 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 6,246 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 9 / 14 / 13 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,36 |
| F(000) | | 1352 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 32,73 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 23467 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 2046 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 2007 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,082 / 0,037 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,027 / 0,026 |
| wR_2 | | 0,060 |
| Goodness of Fit ($GooF$) | | 1,181 |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,0031(1) |
| Restelektronendichte, | $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | <i>max.:</i> 2,32 <i>min.:</i> -2,65 |

Tabelle 3.2.3.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Tm1 | 4e | 0,30151(4) | 0,40156(3) | 0,49629(3) | 60(1) |
| Tm2 | 4e | 0,40500(4) | 0,27124(3) | 0,81112(3) | 52(1) |
| Tm3 | 4e | 0,26348(4) | 0,03200(3) | 0,51734(3) | 57(1) |
| F | 4e | 0,1957(6) | 0,2150(4) | 0,4397(4) | 94(8) |
| Si1 | 4e | 0,0247(3) | 0,0861(2) | 0,7410(2) | 42(3) |
| Si2 | 4e | 0,2321(3) | 0,2447(2) | 0,1107(2) | 48(3) |
| Si3 | 4e | 0,4943(3) | 0,0367(2) | 0,2079(2) | 42(3) |
| O1 | 4e | 0,0134(7) | 0,0252(5) | 0,3630(5) | 71(9) |
| O2 | 4e | 0,0423(7) | 0,0501(5) | 0,8934(5) | 62(9) |
| O3 | 4e | 0,2099(7) | 0,1431(5) | 0,6967(5) | 70(9) |
| O4 | 4e | 0,3448(7) | 0,3225(5) | 0,2319(5) | 84(9) |
| O5 | 4e | 0,2695(7) | 0,3198(5) | 0,9829(5) | 81(9) |
| O6 | 4e | 0,0155(7) | 0,2277(4) | 0,1200(5) | 66(9) |
| O7 | 4e | 0,3194(7) | 0,1082(5) | 0,1224(5) | 75(9) |
| O8 | 4e | 0,1860(7) | 0,3946(5) | 0,6927(5) | 74(9) |
| O9 | 4e | 0,4666(7) | 0,0208(5) | 0,3621(5) | 72(9) |
| O10 | 4e | 0,0267(7) | 0,4103(5) | 0,3721(5) | 56(9) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13}\cos\beta)]$.

Tabelle 3.2.3.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Tm1 | 45(5) | 79(2) | 53(2) | 0(1) | 0(1) | -14(1) |
| Tm2 | 50(2) | 63(2) | 42(2) | -2(1) | 6(1) | 4(1) |
| Tm3 | 50(2) | 72(2) | 49(2) | -1(1) | 1(1) | 8(1) |
| F | 62(18) | 62(20) | 150(22) | 17(15) | -21(15) | -7(15) |
| Si1 | 32(8) | 64(8) | 32(8) | -5(6) | 9(6) | 3(6) |
| Si2 | 23(8) | 75(8) | 47(8) | 11(6) | 11(6) | -5(6) |
| Si3 | 24(8) | 57(8) | 47(8) | 3(6) | 6(6) | -4(6) |
| O1 | 45(22) | 73(23) | 85(23) | -6(18) | -27(17) | -10(17) |
| O2 | 44(21) | 93(23) | 46(21) | 16(17) | -13(17) | 44(17) |
| O3 | 51(21) | 84(23) | 70(22) | 7(18) | -7(17) | -29(18) |
| O4 | 94(23) | 103(24) | 60(22) | 9(19) | 26(17) | -16(19) |
| O5 | 123(23) | 80(24) | 49(22) | -2(19) | 46(18) | 11(19) |
| O6 | 81(23) | 83(24) | 41(21) | 0(17) | 32(17) | -8(18) |
| O7 | 45(21) | 79(23) | 97(23) | 8(18) | -10(17) | 5(17) |
| O8 | 83(23) | 72(23) | 70(22) | 12(18) | 19(18) | 17(18) |
| O9 | 43(21) | 127(24) | 50(22) | 11(18) | 23(17) | 2(18) |
| O10 | 42(20) | 81(24) | 40(21) | 17(18) | -16(16) | -35(17) |

Tabelle 3.2.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grd) für $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

| | d / pm | | d / pm | | d / pm |
|----------------|-------------------------|---------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| Tm1 – O2 | 221,9(5) | Tm2 – O5 | 219,9(5) | Tm3 – F | 220,4(4) |
| – O2' | 222,2(5) | – O6 | 222,1(5) | – O9 | 226,0(5) |
| – O10 | 223,3(4) | – O3 | 223,0(5) | – O1 | 226,1(5) |
| – F | 224,7(4) | – O10 | 224,5(5) | – O3 | 229,4(5) |
| – O8 | 229,0(5) | – O8 | 232,0(5) | – O9' | 231,2(5) |
| – O6 | 236,1(5) | – F | 235,1(4) | – O5 | 235,2(5) |
| – O7 | 268,2(5) | – O1 | 241,6(5) | – O1' | 256,4(5) |
| – O4 | 292,0(5) | | | | |
| Si1 – O3 | 160,0(5) | Si2 – O6 | 159,6(5) | Si3 – O8 | 160,8(5) |
| – O2 | 161,2(5) | – O5 | 160,9(5) | – O10 | 161,7(5) |
| – O1 | 163,1(5) | – O7 | 163,1(5) | – O9 | 163,9(5) |
| – O4 | 164,2(5) | – O4 | 164,7(5) | – O7 | 165,2(5) |
| ----- | | | | | |
| | \sphericalangle / grd | | \sphericalangle / grd | | \sphericalangle / grd |
| O2 – Si1 – O4 | 99,9(3) | O4 – Si2 – O5 | 103,7(3) | O7 – Si1 – O10 | 97,0(3) |
| O1 – Si1 – O3 | 100,7(3) | O6 – Si2 – O7 | 105,2(3) | O7 – Si1 – O8 | 109,8(3) |
| O1 – Si1 – O4 | 110,9(3) | O4 – Si2 – O7 | 105,9(3) | O8 – Si1 – O9 | 111,0(3) |
| O2 – Si1 – O3 | 114,1(3) | O5 – Si2 – O6 | 112,2(3) | O8 – Si1 – O10 | 112,5(3) |
| O3 – Si1 – O4 | 115,6(3) | O4 – Si2 – O6 | 114,4(3) | O9 – Si1 – O10 | 112,9(3) |
| O1 – Si1 – O2 | 116,3(3) | O5 – Si2 – O7 | 115,6(3) | O7 – Si1 – O9 | 113,0(3) |
| Si1 – O4 – Si2 | 132,7(2) | Tm1 – F – Tm2 | 109,9(2) | | |
| Si2 – O7 – Si3 | 138,1(3) | Tm2 – F – Tm3 | 114,1(2) | | |
| | | Tm1 – F – Tm3 | 133,6(2) | | |

Tabelle 3.2.3.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Tm}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

| | Tm1 | Tm2 | Tm3 | Si1 | Si2 | Si3 | CN |
|-----|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| F | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 4 |
| O2 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O3 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 3 |
| O4 | $0^{+1} / 0^{+1}$ | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 2^{+1} |
| O5 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| O6 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| O7 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 3 |
| O8 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| O9 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| O10 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 3 |
| CN | 7^{+1} | 7 | 7 | 4 | 4 | 4 | |

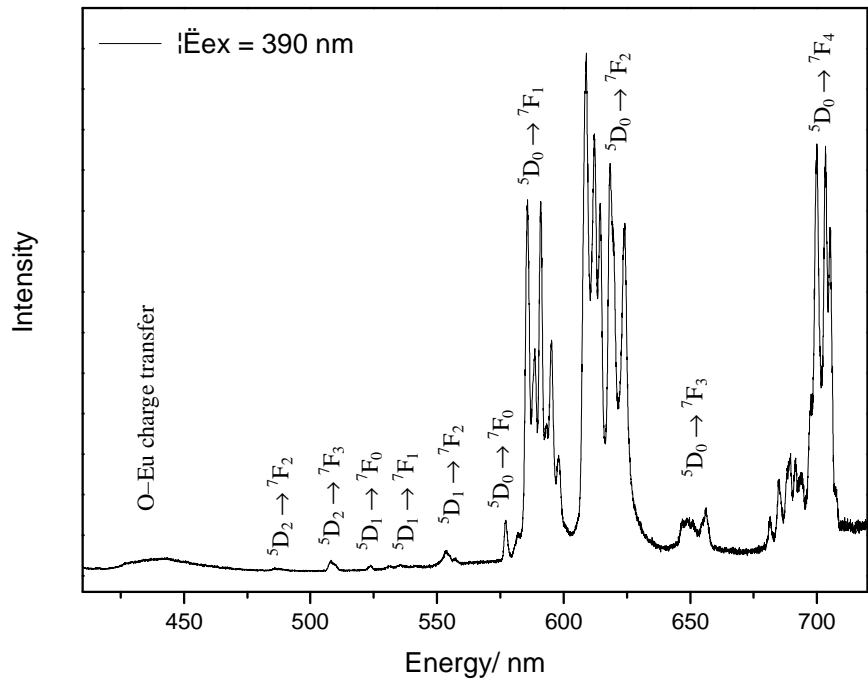
3.2.4 Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$)

3.2.4.1 Präparation von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$)

Die mit Eu^{3+} , Tb^{3+} und Er^{3+} dotierten Yttrium-Fluorid-Oxosilicate $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ lassen sich mit der ursprünglichen Synthesemethode [106] herstellen. Dazu werden Yttriumsesequioxid (Y_2O_3), Yttriumtrifluorid (YF_3) und Siliciumdioxid (SiO_2) im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 3 mit einem Überschuss an Cäsiumchlorid (CsCl) als Flussmittel und zur Dotierung mit 3 mol-% (bezogen auf YF_3) des entsprechenden Lanthanoidtrifluorids LnF_3 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) in Platinampullen bei 700 °C für sieben Tage umgesetzt. Anschließend können die Produkte durch Waschen von den Flussmittelresten befreit und mittels Pulverdiffraktometrie die Phasenreinheit geprüft werden. Die Emissions- und Anregungsspektren der Proben wurden im Arbeitskreis von Frau Prof. Claudia Wickleder (Universität Siegen) auf dem Spektrometer Fluorolog III UV-VIS-NIR (Fa. Horiba Jobin-Yvon, Unterhaching) bei Raumtemperatur aufgenommen.

3.2.4.2 Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$)

In den $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Ln}^{3+}$ -Leuchtstoffen können die dotierenden Ln^{3+} -Kationen ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) alle drei kristallographisch unterschiedlichen Yttrium-Lagen des Wirtsgitters besetzen. Das bei 390 nm aufgenommene Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 3.2.13, oben) zeigt sowohl starke Reflexe aufgrund des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs als auch des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergangs von Eu^{3+} . Bedingt durch die drei verschiedenen Kationen-Lagen und der niedrigen Symmetrie für die Eu^{3+} -Lagen in der Kristallstruktur ist das $^7\text{F}_1$ -Niveau in neun Komponenten aufgespalten. Die Existenz des schwachen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergangs weist darauf hin, dass nur die Symmetrien C_n , C_{nv} oder C_s möglich sind. Zudem werden $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge beobachtet. Die schwache, breite Bande bei 442 nm deutet auf einen O–Eu-Charge-Transfer-Übergang hin. In dem bei 585 nm aufgenommenen Anregungsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 3.2.13, unten) sind zum Einen die f–f-Übergänge der Eu^{3+} -Kationen sichtbar und zum Anderen eine breite Bande bei 316 nm, welche wiederum auf den O–Eu-Charge-Transfer-Übergang (LMCT) hinweist.

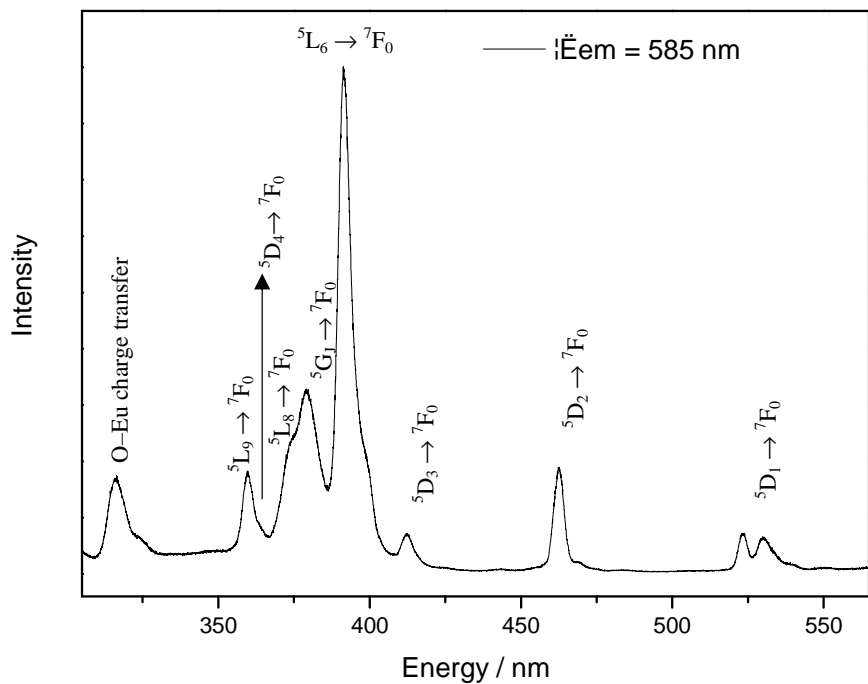

Abb. 3.2.13:

Oben:

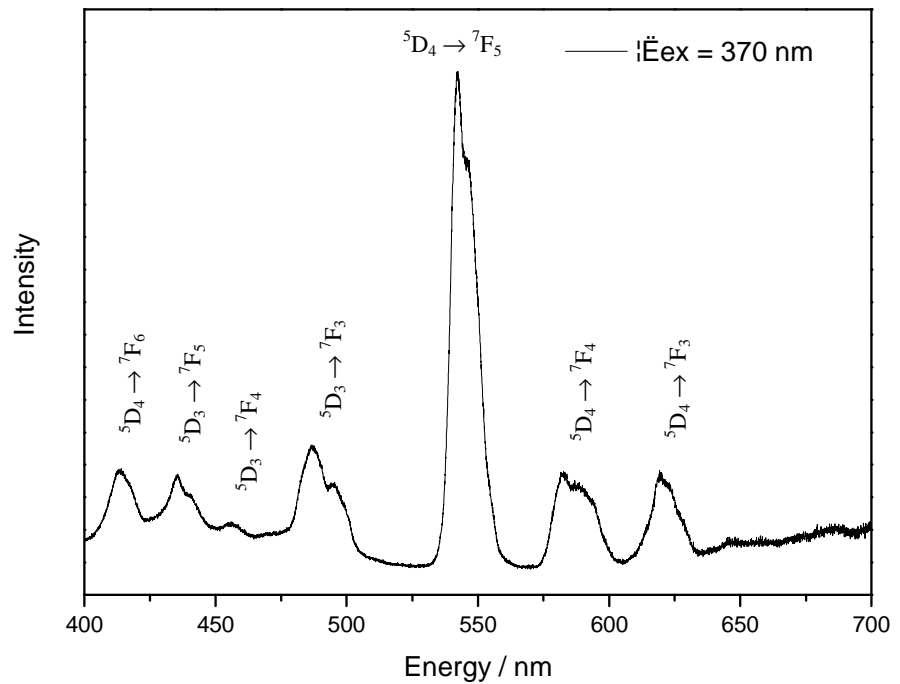
Emissionsspektrum
von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Eu}^{3+}$,
angeregt bei 390 nm
(Raumtemperatur);

unten:

Anregungsspektrum
von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Eu}^{3+}$,
aufgenommen mit der
maximalen Emissions-
energie von 585 nm
bei Raumtemperatur.



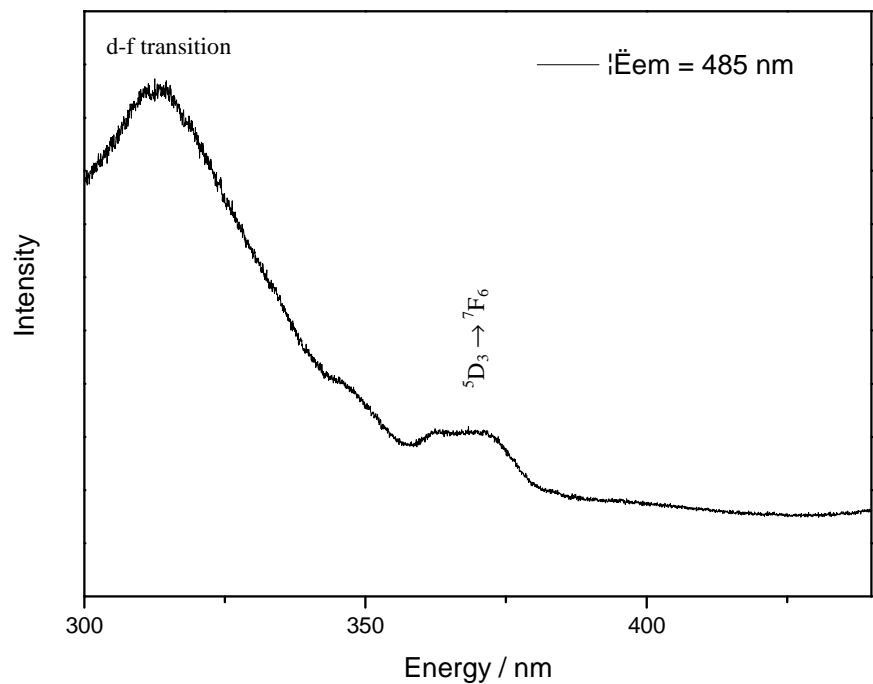
Das bei 370 nm aufgenommene Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Tb}^{3+}$ (Abb. 3.2.14, *oben*) zeigt breite Banden für die $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ - und $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ -Übergänge. Aufgrund der vielfältigen Entartungsmöglichkeiten scheinen diese Banden üblicherweise breit zu sein. In dem bei 485 nm aufgenommenen Anregungsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Tb}^{3+}$ (Abb. 3.2.14, *unten*) ist

**Abb. 3.2.14:***Oben:*

Emissionsspektrum
von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Tb}^{3+}$,
angeregt bei 370 nm
(Raumtemperatur);

unten:

Anregungsspektrum
von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Tb}^{3+}$,
aufgenommen mit der
maximalen Emissions-
energie von 485 nm
(Raumtemperatur).



der ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergang der Tb^{3+} -Kationen sowie eine starke, breite Bande sichtbar, die durch den erlaubten Übergang von $4f^8$ nach $4f^75d^1$ entsteht.

In dem bei 375 nm detektierten Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Er}^{3+}$ (Abb. 3.2.15, *oben*) sind zwischen 635 und 550 nm eine große Anzahl an Banden für den ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ -Übergang

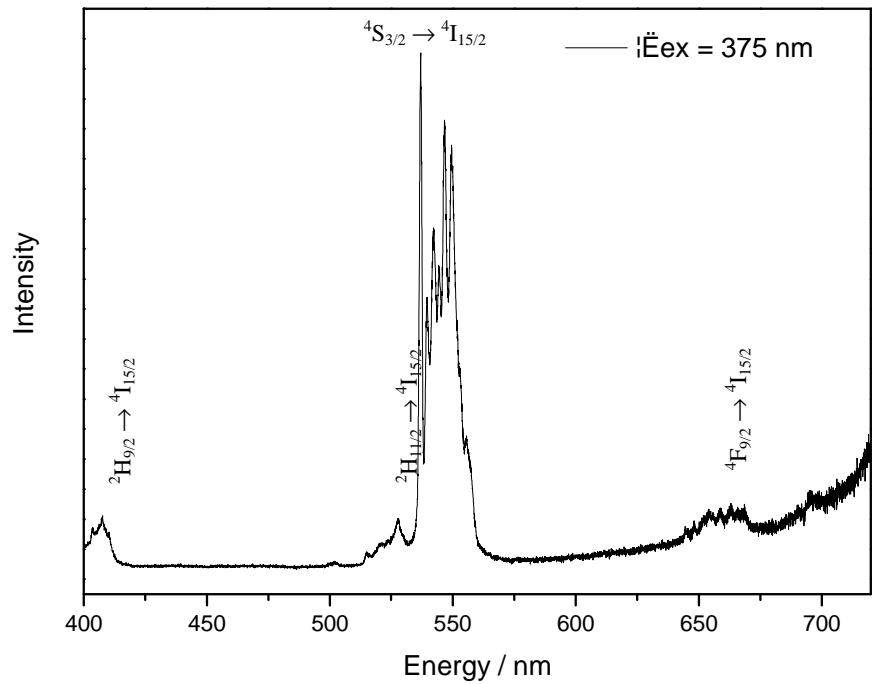


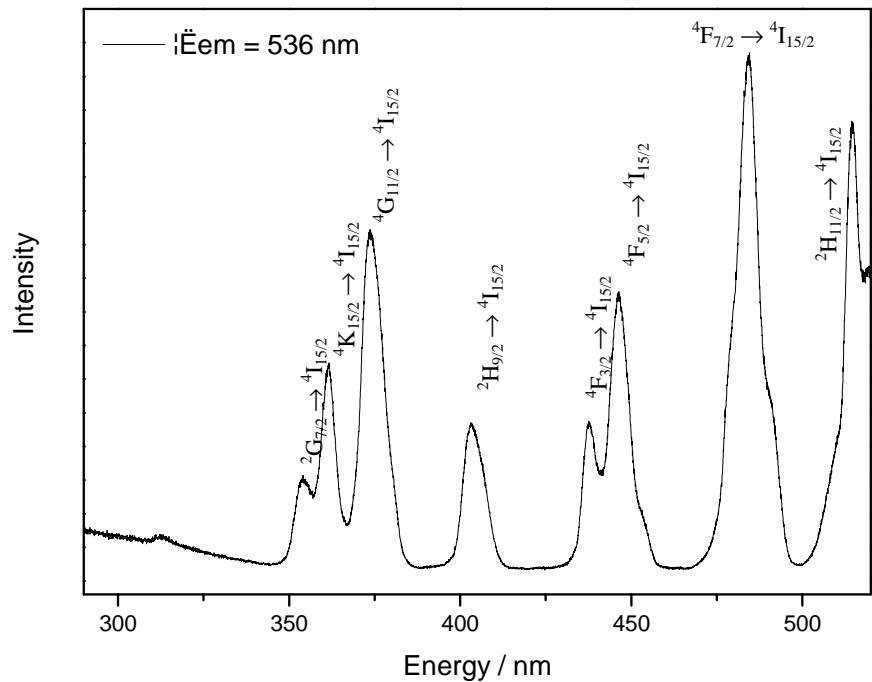
Abb. 3.2.15:

Oben:

Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Er}^{3+}$, angeregt bei 375 nm (Raumtemperatur);

unten:

Anregungsspektrum von $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]:\text{Er}^{3+}$, aufgenommen mit der maximalen Emissionsenergie von 536 nm (Raumtemperatur).



erkennbar. Zudem zeigt das bei 536 nm aufgenommene Anregungsspektrum (Abb. 3.2.15, unten) für die f-f-Übergänge zahlreiche starke Banden. Dies weist darauf hin, dass hier die Lumineszenz fast ausschließlich durch die verbotenen f-f-Übergänge der Er^{3+} -Kationen hervorgerufen wird.

3.3 Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Da in den bislang beschriebenen Kristallstrukturen (Kapitel 3.1 und 3.2) ein verhältnismäßig höherer Anteil an Selten-Erd-Metall(III)-Kationen gegenüber den einfach aufgebauten Silicat-Bausteinen vorliegt, wird außer bei den Selten-Erd-Metall(III)-Oxodisilicaten der Einbau von zusätzlichen Anionen zum Ladungsausgleich benötigt. Dieses Verhältnis ändert sich jedoch bei den Alkalimetall-Derivaten der Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate zugunsten zunehmend komplexer aufgebauter Oxosilicat-Einheiten, allerdings mit Ausnahme des formal einfachsten Verbindungstypen, einem *ortho*-Oxosilicat der Zusammensetzung $ASE[\text{SiO}_4]$. Für den Fall $\text{NaSE}[\text{SiO}_4]$ werden drei Modifikationen realisiert: der orthorhombische A-Typ ($Pna2_1$) für die großen Selten-Erd-Metall-Kationen ($SE^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) [54, 139], der tetragonale B-Typ ($I4/m$) für die mittelgroßen Selten-Erd-Metall-Kationen ($SE^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [54] und der ebenfalls orthorhombische C-Typ ($Pna2_1$) für die kleinen Selten-Erd-Metall-Kationen ($SE^{3+} = \text{Er} - \text{Lu}$ sowie Y) [54]. Die lithiumhaltigen Vertreter $\text{LiSE}[\text{SiO}_4]$ [54] ($SE^{3+} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$; für Sc wird zudem die Raumgruppe $Pnma$ vorgeschlagen [140]) kristallisieren ebenso in diesem orthorhombischen C-Typ. In den bekannten Oxodisilicaten der Zusammensetzung $A_3SE[\text{Si}_2\text{O}_7]$ lässt sich rein formal in der Summenformel ein Selten-Erd-Metall-Kationen der Oxodisilicate $SE_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ durch drei Alkalimetall-Kationen ersetzen. Nach *Felsche* (1973) [54] wird für die Verbindungsklasse $\text{K}_3Ln[\text{Si}_2\text{O}_7]$ der hexagonale A-Typ ($P6_3/mcm$) ausgebildet, obwohl damals nur die Europium-Verbindung $\text{K}_3\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [141] bekannt war. Der Existenzbereich konnte erst 1987 mit $\text{K}_3\text{Nd}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [142] und 2005 mit den isotypen Vertretern $\text{K}_3Ln[\text{Si}_2\text{O}_7]$ für $Ln^{3+} = \text{Gd}$ bis Yb [143] erweitert werden. Zudem kristallisiert die Lutetium-Verbindung [143] in einem eigenen, ebenfalls hexagonalen Strukturtyp in der Raumgruppe $P6_3/mmc$, der als C-Typ bezeichnet wird, da *Felsche* [54] die natriumhaltigen Disilicate $\text{Na}_3SE[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($SE^{3+} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$; orthorhombisch, $Pnma$) bereits 1972 als B-Typ in die Literatur eingeführt hatte. Die außerdem bekannten, dem A-Typ ähnelnden, hexagonalen natriumhaltigen Vertreter $\text{Na}_3SE[\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $SE^{3+} = \text{Y}, \text{Tm}$ und Lu kristallisieren jedoch in einer niedrigeren Symmetrie ($P6_3$ oder $P6_3/m$) [144–146].

Auch für die Formeltypen $ASE_9\text{O}_2[\text{SiO}_4]_6$ im *Apatit*-Typ mit $A^+ = \text{Li}$, $SE^{3+} = \text{Y}$; $A^+ = \text{Na}$, $SE^{3+} = \text{Y}$; $A^+ = \text{K}$, $SE^{3+} = \text{Pr}$ und $A^+ = \text{K}$, $SE^{3+} = \text{Nd}$ (hexagonal, $P6_3/m$) [147–149], $\text{Na}_4\text{Sc}_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ (orthorhombisch, $Pna2_1$) [150] und $\text{Na}_{15}\text{SE}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ mit $SE^{3+} = \text{Y}$ und Dy (trigonal, $R\bar{3}c$) [151, 152] sowie Lu (trigonal, $R32$) [153] und $\text{Na}_{8,12}\text{Y}_{3,88}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ (kubisch,

$Pa\bar{3}$) [154] kann der Aufbau der Oxosilicat-Einheiten direkt aus der Summenformel abgeleitet werden. Dies sind dementsprechend isolierte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, *cyclo*-Einheiten $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}$ und *catena*-Kettenfragmente $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$. Dagegen lassen sich die Verknüpfungsmuster für die weiteren bekannten alkalimetallhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate nicht mehr anhand der Zusammensetzung erkennen. So liegen beispielsweise für den Formeltyp $A\ddot{U}M\text{Si}_2\text{O}_6$ sowohl im A-Typ ($A^+ = \text{Na}$, $\ddot{U}M^{3+} = \text{Y}$ [155] und $A^+ = \text{Li}$, $\ddot{U}M^{3+} = \text{Sc}$ [156]; monoklin, $P2_1/c$) als auch im B-Typ ($A^+ = \text{Na}$, Li , $\ddot{U}M^{3+} = \text{Sc}$ [156, 157]; monoklin, $C2/c$) unendliche Oxosilicat-Ketten, im C-Typ ($A^+ = \text{Na}$, $\ddot{U}M^{3+} = \text{Y}$; monoklin, $C2/c$) [158] jedoch *cyclo*-Einheiten $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ vor. Außerdem treten als Strukturtypen beispielsweise die *Phyllo*-Oxosilicate $\text{NaLnSi}_6\text{O}_{14}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$, Nd ; orthorhombisch, *Ibam*) mit Einfachschichten [159], die *Phyllo*-Oxosilicate $\text{Na}_3\text{SESi}_3\text{O}_9$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}$, Er ; orthorhombisch, $P2_12_12_1$) mit Doppelschichten [160, 161], die *Ino*-Oxosilicate $\text{Na}_3\text{LnSi}_3\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$) mit Einfachketten [162] und $\text{K}_3\text{LnSi}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$, Ho , Lu ; orthorhombisch, $Pmn2_1$) mit Einfachketten [163–165], die *Ino*-Oxosilicate $\alpha\text{-Na}_3\text{SESi}_6\text{O}_{15}$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}$, Dy ; orthorhombisch, *Cmca*) mit Doppelketten [166, 167], die *Cyclo*-Oxosilicate $\beta\text{-Na}_3\ddot{U}M\text{Si}_6\text{O}_{15}$ ($\ddot{U}M^{3+} = \text{Y}$; orthorhombisch, *Ibam*) mit Doppeldreiringen [168] sowie die *Phyllo*-Oxosilicate $\gamma\text{-Na}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$, Nd , orthorhombisch, *Cmm2* oder *Pmm2*) mit Einfachschichten [26, 169], $\alpha\text{-K}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$; orthorhombisch, *Pnma*) mit Einfachschichten [170, 171], $\beta\text{-K}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$; orthorhombisch, *Cmc2_1*) mit Einfachschichten [172] und $\text{K}_7\text{Ln}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 3\text{--}4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$, Eu ; triklin, $P\bar{1}$) mit Einfachschichten [173], die *Tecto*-Oxosilicate $\text{Cs}_3\text{LnSi}_6\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$; monoklin, $P2_1/n$) mit Gerüsten [174], $\text{K}_3\text{LnSi}_7\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$; trigonal, $P\bar{3}$) mit Gerüsten [175], die *Phyllo*-Oxosilicate $\text{Cs}_3\ddot{U}M\text{Si}_8\text{O}_{19}$ ($\ddot{U}M^{3+} = \text{Sc}$, Y [176, 177]; orthorhombisch, *Pnma*) mit Doppelschichten und die *Tecto*-Oxosilicate $\text{A}_9\ddot{U}M_7\text{Si}_{24}\text{O}_{63}$ ($A^+ = \text{Rb}$, (Rb , Cs), (K , Cs), $\ddot{U}M^{3+} = \text{Y}$; trigonal, $R\bar{3}$) mit Gerüsten [178] auf. Auffallend ist hierbei zum Einen, dass inzwischen relativ viele Lithium-, Natrium- und Kalium-Vertreter bekannt sind, während lediglich ein einziger Formeltyp für Rubidium und nur zwei für Cäsium realisiert werden. Zum Anderen nimmt der Konnektivitätsgrad der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder mit größer werdenden Alkalimetallkationen zu.

Für die wohlbekannte Zusammensetzung ASESi_2O_6 gelang es im Rahmen dieser Arbeit, mit $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A-Typ (Kap. 3.3.1) neben NaYSi_2O_6 und $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ einen weiteren Vertreter darzustellen. Da die Terbium-Verbindung trotz der großen Differenz der Ionenradien von

Tb³⁺ und Y³⁺ [128, 129] erhalten werden kann, sollte auch die Synthese der dazwischen liegenden Lanthanoide (also für $SE^{3+} = Dy - Er$) möglich sein. Zudem konnten Einkristalle der formelgleichen Zusammensetzung NaTbSi₂O₆ isoliert und charakterisiert werden, deren Aufbau jedoch *nicht* als isotyp zu einem der drei bisher bekannten Typen zu bezeichnen ist. Diese Verbindung kristallisiert demnach in einer neuartigen Kristallstruktur, dem im Folgenden so genannten D-Typ (Kap. 3.3.1).

Zudem konnten auf dem Gebiet der cäsiumhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate zwei weitere Strukturtypen für zum Teil bereits bekannte Zusammensetzungen erhalten werden. So war die Synthese der homologen Reihe Cs₃LnSi₈O₁₉ (Kap. 3.3.2) für die großen Lanthanoide ($Ln^{3+} = Ce - Nd$) möglich. Diese sind zwar *nicht* isotyp zu den formelgleichen Vertretern Cs₃ÜMSi₈O₁₉ mit ÜM = Sc [176] und Y [177], die in einer Untergruppe kristallisieren, weisen allerdings große strukturelle Ähnlichkeiten auf. Ferner gelang die Darstellung und Charakterisierung eines *Tecto*-Oxosilicats mit dem neuen Formeltyp Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ (Kap. 3.3.3).

3.3.1 Die Polymorphie von NaTbSi₂O₆

3.3.1.1 Darstellung von NaTbSi₂O₆ im A- und D-Typ

Beide Modifikationen von NaTbSi₂O₆ bilden sich gleichzeitig bei der Umsetzung von Terbiumoxid (Tb₄O₇), Siliciumdioxid (SiO₂) und Tellurdioxid (TeO₂) als Mineralisator im Verhältnis 1 : 2 : 6 sowie Natriumbromid (NaBr) im Überschuss als Flussmittel und Natriumquelle innerhalb von vier Tagen in graphitierten Kieselglasampullen bei 800 °C. Die farblosen, hydrolyse- und luftbeständigen Einkristalle beider Modifikationen sind lattenförmig und können visuell *nicht* voneinander unterschieden werden. Als weiteres Produkt fällt das Oxotellurat Na₂Tb₃Br₃[TeO₃]₄ [179] an.

Versuche, die Niedrigtemperaturphase A-NaTbSi₂O₆ phasenrein darzustellen, waren bisher nicht von Erfolg begleitet. Sowohl beim Einsetzen als auch beim Weglassen des Mineralisators Tellurdioxid (TeO₂) in den Reaktionsgemengen werden bei Absenkung der Reaktionstemperatur auf 300 °C und die zusätzliche Änderung des Flussmittels zugunsten des eutektischen Gemenge NaBr/NaOH (Schmelzpunkt: 260 °C; mol-%: 12 : 78) lediglich mikrokristalline Pulverproben erhalten. Anhand dieser Daten kann als Produkt allerdings

nicht A-NaTbSi₂O₆, sondern das Natrium-Terbium-*ortho*-Oxosilicat der Zusammensetzung NaTb[SiO₄] [54] identifiziert werden.

Wird bei einer Versuchstemperatur von 800 °C der Mineralisator TeO₂ nicht eingesetzt, so bildet sich Tb₂Si₂O₇ im B-Typ [54] als Hauptprodukt. Weder der A- noch der D-Typ von NaTbSi₂O₆ lassen sich jedoch als weitere Produkte nachweisen.

3.3.1.2 Kristallstruktur von NaTbSi₂O₆ im A-Typ

NaTbSi₂O₆ im A-Typ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 542,57(4)$, $b = 1376,54(9)$, $c = 762,83(5)$ pm, $\beta = 110,086(3)^\circ$ und $V_m = 80,558$ cm³/mol mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Anhand ihres Aufbaus kann die Verbindung als isostrukturell zu den beiden *Ino*-Oxosilicaten NaYSi₂O₆ [155] und LiScSi₂O₆ [156] beschrieben werden. In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder ($d(\text{Si}-\text{O}) = 159 - 167$ pm) vor, die zuerst über Ecken zu Tetraederdoppeln und dann weiter zu *zickzack*-förmigen, unendlichen $^1\{\text{SiO}_{2/2}^e \text{O}_{2/1}^t\}^{2-}$ -Ketten entlang [001] eckenverknüpfen (Abb. 3.3.1). Hierbei handelt es sich nach *Liebau* [3] um *Vierer*-Einfachketten.

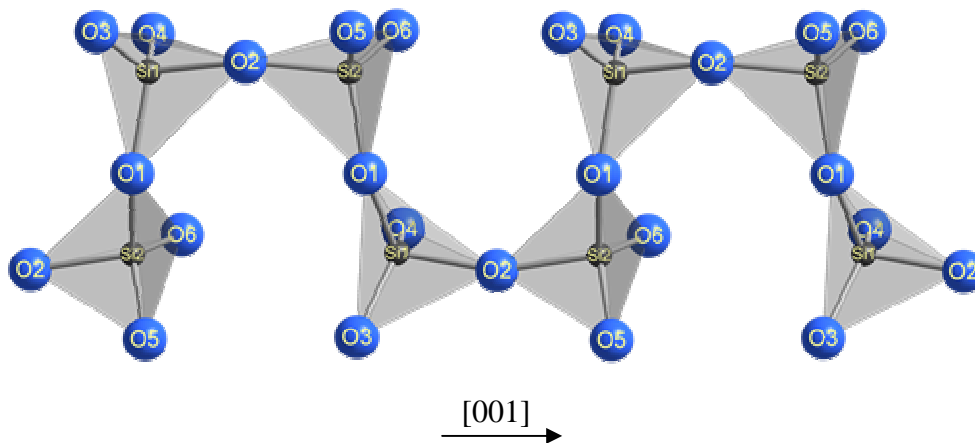
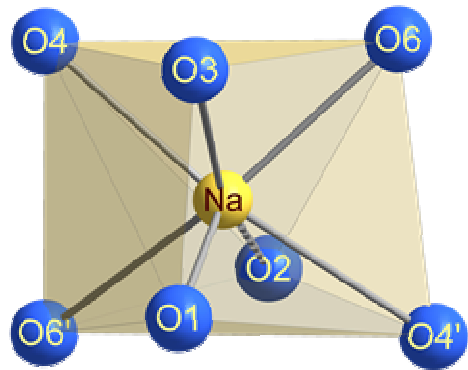


Abb. 3.3.1: Verknüpfung der [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder zu *Vierer*-Einfachketten entlang [001] in A-NaTbSi₂O₆.

Sowohl die in der Kristallstruktur vorliegenden Na⁺-Kationen als auch die Tb³⁺-Kationen sind von jeweils sieben O²⁻-Anionen umgeben. Deren Anordnung um die Na⁺-Kationen (Abb. 3.3.2) kann als überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. In den Prismen

Abb. 3.3.2:

Koordinationspolyeder der Na^+ -
Kationen in $\text{A-NaTbSi}_2\text{O}_6$.

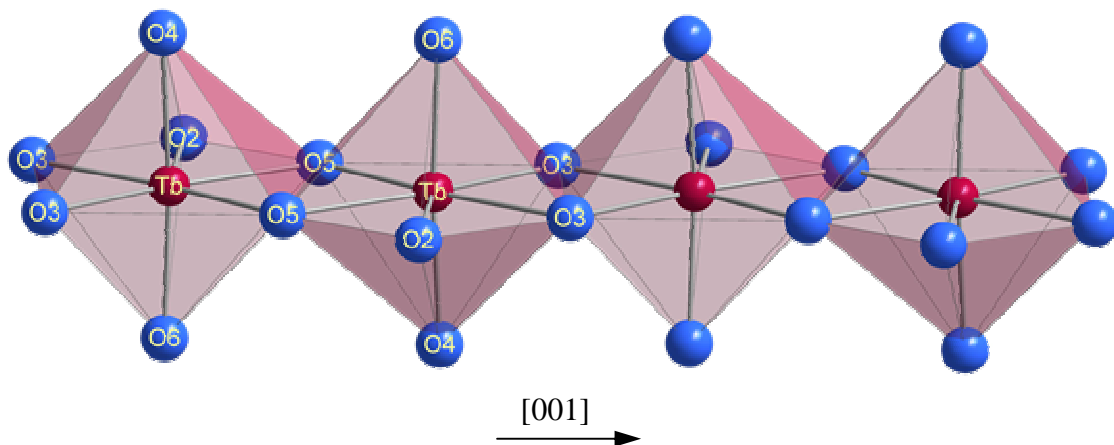
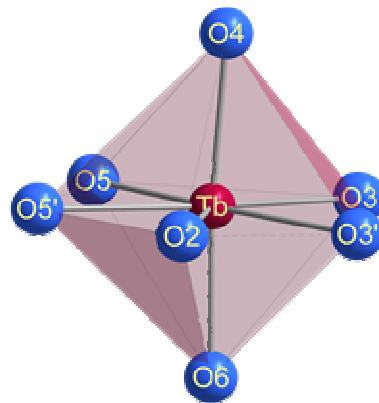


liegen die Na–O-Abstände zwischen 232 und 291 pm, wohingegen die Kappe (O2) mit 309 pm bereits relativ weit vom Zentralkation entfernt ist. Um die Tb^{3+} -Kationen bilden sich pentagonale Bipyramiden (Abb. 3.3.3, *oben*) mit Tb–O-Abständen von 226 bis 256 pm. Diese $[\text{TbO}_7]^{11-}$ -Polyeder kondensieren entlang $[001]$ zu *trans*-kantenverknüpften Ketten gemäß $\infty^1\{[\text{TbO}_{4/2}\text{O}_{3/1}^t]^{7-}\}$ (Abb. 3.3.3, *unten*).

Abb. 3.3.3

Oben: Koordinationspolyeder der Tb^{3+} -
Kationen;

unten: Weiterverknüpfung der $[\text{TbO}_7]^{11-}$ -
Polyeder zu $\infty^1\{[\text{TbO}_{4/2}\text{O}_{3/1}^t]^{7-}\}$ -Ketten
entlang $[001]$ in $\text{A-NaTbSi}_2\text{O}_6$.



In der Elementarzelle ordnen sich die ${}^1_{\infty}\{[\text{SiO}_{2/2}^e\text{O}_{2/1}^t]^{2-}\}$ -Ketten und die ${}^1_{\infty}\{[\text{TbO}_{4/2}^k\text{O}_{3/1}^t]^{7-}\}$ -Ketten abwechselnd entlang [010] zu Schichten an. Zudem liegen in dieser Richtung benachbarte Ketten der gleichen Sorte entgegengesetzt orientiert vor, während sie entlang [100] gleichsinnig ausgerichtet sind. Die für den Ladungsausgleich benötigten Na^+ -Kationen kommen zwischen den Oxosilicat-Ketten (Abb. 3.3.4) zu liegen.

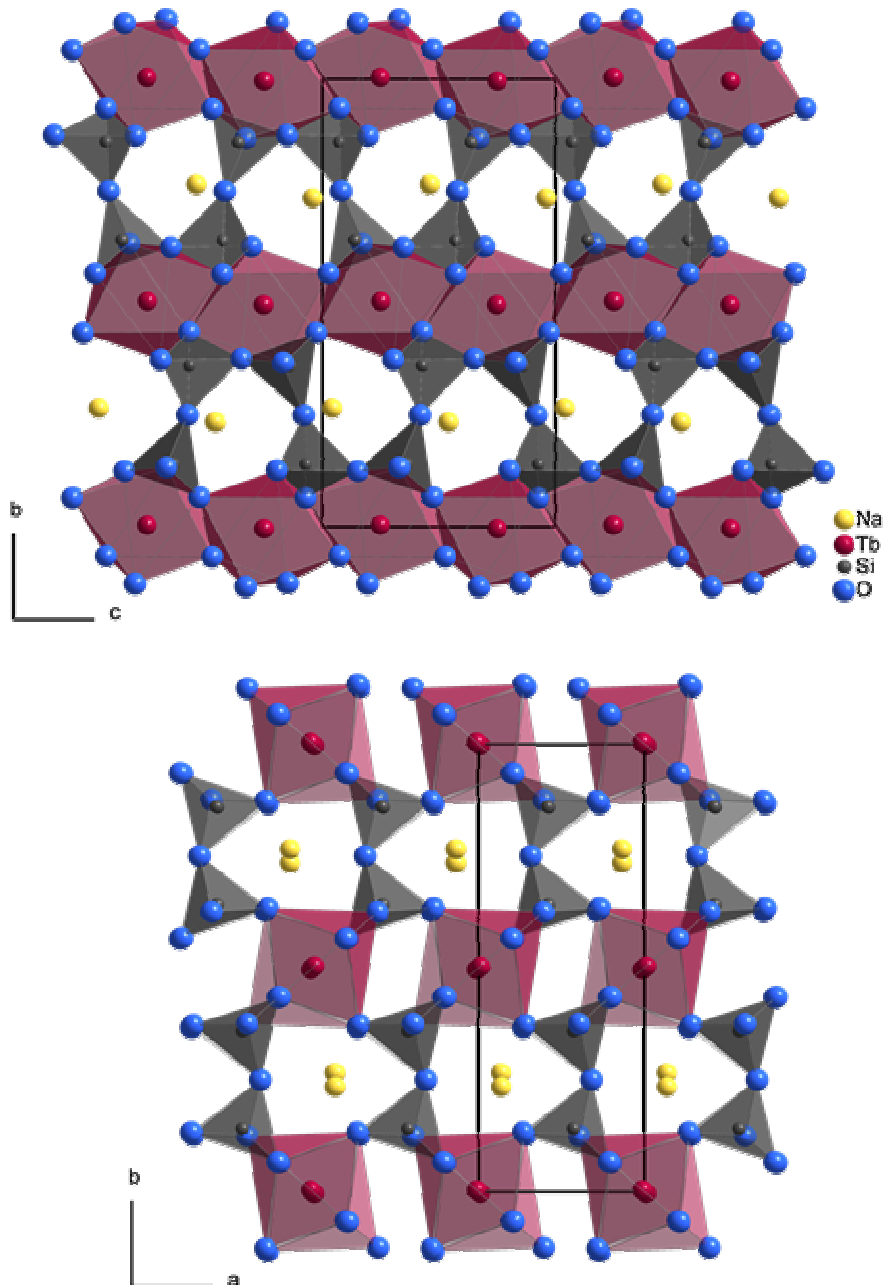


Abb. 3.3.4: Blick auf die Kristallstruktur von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A-Typ entlang [100] (*oben*) und entlang [001] (*unten*).

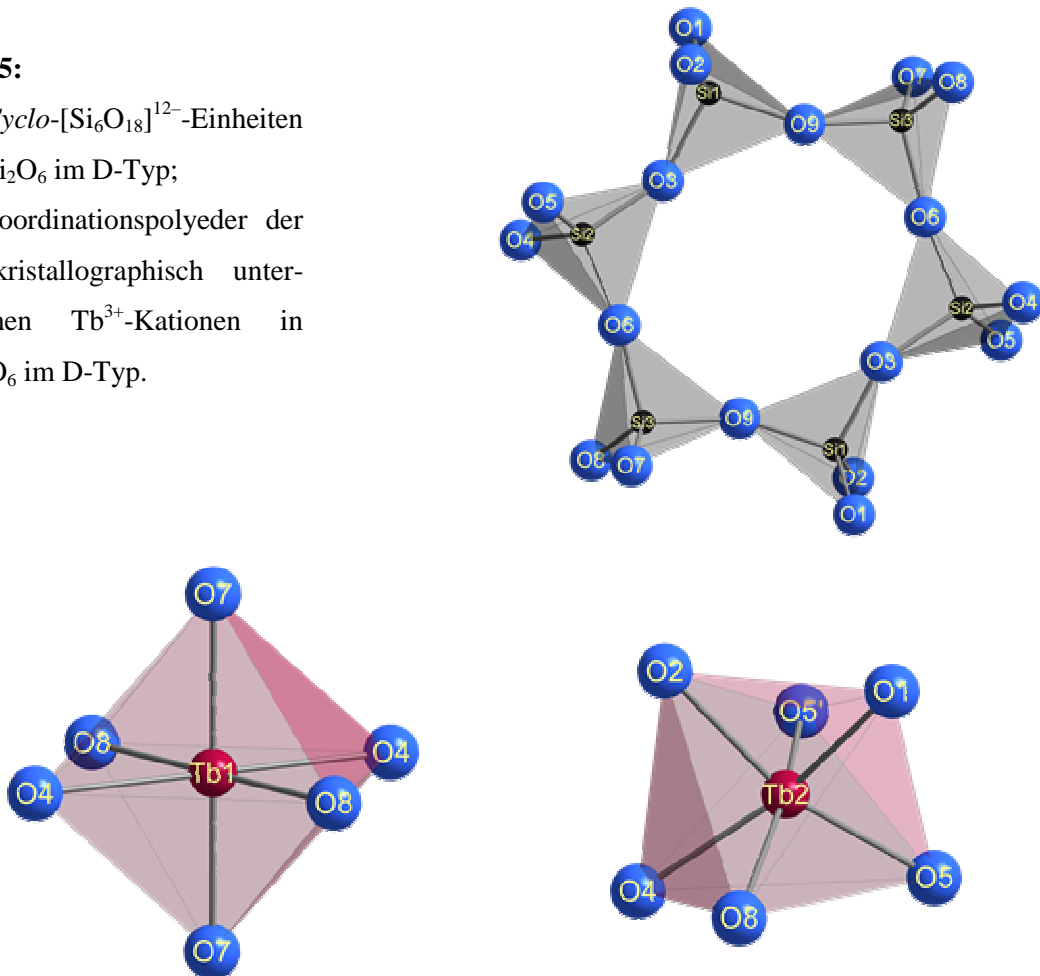
3.3.1.3 Kristallstruktur von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ

$\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 549,41(4)$, $b = 938,65(6)$, $c = 972,30(7)$ pm, $\alpha = 117,263(2)$, $\beta = 97,239(2)$, $\gamma = 99,676(2)^\circ$, $V_m = 85,798$ cm³/mol und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einen genaueren Einblick in die Struktur spiegelt die Schreibweise $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (und damit nur noch einer Formeleinheit pro Elementarzelle) wider, da es sich beim D-Typ um ein *Cyclo-Oxosilicat* handelt. Folglich bilden die drei kristallographisch verschiedenen Oxosilicat-Tetraeder ($d(\text{Si}-\text{O}) = 159 - 165$ pm) über Ecken verknüpft gewellte, sechsgliedrige $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Ringe aus (Abb. 3.3.5, *rechts*), welche parallel (100) zu liegen kommen und dort ähnlich einer hexagonalen Packung angeordnet sind. Die Koordinationssphären um die beiden kristallographisch unterschiedlichen Tb^{3+} -Kationen werden jeweils aus sechs O^{2-} -Anionen ($d(\text{Tb}-\text{O}) = 223 - 235$ pm) in Form von Oktaedern gebildet (Abb. 3.3.5, *unten*). Über

Abb. 3.3.5:

Rechts: $\text{Cyclo-}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Einheiten in $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ;

unten: Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unterschiedlichen Tb^{3+} -Kationen in $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ.



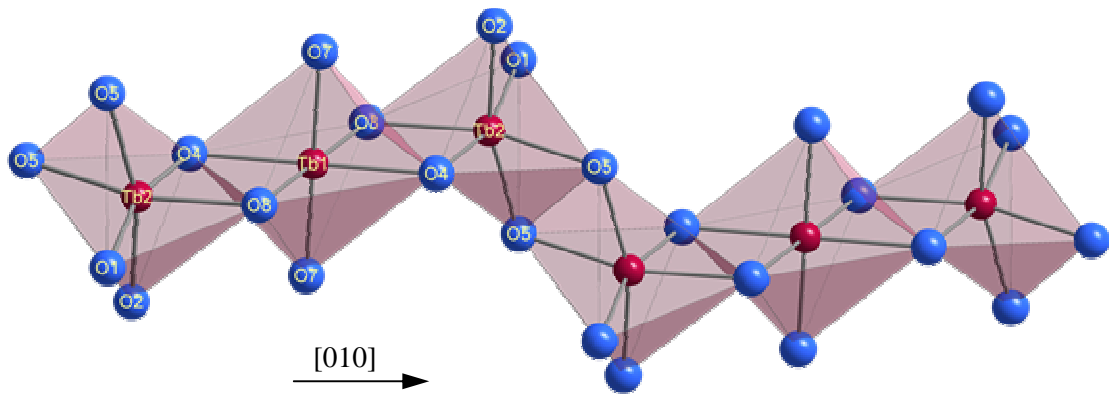


Abb. 3.3.6: Verknüpfung der $[\text{TbO}_6]^{9-}$ -Polyeder zu ${}^1_{\infty}\{[\text{TbO}_{4/2}^k\text{O}_{2/1}^l]^{5-}\}$ -Ketten entlang $[010]$ in der Kristallstruktur von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ.

gemeinsame Kanten kondensieren die $[\text{TbO}_6]^{9-}$ -Polyeder zu gewellten, unendlichen ${}^1_{\infty}\{[\text{TbO}_{4/2}^k\text{O}_{2/1}^l]^{5-}\}$ -Ketten, die sich entlang $[010]$ ausbreiten (Abb. 3.3.6). Zwischen diesen Ketten werden die $\text{cyclo-}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Einheiten eingebaut. Dadurch entstehen verzerrte

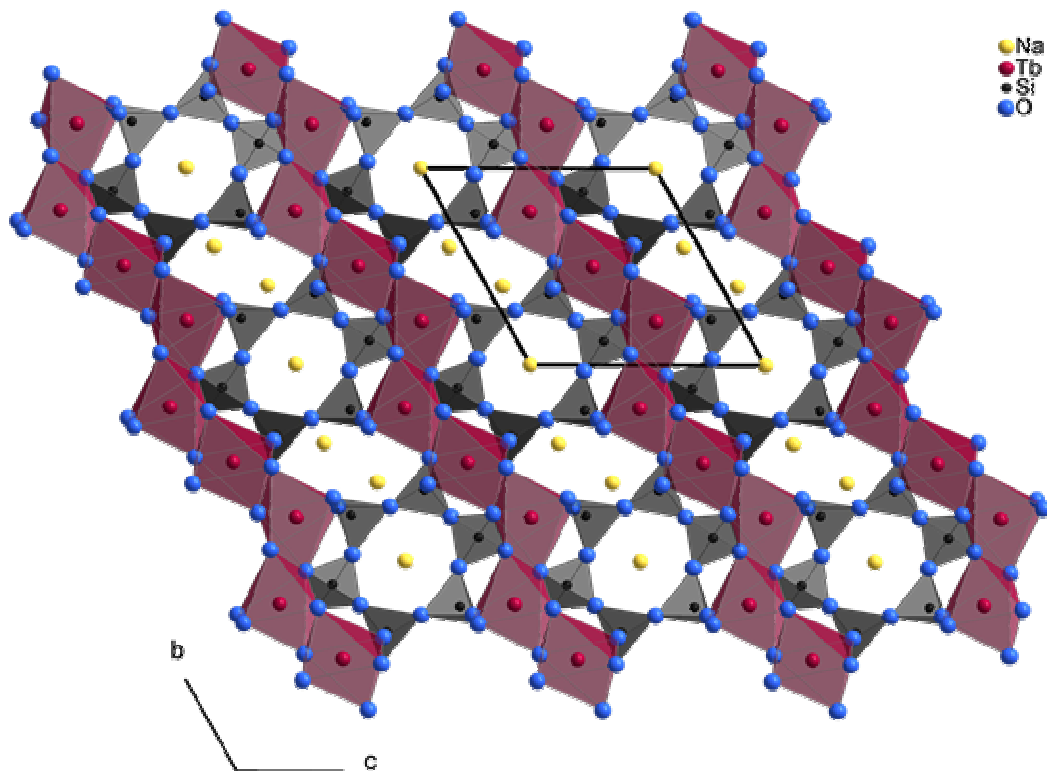


Abb. 3.3.7: Blick auf die Elementarzelle von $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ entlang $[100]$.

hexagonale, fast schon parallelogrammartige Hohlräume, die in (100) jeweils von zwei $\infty\{[\text{TbO}_{4/2}\text{O}_{2/1}]^{5-}\}$ -Ketten bzw. zwei $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Ringen begrenzt werden (Abb. 3.3.7). Diese Hohlräume sind durch die $(\text{Na}2)^+$ -Kationen besetzt, welche sich daher selbst verzerrt quadratisch-pyramidal mit fünf O^{2-} -Anionen ($d(\text{Na}2\text{-O}) = 229 - 274 \text{ pm}$, Abb. 3.3.8, *rechts*) umgeben sind. Die $(\text{Na}1)^+$ -Kationen (Wyckoff-Lage: 1a) befinden sich dagegen in der Mitte

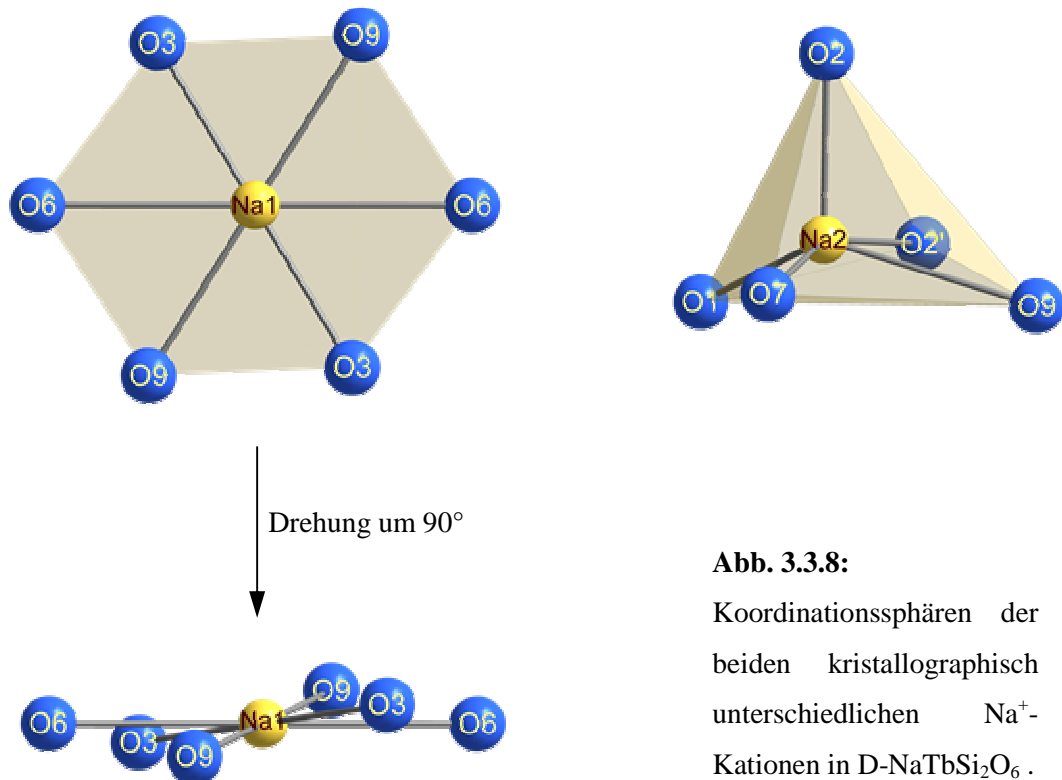


Abb. 3.3.8:

Koordinationssphären der beiden kristallographisch unterschiedlichen Na^+ -Kationen in $\text{D-NaTbSi}_2\text{O}_6$.

der $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Ringe (Abb. 3.3.7). Infolge dessen weisen diese $(\text{Na}1)^+$ -Teilchen eine höchst ungewöhnliche Koordinationssphäre (Abb. 3.3.8, *links*) auf, da sie beinahe hexagonal-planar von den sechs den Oxohexasilicat-Ring bildenden O^{2-} -Anionen im Abstand von 233 bis 269 pm umgeben sind. Die nächstgelegenen potentiellen Oxoliganden stellen die terminalen O^{2-} -Anionen der Oxosilicat-Tetraeder dar. Hier liegen die $(\text{Na}1)\text{-O}$ -Abstände jedoch bereits in einem Bereich von 397 bis 436 pm und sind somit zu weit entfernt, um noch koordinativ wirksam zu werden. Bei den bisher bekannten Oxosilicaten mit $\text{cyclo-}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Einheiten treten in der Regel zwei Möglichkeiten für Lage der Kationen auf. Zum Einen kennt man Strukturen, in denen die Sechsringe und damit die dadurch entstehenden Kanäle komplett leer

sind, wie z. B. in $\text{Na}_6\text{Eu}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [180], das zweiwertiges Europium enthält, und im *Beryll* $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [181]. Zum Anderen kommt es zwar zu einer Besetzung der Kanäle, allerdings liegen die Kationen dann nicht in, sondern eher zwischen den gestapelten Sechsringen. Dies ist beispielsweise im Oxosilicat $\text{Cs}_6\text{Na}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [182] und bei der Mineralgruppe der *Turmaline* [183] mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Na,Ca,K})(\text{Al,Li,Fe,Mg,Mn,Zn,Cu})_3(\text{Al,Cr,Fe,Mg,Mn,V})_6(\text{OH,F})(\text{OH,O})_3[\text{BO}_3]_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ der Fall.

3.3.1.4 Vergleich der Modifikationen von $\text{NaSESi}_2\text{O}_6$

Die vier verschiedenen Modifikationen der Zusammensetzung $\text{NaSESi}_2\text{O}_6$ unterscheiden sich hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen Konnektivitäten der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder und ihrer daraus resultierenden Anordnung innerhalb der Kristallstrukturen. So bilden sich in den beiden *Ino*-Oxosilicaten *Vierer*-Einfachketten (A-Typ) und *Zweier*-Einfachketten (B-Typ) aus, während in den beiden *cyclo*-Oxosilicaten zum Einen Dreiringe im C-Typ (Hochdruckmodifikation) und zum Anderen Sechsringe im D-Typ vorliegen. Bei allen vier Formen liegen die Si–O-Abstände in relativ großen Bereichen (A- NaYSi_2O_6 : $d(\text{Si–O}) = 154 - 165$ pm und A- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$: $d(\text{Si–O}) = 159 - 167$ pm, B- $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$: $d(\text{Si–O}) = 159 - 165$ pm, C- NaYSi_2O_6 : $d(\text{Si–O}) = 159 - 169$ pm sowie D- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$: $d(\text{Si–O}) = 159 - 165$ pm). Die einzelnen Oxosilicat-Motive ordnen sich in diesen Verbindungen stets schichtartig an, um ihrerseits wiederum von Schichten aus Selten-Erd-Metall(III)-Kationen intercaliert zu werden. Ein Vergleich der unterschiedlichen Anordnungen ist in Abbildung 3.3.9 dargestellt. Die SE^{3+} -Kationen sind dabei jeweils von sieben (A-Typ), sechs (B-Typ), sechs und acht (C-Typ) sowie sechs O^{2-} -Anionen (D-Typ) koordiniert. Dies stellt für die Y^{3+} - und Sc^{3+} -Kationen ein durchaus übliches Koordinationsverhalten dar, während für die größeren Tb^{3+} -Kationen vor allem sechsfache Umgebungen wie im D-Typ nur recht selten auftreten. Dennoch liegen $[\text{TbO}_6]^{9-}$ -Polyeder beispielsweise auch in den beiden Kalium-Terbium(III)-Oxosilicaten $\text{K}_3\text{Tb}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ vor. Die Tb–O-Abstände fallen dabei für die siebenfach koordinierten Tb^{3+} -Kationen in A- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ mit 226 – 256 pm erwartungsgemäß in ein weit größeres Intervall als jene der sechsfach koordinierten Tb^{3+} -Kationen in D- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ ($d(\text{Tb–O}) = 226 - 235$ bzw. 223 – 235 pm), $\text{K}_3\text{Tb}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($d(\text{Tb–O}) = 226$ (6×) und 230 pm (6×)) [143] oder $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ ($d(\text{Tb–O}) = 226 - 235$ pm) [165]. Für die $(\text{Tb}1)^{3+}$ -Kationen in D- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ beträgt der übernächste Tb–O-Abstand 313 pm und ist damit bereits zu weit

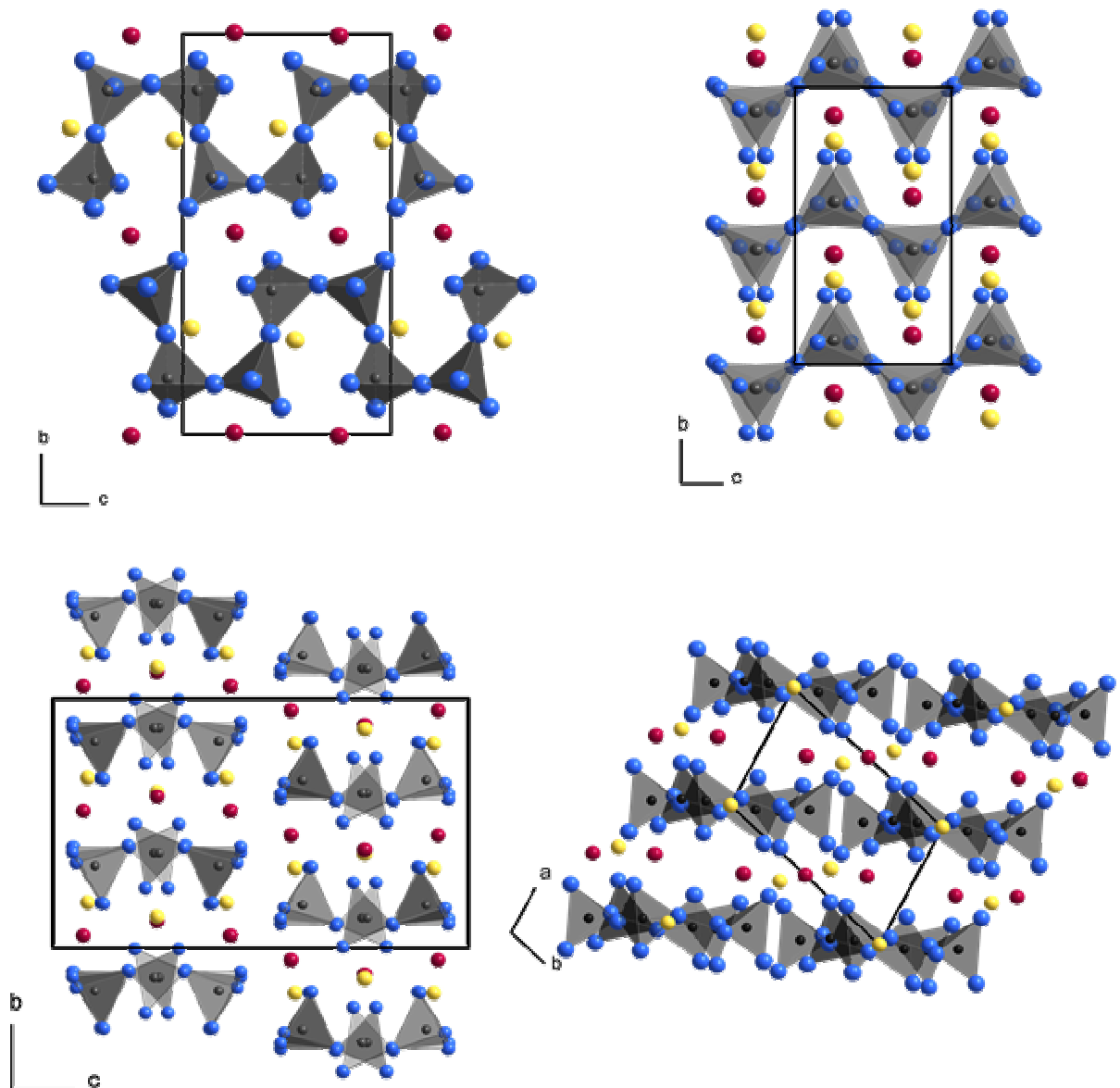


Abb. 3.3.9:

Vergleich der Anordnungsmöglichkeiten der Oxosilicat-Baueinheiten in den vier unterschiedlichen Modifikationen von NaSESi₂O₆-Vertretern (*oben links*: A-Typ, *oben rechts*: B-Typ, *unten links*: C-Typ, *unten rechts*: D-Typ; gelb: Na, rot: SE, schwarz: Si, blau: O).

entfernt, um noch koordinativ wirksam zu werden. Dies lässt sich durch Berechnungen der δ -ECoN-Werte (ECoN: Effective Coordination Number, nach *Hoppe* [184–188]) bestätigen, die einen Beitrag von glatt Null für diesen "nächstmöglichen" Liganden liefern. Bei allen

anderen auftretenden $[\text{TbO}_x]^{n-}$ -Polyedern der vier erwähnten Verbindungen liegen diese über-nächsten Tb–O-Abstände sogar bei Werten jenseits von 400 pm. Ebenso deuten die jeweiligen Berechnungen der Valenzbindungssummen ($\sum V$, vgl. Tab. 3.3.1.1) [126, 127] für die betreffenden Tb^{3+} -Kationen nach dem *Bond-Valence*-Konzept auf klar abgeschlossene Koordinationssphären und eindeutige Oxidationsstufen von +3 hin.

Tabelle 3.3.1.1: Berechnung der Ladungsbilanzen ($\sum V$) [126, 127] für die jeweils vor-liegenden Tb^{3+} -Kationen in $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ (A- und D-Typ) sowie $\text{K}_3\text{Tb}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$.

| A- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ | | D- $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ | | $\text{K}_3\text{Tb}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [143] | | $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9$ [165] | |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|---|-------------------------------|
| $d(\text{Tb-O})$ in pm (CN = 7) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Tb-O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Tb-O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Tb-O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe |
| 226,3 | 0,54 | 2× 225,8 | 2× 0,54 | 6× 226,3 | 6× 0,54 | 226,1 | 0,54 |
| 226,6 | 0,53 | | | | | 226,6 | 0,53 |
| 226,9 | 0,53 | 2× 233,9 | 2× 0,44 | | | 227,9 | 0,51 |
| 228,8 | 0,50 | | | | | 229,4 | 0,49 |
| 245,3 | 0,32 | 2× 235,3 | 2× 0,42 | | | 232,5 | 0,45 |
| 246,9 | 0,31 | | | | | 234,7 | 0,43 |
| 255,5 | 0,24 | | | | | | |
| | $\sum V: 2,97$ | | $\sum V: 2,80$ | | $\sum V: 3,24$ | | $\sum V: 2,95$ |
| | | 223,2 | 0,58 | 6× 230,3 | 6× 0,48 | | |
| | | 223,5 | 0,58 | | | | |
| | | 231,1 | 0,47 | | | | |
| | | 231,8 | 0,46 | | | | |
| | | 234,4 | 0,43 | | | | |
| | | 234,7 | 0,43 | | | | |
| | | $\sum V: 2,95$ | | | $\sum V: 2,88$ | | |

3.3.1.5 Strukturdaten von NaTbSi₂O₆ im A- und D-Typ**Tabelle 3.3.1.2:** Kristallographische Daten für NaTbSi₂O₆ im A- und D-Typ und ihre Bestimmung.

| chemische Formel | NaTbSi ₂ O ₆ (A-Typ) | NaTbSi ₂ O ₆ (D-Typ) |
|---|---|---|
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14) | triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 3 ($Z = 1^1$) |
| Gitterkonstanten, | | |
| a / pm | 542,57(4) | 549,41(4) |
| b / pm | 1376,54(9) | 938,65(6) |
| c / pm | 762,83(5) | 972,30(7) |
| α / grad | 90 | 117,263(2) |
| β / grad | 110,086(3) | 97,239(2) |
| γ / grad | 90 | 99,676(2) |
| molares Volumen, $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 80,558 | 85,799 |
| berechnete Dichte, $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4,147 | 3,894 |
| Messgerät; verwendete Strahlung | κ -CCD (Bruker-Nonius); Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) | |
| Messbereich, $\pm h / \pm k / \pm l$ | 7 / 18 / 10 | 7 / 12 / 12 |
| Messgrenze, $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,16 | 28,15 |
| F(000) | 608 | 456 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | |
| Absorptionskoeffizient, μ / mm^{-1} | 13,70 | 12,87 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 13062 | 15487 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1314 | 2100 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 1209 | 1915 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | 0,095 / 0,034 | 0,125 / 0,051 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | Programmpaket SHELX-97 [36] | |
| Streufaktoren | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 0,040 / 0,037 | 0,031 / 0,026 |
| $wR_2 / \text{Goodness of Fit (Goof)}$ | 0,099 / 1,060 | 0,063 / 1,038 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,0031(6) | 0,0041(4) |
| Restelektronendichte, $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | $\text{max.}: 1,90$ $\text{min.}: -2,04$ | $\text{max.}: 1,36$ $\text{min.}: -1,85$ |

¹⁾ für die strukturierte Formel Na₃Tb₃[Si₆O₁₈]

Tabelle 3.3.1.3: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A-Typ.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Na | 4e | 0,1353(6) | 0,2654(2) | 0,0402(5) | 339(7) |
| Tb | 4e | 0,98784(5) | 0,00399(2) | 0,24889(3) | 100(2) |
| Si1 | 4e | 0,5716(3) | 0,1411(1) | 0,3592(2) | 150(4) |
| Si2 | 4e | 0,5788(3) | 0,3603(1) | 0,4286(2) | 150(4) |
| O1 | 4e | 0,6817(10) | 0,2503(3) | 0,4188(10) | 315(14) |
| O2 | 4e | 0,6070(11) | 0,1247(5) | 0,1513(8) | 457(16) |
| O3 | 4e | 0,7887(8) | 0,0665(3) | 0,4729(6) | 198(9) |
| O4 | 4e | 0,2702(8) | 0,1331(3) | 0,3288(7) | 174(9) |
| O5 | 4e | 0,7994(9) | 0,4352(3) | 0,4280(6) | 217(10) |
| O6 | 4e | 0,2817(8) | 0,3732(3) | 0,3056(7) | 210(10) |

$$\text{a)} U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13}\cos\beta)].$$

Tabelle 3.3.1.4: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im A-Typ.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Na | 143(13) | 466(17) | 346(17) | 151(13) | 6(12) | -21(11) |
| Tb | 91(2) | 82(2) | 127(3) | -17(1) | 35(2) | -16(1) |
| Si1 | 90(7) | 85(7) | 246(9) | -24(6) | 18(6) | -1(5) |
| Si2 | 97(7) | 74(7) | 256(9) | -1(6) | 32(6) | -1(5) |
| O1 | 92(22) | 132(24) | 690(42) | -100(19) | 95(24) | 8(13) |
| O2 | 291(29) | 816(46) | 272(28) | 19(27) | 106(24) | 137(29) |
| O3 | 147(19) | 135(20) | 294(24) | 28(17) | 52(17) | 53(15) |
| O4 | 67(17) | 145(20) | 315(24) | -49(17) | 71(17) | -13(14) |
| O5 | 205(21) | 206(22) | 236(23) | 18(17) | 68(18) | -109(17) |
| O6 | 120(19) | 151(20) | 312(25) | 15(18) | 14(18) | 38(16) |

Tabelle 3.3.1.5: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|-------------|-------------|----------------------------|
| Na1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 544(14) |
| Na2 | 2i | 0,8299(4) | 0,4009(3) | 0,0682(2) | 151(4) |
| Tb1 | 1g | 0 | $1/2$ | $1/2$ | 108(1) |
| Tb2 | 2i | 0,67982(4) | 0,22111(2) | 0,63873(2) | 60(1) |
| Si1 | 2i | 0,2241(2) | 0,23299(15) | 0,87667(14) | 66(2) |
| Si2 | 2i | 0,1060(2) | 0,12122(14) | 0,36966(14) | 52(2) |
| Si3 | 2i | 0,3894(2) | 0,36171(14) | 0,25152(14) | 55(2) |
| O1 | 2i | 0,4943(7) | 0,2758(5) | 0,8425(4) | 171(8) |
| O2 | 2i | 0,0210(7) | 0,3205(4) | 0,8387(4) | 118(7) |
| O3 | 2i | 0,0965(7) | 0,0315(4) | 0,7873(4) | 145(7) |
| O4 | 2i | 0,9605(7) | 0,2417(4) | 0,4866(4) | 119(7) |
| O5 | 2i | 0,3000(6) | 0,0539(4) | 0,4492(4) | 99(6) |
| O6 | 2i | 0,2594(7) | 0,2251(5) | 0,2985(5) | 222(8) |
| O7 | 2i | 0,6883(7) | 0,3899(4) | 0,2777(4) | 143(7) |
| O8 | 2i | 0,2923(7) | 0,5243(4) | 0,3498(4) | 130(7) |
| O9 | 2i | 0,2471(7) | 0,2762(5) | 0,0631(4) | 171(8) |

$$^{\text{a)}} U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha].$$

Tabelle 3.3.1.6: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Na1 | 944(38) | 304(20) | 229(20) | 162(16) | 43(22) | -246(22) |
| Na2 | 149(10) | 158(9) | 121(10) | 59(7) | 48(8) | -7(8) |
| Tb1 | 68(2) | 152(2) | 121(2) | 109(1) | -9(1) | -32(1) |
| Tb2 | 54(1) | 58(1) | 64(1) | 30(1) | 18(1) | 2(1) |
| Si1 | 55(6) | 91(6) | 45(6) | 31(4) | 13(4) | 3(5) |
| Si2 | 42(5) | 59(5) | 56(6) | 28(4) | 16(5) | 11(4) |
| Si3 | 54(6) | 59(5) | 58(6) | 29(4) | 25(4) | 19(4) |
| O1 | 114(17) | 273(20) | 131(18) | 102(15) | 75(14) | 21(15) |
| O2 | 115(17) | 100(15) | 112(17) | 34(13) | 6(13) | 30(13) |
| O3 | 140(18) | 96(15) | 143(17) | 52(13) | -63(14) | -15(13) |
| O4 | 127(17) | 149(17) | 99(17) | 49(13) | 64(14) | 89(14) |
| O5 | 106(16) | 114(15) | 89(16) | 64(13) | -1(13) | 29(13) |
| O6 | 194(20) | 269(20) | 302(22) | 236(18) | 63(17) | 6(16) |
| O7 | 67(16) | 224(19) | 147(18) | 113(15) | 12(13) | 0(14) |
| O8 | 163(19) | 77(15) | 149(18) | 37(13) | 69(15) | 64(14) |
| O9 | 153(18) | 246(19) | 48(16) | 43(14) | 7(14) | -11(15) |

Tabelle 3.3.1.7: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\angle / grd) für NaTbSi₂O₆ im A-Typ.

| | d / pm | | d / pm | | \angle / grd |
|----------|----------|----------|----------|----------------|----------------|
| Tb – O5 | 226,3(4) | Na – O1 | 232,3(6) | O2 – Si1 – O3 | 97,2(3) |
| – O6 | 226,6(4) | – O6 | 241,5(6) | O1 – Si1 – O2 | 103,8(4) |
| – O3 | 226,9(4) | – O4 | 242,9(5) | O2 – Si1 – O4 | 107,6(3) |
| – O4 | 228,8(4) | – O4' | 275,5(5) | O1 – Si1 – O3 | 108,3(3) |
| – O5' | 245,3(4) | – O6' | 290,6(6) | O1 – Si1 – O4 | 111,7(2) |
| – O3' | 246,9(4) | – O3 | 291,5(5) | O3 – Si1 – O4 | 125,2(3) |
| – O2 | 255,5(6) | – O2 | 308,6(6) | | |
| | | | | O2 – Si2 – O5 | 96,8(3) |
| Si1 – O4 | 157,5(4) | Si2 – O6 | 157,2(4) | O1 – Si2 – O2 | 104,4(4) |
| – O3 | 157,8(4) | – O5 | 158,1(4) | O2 – Si2 – O6 | 108,1(3) |
| – O1 | 162,3(4) | – O1 | 162,5(4) | O1 – Si2 – O5 | 109,6(3) |
| – O2 | 167,7(6) | – O2 | 166,6(6) | O1 – Si2 – O6 | 112,1(3) |
| | | | | O5 – Si2 – O6 | 123,1(3) |
| | | | | Si1 – O1 – Si2 | 140,9(3) |
| | | | | Si1 – O2 – Si2 | 161,4(4) |

Tabelle 3.3.1.8: Motive der gegenseitigen Zuordnung für NaTbSi₂O₆ im A-Typ.

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | CN |
|-----|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Tb | 0 / 0 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 7 |
| Na | 1 / 1 | 0 ⁺ / 0 ⁺ | 1 / 1 | 2 / 2 | 0 / 0 | 2 / 2 | 6 ⁺ |
| Si1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 4 |
| Si2 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| CN | 3 | 3 ⁺ | 4 | 4 | 3 | 4 | |

Tabelle 3.3.1.9: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grad) für NaTbSi₂O₆ im D-Typ.

| | d / pm | | d / pm | | \sphericalangle / grad |
|---------------|----------|----------|----------|----------------|--------------------------|
| Na1 – O3 (2×) | 233,0(4) | Si1 – O1 | 158,8(4) | O3 – Si1 – O9 | 99,3(2) |
| – O9 (2×) | 246,8(4) | – O2 | 159,3(4) | O2 – Si1 – O9 | 107,1(2) |
| – O6' (2×) | 269,2(4) | – O3 | 164,8(4) | O2 – Si1 – O3 | 109,0(2) |
| | | – O9 | 164,9(4) | O1 – Si1 – O9 | 111,7(2) |
| | | | | O1 – Si1 – O3 | 112,1(2) |
| Na2 – O2 | 229,2(4) | Si2 – O4 | 160,1(3) | O1 – Si1 – O2 | 116,2(2) |
| – O7 | 230,9(4) | – O5 | 161,2(3) | | |
| – O1 | 234,2(4) | – O6 | 162,2(4) | O3 – Si2 – O6 | 103,2(2) |
| – O2 | 244,2(4) | – O3 | 162,9(4) | O4 – Si2 – O6 | 106,3(2) |
| – O9 | 273,9(4) | | | O5 – Si2 – O6 | 109,5(2) |
| | | | | O3 – Si2 – O4 | 110,3(2) |
| Tb1 – O7 (2×) | 225,8(4) | Si3 – O7 | 158,7(4) | O3 – Si2 – O3 | 111,0(2) |
| – O4 (2×) | 233,9(3) | – O8 | 161,0(3) | O4 – Si2 – O5 | 115,7(2) |
| – O8 (2×) | 235,3(4) | – O6 | 163,5(4) | | |
| | | – O9 | 164,1(4) | O6 – Si3 – O9 | 101,6(2) |
| | | | | O6 – Si3 – O8 | 105,7(2) |
| Tb2 – O1 | 223,2(3) | | | O8 – Si3 – O9 | 108,2(2) |
| – O2 | 223,5(4) | | | O7 – Si3 – O9 | 112,3(2) |
| – O4 | 231,1(3) | | | O6 – Si3 – O7 | 112,4(2) |
| – O8 | 231,8(3) | | | O7 – Si3 – O8 | 115,5(2) |
| – O5 | 234,4(3) | | | | |
| – O5' | 234,7(3) | | | Si1 – O3 – Si2 | 143,0(2) |
| | | | | Si1 – O9 – Si3 | 155,4(2) |
| | | | | Si2 – O6 – Si3 | 167,7(3) |

Tabelle 3.3.1.10: Motive der gegenseitigen Zuordnung für NaTbSi₂O₆ im D-Typ.

| | Tb1 | Tb2 | Na1 | Na2 | Si1 | Si2 | Si3 | CN |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| O1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 3 |
| O2 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2/2 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| O3 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 3 |
| O4 | 1/2 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 3 |
| O5 | 0/0 | 2/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 3 |
| O6 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 3 |
| O7 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 3 |
| O8 | 1/2 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 3 |
| O9 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 4 |
| CN | 6 | 6 | 6 | 5 | 4 | 4 | 4 | |

3.3.2 Die *Phyllo*-Oxosilicate $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$)

3.3.2.1 Darstellung von Vertretern des Formeltyps $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$)

Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) entstehen für $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ bei der Umsetzung von Cerdioxid (CeO_2), elementarem Cer (Ce), Certrifluorid (CeF_3) und Siliciumdioxid (SiO_2) sowie Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator im molaren Verhältnis von 3 : 1 : 6 : 20 : 2. Für $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ und Nd erfolgen die Darstellungen mit den entsprechenden Selten-Erd-Metall(III)-Sesquichalcogeniden (Pr_2S_3 bzw. Nd_2O_3), Selten-Erd-Metall(III)-Trifluoriden (LnF_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 10 : 1. Als Flussmittel wurde jeweils ein Überschuss an Cäsiumfluorid (CsF) verwendet. Wird für die Synthese von $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ an Stelle von Praseodymsesquisulfid ein Gemenge aus Praseodymoxid (Pr_6O_{11}) und elementarem Praseodym (Pr) im Verhältnis von 3 : 4 verwendet, so bildet sich statt dessen die fluoridhaltige Verbindung $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ (Kap. 3.4.2). Die als Reaktionsbehälter benutzten Platinampullen werden gasdicht verschweißt und zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Kieselglas-Sekundärapullen eingeschmolzen. Anschließend werden diese für 19 Tage bei 700 °C getempert. Bei einer Abkühlrate von 5 °C/h können die luft- und hydrolysebeständigen, transparenten Kristalle sowohl als lange, feine Nadeln als auch quaderförmig in der jeweiligen Eigenfarbe der beteiligten Ln^{3+} -Kationen (Ce^{3+} : farblos, Pr^{3+} : blassgrün, Nd^{3+} : fliederfarben) auftreten. Die betreffenden Zusammensetzungen konnten stets auch durch EDX- und WDX-Messungen bestätigt werden.

Analog der erfolgreichen $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Synthese für $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$ wurden ebenfalls Umsetzungen für die Selten-Erd-Metalle $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$, Eu und Gd durchgeführt, allerdings konnten bislang keine geeigneten Einkristalle der Zielprodukte isoliert werden. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme deuten aber auf die Bildung von isotypen $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Phasen hin. Allerdings war aufgrund meist mehrerer, nicht zu identifizierender Nebenprodukten eine Bestimmung der Metrik bisher nicht möglich.

3.3.2.2 Kristallstruktur von Vertretern des Formeltyps $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$)

Die cäsiumhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$: $a = 706,08(5)$, $b = 2716,20(20)$, $c = 1167,58(9)$ pm; $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$: $a = 705,12(4)$, $b = 2703,30(20)$, $c = 1160,62(11)$ pm; $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$: $a = 705,74(5)$, $b = 2712,85(19)$, $c = 1163,72(8)$ pm) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Entgegen der Lanthaniden-Kontraktion sind die Gitterkonstanten für $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ überraschenderweise kleiner als jene für $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$. Durch den Einsatz von Pr_2S_3 bei der Synthese entsteht vermutlich H_2S mittels der noch vorhandenen H_2O -Reste, was zu einem erhöhtem Druck in der Ampulle führt. Dadurch werden die strukturbestimmenden, isostrukturellen Oxosilicat-Doppelschichten komprimiert, woraus eine kleinere Elementarzelle und ein geringeres molares Volumen resultiert ($V_m(\text{Ce}) = 337,13$, $V_m(\text{Pr}) = 333,07$, $V_m(\text{Nd}) = 335,44$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Zudem kommt es zu einem höheren Ausordnungsgrad der Cs^+ -Kationen (s. unten) in dieser Hochdruckform ($\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$).

Die strukturbestimmenden Oxosilicat-Doppelschichten in den *Phyllo*-Oxosilicaten $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) werden aus vier kristallographisch unterschiedlichen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 156 - 163$ pm, $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 153 - 163$ pm, $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$: $d(\text{Si}-\text{O}) = 156 - 163$ pm) aufgebaut, die stets über Ecken zu geschlossen verzweigten Dreier-Doppelschichten [3] verknüpfen. Diese werden aus vier- und achtgliedrigen Ringen gebildet, wie sie beispielsweise aus den orthorhombischen Mineralen *Rhodesit* $\text{HKCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{19} \cdot (6-n) \text{H}_2\text{O}$ (*Pmam*; $a = 2342,8(2)$, $b = 655,7(8)$, $c = 706,4(8)$ pm) [17, 18] und *Macdonaldit* $\text{BaCa}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2 \cdot 10,4 \text{H}_2\text{O}$ (*Cmcm*; $a = 1408,1(1)$, $b = 1310,9(1)$, $c = 2356,0(1)$ pm) [189] bekannt sind, und liegen parallel zur (010)-Ebene. Aufgrund eines anderen Verzweigungsmusters (Abb. 3.3.10) der beiden jeweiligen Einzelschichten kommt es jedoch bei den $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertretern mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$ zu einer stärkeren Wellung der Doppelschichten als in den Mineralen. Durch deren Weiterverknüpfung entstehen bei den hier vorgestellten Verbindungen zunächst achtgliedrige Ellipsen parallel (001), die zusätzlich beidseitig durch je zwei viergliedrige Bögen überbrückt werden, welche stets über eine Ecke an das erste und das vierte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder der Ellipsen angebunden sind. Somit entstehen auch parallel (100) gewellte, achtgliedrige Ringe, die zwei Oxosilicat-Tetraeder asymmetrisch miteinander teilen. In den beiden Mineralen *Macdonaldit* und *Rhodesit* wird die Verzweigung zwar ebenfalls an identischen Positionen realisiert, jedoch überbrückt hier lediglich ein einzelnes $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder die Ellipsenglieder, so dass die Achtringe symmetrisch über die

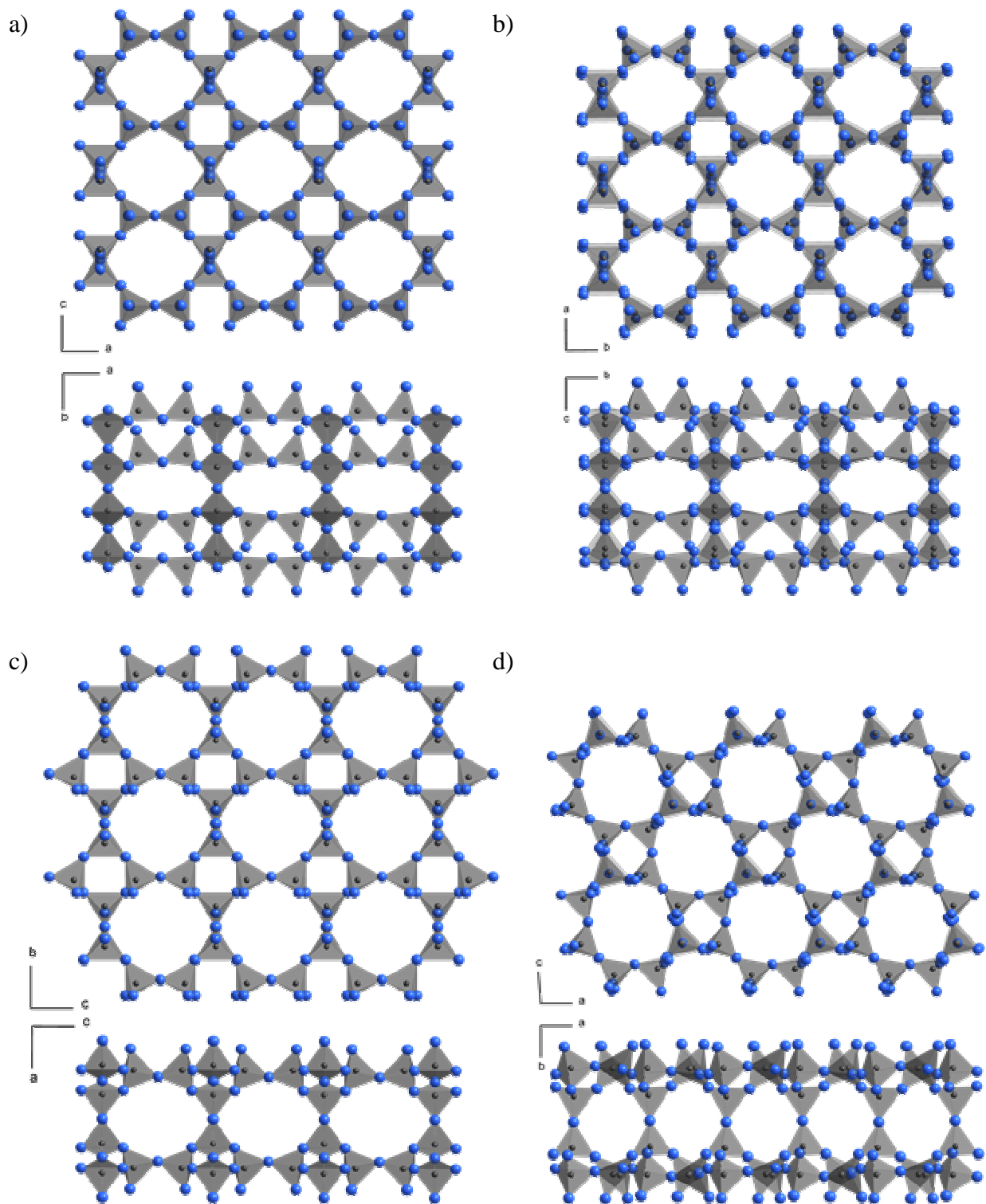


Abb. 3.3.10:

Vergleich der Oxosilicat-Doppelschichten bestehend aus vier- und achtgliedrigen Ringen in den *Phyllo-Oxosilicaten* a) $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$), b) $\text{Cs}_3\ddot{\text{U}}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ ($\ddot{\text{U}}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ und Y), c) *Rhodesit* und d) *Monteregionit-(Y)*.

beiden gegenüberliegenden Oxosilicat-Doppel weiterverknüpfen können. Zwischen den Oxosilicat-Doppelschichten im Formeltyp $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) kommen die Ln^{3+} - und die $(\text{Cs}1)^+$ -Kationen zu liegen. Dabei werden die Ln^{3+} -Kationen, welche die *Wyckoff*-Lage $4c$ besetzen, von lediglich sechs O^{2-} -Anionen ($d(\text{Ce}-\text{O}) = 235 - 237$ pm, $d(\text{Pr}-\text{O}) = 232 - 236$ pm und $d(\text{Nd}-\text{O}) = 233 - 235$ pm; Abb. 3.3.11) in Form leicht verzerrter Oktaeder koordiniert.

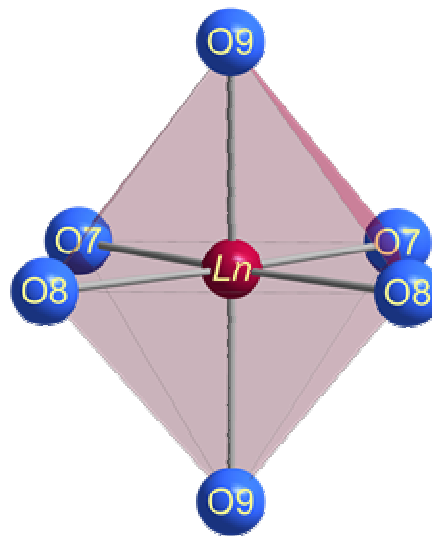


Abb. 3.3.11:

Isoliertes $[\text{LnO}_6]^{9-}$ -Oktaeder in den *Phyllo*-Oxosilicaten vom Formeltyp $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$).

Diese isoliert vorliegenden $[\text{LnO}_6]^{9-}$ -Oktaeder verknüpfen aber über sämtliche Ecken mit den Oxosilicat-Einheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen in $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}$) befinden sich in den oktagonalen Oxosilicat-Kanälen entlang $[001]$, wobei immer eine $(\text{Cs}3)^+$ -Position zwischen zwei $(\text{Cs}2)^+$ -Positionen zu liegen kommt (Abb. 3.3.12, *oben*). Aufgrund zu kurzer $\text{Cs}^+\cdots\text{Cs}^+$ -Abstände tritt bei zwei der drei unterschiedlichen Cäsium-Lagen eine statistische Unterbesetzung auf. Die Besetzungsmuster der verschiedenen *Wyckoff*-Lagen für die beiden $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertreter mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ bzw. Nd lauten: $\text{Cs}1$ ($8f$): 100 % bzw. 100 %; $\text{Cs}2$ ($8f$): 41,8 % bzw. 38,7 %; $\text{Cs}3$ ($8g$): 18,6 % bzw. 16,4 % (Tab. 3.3.2.2 und 3.3.2.4). Vor allem in den Kanälen können also nie zwei direkt benachbarte Positionen gleichzeitig besetzt werden. Auch mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen bei 100 K lässt sich keine Ausordnungstendenz der Cs^+ -Kationen feststellen, so dass eher von einer statischen als von einer dynamischen Fehlordnung ausgegangen werden muss. In der Hochdruckform von $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ rücken die beiden

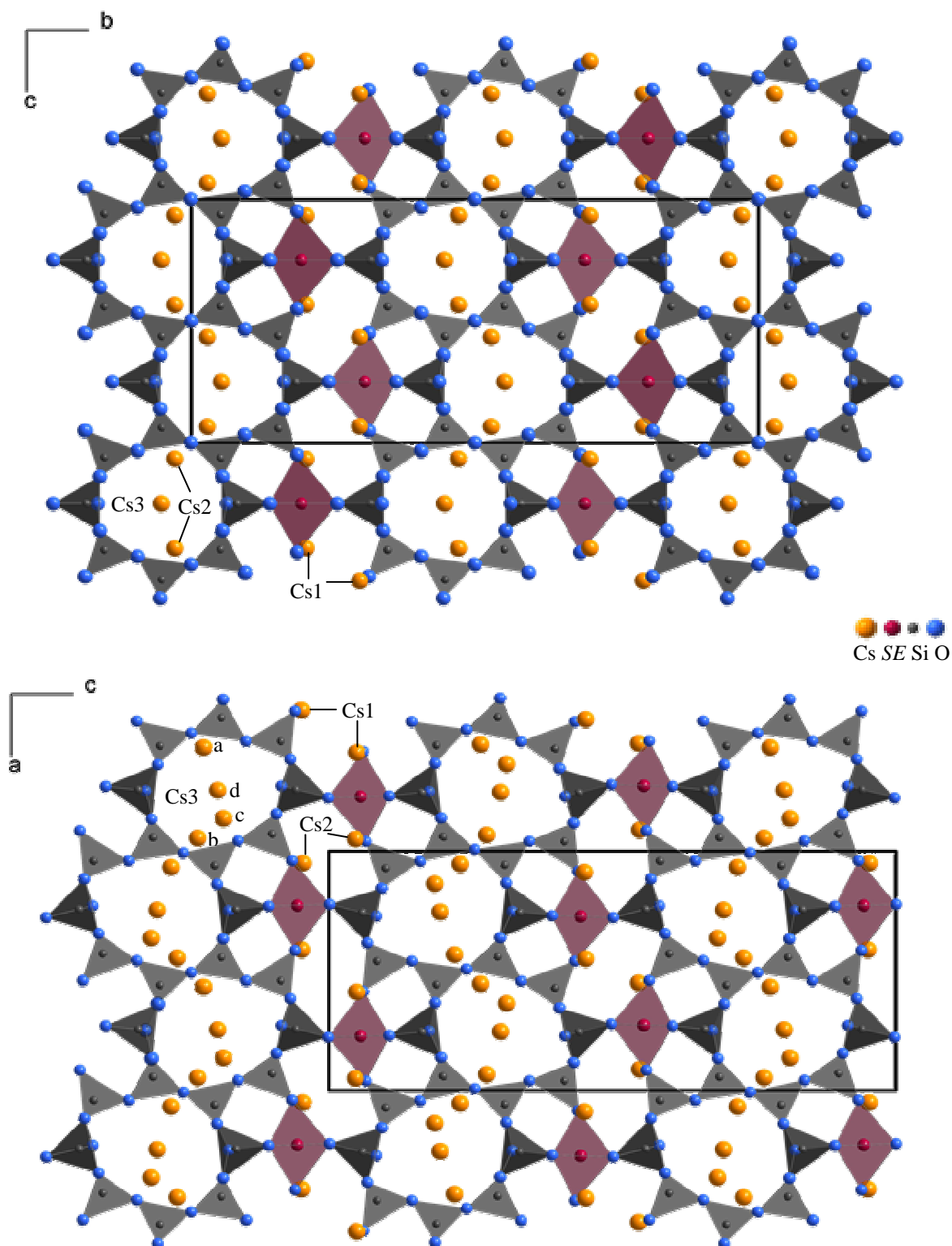


Abb. 3.3.12:

Vergleichender Blick auf die Kristallstrukturen der $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertreter mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$; (bei $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ sind die $(\text{Cs}3)^+$ -Positionen *nicht* besetzt, *oben*) und der $\text{Cs}_3\ddot{\text{U}}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ mit $\ddot{\text{U}}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ und Y (*unten*).

möglichen $(\text{Cs}2)^+$ -Positionen durch die Komprimierung der Oxosilicat-Doppelschichten näher zusammen und verringern dadurch auch den Abstand zur $(\text{Cs}3)^+$ -Lage. Diese wird jetzt so ungünstig, dass sie vollständig unbesetzt bleibt, während die Lage von $(\text{Cs}2)^+$ nun zu 50 % besetzt werden kann. Für die $(\text{Cs}1)^+$ -Position tritt weiterhin eine Vollbesetzung auf (Tab. 3.3.3.2). In allen drei Verbindungen werden die Cs^+ -Kationen (Abb. 3.3.13) von fünfzehn ($\text{Cs}1$) oder dreizehn O^{2-} -Anionen ($\text{Cs}2$) umgeben. Die vorliegenden $(\text{Cs}3)^+$ -Kationen in den $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertretern mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ und Nd sind dagegen nur zehnfach von O^{2-} -Anionen koordiniert. Alle auftretenden Cs–O-Abstände können Tabelle 3.3.2.5 entnommen werden.

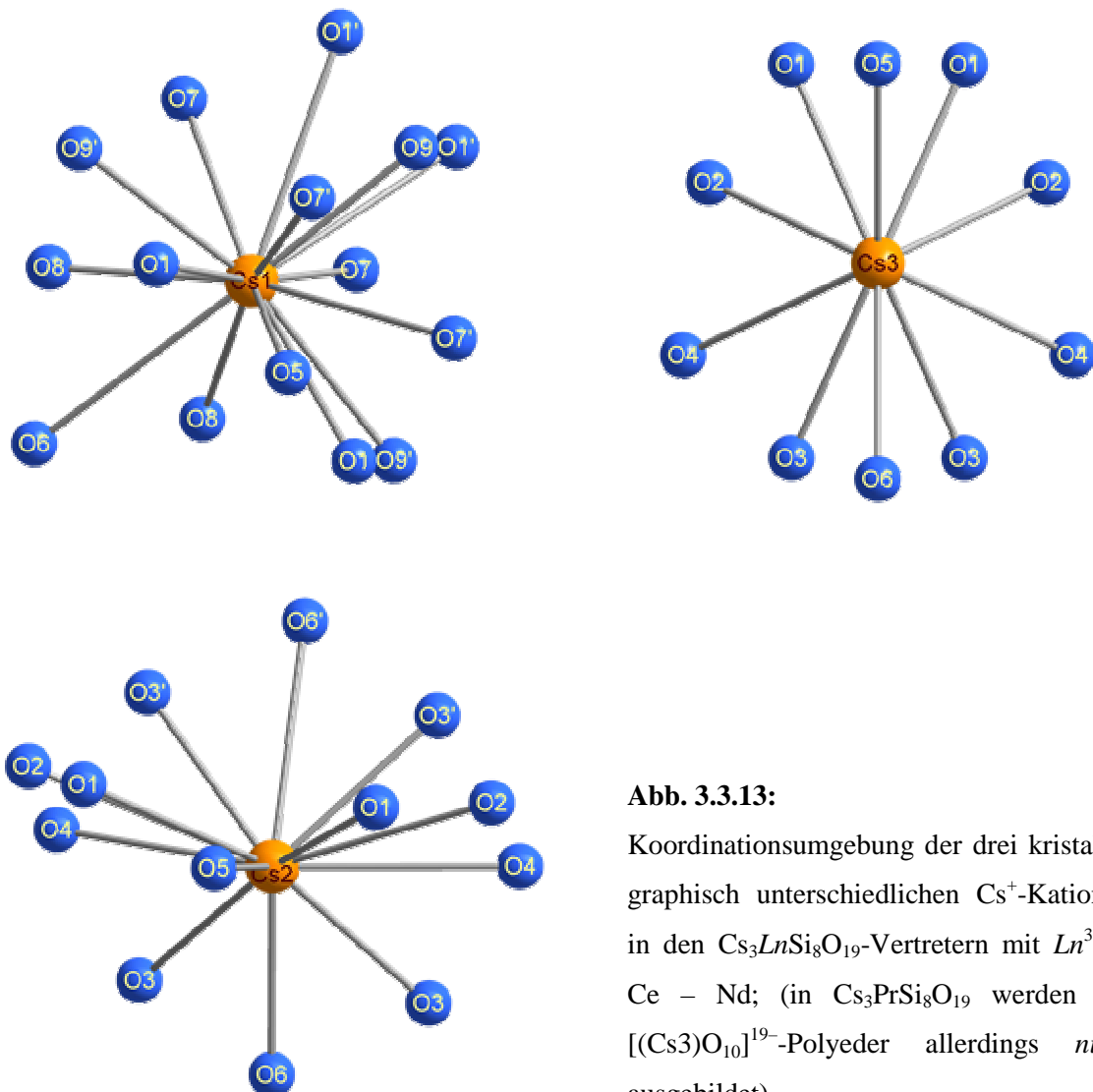


Abb. 3.3.13:

Koordinationsumgebung der drei kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen in den $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertretern mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$; (in $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ werden die $[(\text{Cs}3)\text{O}_{10}]^{19-}$ -Polyeder allerdings *nicht* ausgebildet).

Die *nicht* isotypen, aber stöchiometrisch analogen Oxosilicate $\text{Cs}_3\ddot{U}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ mit $\ddot{U}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ und Y ($\ddot{U}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$: $a = 1128,6(2)$, $b = 703,3(1)$, $c = 2671,4(5)$ pm, $Z = 4$ [176] und $\ddot{U}\text{M}^{3+} = \text{Y}$: $a = 1147,6(2)$, $b = 705,9(1)$, $c = 2697,4(5)$ pm, $Z = 4$ [177]) kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma*, also in einer direkten Untergruppe von *Cmcm* (klassengleicher Übergang des Index 2 von *Cmcm* nach *Pnma*). In der Kristallstruktur findet eine identische Kondensation sowohl der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder (Abb. 3.3.10.b) untereinander als auch zwischen den Oxosilicat-Doppelschichten $\infty\{[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}\}$ über isolierte $[\ddot{U}\text{MO}_6]^{9-}$ -Oktaeder statt, jedoch kommt es zu einer leichten Verzerrung des dreidimensionalen Netzwerks (3.3.12, unten), wodurch die Basiszentrierung des *Bravais*-Gitters verloren gehen muss. Außerdem liegen hier nun sechs kristallographisch unterschiedliche Cs^+ -Kationen vor. Zum Einen wird die *8f*-Lage von $(\text{Cs}1)^+$ in der Neodym-Verbindung durch zwei unterschiedliche, aber ebenfalls voll besetzte *4c*-Lagen in der Scandium- und Yttrium-Verbindung ersetzt, zum Anderen befinden sich in den oktagonalen Kanälen nunmehr vier verschiedene, asymmetrisch verteilte Cäsium-Kationen (drei auf *Wyckoff*-Positionen *4c* und eines auf *8d*). Da sich aber auch hier diese Sorten von Cs^+ -Kationen zu nahe kommen, sind die Punktlagen wiederum statistisch unterbesetzt (Besetzung der verschiedenen *Wyckoff*-Positionen: *Cs3a*: 80 %, *Cs3b*: 5 %, *Cs3c*: 10 % (jeweils *Wyckoff*-Position: *4c*) und *Cs3d* (*Wyckoff*-Position: *8d*): 2,5 % für $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$ [176] in der Raumgruppe *Pnma*).

3.3.2.3 Strukturdaten von Vertretern des Formeltyps $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}$)**Tabelle 3.3.2.1:** Kristallographische Daten für $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) und ihre Bestimmung.

| chemische Formel | | $\text{Cs}_3\text{CeSi}_8\text{O}_{19}$ | $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ | $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ |
|--|-------------------------------------|--|---|---|
| Kristallsystem | | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | | <i>Cmcm</i> (Nr. 63) | | |
| Zahl der Formeleinheiten | | 4 | | |
| Gitterkonstanten, | <i>a</i> / pm | 706,08(5) | 705,12(4) | 705,74(5) |
| | <i>b</i> / pm | 2716,20(19) | 2703,30(19) | 2712,85(19) |
| | <i>c</i> / pm | 1167,58(9) | 1160,62(9) | 1163,72(8) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | 337,127 | 333,073 | 335,436 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g cm}^{-3}$ | 3,167 | 3,208 | 3,195 |
| Messgerät | | κ-CCD (Bruker-Nonius) | | |
| verwendete Strahlung | | Mo-Kα ($\lambda = 71,07$ pm) | | |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 9 / 35 / 15 | 9 / 35 / 15 | 9 / 36 / 15 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,21 | 28,21 | 28,29 |
| F(000) | | 1948 | 1952 | 1956 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | | |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 7,35 | 7,58 | 7,67 |
| Zahl der gemessene Reflexe | | 14756 | 13012 | 14663 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 1558 | 1537 | 1562 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 1216 | 986 | 1297 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,170 / 0,068 | 0,221 / 0,098 | 0,097 / 0,048 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] | | |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | | |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,119 / 0,087 | 0,143 / 0,086 | 0,071 / 0,054 |
| wR_2 | | 0,212 | 0,189 | 0,105 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 1,233 | 1,192 | 1,112 |
| Restelektronendichte, | <i>max.</i> | 2,70 | 1,92 | 1,81 |
| $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ | <i>min.</i> | -2,77 | -2,48 | -1,43 |

Tabelle 3.3.2.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_3\text{CeSi}_8\text{O}_{19}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|-------------------|--------------|------------|-----------|---------------|----------------------------|
| Cs1 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,2976(1) | 0,5670(2) | 342(5) |
| Cs2 ^{b)} | 8 <i>f</i> | 0 | 0,4698(4) | 0,4306(9) | 1333(56) |
| Cs3 ^{c)} | 8 <i>g</i> | 0,2190(28) | 0,4473(4) | $\frac{1}{4}$ | 715(62) |
| Ce | 4 <i>c</i> | 0 | 0,1940(1) | $\frac{1}{4}$ | 99(4) |
| Si1 | 8 <i>g</i> | 0,2168(7) | 0,3151(2) | $\frac{1}{4}$ | 115(11) |
| Si2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1528(2) | 0,5603(5) | 101(11) |
| Si3 | 8 <i>g</i> | 0,2828(7) | 0,0809(2) | $\frac{1}{4}$ | 99(11) |
| Si4 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0520(2) | 0,4367(5) | 96(10) |
| O1 | 16 <i>h</i> | 0,3131(17) | 0,3399(6) | 0,3613(11) | 367(33) |
| O2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0943(6) | 0,5302(15) | 286(40) |
| O3 | 16 <i>h</i> | 0,1864(17) | 0,0550(5) | 0,3618(10) | 304(28) |
| O4 | 4 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 209(47) |
| O5 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,3344(9) | $\frac{1}{4}$ | 256(53) |
| O6 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,5637(8) | $\frac{1}{4}$ | 150(43) |
| O7 | 8 <i>g</i> | 0,2274(22) | 0,2570(6) | $\frac{1}{4}$ | 309(43) |
| O8 | 8 <i>g</i> | 0,2560(25) | 0,1378(6) | $\frac{1}{4}$ | 269(38) |
| O9 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1864(7) | 0,4501(15) | 310(40) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$;

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 41,8(6) %;

^{c)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 18,6(5) %.

Tabelle 3.3.2.3: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|-------------------|--------------|------------|-----------|---------------|----------------------------|
| Cs1 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,2969(1) | 0,5668(2) | 310(2) |
| Cs2 ^{b)} | 8 <i>f</i> | 0 | 0,4672(2) | 0,4218(6) | 872(19) |
| Pr | 4 <i>c</i> | 0 | 0,1945(1) | $\frac{1}{4}$ | 153(2) |
| Si1 | 8 <i>g</i> | 0,2166(7) | 0,3153(2) | $\frac{1}{4}$ | 116(5) |
| Si2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1526(3) | 0,5608(6) | 121(5) |
| Si3 | 8 <i>g</i> | 0,2817(7) | 0,0816(2) | $\frac{1}{4}$ | 116(5) |
| Si4 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0518(2) | 0,4373(5) | 113(5) |
| O1 | 16 <i>h</i> | 0,3136(17) | 0,3410(7) | 0,3602(13) | 397(21) |
| O2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0947(8) | 0,5333(15) | 341(22) |
| O3 | 16 <i>h</i> | 0,1891(15) | 0,0548(5) | 0,3605(10) | 330(18) |
| O4 | 4 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 242(24) |
| O5 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,3351(8) | $\frac{1}{4}$ | 277(26) |
| O6 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,5624(6) | $\frac{1}{4}$ | 193(24) |
| O7 | 8 <i>g</i> | 0,2271(21) | 0,2586(6) | $\frac{1}{4}$ | 385(27) |
| O8 | 8 <i>g</i> | 0,2501(22) | 0,1381(6) | $\frac{1}{4}$ | 303(21) |
| O9 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1864(8) | 0,4494(17) | 375(23) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 50 %.

Tabelle 3.3.2.4: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|-------------------|--------------|------------|-----------|---------------|----------------------------|
| Cs1 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,2972(1) | 0,5673(1) | 310(2) |
| Cs2 ^{b)} | 8 <i>f</i> | 0 | 0,4715(2) | 0,4343(4) | 872(19) |
| Cs3 ^{c)} | 8 <i>g</i> | 0,2173(15) | 0,4470(2) | $\frac{1}{4}$ | 786(26) |
| Nd | 4 <i>c</i> | 0 | 0,1941(1) | $\frac{1}{4}$ | 153(2) |
| Si1 | 8 <i>g</i> | 0,2167(4) | 0,3145(1) | $\frac{1}{4}$ | 116(5) |
| Si2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1534(1) | 0,5595(2) | 121(5) |
| Si3 | 8 <i>g</i> | 0,2820(4) | 0,0817(1) | $\frac{1}{4}$ | 116(5) |
| Si4 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0522(1) | 0,4376(2) | 113(5) |
| O1 | 16 <i>h</i> | 0,3150(8) | 0,3389(2) | 0,3611(5) | 397(21) |
| O2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,0948(3) | 0,5327(8) | 341(22) |
| O3 | 16 <i>h</i> | 0,1869(8) | 0,0548(2) | 0,3613(5) | 330(18) |
| O4 | 4 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 242(24) |
| O5 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,3351(4) | $\frac{1}{4}$ | 277(26) |
| O6 | 4 <i>c</i> | 0 | 0,5637(4) | $\frac{1}{4}$ | 193(24) |
| O7 | 8 <i>g</i> | 0,2262(11) | 0,2570(3) | $\frac{1}{4}$ | 385(27) |
| O8 | 8 <i>g</i> | 0,2563(11) | 0,1388(3) | $\frac{1}{4}$ | 303(21) |
| O9 | 8 <i>f</i> | 0 | 0,1865(3) | 0,4498(8) | 375(23) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$;

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 38,7(5) %;

^{c)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 16,4(5) %.

Tabelle 3.3.2.5: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) für die $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertreter ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$).

| $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ | Ce | Pr | Nd | $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ | Ce | Pr | Nd |
|---|----------|----------|----------|---|----------|----------|----------|
| Cs1 – O7 (2×) | 323,6(9) | 323,7(9) | 322,8(6) | Cs2...Cs2 (1×) | 230,6(9) | 253,9(9) | 217,5(7) |
| – O8 (2×) | 325,7(9) | 327,4(9) | 323,9(6) | Cs2...Cs3 (2×) | 268,5(9) | – | 271,9(9) |
| – O9 (1×) | 331,5(9) | 328,3(9) | 330,0(9) | Cs3...Cs3 (1×) | 309,3(9) | – | 306,7(9) |
| – O1 (2×) | 346,0(9) | 347,3(9) | 346,1(8) | | | | |
| – O9' (2×) | 356,2(9) | 355,9(9) | 356,2(8) | Ln – O9 (2×) | 234,5(9) | 232,4(9) | 233,4(9) |
| – O5 (1×) | 383,3(9) | 381,8(9) | 383,3(2) | – O7 (2×) | 234,6(9) | 236,1(9) | 233,7(8) |
| – O1' (2×) | 404,9(9) | 404,2(9) | 400,4(7) | – O8 (2×) | 236,6(9) | 233,1(9) | 235,0(8) |
| – O7' (2×) | 418,3(9) | 414,1(9) | 416,8(7) | | | | |
| – O6 (1×) | 433,3(9) | 435,9(9) | 433,1(7) | | | | |
| Cs2 – O3 (2×) | 330,1(9) | 330,5(9) | 327,3(9) | Si1 – O7 (1×) | 158,0(9) | 153,4(9) | 156,1(8) |
| – O6 (1×) | 330,8(9) | 325,5(9) | 329,5(7) | – O1 (2×) | 161,3(9) | 160,8(9) | 161,0(6) |
| – O3' (2×) | 335,1(9) | 339,8(9) | 332,4(6) | – O5 (1×) | 161,8(8) | 161,8(8) | 162,8(4) |
| – O4 (2×) | 371,4(9) | 374,7(9) | 369,2(8) | | | | |
| – O6' (1×) | 383,6(9) | 389,2(9) | 379,6(7) | Si2 – O9 (1×) | 157,8(9) | 158,3(9) | 156,2(9) |
| – O2 (2×) | 396,4(9) | 393,7(9) | 397,9(2) | – O1 (2×) | 161,9(9) | 161,2(9) | 161,3(6) |
| – O5 (1×) | 424,7(9) | 409,0(9) | 427,7(7) | – O2 (1×) | 162,7(9) | 159,9(9) | 161,9(9) |
| – O1 (2×) | 424,6(9) | 412,8(9) | 431,3(7) | | | | |
| Cs3 – O3 (2×) | 326,3(9) | – | 326,9(9) | Si3 – O8 (1×) | 155,6(9) | 154,3(9) | 155,9(8) |
| – O1 (2×) | 327,2(9) | – | 327,8(9) | – O6 (1×) | 160,3(8) | 162,5(7) | 161,4(4) |
| – O5 (1×) | 343,5(9) | – | 340,1(9) | – O3 (2×) | 163,2(9) | 161,2(9) | 163,2(6) |
| – O2 (2×) | 343,5(9) | – | 341,5(9) | | | | |
| – O6 (1×) | 351,9(9) | – | 351,8(9) | Si4 – O3 (2×) | 158,2(9) | 160,6(9) | 159,2(3) |
| – O4 (2×) | 380,9(9) | – | 380,9(9) | – O4 (1×) | 158,5(5) | 157,8(6) | 159,2(6) |
| | | | | – O2 (1×) | 159,5(9) | 160,8(9) | 160,0(9) |

Tabelle 3.3.2.6: Ausgewählte Winkel (° / grad) für die $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertreter ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$).

| $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ | Ce | Pr | Nd | $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ | Ce | Pr | Nd |
|---|----------|----------|----------|---|----------|----------|----------|
| O1–Si1–O5 (2 \times) | 105,3(7) | 105,0(7) | 105,4(3) | O3–Si3–O6 (2 \times) | 105,8(6) | 103,9(5) | 104,8(3) |
| O1–Si1–O1 | 107,3(9) | 105,4(9) | 107,1(6) | O3–Si3–O3 | 106,2(9) | 105,5(9) | 104,9(5) |
| O5–Si1–O7 | 111,6(9) | 112,0(9) | 112,4(5) | O3–Si3–O8 (2 \times) | 112,2(6) | 112,8(6) | 113,4(3) |
| O1–Si1–O7 (2 \times) | 113,4(7) | 114,3(8) | 112,9(4) | O6–Si3–O8 | 114,0(9) | 117,0(9) | 114,4(5) |
| O1–Si2–O2 (2 \times) | 104,0(7) | 102,6(7) | 103,9(4) | O3–Si4–O4 (2 \times) | 107,5(5) | 107,5(5) | 107,2(2) |
| O1–Si2–O1 | 109,3(9) | 109,2(9) | 107,8(5) | O2–Si4–O4 | 108,8(7) | 108,7(8) | 109,0(4) |
| O1–Si2–O9 (2 \times) | 112,9(7) | 113,8(7) | 112,9(4) | O2–Si4–O3 (2 \times) | 110,1(6) | 110,4(6) | 110,8(3) |
| O2–Si2–O9 | 112,9(9) | 113,7(9) | 114,6(5) | O3–Si4–O3 | 112,3(9) | 112,3(9) | 111,6(5) |
| Si3–O3–Si4 | 144,2(8) | 143,2(8) | 143,7(4) | Si1–O5–Si1 | 142,3(9) | 141,4(9) | 139,7(7) |
| Si2–O2–Si4 | 148,9(9) | 147,7(9) | 147,1(6) | Si3–O6–Si3 | 146,0(9) | 142,7(9) | 144,4(7) |
| Si1–O1–Si2 | 148,3(8) | 147,8(7) | 150,0(5) | Si4–O4–Si4 | 180,0(4) | 180,0(4) | 180,0(2) |

Tabelle 3.3.2.7: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ -Vertreter ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ und Nd).

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | O7 | O8 | O9 | CN |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|----|
| Cs1 | 4/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 1/2 | 4/4 | 2/2 | 3/3 | 15 |
| Cs2 | 2/1 ^{a)} | 2/2 ^{a)} | 4/2 ^{a)} | 2/4 ^{a)} | 1/2 ^{a)} | 2/4 ^{a)} | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 13 |
| Cs3 | 2/1 ^{a)} | 2/2 ^{a)} | 2/1 ^{a)} | 2/4 ^{a)} | 1/2 ^{a)} | 1/2 ^{a)} | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 10 |
| <i>Ln</i> | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 2/1 | 2/1 | 6 |
| Si1 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| Si2 | 2/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 4 |
| Si3 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 4 |
| Si4 | 0/0 | 1/1 | 2/1 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| CN ^{a)} | 6 | 6 | 5 | 10 | 8 | 10 | 6 | 4 | 5 | |
| CN(Ce) ^{b)} | 4,6 | 3,2 | 3,0 | 4,4 | 5,2 | 6,0 | 6 | 4 | 5 | |
| CN(Nd) ^{c)} | 4,6 | 3,1 | 2,9 | 4,2 | 5,1 | 5,9 | 6 | 4 | 5 | |

^{a)} bei einer hypothetischen Vollbesetzung der (Cs2)⁺- und der (Cs3)⁺-Lage;

^{b)} bei einer statistischen Unterbesetzung von 41,8(6) % für (Cs2) und 18,6(5) % für (Cs3);

^{c)} bei einer statistischen Unterbesetzung von 38,7(5) % für (Cs2) und 16,4(5) % für (Cs3).

Tabelle 3.3.2.8: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$.

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | O7 | O8 | O9 | CN |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|----|
| Cs1 | 4/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 1/2 | 4/4 | 2/2 | 3/3 | 15 |
| Cs2 | 2/1 ^{a)} | 2/2 ^{a)} | 4/2 ^{a)} | 2/4 ^{a)} | 1/2 ^{a)} | 2/4 ^{a)} | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 13 |
| Pr | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 2/1 | 2/1 | 6 |
| Si1 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| Si2 | 2/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 4 |
| Si3 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 4 |
| Si4 | 0/0 | 1/1 | 2/1 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| CN ^{a)} | 5 | 4 | 4 | 6 | 6 | 8 | 6 | 4 | 5 | |
| CN ^{b)} | 4,5 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 4 | 5 | |

^{a)} bei einer hypothetischen Vollbesetzung der (Cs2)⁺-Lage;

^{b)} bei einer statistischen Unterbesetzung von 50 % für (Cs2).

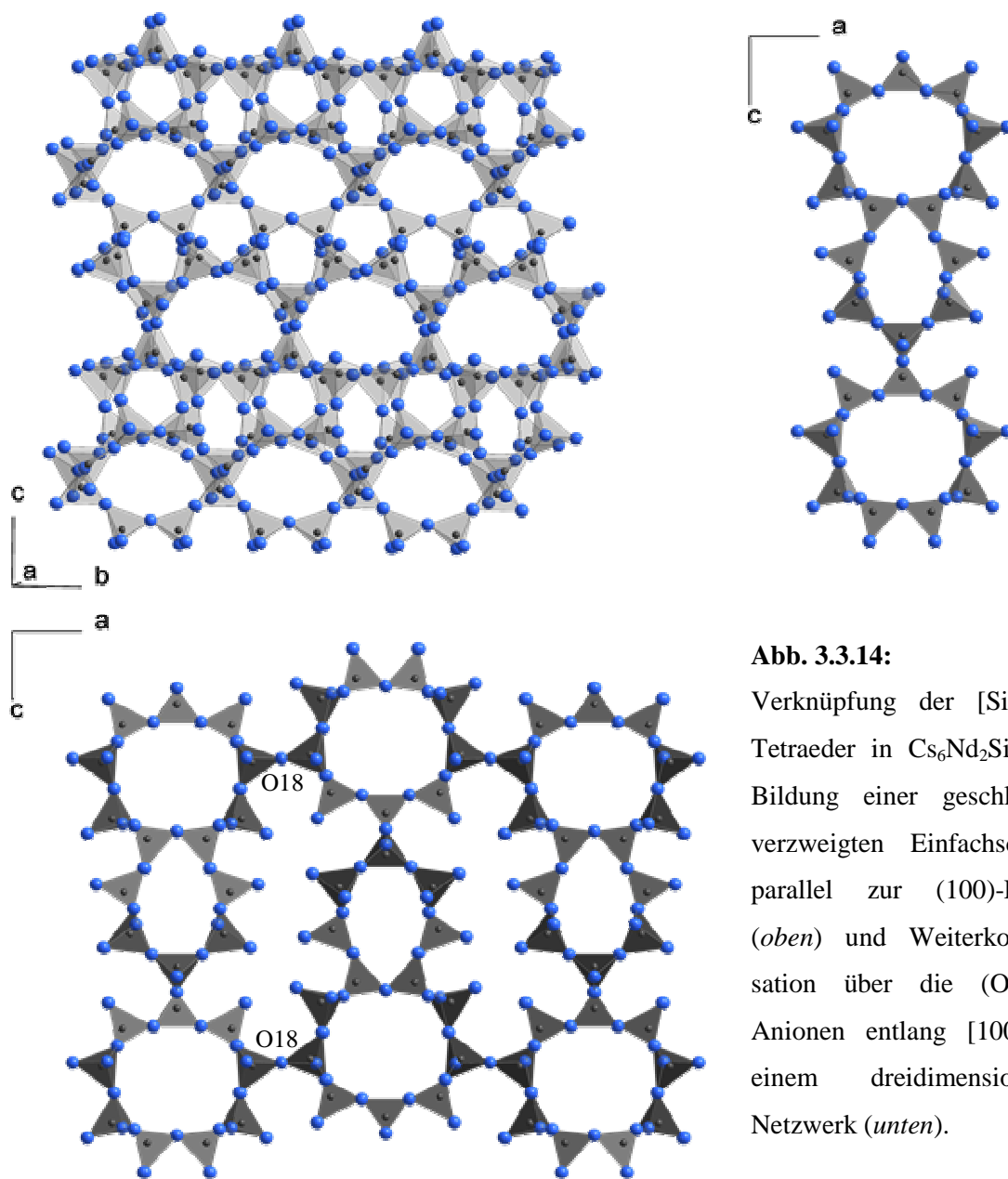
3.3.3 Das *Tecto*-Oxosilicat $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$

3.3.3.1 Darstellung von $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$

Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ fielen erstmals an Stelle eines angestrebten Neodym(III)-Fluorid-Oxoborats der hypothetischen Summenformel $\text{Nd}_5\text{F}_9[\text{BO}_3]_3$ unter Einbau des Ampullenmaterials (SiO_2) an. Dieser Einbau konnte nicht vermieden werden, obwohl die Kieselglasampulle mit einer Schutzschicht aus Graphit überzogen war. Als Reaktionsgemenge wurde Neodymsesquioxid (Nd_2O_3), Neodymtrifluorid (NdF_3) und Borsesquioxid (B_2O_3) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 1 sowie ein Überschuss an Cäsiumfluorid (CsF) als Flussmittel eingesetzt. Die Reaktion fand bei 700 °C innerhalb von siebzehn Tagen statt (Abkühlrate: 20 °C/h). Gezielt darstellen lässt sich die neue Verbindung bei Anwendung eines identischen Temperaturprogramms durch die Umsetzung von Neodymsesquioxid (Nd_2O_3), Neodymtrifluorid (NdF_3) und Siliciumdioxid (SiO_2) sowie Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 20 : 1 mit einem Überschuss an Cäsiumfluorid (CsF) als Flussmittel. Als Ampullenmaterial wurden nun allerdings gasdicht verschweißte und in evakuierte Kieselglasampullen eingeschmolzene Platinkapseln verwendet. Die fliederfarbenen Einkristalle sind luft- und hydrolysebeständig und lassen sich problemlos durch Waschen mit demineralisiertem Wasser von anhaftendem Flussmittel befreien. Da sie lattenförmig und sehr dünn sind, ist es jedoch sehr schwierig, geeignete Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung zu isolieren.

3.3.3.2 Kristallstruktur von $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$

Das silicatreicheren Cäsium-Neodym-Oxosilicats $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59) mit den Achsenlängen $a = 2189,24(15)$, $b = 731,92(5)$ und $c = 1593,61(11)$ pm sowie zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die hier vorliegenden acht kristallographisch unterschiedlichen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder verknüpfen zunächst innerhalb der (100)-Ebene jeweils über drei Ecken zu einer Einfachschicht aus Fünf- und Achtringen, wie sie beispielsweise aus den Mineralen *Nekoit* $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 6 - 8$) [190, 191] und *Okenit* $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [192] bekannt ist. Zusätzlich verdichtet sich diese bis dahin unverzweigte *Dreier*-Einfachschicht durch weiteres Ankondensieren von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern in Richtung [100] auf den ersten Blick zu einer *quasi*-Doppelschicht.

**Abb. 3.3.14:**

Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Bildung einer geschlossen verzweigten Einfachschicht parallel zur (100)-Ebene (*oben*) und Weiterkondensation über die $(\text{O}18)^{2-}$ -Anionen entlang [100] zu einem dreidimensionalen Netzwerk (*unten*).

Allerdings werden in den ovalen Achtringen nur vier sowie in den an dieser Seite folgenden Fünfringen nur zwei der fünf Oxosilicat-Tetraeder tatsächlich verdoppelt (Abb. 3.3.14, *oben rechts*). Durch diese nur "unvollständige" Verdopplung kommt es teilweise zu einer starken Verzerrung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, was sich besonders in ihrem extrem großen Silicium-Sauerstoff-Abstandsintervall ($d(\text{Si}-\text{O}) = 149 - 164 \text{ pm}$) widerspiegelt. Die so entstandenen geschlossen verzweigten *Dreier*-Einfachschichten [3] bilden parallel (010) alternierende Sieben- und Neunringe aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern (Abb. 3.3.14, *oben links*).

Jede Schicht kondensiert nun auf beiden Seiten über die $(O18)^{2-}$ -Anionen ($4c: 0, 0, 0$; Symmetrie: $\bar{1}$) in den Neunringen mit zwei weiteren, jeweils um 180° gedrehten Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 3.3.14, unten). In den durch die Verknüpfung der Schichten entstehenden oktaedekagonalen Kanälen entlang $[010]$ (Abb. 3.3.15) befinden sich sowohl die Nd^{3+} - als auch die $(Cs1)^+$ - und $(Cs2)^+$ -Kationen (alle auf der *Wyckoff*-Lage $4f$).

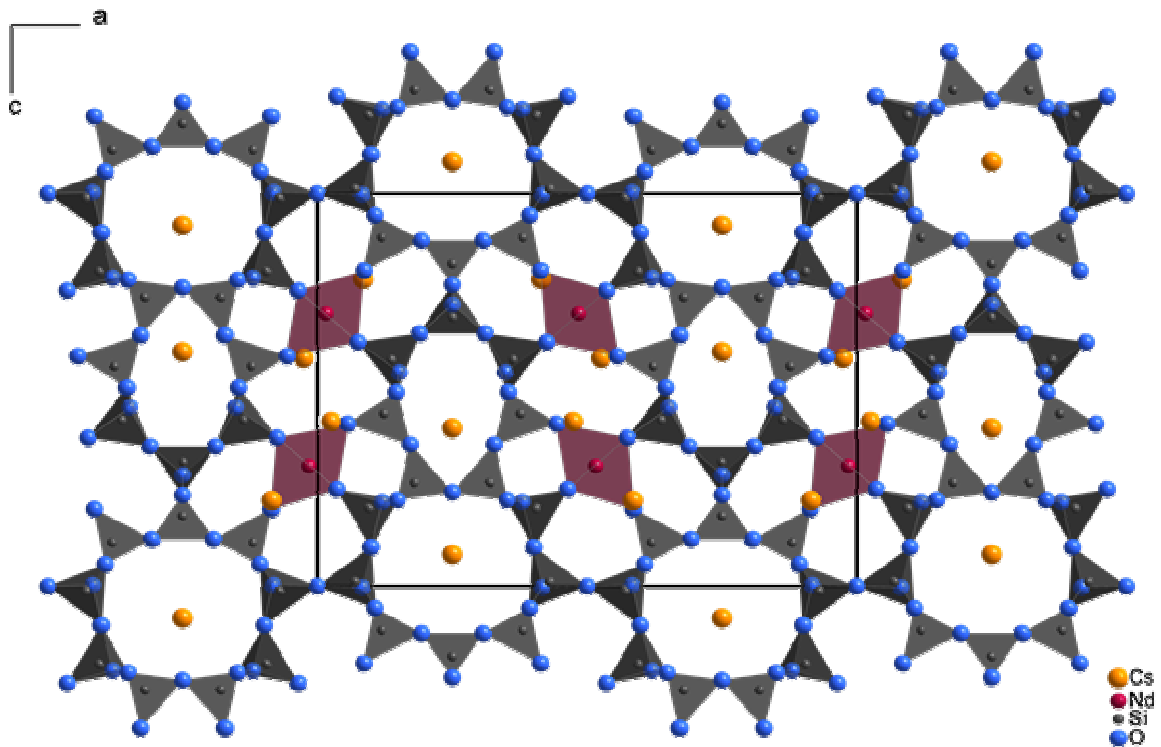


Abb. 3.3.15:

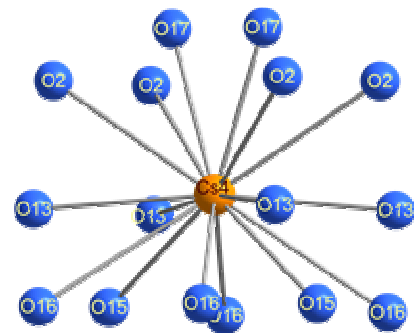
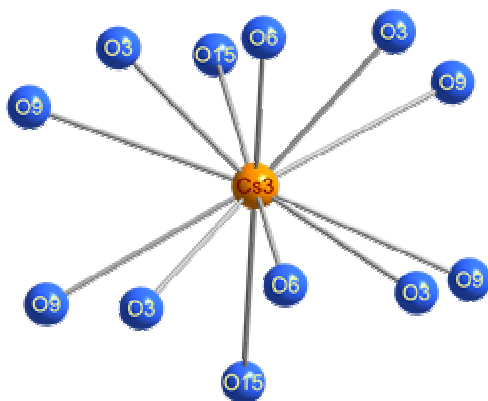
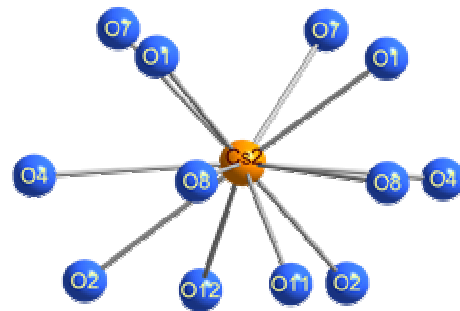
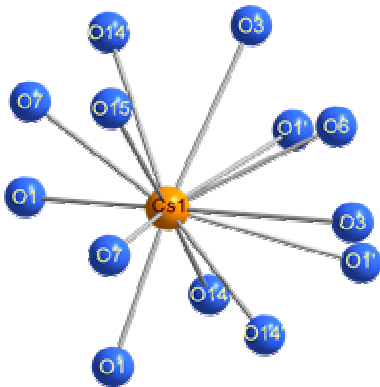
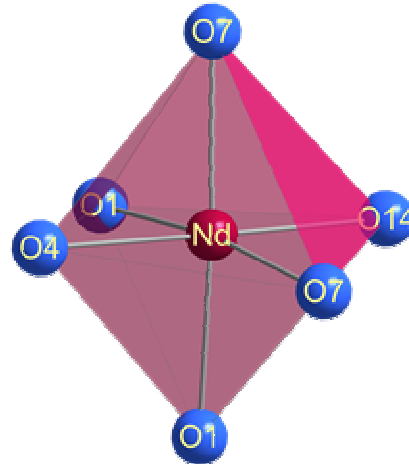
Blick auf die gesamte Kristallstruktur von $Cs_6Nd_2Si_{21}O_{48}$ entlang $[010]$.

Dabei werden die Nd^{3+} -Kationen, wie bereits für den Formeltyp $Cs_3LnSi_8O_{19}$ ($Ln^{3+} = Ce - Nd$, Kap. 3.3.2) beschrieben nur von sechs O^{2-} -Anionen oktaedrisch koordiniert ($d(Nd-O) = 232 - 236$ pm, Abb. 3.3.16). Zudem sind entlang $[010]$ die heptagonalen und enneagonalen Kanäle des Oxosilicat-Netzwerks (Abb. 3.3.15) mit $(Cs3)^+$ - und $(Cs4)^+$ -Kationen (beide auf der *Wyckoff*-Lage $2b$) besetzt. Die Koordinationssphären für $(Cs2)^+$ und $(Cs3)^+$ weisen jeweils zwölf O^{2-} -Anionen auf, während $(Cs1)^+$ von dreizehn und $(Cs4)^+$ sogar von sechzehn

Sauerstoffatomen umgeben ist (Abb. 3.3.16). Die Cs–O-Abstände in den vier Cäsium–Sauerstoff-Polyedern liegen zwischen 309 und 414 pm, die genauen und individuellen Werte können Tabelle 3.3.3.3 entnommen werden.

Abb. 3.3.16:

Koordinationssphären der Nd^{3+} -Kationen (*rechts*) und der vier kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen (*unten*) in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$.



3.3.3.3 Strukturdaten von Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈**Tabelle 3.3.3.1:** Kristallographische Daten für Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ und ihre Bestimmung.

| | | |
|---|--|--|
| Kristallsystem | | orthorhombisch |
| Raumgruppe | | <i>Pmmn</i> (Nr. 59) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 2 |
| Gitterkonstanten, | <i>a</i> / pm | 2189,24(15) |
| | <i>b</i> / pm | 731,92(5) |
| | <i>c</i> / pm | 1593,61(11) |
| molares Volumen, | <i>V_m</i> / cm ³ mol ⁻¹ | 768,238 |
| berechnete Dichte, | <i>D_x</i> / g cm ⁻³ | 3,181 |
| Messgerät | | κ-CCD (Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-Kα (λ = 71,07 pm) |
| Messbereich, | ± <i>h</i> / ± <i>k</i> / ± <i>l</i> | 29 / 9 / 21 |
| Messgrenze, | θ _{max} / grad | 28,25 |
| F(000) | | 2256 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm ⁻¹ | 6,85 |
| Zahl der gemessene Reflexe | | 40215 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 3477 |
| Zahl der Reflexe mit <i>F_o</i> ≥ 4σ(<i>F_o</i>) | | 3181 |
| <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ | | 0,070 / 0,028 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| <i>R</i> ₁ / <i>R</i> ₁ mit <i>F_o</i> ≥ 4σ(<i>F_o</i>) | | 0,113 / 0,106 |
| w <i>R</i> ₂ | | 0,192 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 1,090 |
| Extinktionskoeffizient (<i>g</i>) | | 0,0006(2) |
| Restelektronendichte, ρ / e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³ | | max.: 4,20 min.: -3,61 |

Tabelle 3.3.3.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|-----------|------------|----------------------------|
| Cs1 | 4f | 0,52594(7) | $1/4$ | 0,4192(1) | 364(4) |
| Cs2 | 4f | 0,08439(8) | $1/4$ | 0,2184(1) | 406(5) |
| Cs3 | 2b | $1/4$ | $3/4$ | 0,5971(2) | 746(12) |
| Cs4 | 2b | $1/4$ | $3/4$ | 0,9188(2) | 837(14) |
| Nd | 4f | 0,51606(7) | $1/4$ | 0,69407(8) | 290(3) |
| Si1 | 4f | 0,6196(3) | $1/4$ | 0,8881(5) | 304(14) |
| Si2 | 4e | $1/4$ | 0,0455(8) | 0,3155(4) | 235(12) |
| Si3 | 8g | 0,1375(2) | 0,5449(6) | 0,4232(3) | 247(11) |
| Si4 | 2b | $1/4$ | $3/4$ | 0,1789(5) | 220(15) |
| Si5 | 4f | 0,1797(3) | $1/4$ | 0,7363(4) | 314(15) |
| Si6 | 4f | 0,1231(4) | $1/4$ | 0,5605(4) | 403(16) |
| Si7 | 8g | 0,0693(3) | 0,0383(8) | 0,9882(4) | 474(15) |
| Si8 | 8g | 0,0945(3) | 0,5434(9) | 0,8017(4) | 493(16) |
| O1 | 8g | 0,0749(7) | 0,531(2) | 0,3785(8) | 404(31) |
| O2 | 8g | 0,1068(8) | 0,570(2) | 0,0559(9) | 563(38) |
| O3 | 8g | 0,1465(7) | 0,076(2) | 0,5058(9) | 551(35) |
| O4 | 4f | 0,5860(11) | $1/4$ | 0,8036(13) | 485(49) |
| O5 | 2a | $1/4$ | $1/4$ | 0,7608(16) | 405(61) |
| O6 | 4f | 0,6517(11) | $1/4$ | 0,5448(14) | 563(56) |
| O7 | 8g | 0,0357(7) | 0,004(2) | 0,7529(9) | 556(38) |
| O8 | 8g | 0,1896(9) | 0,016(2) | 0,3562(10) | 607(69) |
| O9 | 4f | 0,1717(11) | $1/4$ | 0,6390(15) | 574(62) |
| O10 | 4e | $1/4$ | 0,573(2) | 0,2316(13) | 568(61) |
| O11 | 2a | $1/4$ | $1/4$ | 0,2834(17) | 711(76) |
| O12 | 4f | 0,0825(11) | $1/4$ | 0,0028(13) | 418(44) |
| O13 | 8g | 0,0991(8) | 0,528(2) | 0,9006(10) | 556(63) |
| O14 | 4f | 0,0565(11) | $1/4$ | 0,5862(15) | 672(72) |
| O15 | 4f | 0,6199(11) | $1/4$ | 0,2148(15) | 695(74) |
| O16 | 8g | 0,1481(9) | 0,092(2) | 0,7803(11) | 737(79) |
| O17 | 4f | 0,6931(11) | $1/4$ | 0,8803(15) | 668(71) |
| O18 | 4c | 0 | 0 | 0 | 784(82) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Tabelle 3.3.3.3: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) für $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$.

| | | d / pm | | | d / pm | | | d / pm |
|-----------|------|----------|-----------|------|----------|-----------|------|----------|
| Cs1 – O1 | (2×) | 308,6(9) | Cs2 – O7 | (2×) | 325,2(9) | Cs3 – O6 | (2×) | 312,1(9) |
| – O14 | (1×) | 321,5(9) | – O1 | (2×) | 328,4(9) | – O3 | (4×) | 359,8(9) |
| – O7 | (2×) | 332,0(9) | – O12 | (1×) | 343,6(9) | – O9 | (4×) | 409,6(9) |
| – O6 | (1×) | 340,4(9) | – O2 | (2×) | 352,6(9) | – O15 | (2×) | 413,6(9) |
| – O14' | (2×) | 372,1(5) | – O8 | (2×) | 361,4(9) | | | |
| – O3 | (2×) | 375,3(9) | – O4 | (2×) | 367,7(9) | Cs4 – O17 | (2×) | 343,6(9) |
| – O1' | (2×) | 375,6(9) | – O11 | (1×) | 377,1(9) | – O15 | (2×) | 355,6(9) |
| – O15 | (1×) | 385,3(9) | | | | – O13 | (4×) | 369,3(9) |
| | | | | | | – O16 | (4×) | 401,4(9) |
| | | | | | | – O2 | (4×) | 404,2(9) |
| Si1 – O4 | (1×) | 153,4(9) | Si2 – O8 | (2×) | 148,9(9) | Si3 – O1 | (1×) | 154,8(9) |
| – O17 | (1×) | 161,4(9) | – O11 | (1×) | 158,2(9) | – O3 | (1×) | 159,8(9) |
| – O2 | (2×) | 161,6(9) | – O10 | (1×) | 159,4(9) | – O6 | (1×) | 161,6(9) |
| | | | | | | – O8 | (1×) | 162,5(9) |
| Si4 – O10 | (2×) | 154,4(9) | Si5 – O16 | (2×) | 151,9(9) | Si6 – O14 | (1×) | 151,4(9) |
| – O17 | (2×) | 156,3(9) | – O9 | (1×) | 156,0(9) | – O3 | (2×) | 162,6(9) |
| | | | – O5 | (1×) | 158,8(9) | – O9 | (1×) | 164,2(9) |
| Si7 – O18 | (1×) | 155,4(6) | Si8 – O7 | (1×) | 154,3(9) | Nd – O4 | (1×) | 232,2(9) |
| – O2 | (1×) | 157,0(9) | – O16 | (1×) | 157,3(9) | – O7 | (2×) | 232,5(9) |
| – O12 | (1×) | 159,3(7) | – O13 | (1×) | 158,3(9) | – O14 | (1×) | 234,1(9) |
| – O13 | (1×) | 161,6(9) | – O15 | (1×) | 163,2(9) | – O1 | (2×) | 235,9(9) |

Tabelle 3.3.3.4: Ausgewählte Winkel (\angle / grad) für $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$.

| | \angle / grad | | \angle / grad |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O2 – Si1 – O17 (2×) | 102,4(9) | O2 – Si7 – O13 | 103,5(9) |
| O2 – Si1 – O2 | 108,9(9) | O2 – Si7 – O12 | 107,5(9) |
| O2 – Si1 – O4 (2×) | 113,8(8) | O12 – Si7 – O18 | 109,6(8) |
| O4 – Si1 – O17 | 114,3(9) | O2 – Si7 – O18 | 109,6(8) |
| | | O12 – Si7 – O13 | 110,1(9) |
| O10 – Si2 – O11 | 103,8(9) | O13 – Si7 – O17 | 116,1(9) |
| O8 – Si2 – O11 (2×) | 108,1(9) | | |
| O8 – Si2 – O10 (2×) | 109,4(9) | O13 – Si8 – O16 | 99,6(9) |
| O8 – Si2 – O8 | 117,8(9) | O13 – Si8 – O15 | 102,1(9) |
| | | O15 – Si8 – O16 | 102,9(9) |
| O3 – Si3 – O6 | 102,5(9) | O7 – Si8 – O16 | 113,1(9) |
| O3 – Si3 – O8 | 105,8(9) | O7 – Si8 – O15 | 114,4(9) |
| O6 – Si3 – O8 | 108,4(9) | O7 – Si8 – O13 | 122,2(9) |
| O1 – Si3 – O8 | 111,0(9) | | |
| O1 – Si3 – O6 | 112,0(9) | Si8 – O15 – Si8 | 135,4(9) |
| O1 – Si3 – O3 | 116,5(8) | Si3 – O6 – Si3 | 135,6(9) |
| | | Si2 – O11 – Si2 | 142,1(9) |
| O17 – Si4 – O17 | 105,4(9) | Si4 – O17 – Si4 | 147,0(9) |
| O10 – Si4 – O17 (4×) | 109,2(9) | Si5 – O6 – Si9 | 147,3(9) |
| O10 – Si4 – O10 | 114,4(7) | Si3 – O3 – Si6 | 148,9(9) |
| | | Si7 – O13 – Si8 | 149,6(9) |
| O5 – Si5 – O16 (2×) | 107,6(9) | Si5 – O5 – Si5 | 151,4(9) |
| O16 – Si5 – O16 | 107,6(9) | Si1 – O2 – Si7 | 152,1(9) |
| O9 – Si5 – O16 (2×) | 111,3(9) | Si7 – O12 – Si7 | 153,3(9) |
| O5 – Si5 – O9 | 111,4(9) | Si5 – O16 – Si8 | 153,4(9) |
| | | Si2 – O10 – Si4 | 155,6(9) |
| O3 – Si6 – O9 (2×) | 102,1(9) | Si2 – O8 – Si3 | 168,7(9) |
| O3 – Si6 – O3 | 103,5(9) | Si7 – O18 – Si7 | 180,0(5) |
| O9 – Si6 – O14 | 114,1(9) | | |
| O3 – Si6 – O14 (2×) | 116,5(8) | | |

3.3.3.4 Strukturvergleich von $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$

Bei beiden erhaltenen cäsiumhaltigen Neodym-Oxosilicaten wird die Kristallstruktur durch die komplex aufgebaute Oxosilicat-Teilstruktur beherrscht. Dabei werden in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ Oxosilicat-Doppelschichten aus Vier- und Achtringen eckenverknüpfter $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder gebildet. Dies ist in der Silicat-Chemie ein häufig miteinander kombiniert vorkommendes Strukturmotiv, welches aufgrund der zahlreichen Orientierungsmöglichkeiten der Oxosilicat-Tetraeder eine sehr große Strukturvielfalt hervorbringt. So sind beispielsweise allein die Einfachschichten in den Mineralen *Apophyllit* $\text{Ca}_4\text{KFSi}_8\text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [14], *Cavansit* $\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [193] und *Mountainit* $\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [194] oder auch im synthetisch hergestellten Oxosilicat $\text{KEu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{10}$ [195] allesamt aus Vier- und Achtringen aufgebaut, aber durch die unterschiedliche Orientierung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder trotzdem nicht identisch. Große Ähnlichkeiten zeigen die in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ vorliegenden Doppelschichten etwa mit denen der Minerale *Rhodesit* $\text{HKCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{19} \cdot (6-n) \text{H}_2\text{O}$ [17, 18], *Macdonaldit* $\text{BaCa}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2 \cdot 10,4 \text{H}_2\text{O}$ [189], *Monteregianit-(Y)* $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [196] und *Delhayelit* $\text{Na}_3\text{K}_7\text{Ca}_5\text{F}_4\text{Cl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{38})$ [197], wobei für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ jedoch eine andere Verknüpfung innerhalb der Doppelschichten beobachtet wird. So erfolgt die Kondensation der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ (orthorhombisch, *Cmcm*) analog zu jener in $\text{Cs}_3\ddot{U}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ ($\ddot{U}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ und Y) (orthorhombisch, *Pnma*) [176, 177], wobei die Doppelschichten in der Neodym-Verbindung durch die zusätzliche *C*-Zentrierung symmetrischer aufgebaut sind. Dagegen kann in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ durch den formal höheren SiO_2 -Anteil ($\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48} \equiv 2 \times \text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19} + 5 \times \text{SiO}_2$) sogar ein dreidimensionales Gerüst realisiert werden, das sich ausgehend von einer Schicht aus Fünf- und Achtringen ergibt. Solche Schichten kommen beispielsweise in den Mineralen *Nekoit* $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 6 - 8$) [190, 191] und *Okenit* $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [192] vor. Für deren Weiterkondensation zum Gerüst sind aber keine vergleichbaren Verbindungen bekannt. Die Si–O-Abstände liegen in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ im Intervall von 156 bis 163 pm und befinden sich damit im üblichen Bereich für höher kondensierte *Phyllo*-Oxosilicate (vgl. *Rhodesit*: 157 – 164 pm [17, 18], *Delhayelit*: 157 – 162 pm [197], $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$: 156 – 164 pm [176], $\text{Cs}_3\text{YSi}_8\text{O}_{19}$: 157 – 164 pm [177], $\alpha\text{-K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 158 – 164 pm [170], $\beta\text{-K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}$: 157 – 165 pm [172]) oder sogar *Tecto*-Oxosilicaten ($\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$: 156 – 165 pm [175], $\text{K}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15}$: 158 – 164 pm [198]). In der Hochdruckform von $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ (Kap. 3.3.2.2) sind die Si–O-Abstände mit 153 – 163 pm im Mittel bereits leicht verkürzt, während der

Abstandsbereich im *Tecto*-Oxosilicat $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ mit $d(\text{Si}-\text{O}) = 149 - 164$ pm stark zu kleineren Werten hin verschoben ist. Die sehr kurzen Abstände treten vor allem im *nicht* verdoppelten Bereich der parallel (100) angeordneten Oxosilicat-Teilschichten des Gerüsts (vgl. Abb. 3.3.14, *oben rechts*) auf. Solch eine Kompression der Abstände ist zwar relativ selten, kann aber strukturbedingt auch in anderen Verbindungen, so zum Beispiel in $\text{NaNd}[\text{SiO}_4]$ (151 – 166 pm) [139], $\text{A-Pr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (147 – 173 pm) [199], $\text{K}_4\text{Lu}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ (149 – 172 pm) [200] oder auch im Mineral *Sazhinit* $\text{Na}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH}) \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (150 – 173 pm) [201] beobachtet werden. Sowohl die bereits in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ realisierte Kondensation der Einzelschichten zu Doppelschichten über das $(\text{O4})^{2-}$ -Anion als auch die Weiterverknüpfung der Schichten zum Gerüst über das $(\text{O18})^{2-}$ -Anion in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ finden über lineare Si–O–Si-Brücken statt. An den analogen Vernetzungsstellen in $\text{Cs}_3\ddot{\text{U}}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ ($\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Sc}$ und Y) [176, 177] und *Rhodesit* [17, 18] sind diese Brücken mit jeweils 175° ebenfalls fast linear und auch im *Tecto*-Oxosilicat $\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$ [175] tritt eine lineare Si–O–Si-Brücke auf. Die weiteren Si–O–Si-Winkel, welche innerhalb der zugrunde liegenden Schichten vorkommen, überstreichen Werte zwischen 140 und 150° für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ sowie zwischen 136 und 162° für $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ und sind damit ebenfalls mit denen in anderen Oxosilicaten gut vergleichbar ($\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$: $131 - 154^\circ$ [176], $\text{Cs}_3\text{YSi}_8\text{O}_{19}$: $135 - 150^\circ$ [177], *Rhodesit*: $135 - 150^\circ$ [17, 18], $\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$: $126 - 146^\circ$ [175], $\text{NaNdSi}_6\text{O}_{14}$: $143 - 167^\circ$ [159]). Auch die O–Si–O-Winkel liegen durch die rigiden Strukturvorgaben in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ in einem etwas weiteren Intervall ($97 - 125^\circ$) als bei $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ ($105 - 114^\circ$) oder auch beispielsweise $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ und Pr , $104 - 117^\circ$; Kap. 3.3.2.2) $\text{Cs}_3\ddot{\text{U}}\text{MSi}_8\text{O}_{19}$ ($\ddot{\text{U}}\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ und Y , $103 - 115^\circ$) [176, 177], *Rhodesit* ($104 - 115^\circ$) [17, 18], $\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$ ($101 - 117^\circ$) [175], $\text{NaNdSi}_6\text{O}_{14}$ ($102 - 116^\circ$) [159] und *Sazhinit* ($95 - 117^\circ$) [201].

In den Strukturen beider Formeltypen weisen die jeweils kristallographisch einzigartigen Nd^{3+} -Kationen lediglich eine oktaedrische Sauerstoffumgebung mit Nd–O-Abständen von 233 bis 235 pm in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und 232 bis 236 pm in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ auf. Allerdings beträgt der Abstand zum jeweils nächstfolgenden siebenten O^{2-} -Anion in beiden Verbindungen mehr als 380 pm und ist damit stets zu weit entfernt, um noch als koordinativ wirksam berücksichtigt werden zu können. Analog zu $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ (Kap. 3.3.1.4) ergeben die Berechnungen der δ -ECoN-Werte (ECoN: Effective Coordination Number, nach *Hoppe* [184–188]) für diese Oxoliganden einen Wert von "Null", woraus eine glatte

Koordinationszahl von nur sechs für die Nd^{3+} -Kationen resultiert. Auch die jeweiligen Berechnungen der Valenzbindungssummen ($\sum V$, siehe Tab. 3.3.3.6) [126, 127] nach dem *Bond-Valence*-Konzept bestätigen wiederum abgeschlossene Koordinationssphären und Oxidationsstufen von +3 für die Neodym-Kationen.

Tabelle 3.3.3.6: Berechnung der Ladungsbilanzen ($\sum V$) [126, 127] für die Nd^{3+} -Kationen in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ sowie ein Vergleich mit $\text{Cs}_3\text{CeSi}_8\text{O}_{19}$ und $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$.

| $\text{Cs}_3\text{CeSi}_8\text{O}_{19}$ | | $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ ^{a)} | | $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ | | $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ | |
|--|-------------------------------|---|-------------------------------|--|-------------------------------|---|-------------------------------|
| $d(\text{Ce}-\text{O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Pr}-\text{O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Nd}-\text{O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe | $d(\text{Nd}-\text{O})$ in pm (CN = 6) | Valenz- bindungs- summe |
| 2× 234,5 | 2× 0,50 | 2× 232,4 | 2× 0,59 | 2× 233,4 | 2× 0,54 | 232,2 | 0,56 |
| 2× 234,6 | 2× 0,50 | 2× 233,1 | 2× 0,58 | 2× 233,7 | 2× 0,53 | 2× 232,5 | 2× 0,55 |
| 2× 236,6 | 2× 0,47 | 2× 236,1 | 2× 0,54 | 2× 235,0 | 2× 0,52 | 234,1 | 0,53 |
| | | | | | | 2× 235,9 | 2× 0,50 |
| ----- $\sum V: 2,94$ | | ----- $\sum V: 3,42$ | | ----- $\sum V: 3,18$ | | ----- $\sum V: 3,19$ | |

^{a)} Abweichungen durch besondere Druckbedingungen bei der Synthese ("Hochdruckform").

Während eine sechsfache Koordination für Tb^{3+} -Kationen wie in $\text{D-NaTbSi}_2\text{O}_6$ (Kap. 3.3.1.3) bereits relativ selten auftritt, ist diese Umgebung für die großen Lanthanoid-Kationen Ce^{3+} , Pr^{3+} und Nd^{3+} noch ungewöhnlicher, jedoch nicht vollkommen unbekannt. In den beiden Cer(IV)-Oxosilicaten $\text{K}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15}$ [198] und $\text{Na}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [202] liegen zwar sechsfach koordinierte, allerdings vierwertige Cer-Kationen vor, wodurch auch deutlich kürzere Abstände in den $[\text{CeO}_6]^{8-}$ -Polyedern ($\text{K}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15}$: $d(\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 219 - 225$ pm, $\sum V = 4,16$; $\text{Na}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: $d(\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 223,8$ pm (6×), $\sum V = 4,02$) resultieren. Die Ce^{3+} -Kationen im Mineral *Sazhinit* $\text{Na}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH}) \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ [201] sind zwar siebenfach von O^{2-} -Anionen umgeben, wobei sich dies aber besser als "sechs-plus-eins"-Koordination beschreiben lässt ($d(\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 229 - 260 + 294$ pm; $\sum V = 2,97$). Dagegen beinhalten die Strukturen des Oxotantalats Pr_3TaO_7 [203] und des Oxoantimonats $\beta\text{-PrSbO}_4$ [204] leicht verzerrte $[\text{PrO}_6]^{9-}$ -Oktaeder (Pr_3TaO_7 : $d(\text{Pr}-\text{O}) = 210 - 255$ pm, $\text{CN}(\text{Pr}^{3+}) = 6$, $\sum V = 3,22$

sowie $d(\text{Pr2-O}) = 238 - 266 \text{ pm}$, $\text{CN}(\text{Pr}^{3+}) = 8$, $\sum V = 3,08$; $\beta\text{-PrSbO}_4$: $d(\text{Pr-O}) = 236 - 244 \text{ pm}$, $\text{CN}(\text{Pr}^{3+}) = 6$, $\sum V = 2,90$). $\beta\text{-PrSbO}_4$ weist zudem eine große strukturelle Ähnlichkeit mit LaTaO_4 im C-Typ [205, 206] auf. Hier kommt es für die noch größeren La^{3+} -Kationen zwar zu einer Aufweitung der Koordinationszahl auf sieben mit Sauerstoffpolyedern in Form von überkappten Oktaedern, allerdings beträgt hier der La-O-Abstand zur Kappe bereits 294 pm ($d(\text{La-O}) = 234 - 254 + 294 \text{ pm}$, $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 6 + 1$, $\sum V = 3,00$). Für Nd^{3+} -Kationen ist eine oktaedrische Umgebung nicht ganz so ungewöhnlich, da diese für alle Nd^{3+} -Spezies in den bisher bekannten, höher kondensierten Kalium-Neodym(III)-Oxosilicaten ($\alpha\text{-K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: $d(\text{Nd1-O}) = 233 - 237 \text{ pm}$, $\sum V = 3,04$, $d(\text{Nd2-O}) = 235 - 236 \text{ pm}$, $\sum V = 3,02$ [170], $\beta\text{-K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}$: $d(\text{Nd-O}) = 235 - 240 \text{ pm}$, $\sum V = 2,88$ [172], $\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$: $d(\text{Nd1-O}) = 237 \text{ pm}$ (6×), $\sum V = 2,94$, $d(\text{Nd2-O}) = 234 - 244 \text{ pm}$, $\sum V = 2,94$ [175]) anzutreffen ist. Zudem sind auch die beiden kristallographisch unterschiedlichen Nd^{3+} -Kationen im quaternären Oxodisilicat $\text{K}_3\text{Nd}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [142] nur oktaedrisch koordiniert ($d(\text{Nd1-O}) = 238 \text{ pm}$ (6×), $\sum V = 2,88$ sowie $d(\text{Nd2-O}) = 232 \text{ pm}$ (6×), $\sum V = 3,36$). Somit scheint zum Einen die Komplexität der Oxosilicat-Verknüpfung, zum Anderen der Einbau von großen Alkalimetall-Kationen in diesen Systemen für die niedrige Koordinationszahl der beteiligten Ln^{3+} -Kationen ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) mit verantwortlich zu sein.

3.4 Fluorid- und Alkalimetall-derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate

Nachdem in den beiden quaternären Systemen der Fluorid- (Kap. 3.2.2) bzw. Alkalimetall-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten (Kap. 3.3) bei den ersteren nur ein paar wenige und bei den letzteren aber eine relativ große Breite an Vertretern existieren, fanden im Rahmen dieser Arbeit nun auch Versuche statt, die beiden Substanzklassen zu kombinieren und somit neue quaternäre Alkalimetall-Fluorid-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate im Hinblick auf potentielle Wirtsgitter für luminogene Materialien darzustellen. In diesem noch sehr überschaubaren Bereich wurde mit dem fluoridarmen *Neso*-Oxosilicat $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ [207] (Verhältnis $\text{Y} : \text{F} = 4 : 1$) über den ersten Vertreter dieser Substanzklasse erst im Jahre 1980 berichtet, gefolgt von einem *Phyllo*-Oxosilicat $\text{KEu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{10}$ [195] (Verhältnis $\text{Eu} : \text{F} = 2 : 1$) mit zweiwertigen Europium im Jahr 1994. Weiterhin hielten in den letzten Jahren über das *Soro*-Oxosilicat $\text{K}_5\text{Eu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{13}$ [208] (Verhältnis $\text{Eu} : \text{F} = 2 : 1$), auch das *Ino*-Oxosilicat $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ [209] (Verhältnis $\text{Sc} : \text{F} = 1 : 1$) und das *Phyllo*-Oxosilicat $\text{K}_9\text{Ln}_3\text{F}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm} - \text{Gd}$) [210] (Verhältnis $\text{Ln} : \text{F} = 1,5 : 1$) Einzug in die Literatur, wobei bei beiden Europium(III)-Verbindungen Bulk-Lumineszenz zu beobachten ist.

Im Laufe dieser Arbeit war es möglich, mit der kaliumhaltigen Lanthanverbindung $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ einen isotypen Vertreter von $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ [207] darzustellen. Die extrem unterschiedlichen Ionenradien [128, 129] der großen La^{3+} -Kationen und der kleinen Y^{3+} -Kationen sowie das ebenfalls isotype Hydroxid-Oxosilicat $\text{Na}_5\text{Nd}_4(\text{OH})[\text{SiO}_4]_4$ [211] lassen auf einen recht großen Existenzbereich dieses Formeltyps schließen, was jedoch erst noch durch weiterführende Untersuchungen bestätigt werden muss. Ein weiteres kaliumhaltiges *ortho*-Oxosilicat konnte mit $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ dargestellt werden. Da dieses wie die anderen Verbindungen in Kapitel 3.5 im *Apatit*-Typ kristallisiert, wird auf dieses erst in Kapitel 3.5.3.7 näher eingegangen. Zudem liegt nun eine neue strukturelle Modifikation des bereits für $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ [209] bekannten Formeltyps gemäß $\text{A}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ für $\text{A}^+ = \text{Cs}$ und $\text{SE}^{3+} = \text{Y}$, Pr, Er, Yb vor. Außerdem wurde mit dem rubidiumhaltigen Fluorid-Oxosilicat $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ erstmals eine fluoridreiche Zusammensetzung (Verhältnis $\text{Sc} : \text{F} = 2 : 5$) erhalten.

3.4.1 Das fluoridarme Oxosilicat $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$

3.4.1.1 Darstellung von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$

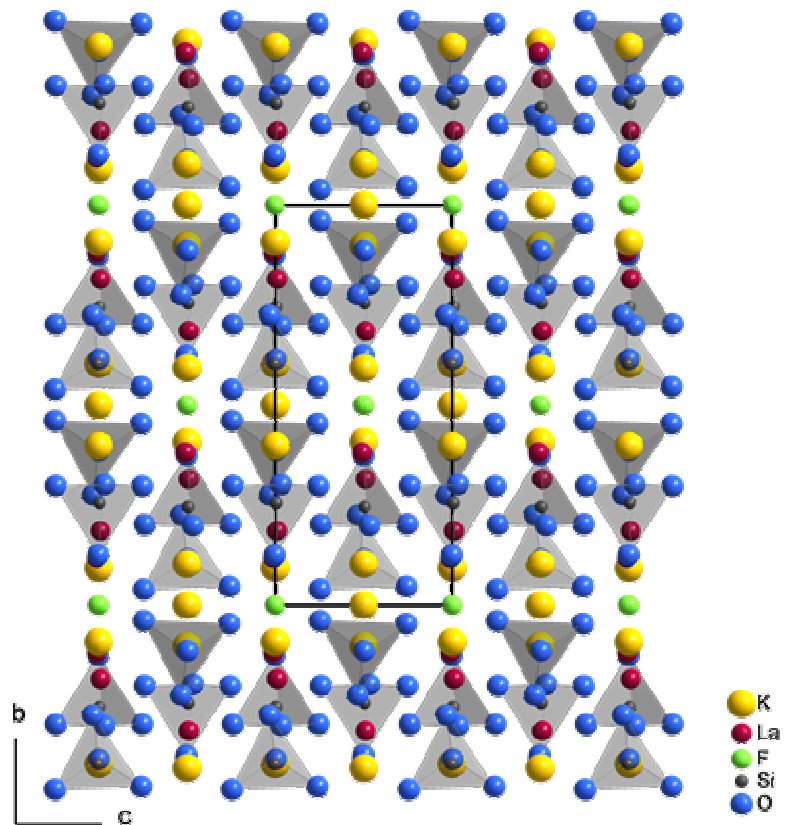
Für die Synthese von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ werden Lanthansesquioxid (La_2O_3), Strontiumdifluorid (SrF_2) und Siliciumdioxid (SiO_2) im molaren Verhältnis von 2 : 2 : 3 mit einem Überschuss an Kaliumfluorid (KF) als Flussmittel und Reaktant in kurze (ca. 2 cm lange), anschließend fast komplett gefüllte Platinampullen eingewogen. Die zugeschweißten Ampullen werden im Hochfrequenz-Induktionsofen für 10 Minuten bei einer Stromstärke von 7 Ampere behandelt. Zusätzlich erfolgt aufgrund des geringen Innenvolumens sowie der Bildung von Siliciumtetrafluorid (SiF_4) eine Druckerhöhung in den Ampullen. Die Platinampullen werden anschließend in Kieselglas-Überampullen eingeschmolzen und nach dem homogenisierenden Tempern für 48 Stunden bei 900 °C erhält man farblose, nadelförmige, hydrolyse- und luftbeständige Einkristalle der Zusammensetzung $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$. Bei Vergrößerung des Innenvolumens und einer damit einhergehenden Druckverminderung durch Verwendung von längeren Platinampullen (von 3 – 4 cm Länge) bildet sich kein $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ mehr, sondern mit der Verbindung $\text{La}_2\text{Sr}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ das eigentliche Zielprodukt dieser Synthese (näheres dazu in Kapitel 4.5).

3.4.1.2 Kristallstruktur von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$

$\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ kristallisiert tetragonal in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1251,39(8)$ und $c = 551,53(4)$ pm ($c / a = 0,44$), so dass zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle Platz finden. Eine Strukturlösung ist auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4/m$ möglich, von welcher $I\bar{4}$ eine direkte Untergruppe (*translationengleicher* Übergang des Index 2 von $I4/m$ nach $I\bar{4}$) darstellt. Verglichen mit der Lösung in $I4/m$ ($R_1 = 0,055$, $wR_2 = 0,149$) werden die Werte der Gütefaktoren bei der Rechnung in $I\bar{4}$ allerdings deutlich besser ($R_1 = 0,026$, $wR_2 = 0,049$). Zudem wird die *nicht*-zentrosymmetrische Raumgruppe auch bei der Überprüfung mit dem Programm PLATON bestätigt. Für das isotype Natrium-Yttrium-Fluorid-Oxosilicat $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ [207] berichtet bereits *Merinov et al.* im Jahr 1980 über das gleiche Phänomen, wobei sie ähnliche Veränderungen bei den Gütefaktoren zugunsten der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe $I\bar{4}$ beobachteten. In der Kristallstruktur lässt sich der Verlust der Spiegelebene und somit

Abb. 3.4.1:

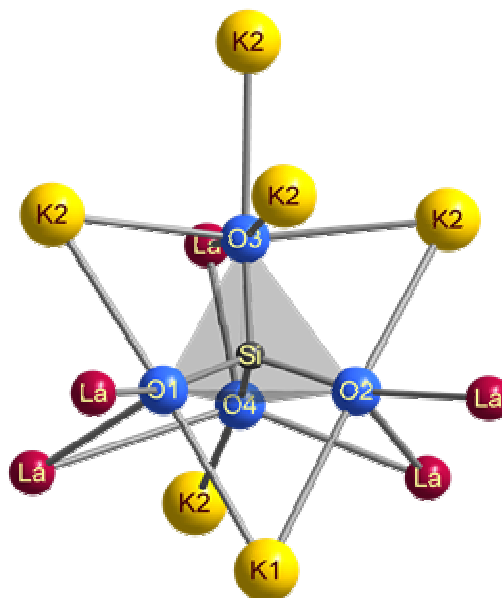
Blick auf die gesamte Kristallstruktur von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ parallel (100). Entlang [001] ist eine Verkippung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zueinander hin erkennbar.



auch des Inversionszentrums am besten an der Anordnung der kristallographisch identischen, isoliert vorliegenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder erkennen. Die Si^{4+} -Kationen werden von vier kristallographisch unterschiedlichen O^{2-} -Anionen koordiniert, wodurch die Tetraeder leicht

Abb. 3.4.2:

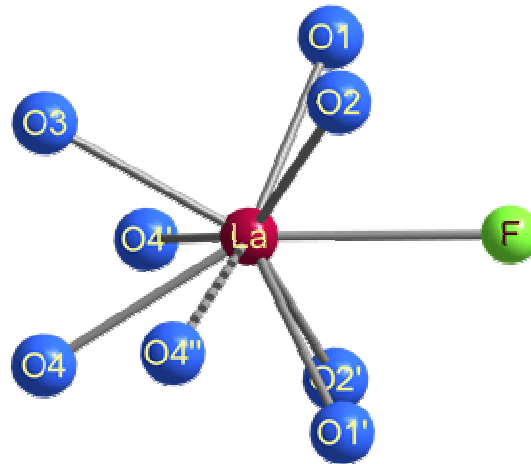
Darstellung der kationischen Koordinationsumgebung um die isoliert vorliegenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in der Kristallstruktur von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$.



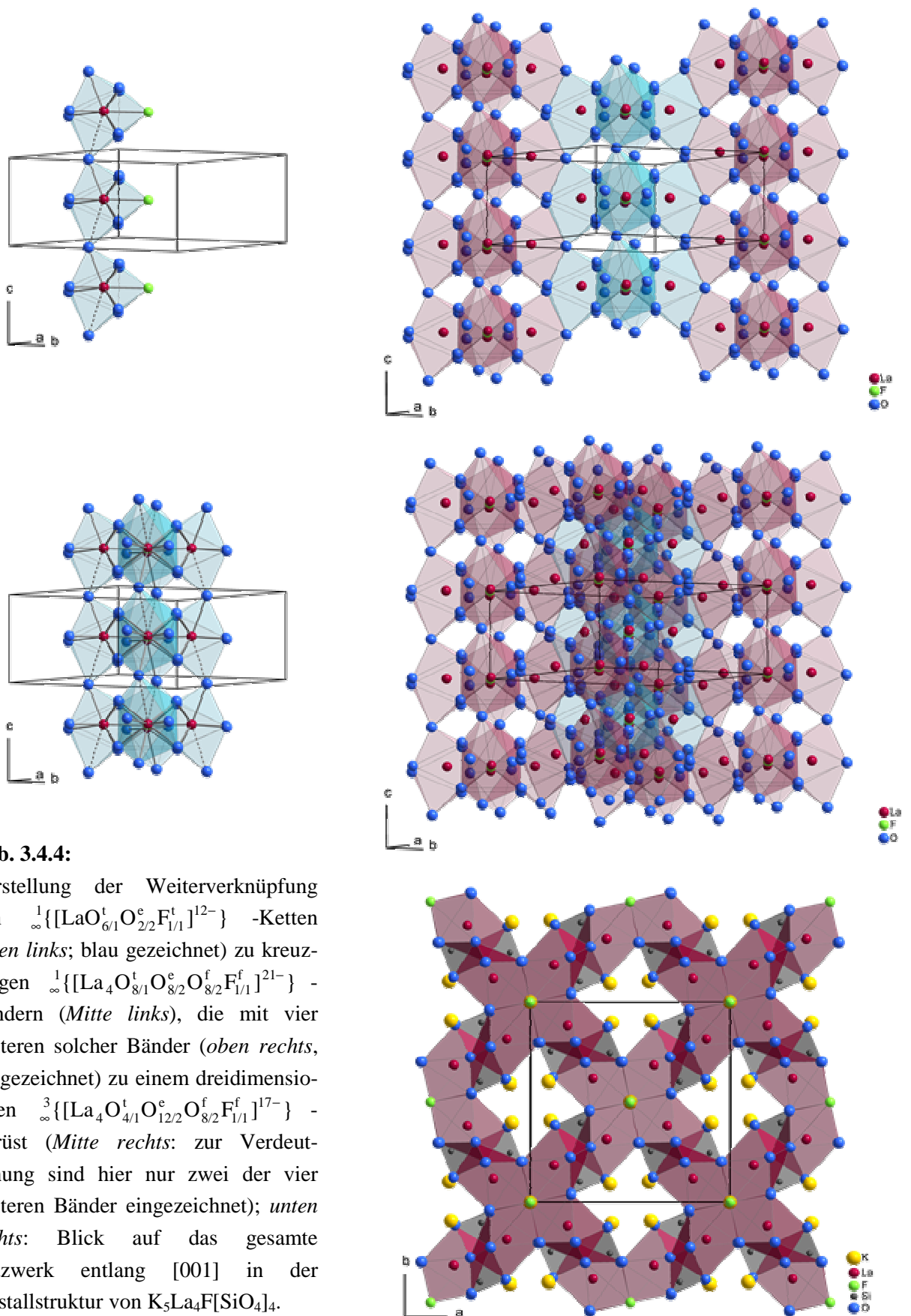
verzerrt werden und entlang [001] immer in die gleiche Richtung etwas zueinander hin verkippen (Abb. 3.4.1). Die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder selbst sind von jeweils drei terminal angreifenden La^{3+} - und K^+ -Kationen sowie von zwei bzw. drei kantenüberbrückenden La^{3+} - bzw. K^+ -Kationen umgeben (Abb. 3.4.2). Die Si–O-Abstände liegen zwischen 162 und 164 pm und damit im gleichen, sehr schmalen Intervall, welches auch für $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ [207] beobachtet wird. Das kristallographisch einzigartige La^{3+} -Kation (Abb. 3.4.3) ist von einem F^- ($d(\text{La}-\text{F}) = 275$ pm) sowie acht O^{2-} -Anionen in Form eines dreifachüberkappten trigonalen Prismas koordiniert. Die Kappen bestehen hierbei aus einem Fluor- und zwei Sauerstoff-Atomen ($\text{O4}'$ und $\text{O4}''$), von denen eines mit einem La–O-Abstand von 319 pm deutlich weiter entfernt ist als die übrigen mit 246 bis 275 pm. Solch aufgeweitete

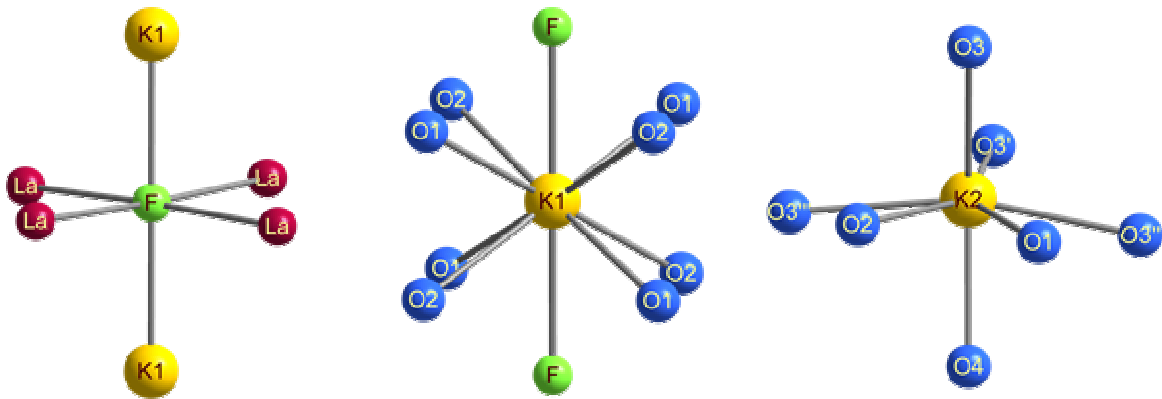
Abb. 3.4.3:

Koordinationssphäre der kristallographisch einzigartigen La^{3+} -Kationen in der Kristallstruktur von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$.



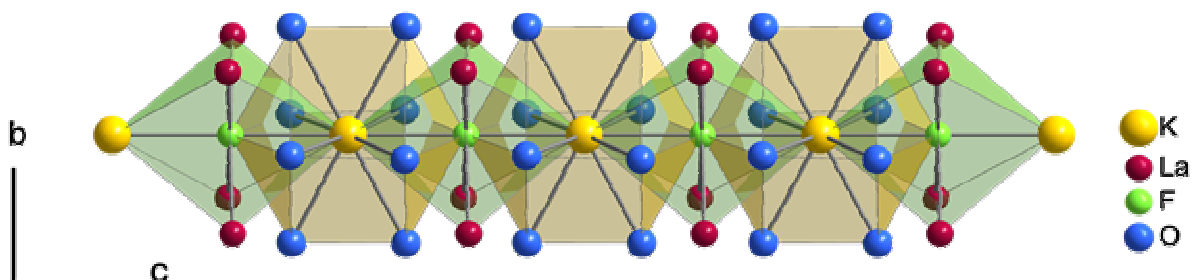
Koordinationssphären werden häufiger bei Lanthan-Oxosilicaten mit ganz ähnlichen Abstandsbereichen wie etwa in $\text{A-La}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($d(\text{La}-\text{O}) = 240 - 286$ pm *plus* 305 pm, $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 8$ und $8 + 1$) [56], $\text{H-La}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($d(\text{La}-\text{O}) = 240 - 277$ pm *plus* 310 – 326 pm, $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 7 + 3$ und 8) [56], in $\text{I-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($d(\text{La}-\text{O}) = 235 - 283$ pm *plus* 303 – 324 pm, $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 9, 9, 9 + 2$ und 10) [57] oder auch in $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ($d(\text{La}-\text{O}) = 249 - 291$ pm *plus* 322 pm, $d(\text{La}-\text{F}) = 243 - 251$ pm, $\text{CN}(\text{La}^{3+}) = 9 + 2$) [104] beobachtet. Über die beiden Sauerstoff-Kappen bilden die $[\text{LaO}_{7+1}\text{F}]^{14-}$ -Polyeder zunächst $^1\{[\text{LaO}_{6/1}^t\text{O}_{2/2}^e\text{F}_{1/1}^f]\}^{12-}$ -Ketten entlang [001] aus. Vier dieser Ketten kondensieren dann über die $(\text{O1}\cdots\text{F}\cdots\text{O2})$ -Flächen so weiter, dass sich die F^- -Anionen in der Mitte des entstehenden, kreuzartigen $^1\{[\text{La}_4\text{O}_{8/1}^t\text{O}_{8/2}^e\text{O}_{8/2}^f\text{F}_{1/1}^f]\}^{21-}$ -Bandes befinden. Jedes dieser Bänder vernetzt an den vier



**Abb. 3.4.5:**

Koordinationspolyeder um die F^- -Anionen (*links*) sowie die $(K1)^+$ - (*Mitte*) und $(K2)^+$ -Kationen (*rechts*) in der Kristallstruktur von $K_5La_4F[SiO_4]_4$.

äußeren Ecken über zwei gemeinsame Brücken ($O4 \cdots O4'$ und $O4 \cdots O4''$) mit jeweils einem um $z/c = 1/2$ verschobenen Band weiter zu einem drei-dimensionalen Gerüst gemäß $\infty^3\{[La_4O_{4/1}^t O_{12/2}^e O_{8/2}^f F_{1/1}^f]^{17-}\}$. Der gesamte Aufbau dieses Arrangements ist in Abbildung 3.4.4 gezeigt. Die oktaedrische Koordinationssphäre der F^- -Anionen (*Wyckoff-Lage 2a*: 0, 0, 0; Abb. 3.4.5, *links*) wird von vier La^{3+} - und zwei $(K1)^+$ -Kationen aufgebaut. Über die apicalen $(K1)^+$ -Kationen (*Lage 2b*: 0, 0, $1/2$; Abb. 3.4.5, *Mitte*) werden die $trans-[FLa_4(K1)_2]^{13+}$ -Oktaeder zu linearen $\infty^1\{[F(K1)_{2/2}^e La_{4/1}^t]^{12+}\}$ -Ketten entlang [001] (Abb. 3.4.6) verbunden, welche somit innerhalb der $\infty^1\{[La_4O_{8/1}^t O_{8/2}^e O_{8/2}^f F_{1/1}^f]^{21-}\}$ -Bänder zu liegen kommen.

**Abb. 3.4.6:**

Anordnung der ineinander verschobenen $\infty^1\{[F(K1)_{2/2}^e La_{4/1}^t]^{12+}\}$ - und $\infty^1\{[(K1)O_{8/1}^t F_{2/2}^e]^{16-}\}$ -Ketten entlang [001] in der Kristallstruktur von $K_5La_4F[SiO_4]_4$.

Die $(K1)^+$ -Kationen selbst sind zusätzlich zu den beiden F^- -Kappen noch von acht O^{2-} -Anionen würfelförmig umgeben (Abb. 3.4.5, *Mitte*), so dass sich wiederum durch gemeinsame lineare *trans*-eckenverknüpfende F^- -Anionen Ketten gemäß ${}^1_{\infty}\{[(K1)O_{8/1}F_{2/2}^{e}]^{16-}\}$ (Abb. 3.4.6) entlang $[001]$ ausbilden. In den Hohlräumen zwischen den Bändern befinden sich die $(K2)^+$ -Kationen (Abb. 3.4.5, *rechts*), die von sieben O^{2-} -Anionen in Form einer pentagonalen Bipyramide umgeben sind. Die K–O-Abstände liegen zwischen 259 und 292 pm und die K–F-Abstände bei 276 pm ($2\times$). Eine Gesamtansicht der Kristallstruktur parallel (001) ist in Abbildung 3.4.7 dargestellt, wobei sich die Wirkungsweise der $\bar{4}$ -Drehinversionsachse entlang $[001]$ gut erkennen lässt.

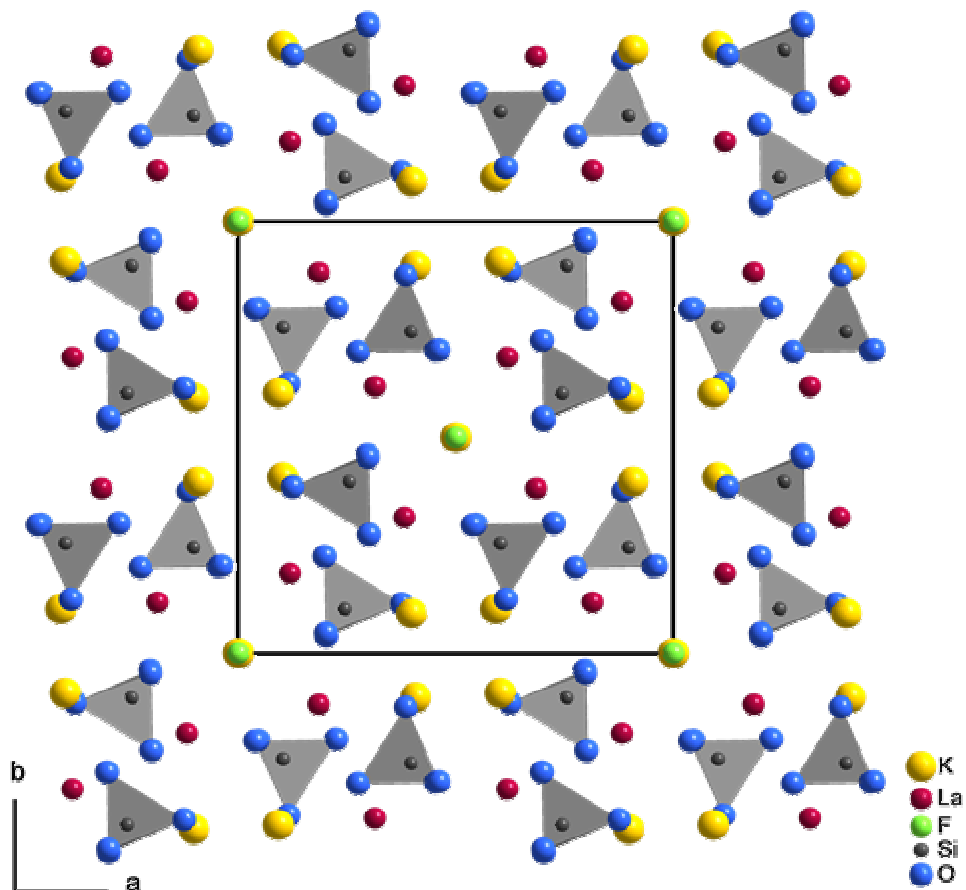


Abb. 3.4.7:

Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $K_5La_4F[SiO_4]_4$ parallel der (001) -Ebene.

3.4.1.3 Strukturdaten von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ Tabelle 3.4.1.1: Kristallographische Daten für $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|--|--|--|
| Kristallsystem | | tetragonal |
| Raumgruppe | | $I\bar{4}$ (Nr. 82) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 2 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 1251,39(8) |
| | c / pm | 551,53(4) |
| molares Volumen, | V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 260,062 |
| berechnete Dichte, | D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4,378 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07$ pm) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 16 / 16 / 7 |
| Messgrenze, | θ_{max} / grd | 28,18 |
| F(000) | | 1032 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 11,27 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 6532 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 1066 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 1008 |
| $R_{\text{int}} / R_\sigma$ | | 0,073 / 0,040 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,026 / 0,023 |
| wR_2 | | 0,049 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 1,031 |
| Flack-x-Parameter | | 0,46(4) |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,0081(3) |
| Restelektronendichte, | ρ / $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ | <i>max.</i> : 0,82 <i>min.</i> : -0,75 |

Tabelle 3.4.1.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| K1 | $2b$ | 0 | 0 | $1/2$ | 102(4) |
| K2 | $8g$ | 0,10240(8) | 0,40750(8) | 0,5001(3) | 94(2) |
| La | $8g$ | 0,11814(2) | 0,18549(2) | 0,00984(7) | 54(1) |
| F | $2a$ | 0 | 0 | 0 | 112(13) |
| Si | $8g$ | 0,24524(9) | 0,10289(9) | 0,4945(4) | 46(3) |
| O1 | $8g$ | 0,2982(5) | 0,4535(4) | 0,2398(9) | 87(12) |
| O2 | $8g$ | 0,2027(5) | 0,0393(5) | 0,2552(9) | 101(13) |
| O3 | $8g$ | 0,1249(3) | 0,3853(3) | 0,0028(9) | 75(7) |
| O4 | $8g$ | 0,1989(3) | 0,2246(3) | 0,4676(9) | 110(9) |

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Tabelle 3.4.1.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| K1 | 112(6) | $= U_{11}$ | 83(11) | 0 | 0 | 0 |
| K2 | 91(5) | 96(4) | 95(6) | 3(8) | 2(7) | 11(3) |
| La | 50(2) | 47(2) | 64(2) | -2(2) | -1(2) | 4(9) |
| F | 94(16) | $= U_{11}$ | 149(35) | 0 | 0 | 0 |
| Si | 58(6) | 47(6) | 32(7) | -2(10) | 3(9) | 3(4) |
| O1 | 99(34) | 88(31) | 79(26) | 30(20) | -20(18) | -63(26) |
| O2 | 167(38) | 116(34) | 61(25) | -59(20) | -9(19) | -6(27) |
| O3 | 66(14) | 88(15) | 70(19) | -65(25) | 36(25) | -12(12) |
| O4 | 94(16) | 83(16) | 152(25) | -19(21) | -6(20) | 16(12) |

Tabelle 3.4.1.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grad) für $K_5La_4F[SiO_4]_4$.

| | | d / pm | | d / pm | | d / pm | |
|----|-----------|----------|---------|----------|--------------------------|----------|--|
| K1 | - F1 (2×) | 275,8(2) | La - O2 | 246,3(5) | Si - O1 | 162,0(6) | |
| | - O1 (4×) | 291,0(5) | - O1 | 248,8(6) | - O2 | 163,0(5) | |
| | - O2 (4×) | 291,4(6) | - O3 | 250,2(3) | - O3 | 163,3(3) | |
| | | | - O2' | 251,0(6) | - O4 | 163,7(4) | |
| K2 | - O4 | 259,4(4) | - O1' | 251,8(6) | \sphericalangle / grad | | |
| | - O3 | 272,5(3) | - O4 | 256,2(4) | O2 - Si - O4 | 105,4(3) | |
| | - O3' | 274,7(3) | - F | 275,3(3) | O3 - Si - O4 | 105,7(2) | |
| | - O3'' | 277,1(5) | - O4' | 276,3(5) | O1 - Si - O3 | 110,5(3) | |
| | - O3''' | 280,0(5) | - O4'' | 319,5(5) | O1 - Si - O2 | 110,7(2) | |
| | - O2 | 289,3(6) | | | O1 - Si - O4 | 111,2(3) | |
| | - O1 | 289,7(6) | | | O2 - Si - O3 | 113,1(3) | |

Tabelle 3.4.1.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $K_5La_4F[SiO_4]_4$.

| | K1 | K2 | La | Si | CN |
|----|-------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------|
| F | 2 / 2 | 0 / 0 | 4 / 1 | 0 / 0 | 6 |
| O1 | 1 / 4 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 5 |
| O2 | 1 / 4 | 1 / 1 | 2 / 2 | 1 / 1 | 5 |
| O3 | 0 / 0 | 4 / 4 | 1 / 1 | 1 / 1 | 6 |
| O4 | 0 / 0 | 2 / 1 | 2 ⁺¹ / 2 ⁺¹ | 1 / 1 | 5 ⁺¹ |
| CN | 10 | 7 | 8 ⁺¹ | 4 | |

3.4.2 Der Formeltyp $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ ($SE = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb)

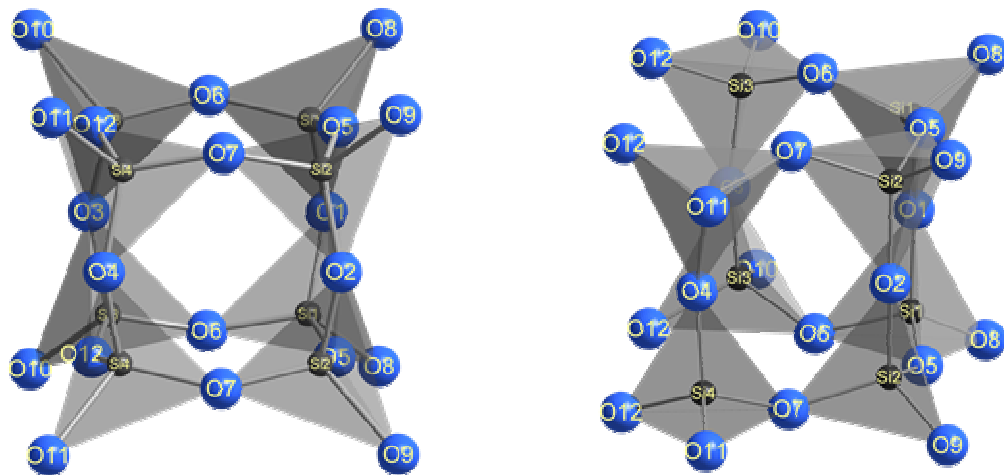
3.4.2.1 Darstellung von $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ ($SE = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb)

Erstmals fielen Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ anstelle eines angestrebten, hypothetischen Yttrium-Fluorid-Oxoborats der Summenformel $\text{Y}_5\text{F}_9[\text{BO}_3]_2$ (analog zu den $\text{Ln}_5\text{F}_9[\text{BO}_3]_2$ -Vertretern ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}$ und Yb) [212, 213], die zwischenzeitlich unter Hochdruck-Bedingungen erhalten werden konnten) in graphitierten Kieselglasampullen unter Einbau des Ampullenmaterials (SiO_2) und des Flussmittels (CsF) an. Für die Umsetzung wurden Yttriumsesquioxid (Y_2O_3), Yttriumtrifluorid (YF_3) und Borsesquioxid (B_2O_3) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 1 sowie ein Überschuss an Cäsiumfluorid (CsF) als Flussmittel eingesetzt. Die Reaktion selbst fand bei 700 °C innerhalb von siebzehn Tagen statt (Abkühlrate: 20 °C/h). Gezielt bilden sich Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ ($SE^{3+} = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb) bei der Umsetzung der jeweiligen Selten-Erd-Metall-Sesquioxide ($SE_2\text{O}_3$), Selten-Erd-Metall-Trifluoride ($SE\text{F}_3$), Siliciumdioxid (SiO_2) und Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 10 : 1 mit einem Überschuss an Cäsiumfluorid (CsF) als Reaktant und Flussmittel. Für die *in-situ*-Darstellung von Pr_2O_3 wird ein Gemenge aus Praseodym(III,IV)-Oxid (Pr_6O_{11}) und elementarem Praseodym (Pr) im Verhältnis 3 : 4 eingesetzt. Die als Reaktionsbehälter dienenden Platinampullen werden gasdicht verschweißt und zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Kieselglas-Sekundärampullen eingeschmolzen. Innerhalb von siebzehn Tagen bei 700 °C (Abkühlrate: 5 °C/h) können Einkristalle in Form von dünnen, luft- und hydrolysebeständigen Nadeln in der Eigenfarbe des jeweiligen Selten-Erd-Metall(III)-Kations (Pr^{3+} : blassgrün, Er^{3+} : rosa, Y^{3+} und Yb^{3+} : farblos) erhalten werden. Die formale Zusammensetzung wurde stets auch durch EDX- und WDX-Messungen auf einer Elektronenstrahl-Mikrosonde bestätigt. Durch die Verlängerung der Abkühlzeiten ist ein besseres Kristallwachstum gewährleistet, allerdings bildet sich immer ein Produktgemisch. Als Nebenprodukte liegen auch hier vermutlich ternäre Cäsium-Selten-Erd-Metall(III)-Fluoride $\text{Cs}_x\text{SE}_y\text{F}_z$ (vgl. Kap. 3.2.2.1) vor, wobei eine eindeutige Identifizierung bislang nicht möglich war. Die Synthese von weiteren homologen Verbindungen ist ebenfalls noch nicht gelungen, für die kleinen Lanthanoide $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy, Ho}$ und Tm weisen erste Pulveraufnahmen jedoch auf deren Bildung hin. Da aber erneut Produktgemische anfallen, fand eine diesbezüglich eindeutige Auswertung bisher nicht statt. Für die großen Lanthanoide ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$ und Nd , vermutlich auch Sm, Eu und Gd) bilden sich auf identischem Reaktionsweg eher

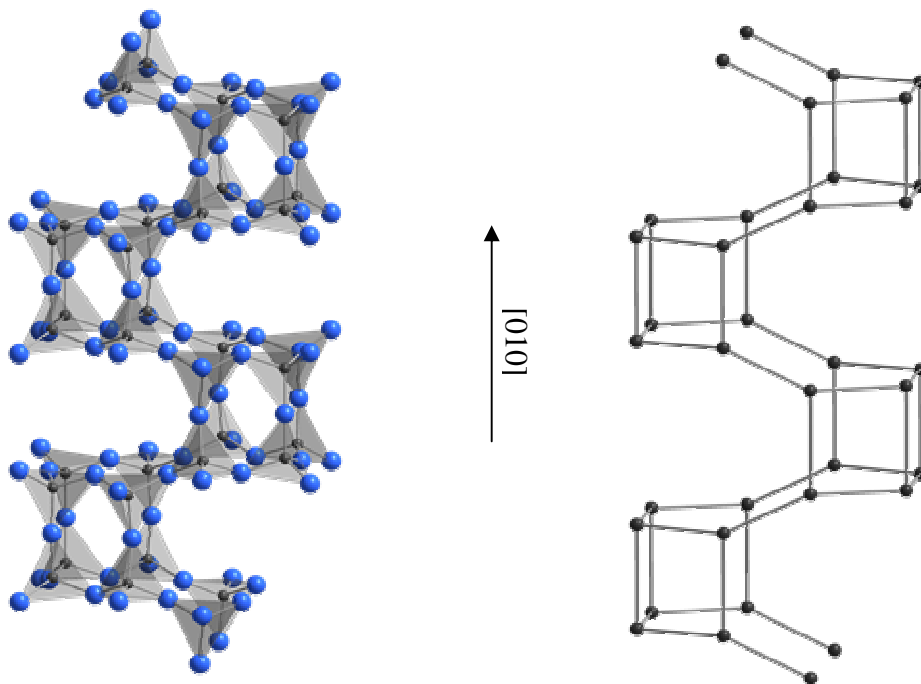
die fluoridfreien Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ (Kap. 3.3.2). Daher ist es erstaunlich, dass für Praseodym statt dessen die Produktzusammensetzung $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ und $\text{Cs}_3\text{PrSi}_8\text{O}_{19}$ entsteht. Wie bereits bei der Synthese von $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ oder $\text{Sr}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (Kap. 3.4.1 und 3.5) scheint auch hier der aktuelle Druck in der Ampulle eine entscheidende Rolle bei der Produktbildung zu spielen.

3.4.2.2 Kristallstruktur der $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb)

Die Vertreter des Formeltyps $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ ($SE^{3+} = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb) kristallisieren *nicht* isotyp zum stöchiometrisch analogen, aber tetragonalen $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ ($I4/m$, $a = 1120,7(2)$, $c = 816,6(2)$ pm) [209], sondern orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten liegen in einem Bereich zwischen $a = 2253,07(9)$, $b = 906,93(4)$, $c = 1206,98(5)$ pm für $SE^{3+} = \text{Pr}$ und $a = 2233,21(9)$, $b = 880,60(4)$, $c = 1194,59(5)$ pm für $SE^{3+} = \text{Yb}$ (Tab. 3.4.2.1). Die charakteristische Baueinheit dieser kettenförmigen *Ino*-Oxosilicate ist aus vier kristallographisch unterschiedlichen, eckenverknüpften $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Tetraederdoppeln aufgebaut, welche entlang [010] ausgerichtet sind. Ihre Verknüpfung untereinander ähnelt auf den ersten Blick einem käfigförmigen $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -Viererdoppelring (Abb. 3.4.8, *links*), wie er z. B. im Mineral *Ekanit* $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ [10, 214] auf isolierte Art und Weise vorliegt. Allerdings sind hier bei den $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertretern beide Si3–O12–Si4-Brücken eines jeden Ringes aufgebrochen, so dass ein $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ -Viererdoppelketten-Fragment (Abb. 3.4.8, *rechts*) gebildet wird. Über diese zusätzlichen terminalen $(\text{O}12)^{2-}$ -Anionen kondensieren die Kettenfragmente nun zu einer unendlichen röhrenförmigen Kette entlang [010] (Abb. 3.4.9, *links*), wodurch gleichzeitig in (010) gewellte achtegliedrige Oxosilicat-Ringe gebildet werden. Zur Verdeutlichung des Kettenaufbaus sind die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in Abbildung 3.4.9 (*rechts*) nur als Punkte dargestellt. Gemäß der Klassifizierung von *Liebau* [3] stellt diese Anordnung eine geschlossen-verzweigte *Vierer*-Doppelkette mit der Strukturformel $\{1\text{B}, 2_{\infty}^1\}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ dar. Die Si–O-Abstände (Tab. 3.4.3.6) und die O–Si–O-Winkel (Tab. 3.4.3.7) liegen darin für die bisher bekannten vier Isotypen in einem vergleichbaren Bereich ($SE^{3+} = \text{Pr}$: $d(\text{Si–O}) = 157 - 164$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 103 - 115^\circ$; $SE^{3+} = \text{Y}$: $d(\text{Si–O}) = 157 - 165$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 103 - 114^\circ$; $SE^{3+} = \text{Er}$: $d(\text{Si–O}) = 153 - 167$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 102 - 115^\circ$; $SE^{3+} = \text{Yb}$: $d(\text{Si–O}) = 154 - 165$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 103 - 115^\circ$). Aufgrund des starren Kettenaufbaus rangieren dagegen die Si–O–Si-Winkel (Tab. 3.4.3.12) in einem weiten Intervall, welches jedoch in zwei

**Abb. 3.4.8:**

Käfigförmiger $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{8-}$ -Viererdoppelring (*links*) mit geschlossenen Si3–O12–Si4-Brücken im Vergleich mit dem die Oxosilicat-Ketten aufbauenden $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ -Fragment (*rechts*) mit geöffneten Si3–O12- und Si4–O12-Kanten bei den $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertretern ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb).

**Abb. 3.4.9:**

Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zu röhrenförmigen Endlosketten gemäß $^1\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}^{4-}$ entlang $[010]$ (*links*) und Reduzierung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder auf Punkte (*rechts*) in der Kristallstruktur der $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb).

Bereiche unterteilt werden kann. So liegen die Winkel für die Eckenverknüpfungen entlang [010] ($SE^{3+} = \text{Pr}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 132 - 148^\circ$; $SE^{3+} = \text{Y}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 128 - 146^\circ$; $SE^{3+} = \text{Er}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 127 - 148^\circ$; $SE^{3+} = \text{Yb}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 127 - 144^\circ$) stets unterhalb von 150° , jedoch oberhalb von 150° in den gewellten $[\text{Si}_8\text{O}_8]^{16+}$ -Ringen ($SE^{3+} = \text{Pr}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 152 - 157^\circ$; $SE^{3+} = \text{Y}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 158 - 167^\circ$; $SE^{3+} = \text{Er}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 155 - 168^\circ$; $SE^{3+} = \text{Yb}$: $\angle(\text{Si-O-Si}) = 158 - 170^\circ$). Aus dem deutlich kleineren Winkelbereich für $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ resultiert ein größerer $[\text{Si}_8\text{O}_8]^{16+}$ -Ring, was wiederum mehr Platz für die größeren Pr^{3+} -Kationen in der Struktur bedeutet. Verglichen mit den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln für die Fluorid-Oxosilicate der Zusammensetzungen $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ ($d(\text{Si-O}) = 157 - 164$ pm, $\angle(\text{O-Si-O}) = 106 - 115^\circ$, $\angle(\text{Si-O-Si}) = 144 - 147^\circ$) [209] und $\text{KEu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{10}$ ($d(\text{Si-O}) = 156 - 166$ pm, $\angle(\text{O-Si-O}) = 106 - 115^\circ$, $\angle(\text{Si-O-Si}) = 127 - 145^\circ$) [195] sowie für das Cyclo-Oxosilicat $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ($d(\text{Si-O}) = 160 - 164$ pm, $\angle(\text{O-Si-O}) = 102 - 114^\circ$, $\angle(\text{Si-O-Si}) = 144 - 164^\circ$) [10, 214] stimmen besonders die Werte für die Si-O-Abstände und die O-Si-O-Winkel gut miteinander überein, wobei erwartungsgemäß alle Abstände der Siliciumatome zu den terminalen Sauerstoffliganden stets kürzer ausfallen als zu den verbrückenden. Die röhrenförmigen Oxosilicat-Ketten sind für sich genommen als hexagonale Stabpackung parallel [010] angeordnet.

Wie bereits bei $\text{NaTbSi}_2\text{O}_6$ im D-Typ, $\text{Cs}_3\text{LnSi}_8\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce} - \text{Nd}$) und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ (Kap.3.3) werden auch hier die zwischen den Oxosilicat-Ketten liegenden SE^{3+} -Kationen lediglich sechsfach, hier von zwei F^- -Anionen als Apikalliganden und vier äquatorial liegenden O^{2-} -Anionen, in Form leicht verzerrter Oktaeder koordiniert (Abb. 3.4.10, oben). Die Berechnung der Valenzbindungssummen bestätigt erneut eine abgeschlossene Koordinationssphäre und die erwartete Oxidationsstufe von +3 (die genauen Werte können Tabelle 3.4.3.9 entnommen werden). Erwartungsgemäß sind die SE -F- und SE -O-Abstände in den Praseodym-Oktaedern mit $d(\text{Pr-F}) = 230$ pm ($2\times$) und $d(\text{Pr-O}) = 234 - 237$ pm deutlich größer als in jenen der drei kleineren SE^{3+} -Kationen ($d(\text{Y-F}) = 222$ pm ($2\times$), $d(\text{Y-O}) = 221 - 225$ pm; $d(\text{Er-F}) = 222$ pm ($2\times$), $d(\text{Er-O}) = 222 - 227$ pm; $d(\text{Yb-F}) = 221$ pm ($2\times$), $d(\text{Yb-O}) = 219 - 224$ pm). Dabei nehmen auch die Abstände in den $trans$ - $[\text{SEO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaedern ($SE^{3+} = \text{Y}$, Er und Yb) gemäß der Lanthanoidenkontraktion kontinuierlich ab. Über die $trans$ -ständigen F^- -Anionen (F1 und F2) verknüpfen die $[\text{SEO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder zu entlang [010] verlaufenden, leicht zickzack-förmigen Endlosketten gemäß $\infty\{[\text{SEO}_{4/1}\text{F}_{2/2}]^{6-}\}$ (Abb. 3.4.10, rechts). Dabei nimmt mit kleiner werdenden Ionenradien der Selten-Erd-Metall(III)-

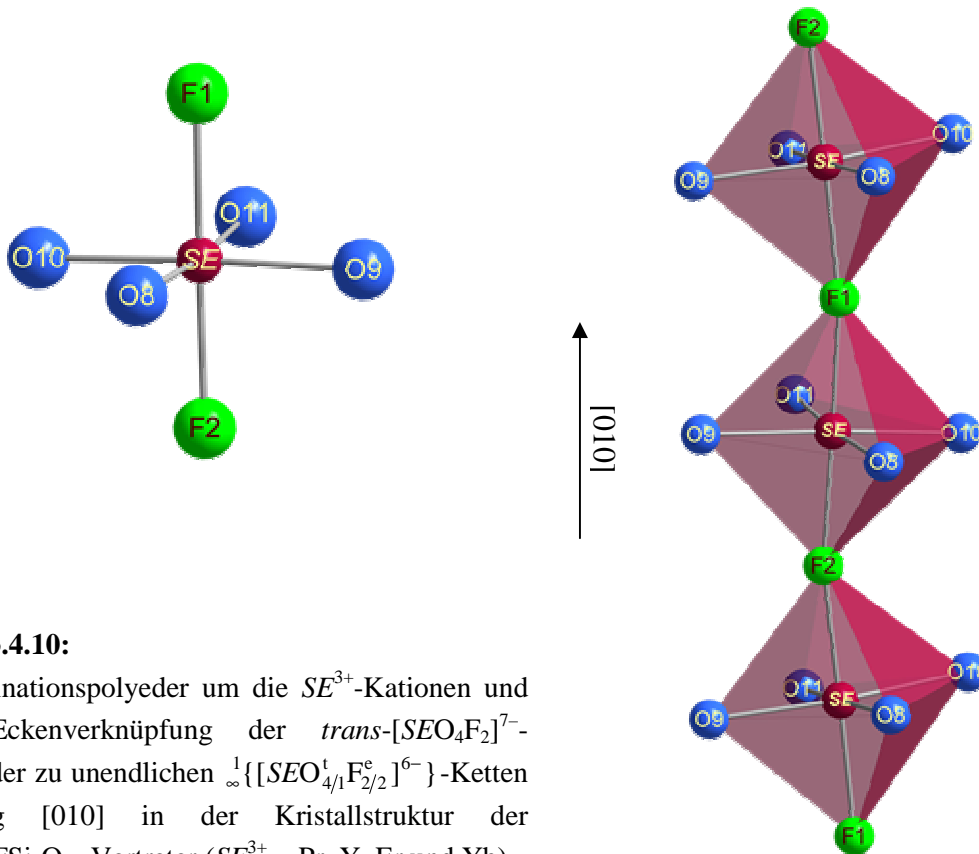


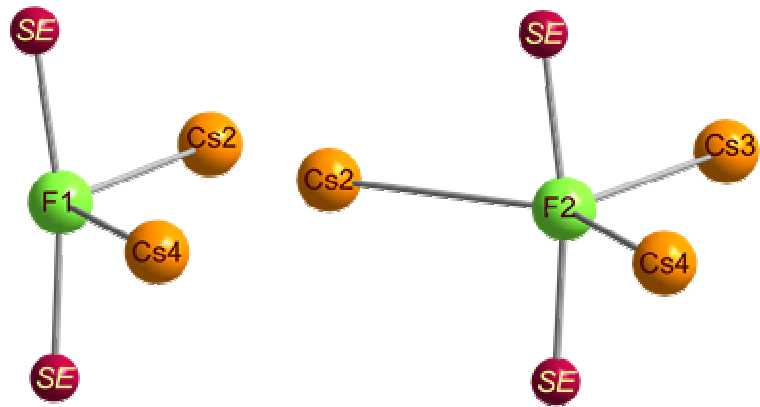
Abb. 3.4.10:

Koordinationspolyeder um die SE^{3+} -Kationen und die Eckenverknüpfung der $trans-[SEO_4F_2]^{7-}$ -Oktaeder zu unendlichen ${}^1_{\infty}\{[SEO_{4/1}F_{2/2}]^{6-}\}$ -Ketten entlang $[010]$ in der Kristallstruktur der $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ -Vertreter ($SE^{3+} = Pr, Y, Er$ und Yb).

Kationen die relative Verkippung der Oktaeder zueinander ab und damit die $SE-F-SE$ -Winkel von $\sphericalangle(Pr-F-Pr) = 159 - 162^\circ$ in $Cs_2PrFSi_4O_{10}$ bis $\sphericalangle(Yb-F-Yb) = 170^\circ$ ($2\times$) in $Cs_2YbFSi_4O_{10}$ zu. Die Positionen der beiden F^- -Anionen können mit Hilfe der Valenzbindungssummen eindeutig festgelegt werden (Tab. 3.4.2.9). Von den beiden kristallographisch unterschiedlichen Fluoridionen (Abb. 3.4.11) wiederum weist $(F2)^-$ eine Koordinationssphäre aus fünf Kationen in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit drei äquatorialen Cs^+ - und zwei axialen SE^{3+} -Kationen auf, wohingegen bei den $(F1)^-$ -Anionen ($CN = 4$) aus einer recht ähnlichen Koordinationsfigur nur das $(Cs3)^+$ -Kation entfernt wird. Dieses weist in allen vier isotypen Verbindungen einen $Cs-F$ -Abstand von über 400 pm auf und ist damit zu weit entfernt, um noch als koordinativ wirksam zu gelten. Über die axialen SE^{3+} -Kationen, die zu den ${}^1_{\infty}\{[SEO_{4/1}F_{2/2}]^{6-}\}$ -Ketten gehören, verknüpfen sowohl die $[(F1)SE_2Cs_2]^{7+}$ -Polyeder und als auch die trigonalen $[(F2)SE_2Cs_3]^{8+}$ -Bipyramiden ihrerseits miteinander alternierend zu leicht zickzack-förmigen Ketten entlang $[010]$. Die ${}^1_{\infty}\{[SEO_{4/1}F_{2/2}]^{6-}\}$ -Ketten bauen durch Kondensation über sämtliche Sauerstoffatome mit insgesamt drei Oxosilicat-Einheiten

Abb. 3.4.11:

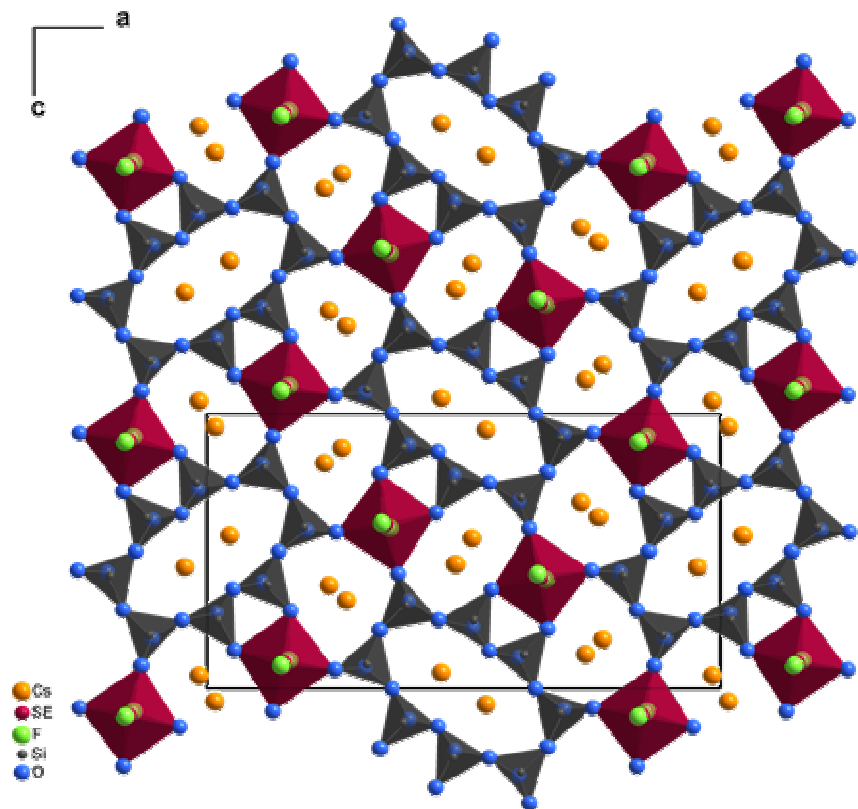
Koordinationspolyeder um die beiden kristallographisch unterschiedlichen F^- -Anionen in der Kristallstruktur der $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ -Vertreter ($SE^{3+} = Pr, Y, Er$ und Yb).



parallel zur (010)-Ebene ein dreidimensionales Netzwerk auf, indem sie stets über Ecke mit O10 und O11 an die gleiche sowie mit O8 und O9 an je eine weitere Oxosilicat-Kette anknüpfen (Abb. 3.4.12). Dadurch entstehen zwei Arten von hexagonalen Kanälen, die beide entlang [010] verlaufen und von drei der vier kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen jeweils alternierend in Höhe $y/b = 1/4$ und $3/4$ besetzt sind. So befinden sich einerseits in den länglich verzerrten hexagonalen Kanälen die $(Cs_2)^+$ -Spezies, welche selbst zwölffach von zehn O^{2-} -und zwei F^- -Anionen umgeben sind. Andererseits sitzen in den trapezförmig

Abb. 3.4.12:

Blick auf die (010)-Ebene der gesamten Kristallstruktur der $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Y, Er$ und Yb).



verzerrten hexagonalen Kanälen sowohl die $(\text{Cs}3)^+$ - als auch die $(\text{Cs}4)^+$ -Kationen, wobei in einem Kanal jeweils die Höhe $y/b = 1/4$ von der einen und die Höhe $y/b = 3/4$ von der anderen Cäsiumsorte besetzt wird, während es im Nachbarkanal in Richtung $[001]$ gerade umgekehrt der Fall ist. Die unterschiedlichen Kanäle sind bei einem Blick auf die (010) -Ebene der Kristallstruktur (Abb. 3.4.12) gut erkennbar, ebenso die Bündelung der röhrenförmigen Oxosilicat-Ketten nach Art einer hexagonal dichten Stabpackung. Die Koordinationszahl beträgt für die $(\text{Cs}3)^+$ -Kationen dreizehn und für die $(\text{Cs}4)^+$ -Kationen vierzehn. Beide werden von jeweils zwölf Sauerstoffatomen und einem bzw. zwei zusätzlichen F^- -Anionen koordiniert. Die $(\text{Cs}1)^+$ -Kationen befinden sich innerhalb der röhrenförmigen Oxosilicat-Ketten (Abb. 3.4.12) alternierend in Höhe $y/b = 1/4$ und $3/4$, wodurch eine reine Sauerstoffumgebung aus lediglich zehn O^{2-} -Anionen zustande kommt. Die Cs–O- und Cs–F-Abstände

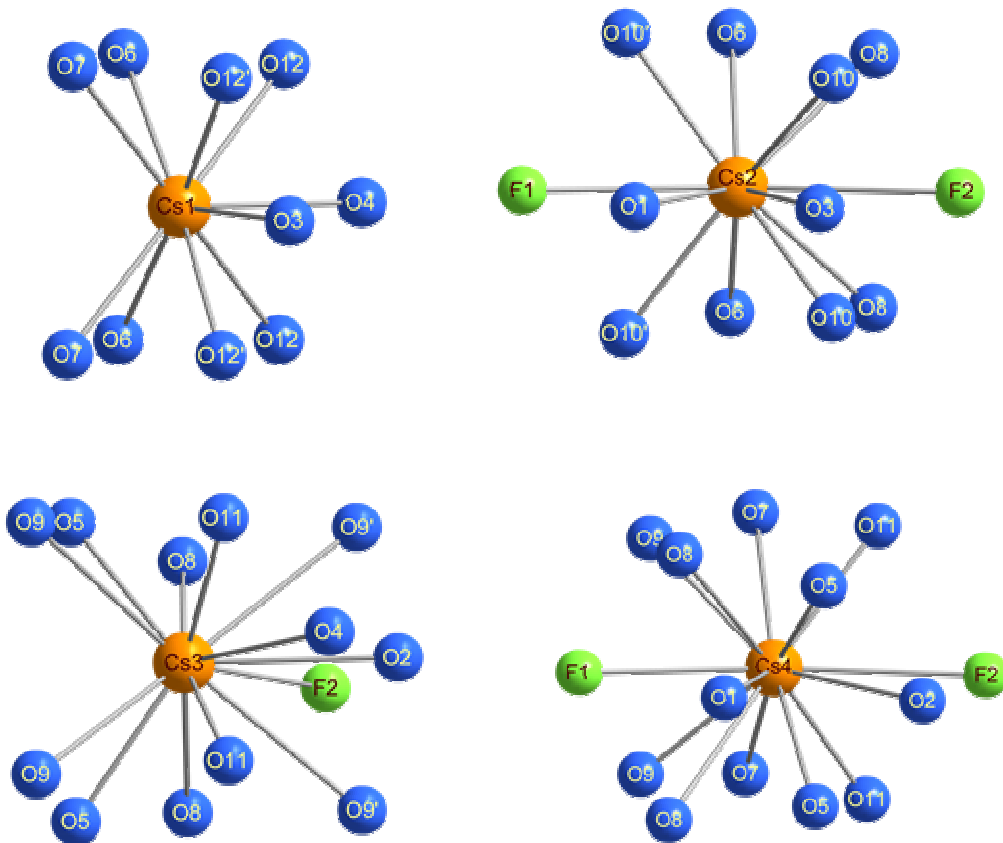


Abb. 3.4.13:

Koordinationspolyeder der vier kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen in der Kristallstruktur der $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($\text{SE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb).

in den Cäsium-Polyedern liegen mit $d(\text{Cs-O}) = 315 - 411$ pm und $d(\text{Cs-F}) = 343 - 398$ pm in $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$ aufgrund der stärkeren Verkipfung der Struktur motive relativ zueinander in einem größeren Bereich als jene in den anderen drei $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertretern ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}$: $d(\text{Cs-O}) = 309 - 390$ pm, $d(\text{Cs-F}) = 360 - 371$ pm; $\text{SE}^{3+} = \text{Er}$: $d(\text{Cs-O}) = 310 - 392$ pm, $d(\text{Cs-F}) = 361 - 377$ pm; $\text{SE}^{3+} = \text{Yb}$: $d(\text{Cs-O}) = 311 - 394$ pm, $d(\text{Cs-F}) = 361 - 374$ pm; Tab. 3.4.2.6). Die vier verschiedenen Cäsium-Koordinationspolyeder sind in Abbildung 3.4.13 dargestellt.

In der formelgleichen Verbindung $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ (tetragonal, $I4/m$) [209] liegen für die Sc^{3+} -Kationen ebenfalls leicht verzerrte $\text{trans}[\text{ScO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder vor. Diese bilden in derselben Weise über die beiden apikalen F^- -Anionen durch Eckenverknüpfung kondensiert $\text{trans}\text{-}\infty\{[\text{ScO}_{4/1}\text{F}_{2/2}]^{6-}\}$ -Ketten aus. Dabei wird der bereits für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter erkennbare Trend zur Linearität fortgeführt, so dass hier nun exakt lineare Ketten ($\angle(\text{Sc-F-Sc}) = 180^\circ$) vorliegen. Die vier äquatorialen O^{2-} -Anionen der $[\text{ScO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder verbinden gleichzeitig vier röhrenförmige unendliche Oxosilicat-Ketten und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk. Die Oxosilicat-Ketten selbst sind jedoch nur aus viergliedrigen Oxosilicat-Ringen (oder gemäß der Nomenklatur von *Liebau* [3] aus unverzweigten Vierer-Doppelketten; Abb. 3.4.14, *links*) aufgebaut. Die dadurch entstehenden hexagonalen Kanäle werden von den K^+ -Kationen besetzt (Abb. 3.4.14, *rechts*).

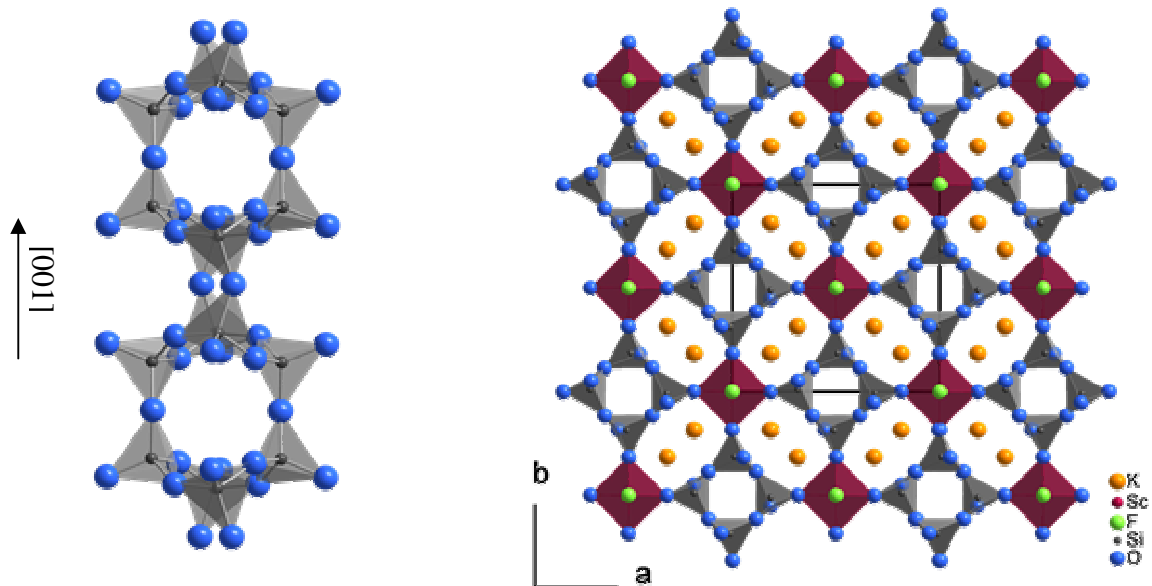


Abb. 3.4.14:

Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zu röhrenförmigen Endlosketten gemäß $\text{}^1\infty\{[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}\}$ entlang [001] (*links*) und Blick auf die Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ (*rechts*).

Das monokline Kalium-Indium(III)-Hydroxid-Oxosilicat $K_2In(OH)Si_4O_{10}$ ($P2_1/m$) [215] weist ebenfalls eine große strukturelle Ähnlichkeit zu den *Ino*-Oxosilicaten vom Formeltyp $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE^{3+} = Pr, Y, Er$ und Yb) auf. Hier verknüpfen die $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder ebenso immer über drei Ecken zu achtgliedrigen, unendlichen, röhrenförmigen Oxosilicat-Ketten, die jedoch nun aus unverzweigten Vierer-Vierfachketten bestehen (Abb. 3.4.15, *links*). Diese unendlichen Oxosilicat-Ketten sind auch durch zickzack-förmige Ketten aus über $(OH)^-$ -Anionen *trans*-eckenverknüpften $[InO_4(OH)_2]^{7-}$ -Oktaedern zu einem drei-dimensionalen Netzwerk verbunden, wodurch wiederum drei unterschiedliche durch K^+ -Kationen aufgefüllte hexagonale Kanäle gebildet werden. Eines der kristallographisch unabhängigen K^+ -Kationen befindet sich erneut in Kanälen innerhalb der röhrenförmigen Oxosilicat-Ketten und wird wiederum reinrassig von O^{2-} -Anionen koordiniert. Ein eklatanter Unterschied zwischen den beiden Verbindungen besteht aber in der Anordnung der Oxosilicat-Ketten in der betreffenden Kristallstruktur. Blickt man auf die achtgliedrigen Ringe, die beide Male in der (010)-Ebene liegen, so sind diese im Kalium-Indium(III)-Hydroxid-Oxosilicat $K_2In(OH)Si_4O_{10}$ gleichartig entlang der Flächendiagonalen orientiert (Abb. 3.4.15, *rechts*), während sie bei den $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ -Vertretern ($SE^{3+} = Pr, Y, Er$ und Yb) fischgrätenartig (Abb. 3.4.12) angeordnet vorliegen.

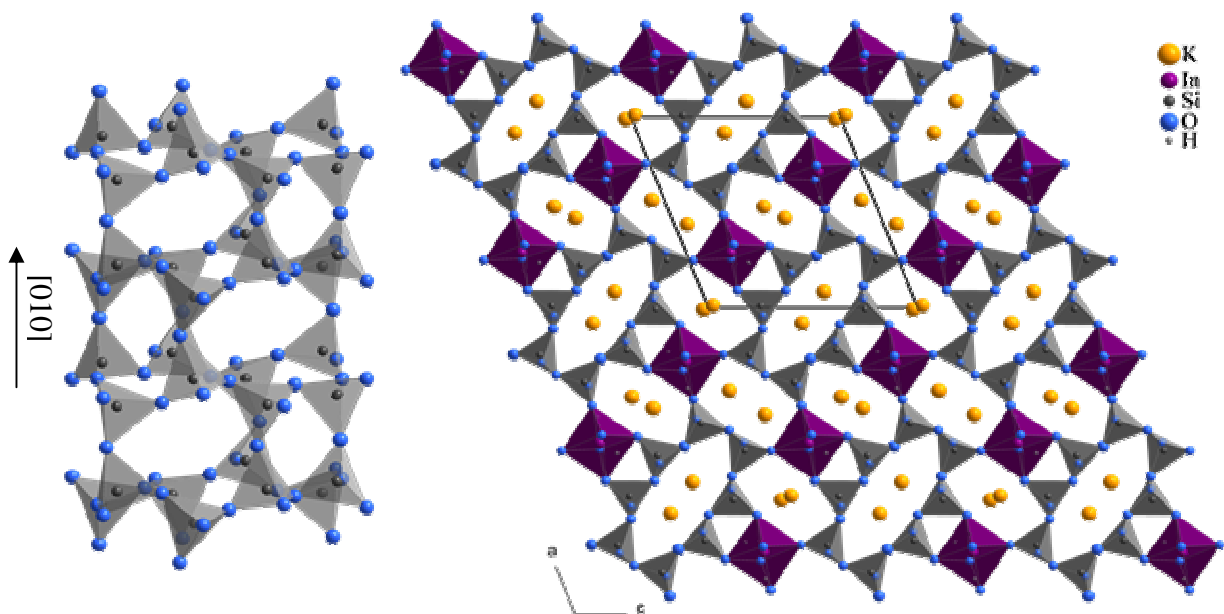


Abb. 3.4.15:

Verknüpfung der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder zu röhrenförmigen Endlosketten gemäß ${}^1_{\infty}\{[Si_4O_{10}]^{4-}\}$ entlang [010] (*links*) und Blick auf die Kristallstruktur von $K_2In(OH)Si_4O_{10}$ (*rechts*).

3.4.2.3 Strukturdaten der $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb)**Tabelle 3.4.2.1:** Kristallographische Daten für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er}$ und Yb) und ihre Bestimmung.

| | | | | | | |
|--------------------------|--|-----------------|-----------------|---|---------------------------------------|-----------------------------|
| Kristallsystem | orthorhombisch | | | | | |
| Raumgruppe | $Pnma$ (Nr. 62) | | | | | |
| Zahl der Formeleinheiten | 8 | | | | | |
| | Gitterkonstanten | | | molares Volumen | berechnete Dichte | |
| SE | a / pm | b / pm | c / pm | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | |
| Pr | 2253,07(9) | 906,93(4) | 1206,98(5) | 185,658 | 3,760 | |
| Y | 2239,75(9) | 884,52(4) | 1198,61(5) | 178,750 | 3,614 | |
| Er | 2238,34(9) | 883,91(4) | 1197,80(5) | 178,398 | 4,061 | |
| Yb | 2233,21(9) | 880,60(4) | 1194,59(5) | 176,845 | 4,129 | |
| Messgerät | κ -CCD (Bruker-Nonius) | | | | | |
| verwendete Strahlung | $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$, Graphitmonochromator) | | | | | |
| | Messbereich | | | Messgrenze | Elektronen- summe | Absorptions- koeffizient |
| SE | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $\theta_{max} / \text{grad}$ | F(000) | μ / mm^{-1} |
| Pr | 28 | 11 | 15 | 27,10 | 2512 | 10,21 |
| Y | 29 | 11 | 15 | 28,29 | 2352 | 11,41 |
| Er | 29 | 11 | 15 | 28,29 | 2584 | 13,60 |
| Yb | 28 | 10 | 15 | 27,47 | 2600 | 14,53 |

Tabelle 3.4.2.1: Kristallographische Daten für $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ ($SE = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb) und ihre Bestimmung (*Fortsetzung*).

| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | | | | |
|----------------------|------------------|--|---------------------------|--|--------------------|------------|--|
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | | | | | |
| SE | Zahl der Reflexe | | Reflexe mit | | Interne R -Werte | | |
| | gemessen | symmetrieunabhängig | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | R_{int} | R_σ | |
| Pr | 44061 | 2895 | 2308 | | 0,094 | 0,045 | |
| Y | 34091 | 3083 | 3016 | | 0,069 | 0,026 | |
| Er | 33833 | 3112 | 2069 | | 0,282 | 0,147 | |
| Yb | 41924 | 2863 | 2327 | | 0,174 | 0,067 | |

| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | | | Programmpaket SHELX-97 [36] | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|--|--------|---|------------|---|-------------|
| Streufaktoren | | | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | | | |
| SE | Strukturelle R -Werte | | | GooF | Extinktion | Restelektronendichte | |
| | R_1 | R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | wR_2 | S | g | $\rho / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ <i>max.</i> | <i>min.</i> |
| Pr | 0,068 | 0,041 | 0,079 | 1,213 | 0,0025(1) | 1,07 | -1,66 |
| Y | 0,043 | 0,042 | 0,064 | 1,223 | 0,0021(2) | 2,37 | -1,92 |
| Er | 0,179 | 0,105 | 0,157 | 1,207 | 0,0019(2) | 3,27 | -2,76 |
| Yb | 0,105 | 0,077 | 0,152 | 1,260 | 0,0023(3) | 2,18 | -2,47 |

Tabelle 3.4.2.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_2\text{PrFSi}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Cs1 | 4c | 0,45566(4) | $1/4$ | 0,94213(8) | 214(2) |
| Cs2 | 4c | 0,48608(4) | $1/4$ | 0,55133(8) | 236(2) |
| Cs3 | 4c | 0,27276(4) | $1/4$ | 0,68720(8) | 296(3) |
| Cs4 | 4c | 0,26719(4) | $1/4$ | 0,12453(8) | 253(2) |
| Pr | 8d | 0,34957(2) | 0,49965(5) | 0,40189(4) | 91(1) |
| F1 | 4c | 0,1374(5) | $1/4$ | 0,9183(7) | 365(24) |
| F2 | 4c | 0,3345(4) | $1/4$ | 0,3808(8) | 371(24) |
| Si1 | 8d | 0,1116(1) | 0,0749(3) | 0,1975(2) | 90(5) |
| Si2 | 8d | 0,1888(1) | 0,0750(3) | 0,4123(2) | 91(5) |
| Si3 | 8d | 0,4822(1) | 0,0772(3) | 0,2432(2) | 92(5) |
| Si4 | 8d | 0,1143(1) | 0,0761(3) | 0,6169(2) | 91(5) |
| O1 | 4c | 0,1051(4) | $1/4$ | 0,1735(8) | 181(21) |
| O2 | 4c | 0,1980(4) | $1/4$ | 0,4333(8) | 166(20) |
| O3 | 4c | 0,4838(4) | $1/4$ | 0,2108(8) | 175(21) |
| O4 | 4c | 0,0986(4) | $1/4$ | 0,6069(8) | 168(20) |
| O5 | 8d | 0,1651(3) | 0,0528(7) | 0,2857(5) | 169(15) |
| O6 | 8d | 0,0509(3) | 0,0175(7) | 0,2571(5) | 124(13) |
| O7 | 8d | 0,1353(3) | 0,0198(7) | 0,4947(5) | 116(13) |
| O8 | 8d | 0,3737(3) | 0,0168(7) | 0,5902(5) | 153(13) |
| O9 | 8d | 0,2529(3) | 0,0160(7) | 0,9312(5) | 153(14) |
| O10 | 8d | 0,4500(3) | 0,0403(7) | 0,3549(5) | 161(14) |
| O11 | 8d | 0,1612(3) | 0,0358(7) | 0,7089(5) | 179(15) |
| O12 | 8d | 0,0488(2) | 0,0004(7) | 0,6345(5) | 115(12) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{22} + U_{11} + U_{33})$.

Tabelle 3.4.2.3: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Cs1 | 4c | 0,45614(3) | $1/4$ | 0,94224(5) | 208(2) |
| Cs2 | 4c | 0,48421(3) | $1/4$ | 0,54720(5) | 214(2) |
| Cs3 | 4c | 0,27139(3) | $1/4$ | 0,67915(7) | 258(2) |
| Cs4 | 4c | 0,26267(3) | $1/4$ | 0,12458(6) | 211(2) |
| Y | 8d | 0,34918(2) | 0,50017(6) | 0,40313(5) | 77(2) |
| F1 | 4c | 0,1441(3) | $1/4$ | 0,9158(5) | 213(13) |
| F2 | 4c | 0,3404(3) | $1/4$ | 0,3981(6) | 226(13) |
| Si1 | 8d | 0,1121(1) | 0,0685(2) | 0,1961(1) | 75(3) |
| Si2 | 8d | 0,1898(1) | 0,0683(2) | 0,4112(1) | 76(3) |
| Si3 | 8d | 0,4803(1) | 0,0716(2) | 0,2498(1) | 89(3) |
| Si4 | 8d | 0,1174(1) | 0,0704(2) | 0,6226(1) | 86(3) |
| O1 | 4c | 0,1075(3) | $1/4$ | 0,1823(7) | 186(14) |
| O2 | 4c | 0,1957(3) | $1/4$ | 0,4238(6) | 164(14) |
| O3 | 4c | 0,4820(3) | $1/4$ | 0,2249(6) | 180(14) |
| O4 | 4c | 0,1063(3) | $1/4$ | 0,6128(6) | 184(14) |
| O5 | 8d | 0,1633(2) | 0,0298(6) | 0,2864(4) | 172(9) |
| O6 | 8d | 0,0491(2) | 0,0086(5) | 0,2493(4) | 140(9) |
| O7 | 8d | 0,1393(2) | 0,0105(5) | 0,5001(4) | 119(9) |
| O8 | 8d | 0,3717(2) | 0,0149(5) | 0,5828(3) | 128(9) |
| O9 | 8d | 0,2483(2) | 0,0145(5) | 0,9302(4) | 124(9) |
| O10 | 8d | 0,4461(2) | 0,0282(6) | 0,3599(4) | 152(9) |
| O11 | 8d | 0,1627(2) | 0,0230(6) | 0,7173(4) | 161(9) |
| O12 | 8d | 0,0501(2) | 0,0007(5) | 0,6376(4) | 129(9) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{22} + U_{11} + U_{33})$.

Tabelle 3.4.2.4: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_2\text{ErFSi}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|-----------|------------|------------|----------------------------|
| Cs1 | 4c | 0,4558(1) | $1/4$ | 0,9420(2) | 166(5) |
| Cs2 | 4c | 0,4842(1) | $1/4$ | 0,5469(2) | 160(5) |
| Cs3 | 4c | 0,2716(1) | $1/4$ | 0,6779(2) | 205(6) |
| Cs4 | 4c | 0,2623(1) | $1/4$ | 0,1240(2) | 170(5) |
| Er | 8d | 0,3492(1) | 0,5002(1) | 0,4027(1) | 37(2) |
| F1 | 4c | 0,1441(9) | $1/4$ | 0,9147(16) | 222(50) |
| F2 | 4c | 0,3423(9) | $1/4$ | 0,4007(17) | 225(48) |
| Si1 | 8d | 0,1123(3) | 0,0683(7) | 0,1954(5) | 28(12) |
| Si2 | 8d | 0,1900(2) | 0,0686(7) | 0,4098(5) | 42(11) |
| Si3 | 8d | 0,4808(3) | 0,0719(7) | 0,2506(5) | 51(12) |
| Si4 | 8d | 0,1172(3) | 0,0713(7) | 0,6221(5) | 36(12) |
| O1 | 4c | 0,1086(9) | $1/4$ | 0,1829(18) | 90(50) |
| O2 | 4c | 0,1935(9) | $1/4$ | 0,4219(18) | 135(53) |
| O3 | 4c | 0,4829(9) | $1/4$ | 0,2217(17) | 94(50) |
| O4 | 4c | 0,1047(9) | $1/4$ | 0,6135(18) | 131(53) |
| O5 | 8d | 0,1623(6) | 0,0310(17) | 0,2880(12) | 103(36) |
| O6 | 8d | 0,0495(6) | 0,0127(18) | 0,2499(11) | 65(30) |
| O7 | 8d | 0,1385(6) | 0,0099(19) | 0,5011(11) | 91(31) |
| O8 | 8d | 0,3720(6) | 0,0135(18) | 0,5832(12) | 97(31) |
| O9 | 8d | 0,2487(6) | 0,0152(19) | 0,9293(11) | 92(33) |
| O10 | 8d | 0,4467(6) | 0,0318(17) | 0,3574(12) | 115(35) |
| O11 | 8d | 0,1627(6) | 0,0249(17) | 0,7155(11) | 93(34) |
| O12 | 8d | 0,0489(6) | 0,0003(19) | 0,6366(11) | 92(31) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{22} + U_{11} + U_{33})$.

Tabelle 3.4.2.5: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Cs}_2\text{YbFSi}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Cs1 | 4c | 0,4557(1) | $1/4$ | 0,9415(2) | 202(4) |
| Cs2 | 4c | 0,4842(1) | $1/4$ | 0,5460(2) | 195(4) |
| Cs3 | 4c | 0,2712(1) | $1/4$ | 0,6767(2) | 237(5) |
| Cs4 | 4c | 0,2617(1) | $1/4$ | 0,1244(2) | 206(5) |
| Yb | 8d | 0,34907(3) | 0,50018(9) | 0,40284(6) | 72(2) |
| F1 | 4c | 0,1442(9) | $1/4$ | 0,9122(15) | 278(45) |
| F2 | 4c | 0,3407(9) | $1/4$ | 0,4005(15) | 259(42) |
| Si1 | 8d | 0,1122(2) | 0,0675(6) | 0,1949(4) | 73(10) |
| Si2 | 8d | 0,1901(2) | 0,0671(6) | 0,4103(4) | 71(10) |
| Si3 | 8d | 0,4798(2) | 0,0705(6) | 0,2513(4) | 90(10) |
| Si4 | 8d | 0,1179(2) | 0,0700(6) | 0,6232(4) | 85(10) |
| O1 | 4c | 0,1081(9) | $1/4$ | 0,1851(17) | 194(47) |
| O2 | 4c | 0,1937(9) | $1/4$ | 0,4205(16) | 149(42) |
| O3 | 4c | 0,4819(9) | $1/4$ | 0,2253(16) | 141(42) |
| O4 | 4c | 0,1071(9) | $1/4$ | 0,6135(17) | 192(46) |
| O5 | 8d | 0,1634(6) | 0,0259(16) | 0,2857(11) | 172(32) |
| O6 | 8d | 0,0498(5) | 0,0095(15) | 0,2464(10) | 104(25) |
| O7 | 8d | 0,1404(6) | 0,0089(15) | 0,5016(10) | 106(26) |
| O8 | 8d | 0,3711(5) | 0,0131(15) | 0,5821(10) | 114(26) |
| O9 | 8d | 0,2479(6) | 0,0155(15) | 0,9294(10) | 110(27) |
| O10 | 8d | 0,4449(6) | 0,0271(14) | 0,3578(11) | 123(28) |
| O11 | 8d | 0,1631(5) | 0,0210(15) | 0,7173(10) | 128(29) |
| O12 | 8d | 0,0502(6) | 0,0024(16) | 0,6375(11) | 144(28) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{22} + U_{11} + U_{33})$.

Tabelle 3.4.2.6: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er und Yb}$).

| | | $SE = \text{Pr}$ | $SE = \text{Y}$ | $SE = \text{Er}$ | $SE = \text{Yb}$ |
|---------------------------|------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| $SE - \text{F1}$ | | 229,8(2) | 222,0(1) | 221,8(2) | 220,8(2) |
| – F2 | | 230,4(2) | 222,2(1) | 221,7(2) | 221,1(2) |
| – O9 | | 233,9(6) | 221,1(4) | 221,8(9) | 219,2(9) |
| – O8 | | 234,2(6) | 221,6(4) | 222,4(9) | 220,0(9) |
| – O10 | | 236,1(6) | 224,6(4) | 226,8(9) | 222,0(9) |
| – O11 | | 236,5(6) | 225,2(4) | 226,9(9) | 224,1(9) |
| $\text{Cs1} - \text{O12}$ | (2×) | 322,2(6) | 319,5(5) | 317,8(9) | 317,8(9) |
| – O7 | (2×) | 325,4(6) | 321,9(4) | 319,9(9) | 321,2(9) |
| – O12' | (2×) | 324,9(6) | 322,8(4) | 321,6(9) | 323,2(9) |
| – O6 | (2×) | 330,1(6) | 325,5(5) | 327,1(9) | 326,6(9) |
| – O4 | | 327,4(9) | 342,7(8) | 339,9(9) | 344,3(9) |
| – O3 | | 330,4(6) | 343,7(7) | 340,5(9) | 344,0(9) |
| $\text{Cs2} - \text{F1}$ | | 342,8(9) | 360,8(7) | 360,8(9) | 360,8(9) |
| – F2 | | 398,1(6) | 368,4(6) | 362,7(9) | 364,4(9) |
| – O10 | (2×) | 314,6(6) | 310,1(5) | 309,5(9) | 311,1(9) |
| – O10' | (2×) | 320,8(6) | 312,0(5) | 314,8(9) | 312,9(9) |
| – O8 | (2×) | 333,2(6) | 329,5(5) | 329,6(9) | 330,4(9) |
| – O6 | (2×) | 357,1(6) | 341,4(5) | 344,5(9) | 339,6(9) |
| – O3 | | 411,1(6) | 386,3(5) | 389,4(9) | 383,0(9) |
| – O1 | | 381,6(6) | 389,8(5) | 391,5(9) | 390,1(9) |
| $\text{Cs3} - \text{F2}$ | | 394,0(6) | 370,6(5) | 367,8(9) | 364,7(9) |
| – O5 | (2×) | 318,8(6) | 314,9(5) | 317,8(9) | 312,0(9) |
| – O11 | (2×) | 330,4(6) | 318,9(5) | 317,9(9) | 318,3(9) |
| – O8 | (2×) | 331,9(6) | 327,2(5) | 327,3(9) | 325,7(9) |
| – O2 | | 349,6(9) | 349,9(7) | 352,9(9) | 351,5(9) |
| – O9 | (2×) | 365,7(6) | 369,6(5) | 369,3(9) | 369,5(9) |
| – O4 | | 404,2(6) | 378,2(5) | 381,6(9) | 374,2(9) |
| – O9' | (2×) | 396,3(6) | 381,7(5) | 381,5(9) | 379,1(9) |

Tabelle 3.4.2.6: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er und Yb}$) (*Fortsetzung*).

| | | $SE = \text{Pr}$ | $SE = \text{Y}$ | $SE = \text{Er}$ | $SE = \text{Yb}$ |
|-----------|------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Cs4 – F1 | | 384,1(8) | 364,9(6) | 364,5(9) | 365,0(9) |
| – F2 | | 345,6(9) | 371,2(7) | 376,8(9) | 374,0(9) |
| – O11 | (2×) | 321,8(6) | 314,0(5) | 315,1(9) | 312,2(9) |
| – O9 | (2×) | 317,1(6) | 314,2(4) | 313,6(9) | 312,9(9) |
| – O7 | (2×) | 364,2(6) | 351,5(5) | 351,8(9) | 348,3(9) |
| – O5 | (2×) | 350,3(6) | 353,7(5) | 355,2(9) | 352,6(9) |
| – O1 | | 369,9(6) | 354,4(5) | 351,1(9) | 350,8(9) |
| – O8 | (2×) | 401,3(6) | 384,7(7) | 383,4(9) | 380,0(9) |
| – O2 | | 404,0(6) | 388,8(7) | 388,6(9) | 384,8(9) |
| Si1 – O8 | | 157,4(6) | 158,7(4) | 156,5(9) | 156,8(9) |
| – O5 | | 162,1(3) | 161,4(5) | 160,1(9) | 161,8(5) |
| – O1 | | 162,0(6) | 161,7(9) | 161,6(7) | 161,4(9) |
| – O6 | | 163,2(6) | 163,7(5) | 162,6(9) | 160,6(9) |
| Si2 – O9 | | 156,9(6) | 158,5(5) | 157,8(9) | 158,2(9) |
| – O2 | | 162,1(3) | 162,0(2) | 161,2(6) | 161,8(5) |
| – O7 | | 164,1(6) | 163,6(5) | 167,2(9) | 163,9(9) |
| – O5 | | 163,1(6) | 164,4(5) | 161,9(9) | 164,3(9) |
| Si3 – O10 | | 156,7(6) | 157,3(5) | 153,1(9) | 154,0(9) |
| – O3 | | 161,5(3) | 160,6(2) | 161,3(7) | 161,1(6) |
| – O12 | | 164,4(6) | 163,7(5) | 164,6(9) | 164,6(9) |
| – O6 | | 164,0(6) | 164,0(5) | 162,6(9) | 165,4(9) |
| Si4 – O11 | | 157,5(6) | 157,9(5) | 156,7(9) | 157,1(9) |
| – O4 | | 162,1(3) | 161,2(2) | 160,7(7) | 160,8(6) |
| – O7 | | 163,1(6) | 163,6(4) | 161,9(9) | 162,8(9) |
| – O12 | | 164,2(6) | 163,8(4) | 166,2(9) | 163,3(9) |

Tabelle 3.4.2.7: Ausgewählte Winkel (φ / grad) für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb).

| | $SE = \text{Pr}$ | $SE = \text{Y}$ | $SE = \text{Er}$ | $SE = \text{Yb}$ |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| O5 – Si1 – O6 | 107,1(3) | 106,4(3) | 105,2(8) | 106,5(7) |
| O1 – Si1 – O6 | 108,4(4) | 107,8(3) | 107,1(9) | 107,1(9) |
| O5 – Si1 – O8 | 108,6(4) | 108,2(3) | 110,0(9) | 107,8(7) |
| O1 – Si1 – O5 | 107,8(3) | 108,9(3) | 107,6(8) | 108,4(9) |
| O6 – Si1 – O8 | 111,7(3) | 112,3(3) | 113,5(9) | 113,1(7) |
| O1 – Si1 – O8 | 113,0(4) | 112,9(3) | 113,0(8) | 113,7(9) |
| O5 – Si2 – O7 | 106,9(3) | 106,2(3) | 105,2(8) | 106,8(7) |
| O2 – Si2 – O7 | 107,4(4) | 107,8(2) | 106,5(9) | 107,1(9) |
| O2 – Si2 – O5 | 108,0(4) | 108,7(3) | 107,7(9) | 107,9(9) |
| O5 – Si2 – O9 | 110,2(3) | 110,6(2) | 111,7(8) | 110,3(7) |
| O7 – Si2 – O9 | 111,5(3) | 111,5(3) | 110,9(8) | 110,7(7) |
| O2 – Si2 – O9 | 112,6(4) | 112,0(2) | 114,3(9) | 113,8(9) |
| O3 – Si3 – O12 | 103,4(4) | 104,0(3) | 102,3(9) | 103,6(9) |
| O6 – Si3 – O12 | 104,9(3) | 105,3(2) | 104,7(8) | 105,8(7) |
| O3 – Si3 – O6 | 107,3(4) | 108,2(3) | 106,6(9) | 107,1(9) |
| O6 – Si3 – O10 | 111,6(3) | 111,2(3) | 113,5(8) | 112,6(7) |
| O10 – Si3 – O12 | 113,6(3) | 113,1(3) | 113,8(8) | 112,3(7) |
| O3 – Si3 – O10 | 115,2(4) | 114,0(2) | 114,8(9) | 114,7(9) |
| O4 – Si4 – O12 | 102,7(4) | 103,7(3) | 102,6(9) | 103,2(9) |
| O7 – Si4 – O12 | 104,3(3) | 104,6(3) | 103,8(8) | 105,0(7) |
| O4 – Si4 – O7 | 107,5(4) | 107,5(3) | 108,9(9) | 108,0(9) |
| O7 – Si4 – O11 | 111,7(3) | 111,5(3) | 111,1(8) | 110,4(7) |
| O11 – Si4 – O12 | 114,5(4) | 114,4(3) | 115,0(8) | 114,8(9) |
| O4 – Si4 – O11 | 115,1(4) | 114,4(3) | 114,6(9) | 114,8(7) |
| Si1 – O1 – Si1' | 156,9(7) | 166,2(6) | 167,9(9) | 169,4(9) |
| Si2 – O2 – Si2' | 156,6(7) | 165,7(5) | 168,2(9) | 169,6(9) |
| Si3 – O3 – Si3' | 151,8(7) | 158,4(5) | 155,0(9) | 157,5(9) |
| Si4 – O4 – Si4' | 153,3(7) | 160,4(5) | 158,7(9) | 160,8(9) |

Tabelle 3.4.2.7: Ausgewählte Winkel (φ / grad) für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr}, \text{Y}$ Er und Yb) (*Fortsetzung*).

| | $SE = \text{Pr}$ | $SE = \text{Y}$ | $SE = \text{Er}$ | $SE = \text{Yb}$ |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Si1 – O5 – Si2 | 147,5(4) | 145,4(3) | 147,6(9) | 144,4(9) |
| Si1 – O6 – Si3 | 133,3(4) | 134,7(3) | 136,0(9) | 136,3(9) |
| Si2 – O7 – Si4 | 131,8(4) | 133,7(3) | 133,2(9) | 134,4(9) |
| Si3 – O12 – Si4 | 131,5(4) | 128,3(3) | 127,2(9) | 127,3(9) |
| F1 – SE – F2 | 178,2(4) | 177,4(2) | 176,9(7) | 177,7(7) |
| SE – F1 – SE | 162,2(5) | 169,0(3) | 169,2(9) | 170,2(9) |
| SE – F2 – SE | 158,8(5) | 169,4(3) | 171,9(9) | 170,3(9) |

Tabelle 3.4.2.8: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ -Struktur.

| | Cs1 | Cs2 | Cs3 | Cs4 | Y | Si1 | Si2 | Si3 | Si4 | CN |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| F1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| F2 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 5 |
| O1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| O2 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| O3 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 4 |
| O4 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 4 |
| O5 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 1/2 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 4 |
| O6 | 1/2 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 4 |
| O7 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 4 |
| O8 | 0/0 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 5 |
| O9 | 0/0 | 0/0 | 2/4 | 1/2 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 5 |
| O10 | 0/0 | 2/4 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 4 |
| O11 | 0/0 | 0/0 | 1/2 | 1/2 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 4 |
| O12 | 2/4 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 4 |
| CN | 10 | 12 | 13 | 14 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | |

Tabelle 3.4.2.9: Valenzbindungssummen $\sum V$ [126, 127] für die $\text{Cs}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ -Vertreter ($SE = \text{Pr, Y, Er und Yb}$).

| Atom | $SE = \text{Pr}$ | $SE = \text{Y}$ | $SE = \text{Er}$ | $SE = \text{Yb}$ |
|------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Cs1 | 1,01 | 1,01 | 1,08 | 1,04 |
| Cs2 | 0,87 | 1,05 | 1,02 | 1,04 |
| Cs3 | 0,80 | 0,92 | 0,92 | 0,98 |
| Cs4 | 0,80 | 0,94 | 0,94 | 1,00 |
| SE | 3,18 | 3,04 | 2,87 | 3,06 |
| F1 | -1,03 | -0,85 | -0,93 | -1,11 |
| F2 | -1,03 | -0,87 | -0,96 | -1,13 |
| Si1 | 4,33 | 4,29 | 4,44 | 4,44 |
| Si2 | 4,27 | 4,22 | 4,24 | 4,22 |
| Si3 | 4,28 | 4,31 | 4,44 | 4,33 |
| Si4 | 4,25 | 4,28 | 4,31 | 4,35 |
| O1 | -2,17 | -2,19 | -2,21 | -2,21 |
| O2 | -2,16 | -2,19 | -2,23 | -2,19 |
| O3 | -2,24 | -2,28 | -2,25 | -2,24 |
| O4 | -2,21 | -2,25 | -2,27 | -2,27 |
| O5 | -2,26 | -2,25 | -2,35 | -2,25 |
| O6 | -2,15 | -2,23 | -2,27 | -2,20 |
| O7 | -2,15 | -2,16 | -2,15 | -2,17 |
| O8 | -1,95 | -1,95 | -1,96 | -1,95 |
| O9 | -1,98 | -1,95 | -1,91 | -1,90 |
| O10 | -2,03 | -2,05 | -2,11 | -2,11 |
| O11 | -1,93 | -1,97 | -1,96 | -1,96 |
| O12 | -2,20 | -2,25 | -2,17 | -2,24 |

3.4.3 Das fluoridreiche *Phyllo-Oxosilicat* $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Wie in Kapitel 3.4.2. beschrieben, bilden sich für die Summenformel $A_2SEFSi_4O_{10}$ ($A^+ = \text{K}, \text{Cs}$; $SE^{3+} = \text{Selten-Erd-Metall}$) je nach Ionenradius der beteiligten Kationen zwei verschiedene Kristallstrukturen, zum Einen bei kleinen Alkalimetall- und kleinen Selten-Erd-Metall(III)-Kationen die tetragonale $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ -Struktur [209] und zum Anderen bei großen Alkalimetall- und mittelgroßen Selten-Erd-Metall(III)-Kationen die orthorhombische $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$ -Struktur [133]. An weiteren Experimenten sollte nun der Einfluss der Ionenradien-Verhältnisse auf die gebildeten Produkte und Kristallstrukturen untersucht werden. Während die Kombinationen aus kleinem A^+ ($A = \text{K}$) mit fast allen SE^{3+} ($SE = \text{Y}, \text{Ce} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$), großem A^+ ($A = \text{Cs}$) mit kleinen SE^{3+} ($SE = \text{Sc}$) sowie mittleren A^+ ($A = \text{Rb}$) mit allen schwereren SE^{3+} -Kationen ($SE = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) nicht erfolgreich verliefen, konnte bei einer Kombination von mittlerem A^+ ($A = \text{Rb}$) mit kleinem SE^{3+} -Kation ($SE = \text{Sc}$) zwar keine der bekannten oder auch eine eventuell mögliche dritte $A_2SEFSi_4O_{10}$ -Struktur, dafür aber ein neues fluoridreiches quinäres Oxosilicat der Zusammensetzung $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ erhalten werden.

3.4.3.1 Darstellung von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ werden auf dem gleichen Syntheseweg wie die Vertreter $\text{Cs}_2SEFSi_4O_{10}$ ($SE^{3+} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Er}$ und Yb ; Kap. 3.4.2.1) erhalten und bilden sich somit bei der Reaktion von Scandiumsesequioxid (Sc_2O_3), Scandiumtrifluorid (ScF_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Borsesquioxid (B_2O_3) als Mineralisator im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 10 : 1 sowie Rubidiumfluorid (RbF) im Überschuss als Flussmittel und Rubidiumquelle. Die befüllten, zugeschweißten und in evakuierten Kieselglas-Sekundärampullen eingeschmolzenen Platinampullen werden für siebzehn Tage bei 700 °C getempert und dann mit einer Rate von 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit demineralisiertem Wasser lässt sich das Rohprodukt anschließend vom Flussmittel befreien. In dem so erhaltenen Produktgemisch finden sich Einkristalle von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ in Form von farblosen, luft- und hydrolysebeständigen, zur Mehrlingsbildung neigenden Nadeln sowie dünne Plättchen von ScOF (monoklin, $P2_1/c$) [216], rekristallisierter Cristobalit SiO_2 [217] und quaderförmige Einkristalle, die als $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ im *Thortveitit*-Typ [30] identifiziert werden konnten.

3.4.3.2 Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Das Rubidium-Scandium-Fluorid-Oxosilicat $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$, bei dem gegenüber der Summenformel $A_2SEFSi_4O_{10}$ ($A^+ = \text{K}, \text{Cs}$; $SE^{3+} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Yb}$) formal je ein RbF - und ein ScF_3 -Äquivalent zusätzlich in die Kristallstruktur eingebaut wird, kristallisiert wie der cäsiumhaltige Formeltyp $\text{Cs}_2SEFSi_4O_{10}$ [133] orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$, jedoch mit den Achsen $a = 962,13(5)$, $b = 825,28(4)$ und $c = 1868,76(9)$ pm und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bedingt durch den insgesamt geringeren SiO_2 -Anteil in der Kristallstruktur ist eine höhere Kondensation der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zu Schichten beim *Phyllo*-Oxosilicat $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ gegenüber den beiden Formen der *Ino*-Oxosilicate $A_2SEFSi_4O_{10}$ zu beobachten. Die Oxosilicat-Teilstruktur selbst wird durch zwei kristallographisch unterschiedliche Disilicat-Einheiten $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ aufgebaut. Jedes dieser Doppel aus zwei eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern wird über vier Ecken (jeweils zwei $(\text{O}5)^{2-}$ - und $(\text{O}6)^{2-}$ -Anionen) so weiterverknüpft, dass in (001) eine nach *Liebau* [3] unverzweigte *Vierer*-Einfachschicht gemäß $\{uB, 1 \frac{2}{\infty}\} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ aus verzerrten Oxosilicat-Sechsringen entsteht. Für das hier vorliegende Si : O-Verhältnis von 2 : 5 sind in der Silicatchemie Einfachschichten mit 6^3 -Netz-Topologie hinlänglich bekannt, die durch die beiden möglichen Orientierungen von terminalen O^{2-} -Anionen der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder innerhalb der Schichten nach *oben U* (\equiv upwards) bzw. *unten D* (\equiv downwards) [3] beschrieben und unterschieden werden können. Allein in der Mineralgruppe der Glimmer, z. B. *Muskovit* $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ [218], *Fluor-Polythionit* $\text{KLi}_2\text{AlF}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [219] und *Taniolit* $\text{KLiMg}_2\text{F}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [220], ist die *Zweier*-Einfachschicht aus idealen hexagonalen Ringen mit der Orientierung *U* für alle Tetraeder aufgebaut. Eine Variation der Orientierung führt zur Wellung und/oder Verzerrung der Sechsringe und damit auch der gesamten Schicht. So wird z. B. im Mineral *Sanbornit* $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [15, 16] stets das die Schicht aufbauende Kettenfragment aus zwei $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern mit der Orientierung *UD* für die terminalen O^{2-} -Anionen gebildet, während in der hier vorgestellten Rubidium-Verbindung die Orientierung *UUDD* realisiert wird. Selbst nach sorgfältiger Literaturrecherche konnte diese Topologie in der Silicatchemie bisher *nicht* gefunden werden. Bei einem Blick zu anderen tetraedrisch koordinierten Oxohalbmatalaten findet sich jedoch der identische Aufbau einer solchen Tetraederschicht beispielsweise im Borophosphat $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [221] wieder. Die verschiedenen Verknüpfungsmuster der hier erwähnten Schichten sind in den Abbildungen 3.4.16 und 3.4.17 dargestellt. In $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ liegen die Si–O-Abstände zwischen 158 und 165 pm, die O–Si–O-Winkel

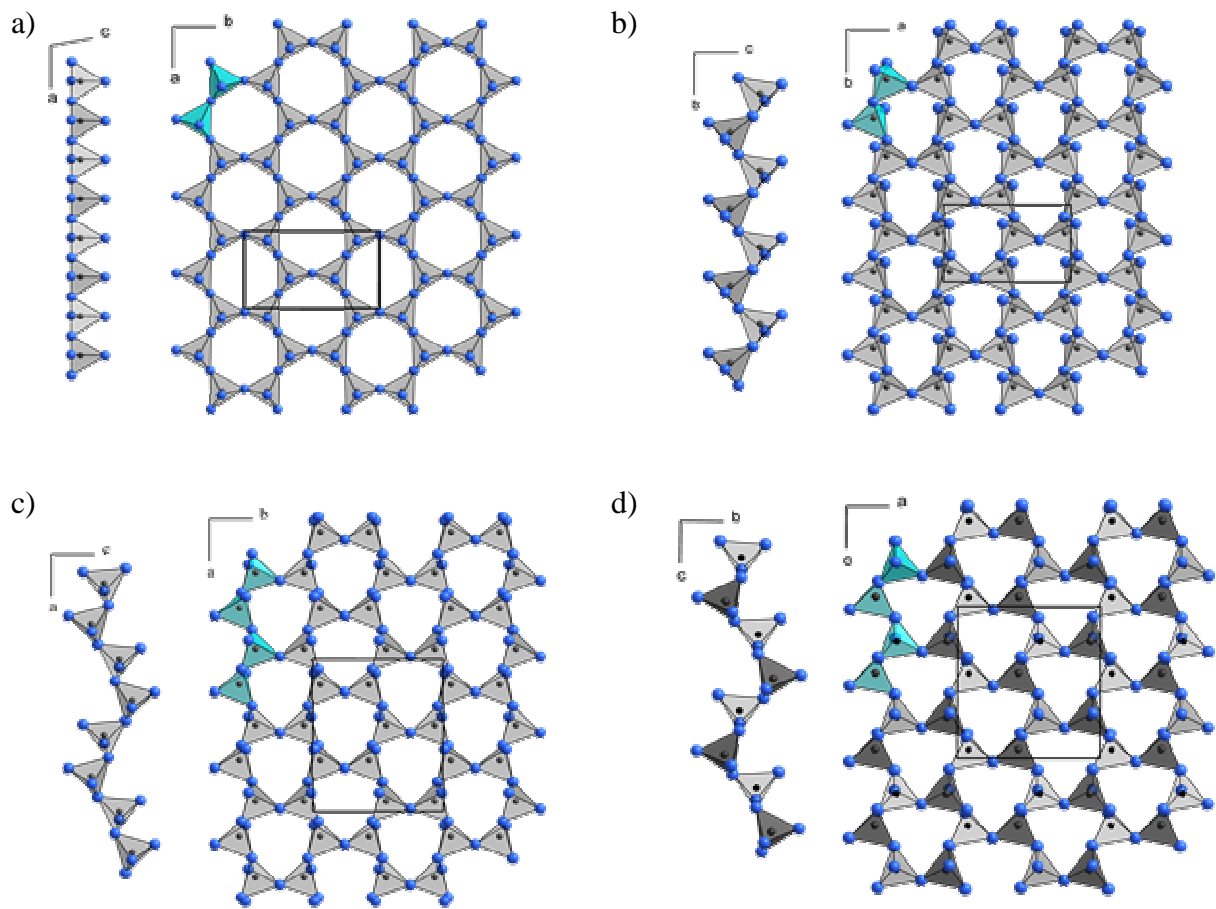


Abb. 3.4.16:

Vergleich der Oxosilicat-Einfachschichten in a) *Muskovit*, b) *Sanbornit*, c) $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ und d) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dunkelgrau: $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Tetraeder, hellgrau: $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraeder). Das jeweils die Einfachschicht aufbauende Tetraederfragment ist blau dargestellt.

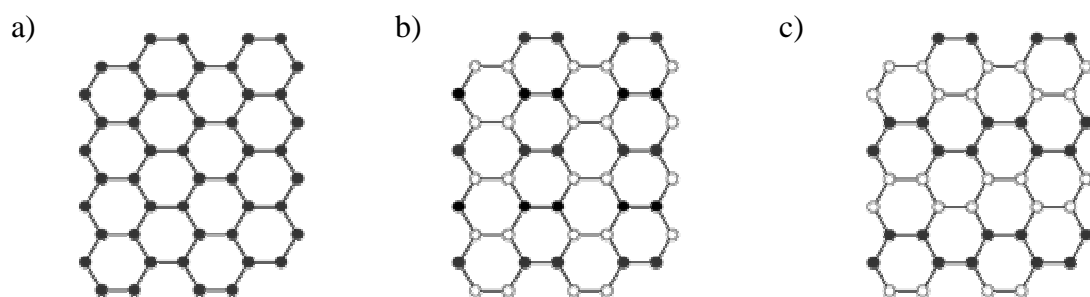


Abb. 3.4.17:

Schematische Darstellung der Orientierung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in a) *Muskovit*, b) *Sanbornit* und c) $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (schwarz: $U \equiv \text{upwards}$, weiß: $D \equiv \text{downwards}$).

zwischen 103 und 114° und die Si–O–Si-Winkel zwischen 125 und 145° . Verglichen mit den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln für die *Phyllo-Oxosilicate Fluor-Polyolithionit* ($d(\text{Si–O}) = 156 - 166$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 104 - 116^\circ$, $\sphericalangle(\text{Si–O–Si}) = 131 - 134^\circ$) [219], *Taniolit* ($d(\text{Si–O}) = 159 - 164$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 106 - 113^\circ$, $\sphericalangle(\text{Si–O–Si}) = 134 - 135^\circ$) [220] und *Sanbornit* ($d(\text{Si–O}) = 156 - 163$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 105 - 118^\circ$, $\sphericalangle(\text{Si–O–Si}) = 136 - 144^\circ$) [15] sowie für die Fluorid-Oxosilicate der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ ($d(\text{Si–O}) = 157 - 164$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 106 - 115^\circ$, $\sphericalangle(\text{Si–O–Si}) = 144 - 147^\circ$) [209] und $\text{KEu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{10}$ ($d(\text{Si–O}) = 156 - 166$ pm, $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 106 - 115^\circ$, $\sphericalangle(\text{Si–O–Si}) = 127 - 145^\circ$) [195] stimmen die Werte untereinander gut überein. Zwischen den Oxosilicat-Schichten kommen die Sc^{3+} -, Rb^+ - und F^- -Ionen zu liegen. Der Einbau von F^- -Anionen kann mittels EDX- und WDX-Messungen bestätigt werden, zudem ist eine Zuordnung der F^- -Anionen auf eindeutige Lagen in der Kristallstruktur durch Bestimmung der Valenzbindungssummen ($\sum V$) [126, 127] möglich. Die genauen Werte können Tabelle 4.4.3.5 entnommen werden. Die Sc^{3+} -Kationen sind oktaedrisch von vier F^- - und zwei *cis*-ständigen O^{2-} -Anionen koordiniert. Diese *cis*- $[\text{ScO}_2\text{F}_4]^{5-}$ -Oktaeder werden zunächst über die beiden apikalen ($\text{F}2$) $^-$ - und ($\text{F}3$) $^-$ -Anionen

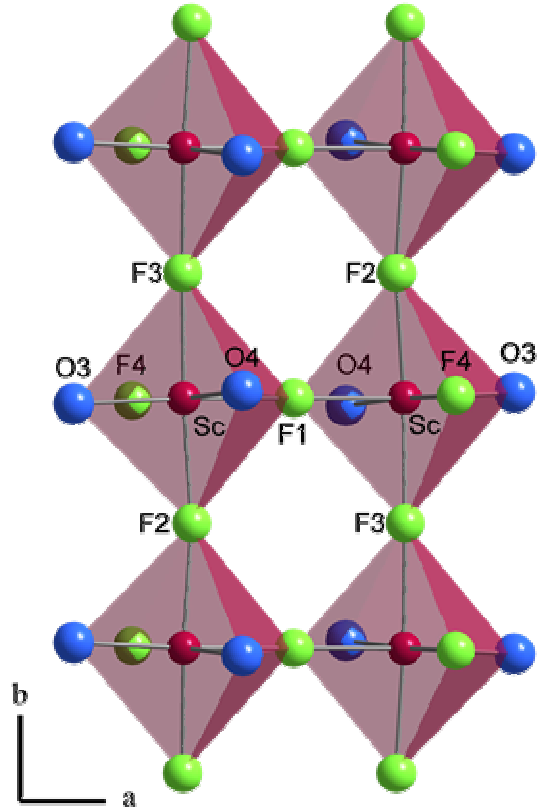


Abb. 3.4.18:

Verknüpfung der *cis*- $[\text{ScO}_2\text{F}_4]^{5-}$ -Oktaeder zu entlang $[010]$ verlaufenden Doppelketten $\infty^1\{[\text{Sc}_2\text{O}_{4/1}^t\text{F}_{2/1}^t\text{F}_{6/2}^c]^{7-}\}$ in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

zu leicht ondulierten Einfachketten $\infty^1\{[\text{ScO}_{2/1}^t\text{F}_{2/1}^t\text{F}_{2/2}^e]\}^{4-}$ ($\angle(\text{Sc-F-Sc}) = 170 - 172^\circ$, $\angle(\text{F-Sc-F}) = 172^\circ$) entlang [010] und anschließend über die äquatorialen (F1^-)-Anionen über lineare Sc-F1-Sc -Brücken zu Doppelketten gemäß $\infty^1\{[\text{Sc}_2\text{O}_{4/1}^t\text{F}_{2/1}^t\text{F}_{6/2}^e]\}^{7-}$ weiterverknüpft (Abb. 3.4.18). Diese scandiumhaltigen Doppelketten kondensieren wiederum über die *cis*-Sauerstoffkanten mit den Oxosilicat-Schichten zu einem dreidimensionalen Gerüst. Im Gegensatz dazu liegen in beiden Kristallstrukturen der fluoridärmeren Verbindungen $\text{A}_2\text{SEFSi}_4\text{O}_{10}$ *trans*- $[\text{SEO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder vor, die über die beiden apikalen F^- -Anionen nur zu Einfachketten gemäß $\infty^1\{[\text{SEO}_{4/1}^t\text{F}_{2/2}^e]\}^{6-}$ verknüpft und dann über die vier äquatorialen O^{2-} -Anionen direkt mit den Oxosilicat-Ketten weiterverbunden sind. In den *cis*- $[\text{ScO}_2\text{F}_4]^{5-}$ -Oktaedern liegen die Sc-F -Abstände mit 200 – 208 pm und die Sc-O -Abstände mit 202 – 205 pm verglichen mit den *trans*- $[\text{ScO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaedern in $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ ($d(\text{Sc-F}) = 200 - 208$ pm; $d(\text{Sc-O}) = 207$ pm, 4×) in sehr ähnlichen Intervallen, während die im Oxoarsenat $\text{RbScF}[\text{AsO}_4]$ [222] auftretenden *cis*- und *trans*- $[\text{ScO}_4\text{F}_2]^{7-}$ -Oktaeder mit $d(\text{Sc-F}) = 204 - 212$ pm und $d(\text{Sc-O}) = 203 - 212$ pm geringfügig größere Abstände aufweisen. In den aus Oxosilicat-Schichten und scandiumhaltigen Doppelketten gebildeten Hohlräumen kommen die drei kristallographisch unterschiedlichen Rb^+ -Kationen zu liegen, welche Koordinationspolyeder mit elf Liganden für Rb1, mit zwölf für Rb2 und mit dreizehn für Rb3 aus jeweils sechs F^- -Anionen und fünf, sechs oder sieben O^{2-} -Anionen (Abb. 3.4.19) mit Rb-F -Abständen von 282 bis 352 pm und Rb-O -Abständen von 296 bis 373 pm aufweisen.

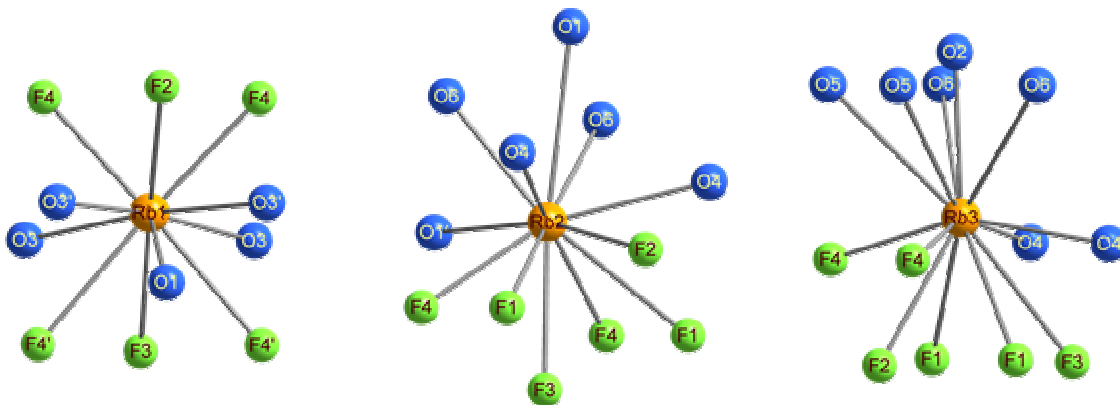


Abb. 3.4.19:

Koordinationspolyeder der drei unterschiedlichen Rb^+ -Kationen in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

Während die $(F1)^-$ -Anionen oktaedrisch durch zwei apikale Sc^{3+} - und vier äquatoriale Rb^+ -Kationen koordiniert werden, sind die drei weiteren kristallographisch unterschiedlichen F^- -Anionen quadratisch-pyramidal von zwei Sc^{3+} - und drei Rb^+ -Kationen für F2 und F3 bzw. von einem Sc^{3+} - und vier Rb^+ -Kationen für F4 umgeben (Tab. 3.4.3.6). Bedingt durch die

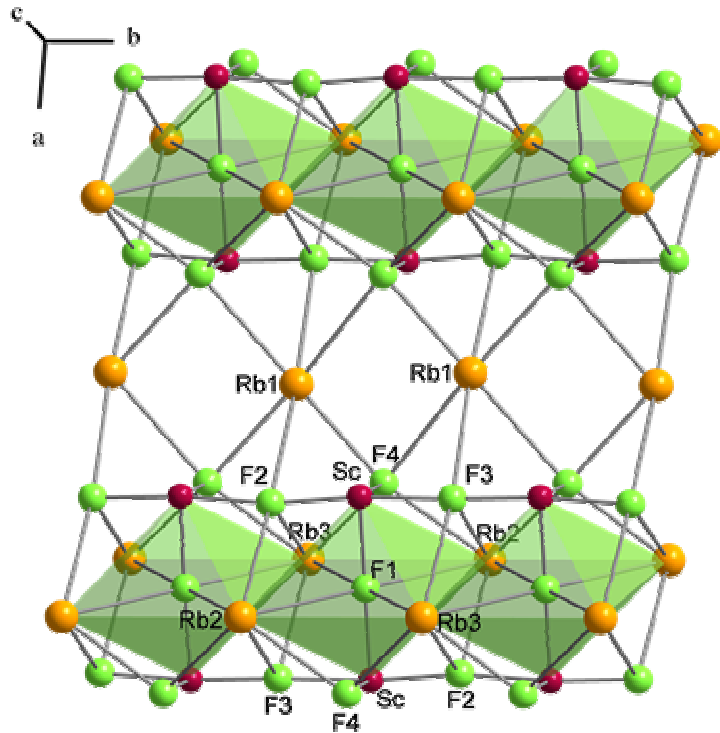
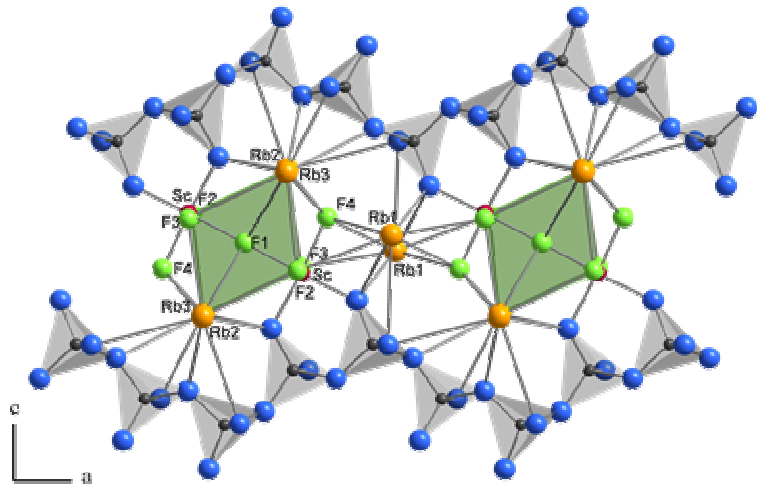


Abb. 3.4.20:

Anordnung der F^- -Anionen in den $\infty\{[F_5Sc_2Rb_3]^{4+}\}$ -Schichten (*oben*) und deren Stapelung entlang $[001]$ gemeinsam mit den $\infty\{[Si_4O_{10}]^{4-}\}$ -Schichten (*unten*) in der Kristallstruktur von $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$.



große Differenz zwischen den F–Sc- und den F–Rb-Abständen wandern die F^- -Anionen von F4 über F3 zu F2 immer mehr in die jeweiligen quadratischen Grundflächen der Pyramiden hinein. Die $trans$ - $[(F1)Sc_2(Rb2)_2(Rb3)_2]^{9+}$ -Oktaeder bilden über ihre beiden $trans$ -coplanaren

Rb2···Rb3-Kanten verknüpfte Stränge entlang [010] aus, in denen diese Oktaeder jeweils an den apikalen Sc^{3+} -Spitzen zusätzlich noch über alternierende $(\text{F}2)^-$ - und $(\text{F}3)^-$ -Anionen miteinander flächenverbrückt werden (Abb. 3.4.20, oben). Ferner weisen die an die Sc^{3+} -Kationen gebundenen $(\text{F}4)^-$ -Anionen oben zur einen und unten zur anderen Seite des Stranges. Die so gebildeten Stränge kondensieren nun entlang [100] über die $(\text{Rb}1)^+$ -Kationen weiter zu den in Abbildung 3.4.20 gezeigten $\infty\{[\text{F}_3\text{Sc}_2\text{Rb}_3]^{4+}\}$ -Schichten, wodurch zusammen mit den $\infty\{[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}\}$ -Oxosilicat-Schichten ein ladungsneutraler Aufbau der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (Abb. 3.4.21) erreicht wird.

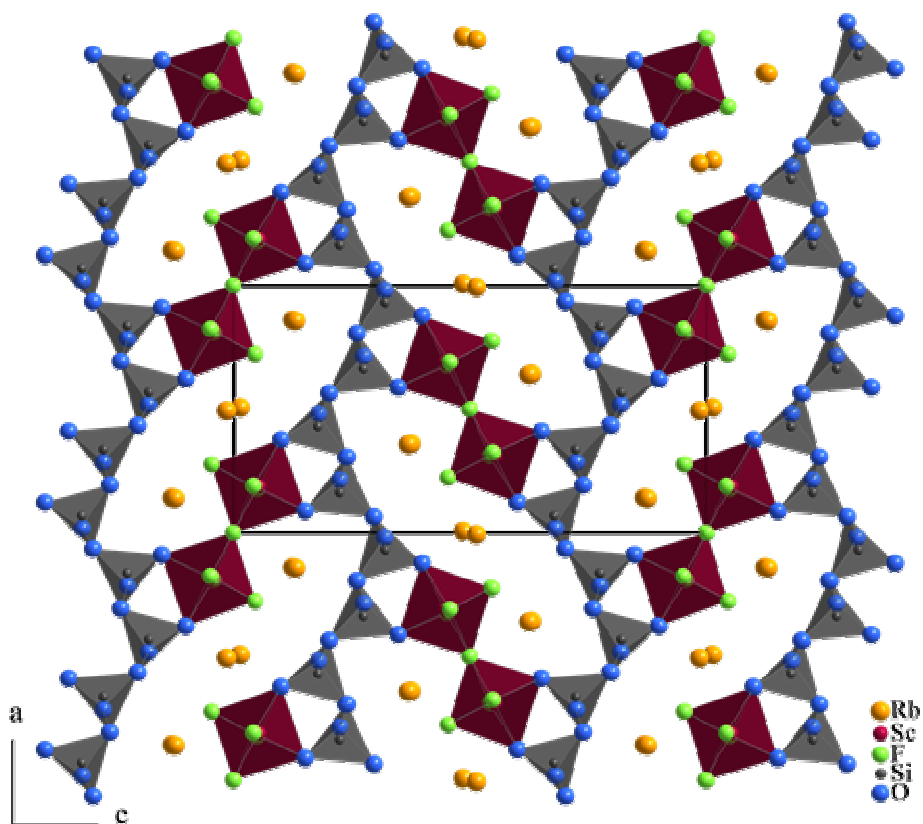


Abb. 3.4.21:

Blick auf die gesamte Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ entlang [010].

3.4.3.3 Strukturdaten von $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ **Tabelle 3.4.3.1:** Kristallographische Daten für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ und ihre Bestimmung.

| | | |
|--|---|--|
| Kristallsystem | | orthorhombisch |
| Raumgruppe | | <i>Pnma</i> (Nr. 62) |
| Zahl der Formeleinheiten | | 4 |
| Gitterkonstanten, | <i>a</i> / pm | 962,13(5) |
| | <i>b</i> / pm | 825,28(4) |
| | <i>c</i> / pm | 1868,76(9) |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 219,811 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 3,247 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07$ pm) |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 12 / 10 / 24 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,29 |
| F(000) | | 1336 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 11,30 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 16154 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 1919 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 1237 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,271 / 0,133 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,161 / 0,098 |
| w R_2 | | 0,129 |
| Goodness of Fit (<i>Goof</i>) | | 1,123 |
| Extinktionskoeffizient (<i>g</i>) | | 0,0011(1) |
| Restelektronendichte, $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ | | <i>max.:</i> 1,10 <i>min.:</i> -1,06 |

Tabelle 3.4.3.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|-----------|-----------|------------|----------------------------|
| Rb1 | 4c | 0,0062(2) | $1/4$ | 0,48614(9) | 266(5) |
| Rb2 | 4c | 0,1425(3) | $1/4$ | 0,86987(9) | 311(6) |
| Rb3 | 4c | 0,3602(2) | $1/4$ | 0,37499(9) | 243(5) |
| Sc | 8d | 0,3112(2) | 0,0005(3) | 0,55288(9) | 106(5) |
| F1 | 4a | 0 | 0 | 0 | 243(24) |
| F2 | 4c | 0,3241(9) | $1/4$ | 0,5493(5) | 203(27) |
| F3 | 4c | 0,1898(9) | $1/4$ | 0,0421(5) | 303(32) |
| F4 | 8d | 0,2235(6) | 0,0051(8) | 0,4547(3) | 231(17) |
| Si1 | 8d | 0,0688(3) | 0,4366(3) | 0,6789(2) | 112(7) |
| Si2 | 8d | 0,1632(3) | 0,0630(3) | 0,2247(2) | 111(7) |
| O1 | 4c | 0,0188(9) | $1/4$ | 0,6802(5) | 199(31) |
| O2 | 4c | 0,2142(9) | $1/4$ | 0,2249(5) | 104(26) |
| O3 | 8d | 0,1232(7) | 0,0119(9) | 0,6010(4) | 149(18) |
| O4 | 8d | 0,0888(7) | 0,0156(9) | 0,1513(5) | 204(21) |
| O5 | 8d | 0,0650(7) | 0,0409(8) | 0,2974(4) | 131(20) |
| O6 | 8d | 0,1929(7) | 0,0374(8) | 0,7391(4) | 230(23) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Tabelle 3.4.3.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Rb1 | 206(9) | 161(7) | 433(14) | 0 | -37(11) | 0 |
| Rb2 | 492(13) | 165(9) | 272(12) | 0 | -18(11) | 0 |
| Rb3 | 255(11) | 207(9) | 265(12) | 0 | 40(10) | 0 |
| Sc | 136(10) | 47(7) | 134(11) | -15(11) | 12(10) | -20(11) |
| F1 | 243(48) | 315(43) | 163(55) | 18(50) | -144(46) | 77(60) |
| F2 | 299(58) | 133(45) | 57(63) | 0 | -221(53) | 0 |
| F3 | 522(73) | 18(45) | 38(74) | 0 | -33(64) | 0 |
| F4 | 327(37) | 206(28) | 136(37) | 9(36) | 5(33) | 92(42) |
| Si1 | 128(15) | 88(12) | 106(17) | 1(14) | 12(15) | -11(14) |
| Si2 | 128(15) | 82(15) | 127(16) | 2(14) | 22(15) | 17(14) |
| O1 | 434(88) | 99(76) | 103(66) | 0 | 21(95) | 0 |
| O2 | 100(63) | 56(45) | 162(64) | 0 | 45(52) | 0 |
| O3 | 31(34) | 221(36) | 174(43) | -72(42) | 9(34) | 60(41) |
| O4 | 149(37) | 153(37) | 287(51) | 67(43) | 48(41) | 3(41) |
| O5 | 103(36) | 131(40) | 193(50) | -17(33) | -27(38) | 21(31) |
| O6 | 125(36) | 245(47) | 235(51) | -63(42) | 28(42) | -32(40) |

Tabelle 3.4.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\angle / grd) für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

| | d / pm | | d / pm | | \angle / grd |
|---------------|----------|---------------|----------|----------------|----------------|
| Sc – O3 | 199,3(7) | Rb1 – O3 (2×) | 296,1(9) | F2 – Sc – F3 | 172,1(5) |
| – F4 | 202,0(8) | – F4 (2×) | 296,4(8) | | |
| – O4 | 205,4(9) | – F3 | 308,5(9) | Sc – F1 – Sc | 180,0 |
| – F1 | 206,0(2) | – O3' (2×) | 310,0(9) | Sc – F2 – Sc | 171,8(7) |
| – F2 | 206,5(3) | – F4' (2×) | 324,2(8) | Sc – F3 – Sc | 169,5(7) |
| – F3 | 207,6(3) | – F2 | 327,0(9) | | |
| | | – O1 | 357,3(9) | O1 – Si1– O5 | 105,5(6) |
| | | | | O5 – Si1– O6 | 109,2(5) |
| Rb2 – F4 (2×) | 291,9(8) | Rb3 – F4 (2×) | 282,3(8) | O3 – Si1– O6 | 109,3(5) |
| – O6 (2×) | 302,0(9) | – O4 (2×) | 297,2(9) | O1 – Si1– O6 | 109,6(6) |
| – O4 (2×) | 314,6(9) | – O2 | 309,7(9) | O3 – Si1– O5 | 111,2(5) |
| – F3 | 320,9(9) | – F2 | 321,6(9) | O1 – Si1– O3 | 111,9(6) |
| – F2 | 340,4(9) | – F1 (2×) | 336,9(2) | | |
| – F1 (2×) | 344,4(2) | – O6 (2×) | 348,2(9) | O2 – Si2– O6 | 103,1(5) |
| – O1 | 368,5(9) | – F3 | 352,1(8) | O2 – Si2– O5 | 106,1(5) |
| – O1' | 373,2(9) | – O5 (2×) | 361,6(0) | O5 – Si2– O6 | 107,4(5) |
| | | | | O2 – Si2– O4 | 112,3(6) |
| Si1 – O3 | 158,3(8) | Si2 – O4 | 157,6(9) | O4 – Si2– O6 | 113,2(5) |
| – O5 | 161,0(9) | – O2 | 161,8(5) | O4 – Si2– O5 | 114,0(4) |
| – O1 | 161,4(5) | – O6 | 163,0(9) | | |
| – O6 | 164,6(9) | – O5 | 164,5(9) | Si1 – O6 – Si2 | 125,2(6) |
| | | | | Si1 – O5 – Si2 | 137,5(5) |
| | | | | Si2 – O2 – Si2 | 144,7(8) |
| | | | | Si1 – O1 – Si1 | 145,0(9) |

Tabelle 3.4.3.5: Valenzbindungssummen $\sum V$ [126, 127] für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

| | Rb1 | Rb2 | Rb3 | Sc | Si1 | Si2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\sum V$ | 1,061 | 0,943 | 1,074 | 3,093 | 4,289 | 4,264 |
| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 |
| $\sum V$ | 2,215 | 2,227 | 2,100 | 2,003 | 2,097 | 2,178 |
| | F1 | F2 | F3 | F4 | | |
| $\sum V$ | 1,043 | 1,035 | 1,036 | 1,048 | | |

Tabelle 3.4.3.6: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Rb}_3\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

| | Rb1 | Rb2 | Rb3 | Sc | Si1 | Si2 | CN |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| F1 | 0 / 0 | 2 / 2 | 2 / 2 | 2 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 6 |
| F2 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 2 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 5 |
| F3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 1 / 1 | 2 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 5 |
| F4 | 2 / 4 | 1 / 2 | 1 / 2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 5 |
| O1 | 1 / 1 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 1 | 0 / 0 | 5 |
| O2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 1 | 3 |
| O3 | 2 / 4 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 0 / 0 | 4 |
| O4 | 0 / 0 | 1 / 2 | 1 / 2 | 1 / 1 | 0 / 0 | 1 / 1 | 4 |
| O5 | 0 / 0 | 0 / 0 | 1 / 2 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 3 |
| O6 | 0 / 0 | 1 / 2 | 1 / 2 | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| CN | 11 | 12 | 13 | 6 | 4 | 4 | |

3.5 Derivatisierte Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicate im *Apatit*-Typ

3.5.1 Einführung

Im Gegensatz zu den alkalimetallhaltigen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosilicaten kristallisieren die erdalkalimetallhaltigen in allen bekannten Zusammensetzungen, bisher $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [223], $\text{Ca}_{2,43}\text{Ce}_{2,57}(\text{F}_{0,5},(\text{OH})_{0,5})[\text{SiO}_4]_3$ [224] und $\text{Ca}_{1,88}\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [225], stets als Defekt-Variante des *Apatit*-Typs. In der Kristallstruktur des zugrundeliegenden Mineral *Apatit* $\text{Ca}_5(\text{F},\text{OH})[\text{PO}_4]_3$ [4, 226] können die isoliert vorliegenden Oxophosphat-Einheiten $[\text{PO}_4]^{3-}$ durch nahezu jedes tetraedrische $[\text{ZO}_4]^{n-}$ -Anion ersetzt werden. Ebenso lassen sich auch die Ca^{2+} -Kationen und die $(\text{F},\text{OH})^-$ -Anionen bei entsprechendem Ladungsausgleich nahezu beliebig substituieren. Als Beispiele seien hier nur die Minerale *Alforsit* $\text{Ba}_5\text{Cl}[\text{PO}_4]_3$, *Svabtit* $\text{Ca}_5\text{F}[\text{AsO}_4]_3$, *Britholit* $(\text{Ce},\text{Ca})_5(\text{F},\text{OH})[(\text{Si},\text{P})\text{O}_4]_3$ und *Vanadinit* $\text{Pb}_5\text{Cl}[\text{VO}_4]_3$ erwähnt [4]. Bei den synthetischen Selten-Erd-Metall(III)-Oxid-Oxosilicaten kann die Substitution auch durch Unterbesetzung der Kationenlage wie in der Defekt-Variante $\text{Ln}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) [54, 101] oder durch Einbau weiterer Kationen wie in den Formeltypen $\text{ASE}_9\text{O}_2[\text{SiO}_4]_6$ ($\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) [54, 148] und $\text{MSE}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg} - \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Sm}$; $\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) [54, 227] erfolgen. Bei den Hydroxid-*Apatiten* wird die zu dem eingangs erwähnten Fluorid-Derivat $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [223] analoge Zusammensetzung $\text{M}_2\text{SE}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) [54, 227] realisiert. Darüber hinaus sind mit $\text{NaSE}_4(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{SE}^{3+} = \text{Y}, \text{La}$) [227], $\text{NaLa}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [227] und $\text{Na}_{0,667}\text{Ln}_{4,333}(\text{O}_{0,667}\text{F}_{0,333})[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) [228] noch drei natriumhaltige Formeltypen sowie mit $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [110] ein gemischtvalentes Europium(II,III)-Fluorid-Oxosilicat bekannt.

Im Laufe dieser Arbeit ist es gelungen, die isostrukturellen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{EA}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ mit $\text{EA}^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$ und $\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu sowie $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ mit *Apatit*-Struktur darzustellen. Erdalkalimetallhaltige Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosilicate in anderen Strukturtypen sind jedoch weiterhin unbekannt.

3.5.2 Darstellung von derivatisierten Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten im *Apatit*-Typ

3.5.2.1 Darstellung

Einkristalle der allgemeinen Zusammensetzung $EA_2Ln_3X[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$; $Ln^{3+} = La - Nd, Sm - Gd$; $X^- = F, OH$) sowie $KEu_4F[SiO_4]_3$ und $EuEu_4O[SiO_4]_3$ können allesamt über den gleichen Syntheseweg erhalten werden. Als Ampullenmaterial wird für Reaktionen mit $Ln^{3+} = La - Nd$ und Gd Tantal verwendet. Dagegen muss bei Umsetzungen mit $Ln^{3+} = Sm$ und Eu auf Platinampullen ausgewichen werden, da sich ansonsten aufgrund des reduzierenden Milieus in den Tantalampullen gemischte Difluoride der Zusammensetzung $(EA, Ln)F_2$ mit $EA^{2+} = Ca - Ba$ und $Ln^{2+} = Sm, Eu$ im *Flussspat*-Typ bilden. Für die Reaktionen mit $Ln^{3+} = La, Nd, Sm - Gd$ werden die entsprechenden Selten-Erd-Metall-Sesquioxide (Ln_2O_3), Erdalkalimetall-Difluoride (EAF_2) ($EA^{2+} = Ca - Ba$) bzw. Europium(II)-Fluorid (EuF_2) und Siliciumdioxid (SiO_2) im molaren Verhältnis von 2 : 2 : 3 umgesetzt. Für die Cer- bzw. Praseodym-Verbindungen kommen die jeweiligen Lanthanoide (Ce bzw. Pr), ihre handelsüblichen Oxide (CeO_2 bzw. Pr_6O_{11}), Erdalkalimetall-Difluoride EAF_2 ($EA^{2+} = Ca - Ba$) und Siliciumdioxid (SiO_2) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 3 : 2 für $Ln^{3+} = Ce$ bzw. 8 : 6 : 22 : 33 für $Ln^{3+} = Pr$ zum Einsatz. Als Flussmittel wird stets ein Überschuss an Kaliumfluorid (KF) verwendet. Zum Schmelzen der Eduktgemenge werden die befüllten und gasdicht verschweißten Metallkapseln für 10 Minuten bei 7 Ampère und Rotglut des Ampullenmaterials in einem Hochfrequenzofen erhitzt. Nach dem Abkühlen schmilzt man die Metallampullen in Kieselglas-Sekundärbehälter ein und tempert zum besseren Kristallwachstum zusätzlich bei 900 °C für 48 Stunden in einem Muffelofen. Bei einer Abkühlrate von 25 °C/h entstehen danach nadelförmige, luft- und hydrolysestabile Einkristalle in der jeweiligen Eigenfarbe des Lanthanoid-Trikations (Pr^{3+} : grün, Nd^{3+} : fliederfarben, Sm^{3+} : gelblich; $Ln^{3+} = La, Ce, Eu$ und Gd : farblos), die mit demineralisiertem Wasser von anhaftendem Flussmittel befreit werden können.

Beim Erhitzen im Hochfrequenzofen bildet sich stets gasförmiges SiF_4 , wodurch eine Druckerhöhung in den Ampullen stattfindet. Aufgrund der daraus resultierenden Volumenvergrößerung kann es zum Aufbrechen der Ampullen kommen und als Folge davon entweicht SiF_4 . Danach stehen nicht mehr genügend F^- -Anionen für die Reaktion zu den Zielprodukten

zur Verfügung und es kommt statt dessen durch Spuren von omnipräsentem Wasser (H_2O) zum Einbau von $(\text{OH})^-$ -Anionen unter Bildung von $\text{Ca}_2\text{Sm}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$, $\text{Sr}_2\text{Eu}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{EA}_2\text{Gd}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ -Vertretern ($\text{EA}^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$) [54, 227]. Während die Synthese von $\text{Ca}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ in geschlossenen Platinampullen möglich ist, konnten bislang noch keine geeigneten Einkristalle oder Pulverproben von $\text{Sr}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{EA}_2\text{Gd}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{EA}^{2+} = \text{Ca} - \text{Ba}$) auf diesem Weg erhalten werden.

Wird bei europiumhaltigen Experimenten Europium(II)-Fluorid (EuF_2) anstelle eines Erdalkalimetall-Difluorids (EAF_2) als Edukt eingesetzt, so entsteht auf diesem Reaktionsweg nicht die gemischtvalente Europium-Zielverbindung $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [110], sondern $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$, das aber ebenfalls Europium in den Oxidationsstufen +II und +III enthält. Neben dieser neuen Verbindung, die in Form von roten Nadeln kristallisiert, entsteht jedoch auch zu einem geringen Anteil das Nebenprodukt $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ als farblose Nadeln durch den Einbau der Flussmittelkomponenten (KF).

3.5.2.2 Charakterisierung

Zusätzlich zu den Einkristallmessungen wurden alle Proben mittels Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit untersucht. Hierbei konnten teilweise geringe Anteile an rekristallisiertem Erdalkalimetall-Difluorid (EAF_2) sowie nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet werden. Des Weiteren wurden alle erhaltenen Produkte zur Kontrolle mit EDX- und WDX-Messungen auf einer Elektronenstrahlmikrosonde überprüft. Dies war vor allem wichtig, um den Einbau von F^- - oder $(\text{OH})^-$ -Anionen in die Kristallstrukturen zu klären, da dies allein mittels Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist. Zudem liegen die Gitterkonstanten der sich entsprechenden Hydroxid- und Fluorid-*Apatite* in einem so engen Bereich, dass auch hier über die Gitterparameter keine eindeutige Zuordnung zu treffen ist. Es können lediglich Tendenzen angegeben werden.

Als Alternative zu den EDX- und WDX-Messungen wurde versucht, mit Hilfe der Festkörper-Infrarot-Spektroskopie eine schnellere und weniger aufwändige Methode anzuwenden, um Aussagen über den jeweiligen Anioneneinbau zu erhalten. Dazu wurden die Proben in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} untersucht. Allerdings konnten aufgrund des sehr geringen Anteils an $(\text{OH})^-$ -Anionen in den Hydroxid-*Apatiten* in keinem Fall die typischen Hydroxid-Schwingungsbanden bei ca. 3550 cm^{-1} detektiert werden, obwohl

EDX- und WDX-Messungen zuvor ihre Anwesenheit bestätigt hatten, so dass diese Methode hier leider nicht länger als geeignet erschien. Als Beispiel ist in Abbildung 3.5.1 das IR-Spektrum von $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*oben*) und $\text{Sr}_2\text{Eu}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ (*unten*) gezeigt. Dagegen lassen sich die Normalschwingungen ν der isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder (Tab. 3.5.2.1) gut

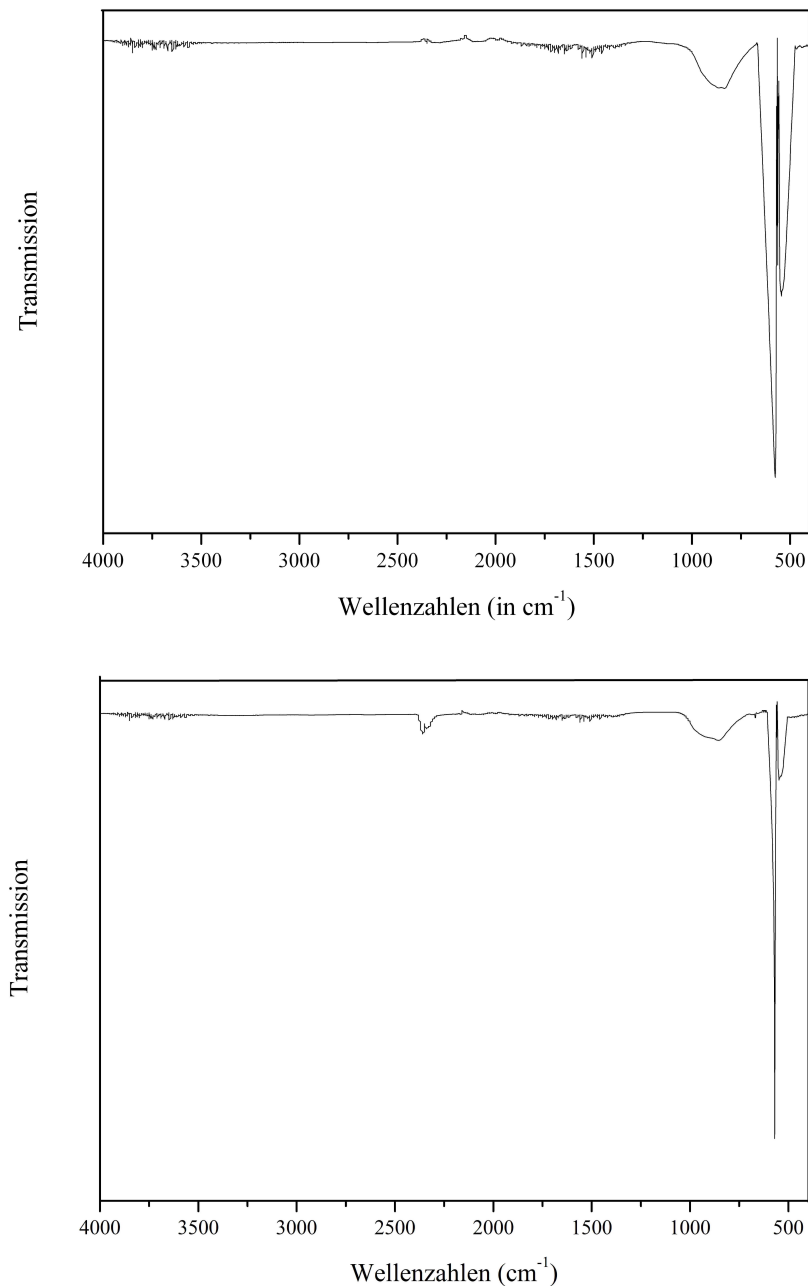


Abb. 3.5.1:

IR-Spektrum von $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*oben*) und $\text{Sr}_2\text{Eu}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$ (*unten*); die jeweilige Bande bei $\tilde{\nu} = 2280 \text{ cm}^{-1}$ beruht auf einem Artefakt der ATR-Messgeometrie.

erkennen, die vergleichbar mit den literaturbekannten Si–O-Banden in den isostrukturellen Oxosilicaten $EALa_3BiO[SiO_4]_3$ und $EALa_2Bi_2O[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$) [229] sowie in Magnesium-Eisen-Olivinen $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ [230] sind. Im Bereich von etwa $\tilde{\nu} = 830 - 915 \text{ cm}^{-1}$ liegen die sehr breiten Banden der asymmetrischen Valenzschwingungen ν_3 über den scharfen Banden der symmetrischen Valenzschwingungen ν_1 . Zwischen $\tilde{\nu} = 530$ und 580 cm^{-1} sind die scharfen Doppelbanden der asymmetrischen Deformationsschwingungen ν_4 zu sehen. Weitere charakteristische Schwingungen, wie etwa die symmetrischen Deformationsschwingungen ν_2 , kommen unterhalb von $\tilde{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$ und damit außerhalb des Messbereichs des verwendeten IR-Spektrometers zu liegen.

Tabelle 3.5.2.1: Übersicht über die verschiedenen IR-aktiven Schwingungen ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$) der isolierten $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder in den $EA_2Ln_3X[SiO_4]_3$ -Vertretern ($EA^{2+} = Ca - Ba$; $Ln^{3+} = La - Nd, Sm, Eu$; $X^- = F, OH$) mit *Apatit*-Struktur.

| Verbindung | ν_3 ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$) | ν_4 ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$) |
|-------------------------|--|--|
| $Ca_2La_3F[SiO_4]_3$ | 916 | 552, 579 |
| $Ca_2Ce_3F[SiO_4]_3$ | 831 | 550, 575 |
| $Ca_2Pr_3F[SiO_4]_3$ | 862 | 546, 571 |
| $Ca_2Nd_3F[SiO_4]_3$ | 831 | 548, 575 |
| $Ca_2Sm_3F[SiO_4]_3$ | 860 | 532, 569 |
| $Ca_2Eu_3F[SiO_4]_3$ | 854 | 548, 569 |
| $Ca_2Sm_3(OH)[SiO_4]_3$ | 843 | 552, 571 |
| ----- | | |
| $Sr_2La_3F[SiO_4]_3$ | 908 | 548, 579 |
| $Sr_2Ce_3F[SiO_4]_3$ | 841 | 548, 577 |
| $Sr_2Pr_3F[SiO_4]_3$ | 839 | 548, 575 |
| $Sr_2Nd_3F[SiO_4]_3$ | 843 | 546, 575 |
| $Sr_2Sm_3F[SiO_4]_3$ | 866 | 552, 577 |
| $Sr_2Eu_3(OH)[SiO_4]_3$ | 834 | 551, 572 |
| ----- | | |
| $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ | 835 | 544, 575 |
| $Ba_2Ce_3F[SiO_4]_3$ | 870 | 552, 575 |
| $Ba_2Pr_3F[SiO_4]_3$ | 831 | 552, 577 |
| $Ba_2Nd_3F[SiO_4]_3$ | 835 | 548, 573 |
| $Ba_2Sm_3F[SiO_4]_3$ | 858 | 548, 573 |
| $Ba_2Eu_3F[SiO_4]_3$ | 829 | 532, 569 |

3.5.3 Kristallstrukturbeschreibung von derivatisierten Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten im *Apatit*-Typ

In den derivatisierten Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten vom *Apatit*-Typ liegen zwei verschiedene Kationenlagen, im Folgenden *M1* und *M2* genannt, vor. Diese können von einer oder auch zwei unterschiedlich geladenen Kationensorten besetzt sein, wodurch die allgemeine Summenformel $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$ ($M^{n+} = K, Ca - Ba, La - Nd, Sm, Eu$) für Fluorid-Oxosilicate erhalten wird. Die genauen Zusammensetzungen können Kapitel 3.5.3.1 – 3.5.3.3 entnommen werden. Diese *Neso*-Oxosilicate kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) mit Gitterkonstanten im Bereich von $a = 943 - 986$ pm und $c = 692 - 733$ pm sowie zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die c/a -Verhältnisse (Tab. 3.5.3.1, 3.5.3.6 und 3.5.3.11) liegen mit $0,724 - 0,743$ für die $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ - ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu), $0,736 - 0,743$ für die $Sr_2Ln_3F[SiO_4]_3$ - ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$) und $0,734 - 0,735$ für die $Ca_2Ln_3F[SiO_4]_3$ -Vertreter ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) immer in vergleichbaren Intervallen. Somit erfolgt mit dem Einbau der größer werdenden Erdalkalimetall-Kationen (Ionenradien bei einer Koordinationszahl von neun: $r(Ca^{2+}) = 118$ pm, $r(Sr^{2+}) = 131$ pm, $r(Ba^{2+}) = 147$ pm [128, 129]) eine gleichmäßige Aufweitung der gesamten Elementarzelle. Die in der Kristallstruktur vorliegenden isolierten $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder (Abb. 3.5.2) werden stets von zwei kantenüberbrückenden und zwei terminalen (*M1*)ⁿ⁺-Kationen sowie einem kantenüberbrückenden und vier terminalen (*M2*)ⁿ⁺-Kationen umgeben.

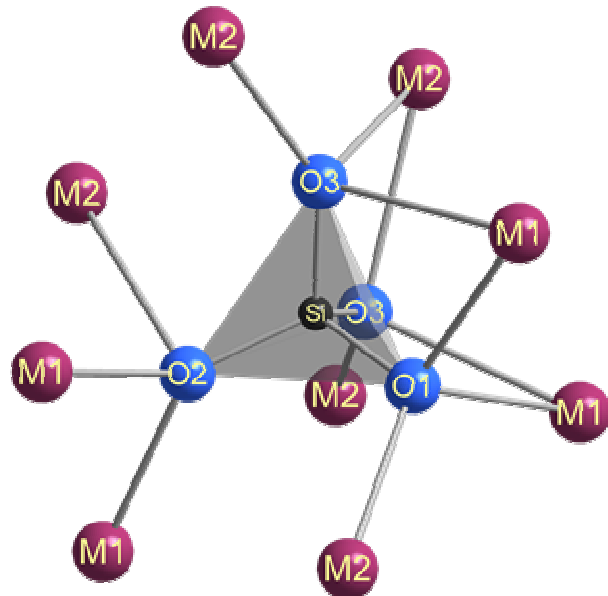
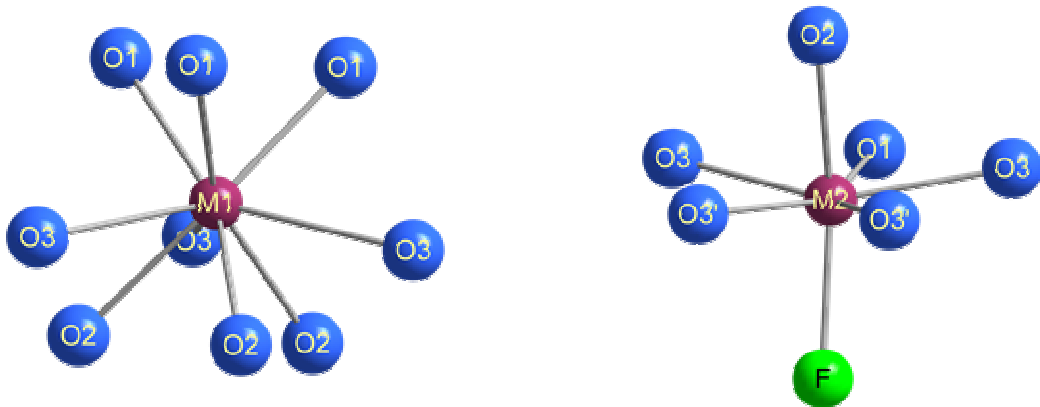


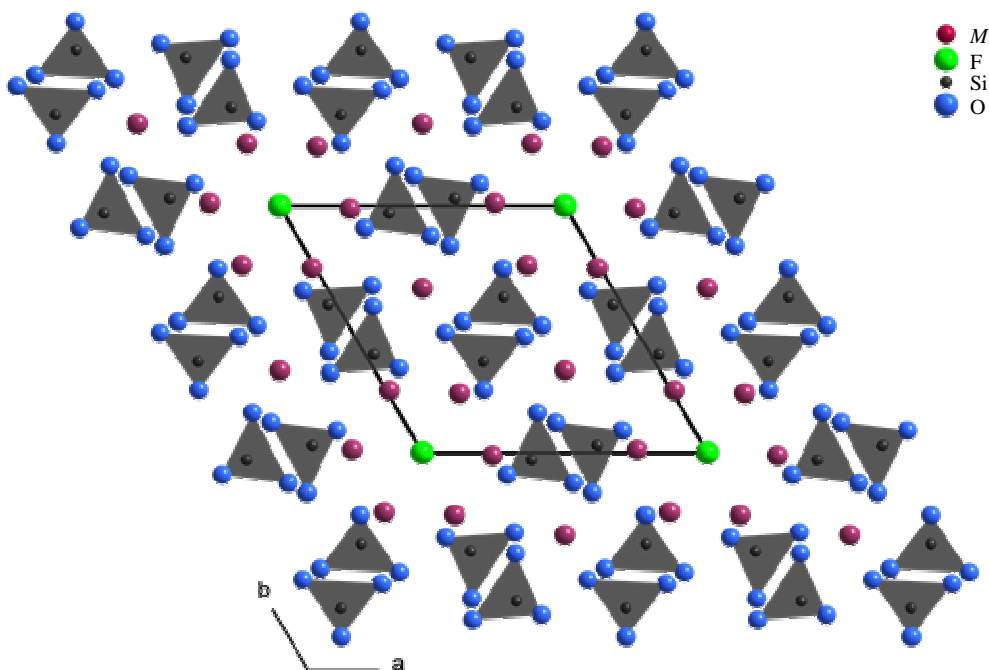
Abb. 3.5.2:

Kationische Koordinationsumgebung der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder in den *Apatiten* $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$.

**Abb. 3.5.3:**

Anionische Koordinationsumgebung der $(M1)^{m+}$ - sowie $(M2)^{n+}$ -Kationen in den Apatiten $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$.

Dabei besetzen die $(M1)^{m+}$ -Kationen (Abb. 3.5.3, *links*) die *Wyckoff*-Lage $4f$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$) und sind neunfach von O^{2-} -Anionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Dagegen weisen die auf der *Wyckoff*-Lage $6h$ ($x, y, \frac{1}{4}$) liegenden $(M2)^{n+}$ -Kationen (Abb. 3.5.3, *rechts*) eine Koordinationssphäre aus einem F^- - und sechs O^{2-} -Anionen in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide auf.

**Abb. 3.5.4:**

Blick auf die Kristallstruktur der Apatite $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$ entlang $[001]$.

Die F^- -Anionen wiederum werden von drei $(M2)^{n+}$ -Kationen koordiniert. Diese planaren $[F(M2)_3]^{3n-1}$ -Dreiecke werden entlang $[001]$ gestapelt und kommen dabei in Höhe $z = 1/4$ und $3/4$ zu liegen. Zusätzlich sind benachbarte Dreiecke um 60° gegeneinander verdreht, wodurch die $(M2)^{n+}$ -Kationen hexagonale Kanäle entlang $[001]$ bilden (Abb. 3.5.4).

Die darin befindlichen F^- -Anionen können aber je nach chemischer Zusammensetzung zwei unterschiedliche Positionen besetzen. Zum Einen wird die für fluoridhaltige Strukturen im *Apatit*-Typ gebräuchliche *Wyckoff*-Lage $2a$ $(0, 0, 1/4)$ besetzt, so dass die F^- -Anionen exakt trigonal-planar von drei $(M2)^{n+}$ -Kationen umgeben sind. Zum Anderen ist auch die Besetzung der *Wyckoff*-Lage $4e$ $(0, 0, z)$ möglich, wodurch die F^- -Anionen jedoch aus der durch die drei $(M2)^{n+}$ -Kationen gebildeten Dreiecksfläche ausgelenkt werden (Abb. 3.5.5).

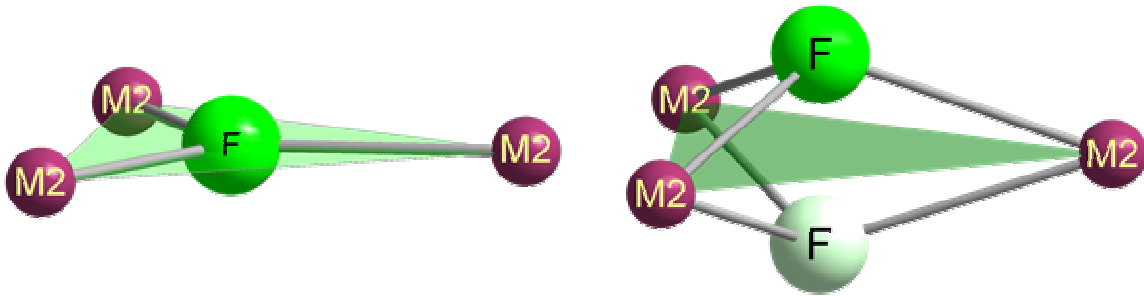


Abb. 3.5.5:

Darstellung der beiden Koordinationsmöglichkeiten für die F^- -Anionen in den Apatiten $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$.

Infolge dessen kommt es mit $Z = 2$ für $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$ zu einer statistischen Halbbesetzung dieser $4e$ -Lage. Ein Vergleich der hexagonalen Kanäle entlang $[001]$ mit den beiden möglichen F^- -Positionen ist in Abbildung 3.5.6 dargestellt, wobei zur Verdeutlichung im unteren Teil der Strukturbilder die vor den F^- -Anionen liegenden $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder entfernt wurden.

In dem Mineral *Bromapatit* $Ca_5Br[PO_4]_3$ [231] und isotyp kristallisierenden Verbindungen wie $Yb_5S[SiO_4]_3$ [110] werden die den Kanal auffüllenden Anionen noch weiter aus der Kationenfläche ausgelenkt und es kommt zur Besetzung der Oktaederlücken (*Wyckoff*-Lage $2b$: $0, 0, 0$). Dadurch liegt nun eine oktaedrische Koordination für jeweilige Anionensorte vor.

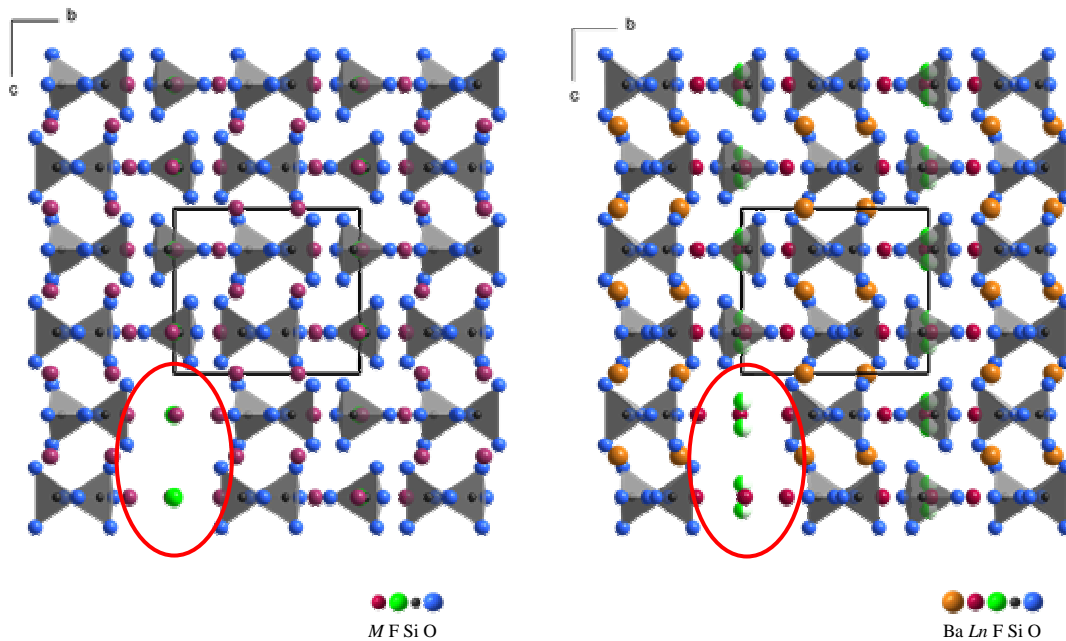
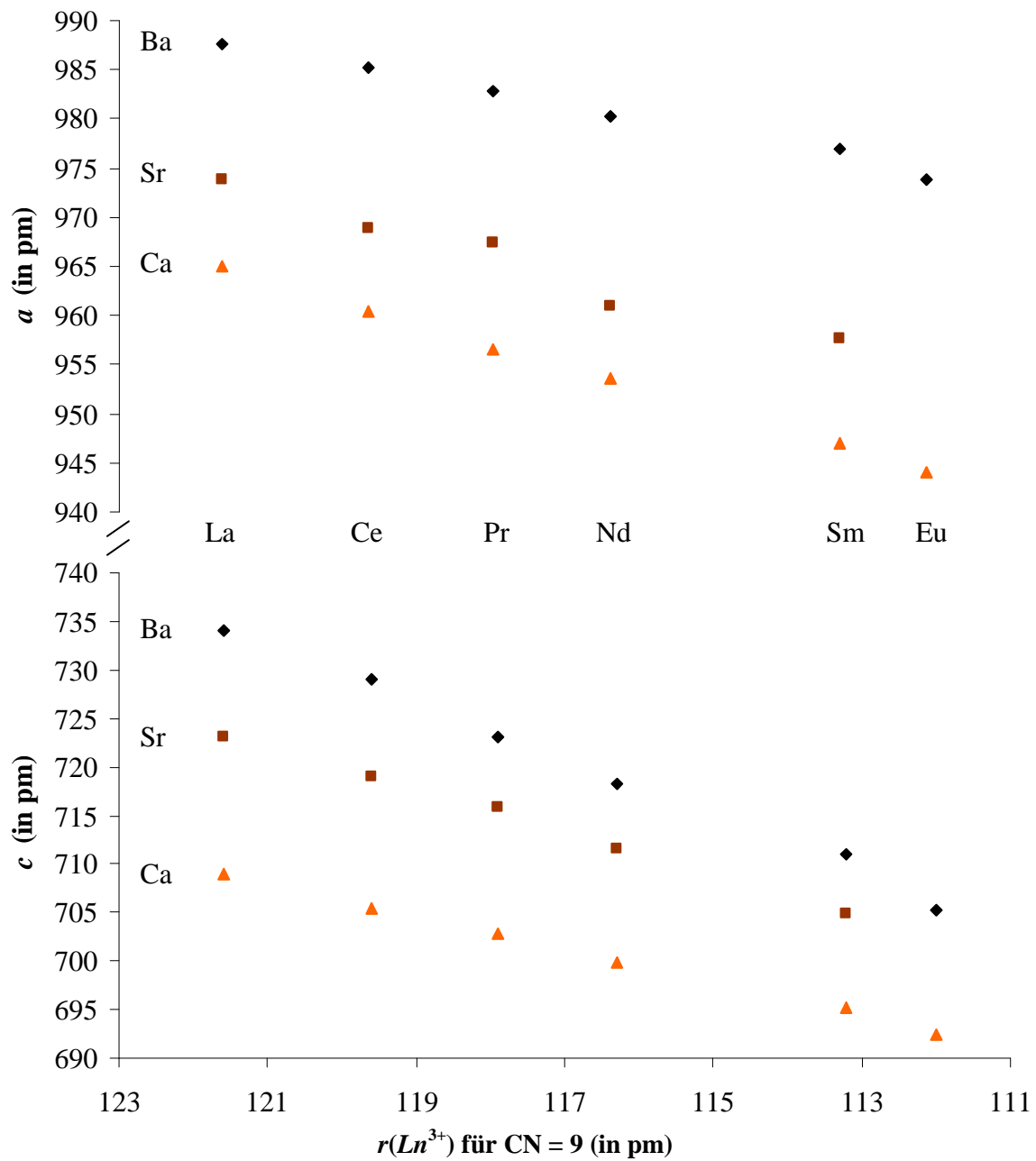


Abb. 3.5.6:

Blick auf die in *c*-Richtung verlaufenden hexagonalen Kanäle der Apatit-Struktur von $(M1)_2(M2)_3F[SiO_4]_3$ -Vertretern entlang $[110]$ mit der möglichen Besetzung der *Wyckoff*-Lage *2a* (*links*) bzw. *4e* (*rechts*) für die F^- -Anionen; zur besseren Seitenansicht wurden im unteren Teil der Abbildung (rote Ellipsen) jeweils die vor den F^- -Anionen liegenden $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder entfernt.

3.5.3.1 Vertreter der Zusammensetzung $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($EA = Ca$ und Sr ; $Ln = La - Nd, Sm$ und Eu) im *Apatit*-Typ

Die Gitterkonstanten der calciumhaltigen Fluorid-Oxosilicate $Ca_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) im *Apatit*-Typ liegen für $Ln^{3+} = La$ bis Eu im Intervall von $a = 964,92(3)$ pm und $c = 708,96(2)$ pm ($c/a = 0,735$) für $Ca_2La_3F[SiO_4]_3$ bis $a = 943,97(3)$ pm und $c = 692,45(3)$ pm ($c/a = 0,734$) für $Ca_2Eu_3F[SiO_4]_3$. Bei den strontiumhaltigen Homologen $Sr_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$) im *Apatit*-Typ werden die Gitterkonstanten aufgrund der größeren Sr^{2+} -Kationen etwas aufgeweitet: $a = 973,80(3)$ pm und $c = 723,09(2)$ pm ($c/a = 0,743$) für $Sr_2La_3F[SiO_4]_3$ bis $a = 957,59(3)$ pm und $c = 704,81(3)$ pm ($c/a = 0,736$) für $Sr_2Sm_3F[SiO_4]_3$. Die Darstellung und damit auch die Charakterisierung der europiumhaltigen Verbindung war hier bisher noch nicht möglich. Somit entspricht der jeweilige Verlauf der Gitterkonstanten (Abb. 3.5.7) bei beiden homologen Reihen der Lanthanidenkontraktion, wobei diese bei den strontiumhaltigen Vertretern nicht stetig linear verläuft. Die exakten Werte der individuellen Verbindungen können den Tabellen 3.5.3.1 und 3.5.3.6 entnommen werden.

**Abb. 3.5.7**

Verlauf der Gitterkonstanten a (in pm) und c (in pm) für die $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$, $Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) im *Apatit*-Typ gegen den Ionenradius $r(Ln^{3+})$ für CN = 9 (in pm).

Die in den Kristallstrukturen isoliert vorliegenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder sind bei beiden homologen Reihen kaum verzerrt. Die auftretenden Abstände liegen bei den calciumhaltigen Vertretern zwischen $d(\text{Si-O}) = 161 - 162 \text{ pm}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$) und $d(\text{Si-O}) = 161 - 163 \text{ pm}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$) sowie für die strontiumhaltigen Verbindungen zwischen $d(\text{Si-O}) = 162 - 163 \text{ pm}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$) und $d(\text{Si-O}) = 161 - 163 \text{ pm}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$), so dass sie im Mittel genau der durchschnittlichen Si-O-Bindungslänge von 162 pm [3] entsprechen. Bei beiden Reihen sind sowohl die $(M1)^{m+}$ -Positionen (4f: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $\text{CN}(M1) = 9$) als auch die $(M2)^{n+}$ -Positionen (6h: $x, y, \frac{1}{4}$; $\text{CN}(M2) = 7$) von Erdalkalimetall(II)- und Selten-Erd-Metall(III)-Kationen gleichzeitig besetzt, wodurch bei freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren keine komplette Ladungsneutralität der einzelnen Verbindungen erzeugt werden kann. Für die calciumhaltigen Isotypen $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ist für $\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Pr}$ und Nd die $(M1)^{m+}$ -Position zu ungefähr 53 % mit Ca^{2+} -Kationen und zu 47 % mit Ln^{3+} -Kationen, die $(M2)^{n+}$ -Position aber nur zu 20 % mit Ca^{2+} -Kationen und zu rund 80 % mit Ln^{3+} -Kationen besetzt. Bei $\text{Ca}_2\text{Sm}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Ca}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ werden dagegen beide Positionen von den Ln^{3+} -Kationen geringfügig mehr bevorzugt (Besetzungswahrscheinlichkeit W für $(M1)^{m+}$: $W_1(\text{Ca}^{2+}) \approx 46 \%$, $W_1(\text{Ln}^{3+}) \approx 54 \%$; W für $(M2)^{n+}$: $W_2(\text{Ca}^{2+}) \approx 10 \%$, $W_2(\text{Ln}^{3+}) \approx 90 \%$; vgl. Tabelle 3.5.3.2), so dass hier insgesamt eine etwas höhere Kationenladung erreicht wird. Die Ionenradien der Ln^{3+} -Kationen [128, 129] liegen für eine Koordinationszahl von *sieben* zwischen 110 pm ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$) und 101 pm ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$) und für eine Koordinationszahl von *neun* zwischen 122 pm ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$) und 112 pm ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$). Daher sind Ca^{2+} -Kationen mit Ionenradien von 106 pm ($\text{CN} = 7$) oder 118 pm ($\text{CN} = 9$) etwa genau so groß wie Pr^{3+} -Kationen ($r(\text{Pr}^{3+}) = 107 \text{ pm}$ ($\text{CN} = 7$) oder 118 pm ($\text{CN} = 9$)) und somit passen beide Kationensorten gleich gut in die beiden zu besetzenden Lücken. In den $[(M2)\text{O}_6\text{F}]^{(-13+n)}$ -Polyedern nehmen die Abstandsintervalle für die $(M2)$ -O-Werte von $d(\text{La}_2/\text{Ca}_2\text{-O}) = 240 - 272 \text{ pm}$ bis $d(\text{Eu}_2/\text{Ca}_2\text{-O}) = 233 - 268 \text{ pm}$ (und gleiches gilt auch für die $(M2)$ -F-Abstände von $d(\text{La}_2/\text{Ca}_2\text{-F}) = 236 \text{ pm}$ bis $d(\text{Eu}_2/\text{Ca}_2\text{-F}) = 225 \text{ pm}$) kontinuierlich ab und liegen in einem vergleichbaren Bereich wie jene Abstände für die reinen Oxid-Oxosilicate im Defekt-Apatit-Typ $\text{Ln}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ (von $d(\text{La}_2\text{-O}) = 229 - 275 \text{ pm}$ [232] bis $d(\text{Eu}_2\text{-O}) = 224 - 269 \text{ pm}$ [101]). Bei den neunfach von O^{2-} -Anionen koordinierten $(M1)^{m+}$ -Kationen liegen die $(M1)$ -O-Abstände innerhalb der trigonalen Prismen mit Werten von $d(\text{La}_1/\text{Ca}_1) = 246 - 249 \text{ pm}$ bis $d(\text{Eu}_1/\text{Ca}_1) = 238 - 245 \text{ pm}$ in relativ schmalen und kurzen Bereichen, während die drei jeweils gleich weit entfernten Sauerstoffkappen mit 287 pm für $(M1)^{m+} = \text{La}_1/\text{Ca}_1$ bis 281 pm für $(M1)^{m+} =$

Eu1/Ca1 bereits so weit entfernt sind, dass eher von einer Sechs-*plus-Drei*-Koordination die Rede sein sollte. Damit befinden sich die Abstände innerhalb der dreifach überkappten Prismen vor allem für die großen Lanthanide in einem etwas größeren Bereich als bei den Oxid-Oxosilicaten $Ln_{4,667}O[SiO_4]_3$ (von $d(La1-O) = 249 - 279$ pm [232] bis $d(Eu1-O) = 238 - 281$ pm [101]). Die individuellen Abstandswerte können der Tabelle 3.5.3.4 entnommen werden.

Während sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten W in den calciumhaltigen Fluorid-Oxosilicaten relativ kontinuierlich ändern, ist bei den strontiumhaltigen Vertretern $Sr_2Ln_3F[SiO_4]_3$ kein solch eindeutiger Trend zu erkennen. So liegen die gemittelten Besetzungswahrscheinlichkeiten W der beiden Positionen (Tab. 3.5.3.8) für $Ln^{3+} = La$ und Nd bei $W_1(Sr^{2+}) \approx 42\%$ und $W_1(Ln^{3+}) \approx 58\%$ für $(M1)^{m+}$ sowie bei $W_2(Sr^{2+}) \approx 31\%$ und $W_2(Ln^{3+}) \approx 69\%$ für $(M2)^{n+}$. Davon weichen für $Ln^{3+} = Ce$ mit $W_1(Sr^{2+}) \approx 42\%$ und $W_1(Ce^{3+}) \approx 58\%$ für $(M1)^{m+}$ sowie mit $W_2(Sr^{2+}) \approx 24\%$ und $W_2(Ce^{3+}) \approx 76\%$ für $(M2)^{n+}$ die Werte für die $(M2)^{n+}$ -Position ab, während bei den beiden weiteren bekannten Vertretern mit $Ln^{3+} = Pr$ und Sm eher die Besetzungsmuster der $(M1)^{m+}$ -Positionen differieren ($(M1)^{m+}$: $W_1(Sr^{2+}) \approx 31\%$, $W_1(Ln^{3+}) \approx 69\%$; $(M2)^{n+}$: $W_2(Sr^{2+}) \approx 33\%$, $W_2(Ln^{3+}) \approx 67\%$). Damit wird die $(M1)^{m+}$ -Position mit neunfacher Koordination tendenziell von den Ln^{3+} -Kationen mit kleinerem Ionenradius bevorzugt, während das Besetzungsverhältnis auf der $(M2)^{n+}$ -Position bis auf die Cer-Verbindung nahezu gleich bleibt. Allerdings sind die Sr^{2+} -Kationen mit 121 pm (CN = 7) oder 131 pm (CN = 9) deutlich größer als die Lanthanid(III)-Kationen (von $r(La^{3+}) = 110$ pm (CN = 7) oder 122 pm (CN = 9) bis $r(Sm^{3+}) = 101$ pm (CN = 7) oder 112 pm (CN = 9)) [128, 129], wodurch eigentlich eine Zunahme an Sr^{2+} -Kationen auf der $(M1)^{m+}$ -Position zu erwarten gewesen wäre. Jedoch spielen hier auch die Abstände innerhalb der Polyeder neben den Ionenradien offenbar eine entscheidende Rolle. Die Abstände innerhalb der jeweiligen strontiumhaltigen Koordinationspolyeder (Tab. 3.5.3.9) sind im Durchschnitt um etwa 5 pm länger als jene bei den calciumhaltigen. In den $[(M1)O_9]^{(-18+m)}$ -Polyedern mit sechs-*plus-dreifacher* Koordination treten $(M1)-O$ -Abstände von 250, 255 und 289 pm (je 3 \times) für $(M1)^{n+} = La1/Sr1$ bis 243, 249 und 285 pm (je 3 \times) für $(M1)^{n+} = Sm1/Sr1$ auf. Somit liegt erneut eine Sechs-*plus-Drei*-Koordination auf, die für die kleineren Ln^{3+} -Kationen zunehmend günstiger wird. In den siebenfach koordinierten $[(M2)O_6F]^{(-13+n)}$ -Polyedern mit Abständen von $d(La2/Sr2-O) = 245 - 274$ pm und $d(La2/Sr2-F) = 240$ pm bis $d(Sm2/Sr2-O) = 238 - 274$ pm und $d(Sm2/Sr2-F) = 233$ pm ist der längste Abstand, $d(Ln2/Sr2-O1)$, näher zu

betrachten. Dieser nimmt nämlich nicht kontinuierlich mit der Lanthanidenkontraktion ab. Statt dessen ist der Abstand für $Ln^{3+} = La$ ($d(La2/Sr2-O1) = 273$ pm) zwar länger als für $Ln^{3+} = Ce$ und Nd ($d(Ce2/Sr2-O1) = 272$ pm; $d(Nd2/Sr2-O1) = 271$ pm), jedoch kürzer als für $Ln^{3+} = Pr$ und Sm ($d(Pr2/Sr2-O1) = 275$ pm; $d(Sm2/Sr2-O1) = 274$ pm). Da dieser Abstand entlang der a -Achsen verläuft, kommt es zu einer geringfügigen Aufweitung dieser Achsen um ca. 2 pm bei $Ln^{3+} = La, Pr$ und Sm gegenüber $Ln^{3+} = Ce$ und Nd , was sich in den leichten Schwankungen im Verlauf dieser Gitterparameter (Abb. 3.5.7) widerspiegelt.

Sowohl bei den calcium- als auch bei den strontiumhaltigen Fluorid-Oxosilicaten $EA_2Ln_3F[SiO_4]_3$ liegen die F^- -Anionen auf der für Fluorid-Apatite [4, 226] typischen Wyckoff-Lage $2a$ ($0, 0, \frac{1}{4}$). Sie sind somit innerhalb des hexagonalen Kanals entlang $[001]$ in Höhe $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ trigonal-planar von drei $(M2)^{n+}$ -Kationen umgeben (vgl. Abb. 3.5.5, *links*, und Abb. 3.5.6, *links*). Während die thermischen Auslenkungsparameter U_{33} in Richtung der c -Achse (und damit entlang des hexagonalen Kanals) bei den meisten Vertretern keine Auffälligkeiten zeigen, sind diese jedoch für $Ca_2La_3F[SiO_4]_3$, $Ca_2Ce_3F[SiO_4]_3$, $Sr_2La_3F[SiO_4]_3$ und $Sr_2Sm_3F[SiO_4]_3$ ungewöhnlich groß. Dies kann anhand von Elektronendichtekarten verdeutlicht werden, wobei hier jeweils die Restelektronendichte bei *Nicht*-Besetzung der Fluorid-Position unter Zuhilfenahme des Programms PLATON simuliert wird (Abb. 3.5.8). Ein Grund hierfür kann in den Synthesebedingungen zu suchen sein, da es aufgrund der kurzen und nicht vollends kontrollierbaren Abkühlzeit (ca. 15 min) zu einem schnellen Erstarren des zuvor dynamischen Kristallgitters kommt und somit eine vollständige Ausordnung wohl nicht immer möglich ist.

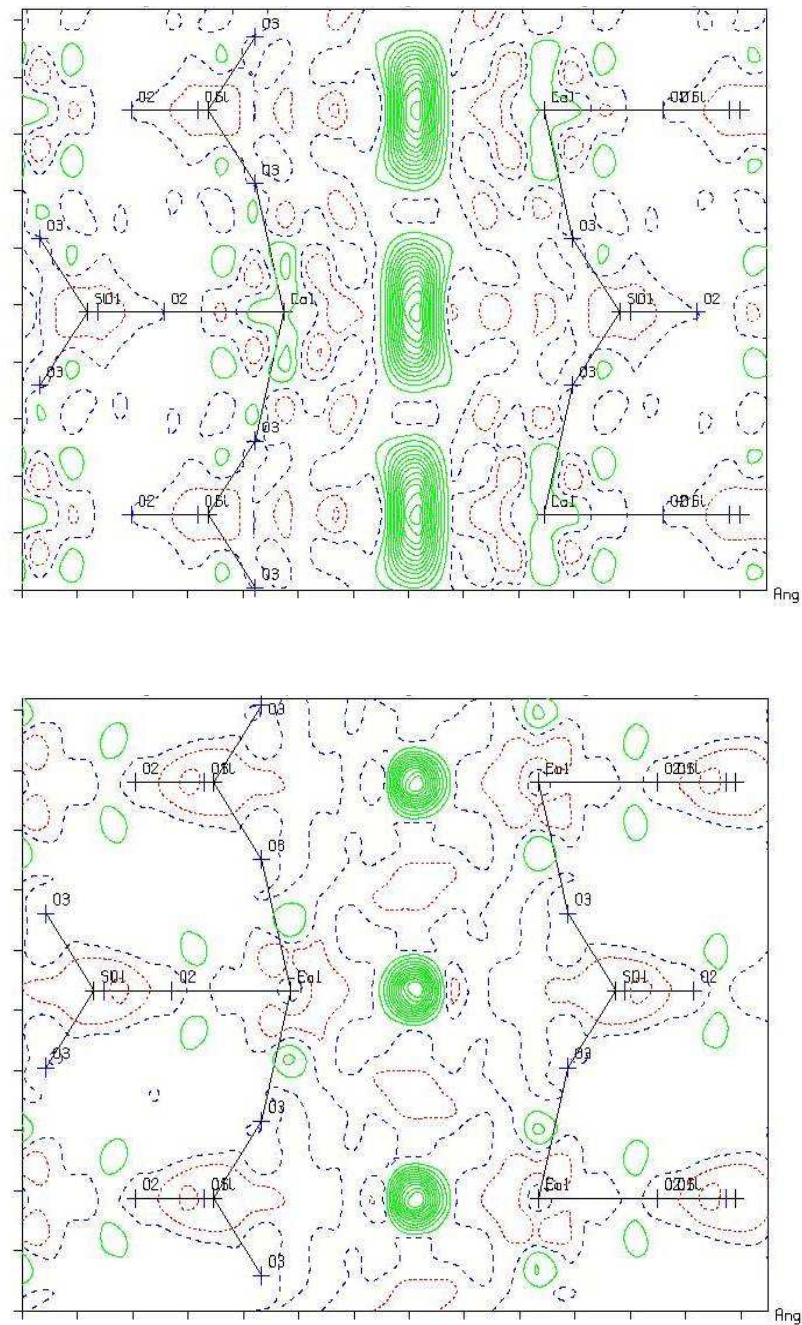


Abb. 3.5.8:

Simulation der Restelektronendichten (grüne Linien) *ohne* Besetzung der F⁻-Position für die beiden Fluorid-Apatite $\text{Ca}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*oben*) und $\text{Ca}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*unten*).

3.5.3.2 Strukturdaten der $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Vertreter ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu)**Tabelle 3.5.3.1:** Kristallographische Daten für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Vertreter ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) und ihre Bestimmung.

| | | | | | | |
|--------------------------|--|-----------------|---------|---|---------------------------------------|-------------------------|
| Kristallsystem | hexagonal | | | | | |
| Raumgruppe | $P6_3/m$ (Nr. 176) | | | | | |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | | | | | |
| | Gitterparameter | | | molares Volumen | berechnete Dichte | |
| Ln | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | |
| La | 964,92(3) | 708,96(2) | 0,735 | 172,131 | 4,602 | |
| Ce | 960,47(3) | 705,50(3) | 0,735 | 169,713 | 4,689 | |
| Pr | 956,59(2) | 702,81(2) | 0,735 | 167,705 | 4,759 | |
| Nd | 953,57(4) | 699,78(3) | 0,734 | 165,928 | 4,871 | |
| Sm | 947,00(3) | 695,25(2) | 0,734 | 162,589 | 5,083 | |
| Eu | 943,97(3) | 692,45(3) | 0,734 | 160,900 | 5,167 | |
| Messgerät | κ -CCD (Bruker-Nonius) | | | | | |
| verwendete Strahlung | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$; Graphitmonochromator) | | | | | |
| | Messbereich | | | Messgrenze | Elektronen-summe | Absorptions-koeffizient |
| Ln | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $\theta_{max} / \text{grad}$ | F(000) | μ / mm^{-1} |
| La | 12 | 12 | 9 | 28,09 | 716 | 12,30 |
| Ce | 12 | 12 | 9 | 28,11 | 722 | 13,22 |
| Pr | 12 | 12 | 9 | 28,16 | 728 | 14,24 |
| Nd | 12 | 12 | 9 | 28,16 | 734 | 15,26 |
| Sm | 12 | 12 | 9 | 28,18 | 746 | 17,46 |
| Eu | 12 | 12 | 9 | 28,12 | 752 | 18,77 |

Tabelle 3.5.3.1: Kristallographische Daten für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Vertreter ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu) und ihre Bestimmung (*Fortsetzung*).

| Datenreduktion | | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | | | |
|----------------------|------------------|---------------------|--|--|-------------------------|------------|--|
| Absorptionskorrektur | | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | | | | |
| <i>Ln</i> | Zahl der Reflexe | | Reflexe mit | | Interne <i>R</i> -Werte | | |
| | gemessen | symmetrieunabhängig | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | R_{int} | R_σ | |
| La | 7882 | 502 | 493 | | 0,048 | 0,016 | |
| Ce | 6271 | 498 | 449 | | 0,149 | 0,047 | |
| Pr | 8612 | 495 | 489 | | 0,080 | 0,023 | |
| Nd | 6504 | 493 | 432 | | 0,118 | 0,039 | |
| Sm | 7041 | 484 | 453 | | 0,084 | 0,026 | |
| Eu | 6077 | 481 | 444 | | 0,090 | 0,031 | |

| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | | | Programmpaket SHELX-97 [36] | | | |
|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------|---|------------|--|-------------|
| Streufaktoren | | | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | | | |
| <i>Ln</i> | Strukturelle <i>R</i> -Werte | | | GooF | Extinktion | Restelektronendichte | |
| | R_1 | R_1 mit | wR_2 | S | g | $\rho / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | |
| | | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | | | <i>max.</i> | <i>min.</i> |
| La | 0,023 | 0,022 | 0,057 | 1,043 | 0,0031(6) | 1,15 | -0,98 |
| Ce | 0,048 | 0,041 | 0,098 | 1,031 | 0,0033(9) | 1,79 | -1,58 |
| Pr | 0,022 | 0,021 | 0,052 | 1,187 | 0,0082(7) | 0,75 | -0,86 |
| Nd | 0,045 | 0,034 | 0,075 | 1,146 | 0,0017(6) | 1,26 | -1,40 |
| Sm | 0,027 | 0,023 | 0,058 | 1,211 | 0,0087(7) | 1,05 | -1,21 |
| Eu | 0,033 | 0,027 | 0,069 | 1,203 | 0,0008(8) | 1,33 | -1,89 |

Tabelle 3.5.3.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu).

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | <i>s.o.f.</i> | $W^{\text{a)}$ | $U_{\text{eq}}^{\text{b)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9964(1) | 0,188(3) | 56,5 | 88(3) |
| La1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9964(1) | 0,145(3) | 43,5 | 88(3) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23787(4) | 0,98679(4) | $1/4$ | 0,098(5) | 19,6 | 89(2) |
| La2 | 6 <i>h</i> | 0,23787(4) | 0,98679(4) | $1/4$ | 0,402(5) | 80,4 | 89(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 1914(154) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4008(2) | 0,3728(2) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 63(5) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3247(6) | 0,4890(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 173(10) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5934(6) | 0,4693(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 266(14) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3426(5) | 0,2550(5) | 0,0691(6) | 1,0 | 100 | 408(14) |
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9973(2) | 0,178(5) | 53,5 | 83(5) |
| Ce1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9973(2) | 0,155(5) | 46,5 | 83(5) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23616(8) | 0,98800(8) | $1/4$ | 0,084(9) | 16,8 | 76(3) |
| Ce2 | 6 <i>h</i> | 0,23616(8) | 0,98800(8) | $1/4$ | 0,416(9) | 83,2 | 76(3) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 1352(192) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4005(3) | 0,3726(3) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 58(9) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,324(1) | 0,490(1) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 133(18) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,595(1) | 0,470(1) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 206(22) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,343(1) | 0,255(1) | 0,066(1) | 1,0 | 100 | 344(23) |
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,99810(8) | 0,173(2) | 52,0 | 97(2) |
| Pr1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,99810(8) | 0,160(2) | 48,0 | 97(2) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23865(4) | 0,98862(4) | $1/4$ | 0,108(4) | 21,6 | 92(2) |
| Pr2 | 6 <i>h</i> | 0,23865(4) | 0,98862(4) | $1/4$ | 0,391(4) | 78,2 | 92(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 336(19) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3991(2) | 0,3706(2) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 72(4) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3230(5) | 0,4882(5) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 139(9) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5945(5) | 0,4686(5) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 181(10) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3403(5) | 0,2518(4) | 0,0657(5) | 1,0 | 100 | 266(9) |

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit (in %),

^{b)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$.

Tabelle 3.5.3.2: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu) (*Fortsetzung*).

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | <i>s.o.f.</i> | $W^{\text{a)}$ | $U_{\text{eq}}^{\text{b)}$ |
|------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9979(2) | 0,170(4) | 51,1 | 107(4) |
| Nd1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9979(2) | 0,163(4) | 48,9 | 107(4) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23842(8) | 0,98909(8) | $\frac{1}{4}$ | 0,103(7) | 20,6 | 167(3) |
| Nd2 | 6 <i>h</i> | 0,23842(8) | 0,98909(8) | $\frac{1}{4}$ | 0,397(7) | 79,4 | 167(3) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | 0,1667 | 100 | 480(44) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3990(3) | 0,3708(3) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 82(8) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3221(9) | 0,4876(9) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 156(18) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5950(9) | 0,4705(9) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 196(19) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3410(7) | 0,2512(7) | 0,0646(9) | 1,0 | 100 | 299(19) |
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9993(1) | 0,155(3) | 46,5 | 91(3) |
| Sm1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9993(1) | 0,178(3) | 53,5 | 91(3) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23375(6) | 0,99083(6) | $\frac{1}{4}$ | 0,054(7) | 10,8 | 69(2) |
| Sm2 | 6 <i>h</i> | 0,23375(6) | 0,99083(6) | $\frac{1}{4}$ | 0,446(7) | 89,2 | 69(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | 0,1667 | 100 | 311(28) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3997(3) | 0,3715(3) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 74(7) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3196(8) | 0,4866(8) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 149(15) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5974(8) | 0,4718(8) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 138(15) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3410(6) | 0,2515(6) | 0,0637(8) | 1,0 | 100 | 209(13) |
| Ca1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9999(2) | 0,153(4) | 45,9 | 115(4) |
| Eu1 | 4 <i>f</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,9999(2) | 0,180(4) | 54,1 | 115(4) |
| Ca2 | 6 <i>h</i> | 0,23335(7) | 0,99172(7) | $\frac{1}{4}$ | 0,042(8) | 8,4 | 89(3) |
| Eu2 | 6 <i>h</i> | 0,23335(7) | 0,99172(7) | $\frac{1}{4}$ | 0,458(8) | 91,6 | 89(3) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | 0,1667 | 100 | 330(33) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3997(4) | 0,3715(4) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 91(8) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3188(9) | 0,4867(9) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 138(17) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5975(9) | 0,4724(9) | $\frac{1}{4}$ | 0,5 | 100 | 148(18) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3405(7) | 0,2503(7) | 0,0632(9) | 1,0 | 100 | 209(15) |

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit (in %),

^{b)} $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3}(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$.

Tabelle 3.5.3.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} \text{ und } \text{Eu}$).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|----------|----------|----------|------------------------|
| Ca1 | 83(3) | $= U_{11}$ | 98(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| La1 | 83(3) | $= U_{11}$ | 98(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 115(3) | 62(2) | 85(2) | 0 | 0 | 41(2) |
| La2 | 115(3) | 62(2) | 85(2) | 0 | 0 | 41(2) |
| F | 295(33) | $= U_{11}$ | 953(376) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 68(8) | 49(7) | 75(8) | 0 | 0 | 31(6) |
| O1 | 205(22) | 137(21) | 158(22) | 0 | 0 | 140(18) |
| O2 | 78(21) | 84(20) | 614(46) | 0 | 0 | 24(17) |
| O3 | 696(37) | 271(20) | 226(20) | -144(17) | -303(24) | 419(28) |
| Ca1 | 87(5) | $= U_{11}$ | 73(7) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ce1 | 87(5) | $= U_{11}$ | 73(7) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 104(4) | 58(4) | 61(4) | 0 | 0 | 38(3) |
| Ce2 | 104(4) | 58(4) | 61(4) | 0 | 0 | 38(3) |
| F | 337(68) | $= U_{11}$ | 980(505) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 70(15) | 55(15) | 54(14) | 0 | 0 | 36(12) |
| O1 | 232(45) | 147(41) | 125(41) | 0 | 0 | 173(37) |
| O2 | 89(40) | 64(39) | 455(65) | 0 | 0 | 32(32) |
| O3 | 655(62) | 230(36) | 164(37) | -106(30) | -257(39) | 335(40) |
| Ca1 | 103(3) | $= U_{11}$ | 86(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Pr1 | 103(3) | $= U_{11}$ | 86(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 122(2) | 79(2) | 70(2) | 0 | 0 | 46(2) |
| Pr2 | 122(2) | 79(2) | 70(2) | 0 | 0 | 46(2) |
| F | 205(20) | $= U_{11}$ | 600(56) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 80(7) | 74(7) | 68(7) | 0 | 0 | 43(6) |
| O1 | 204(20) | 141(20) | 146(20) | 0 | 0 | 143(17) |
| O2 | 101(18) | 104(18) | 324(26) | 0 | 0 | 40(15) |
| O3 | 514(22) | 182(15) | 177(16) | -80(13) | -155(16) | 230(15) |

Tabelle 3.5.3.3: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm²) für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) (*Fortsetzung*).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|------------|----------|----------|----------|------------------------|
| Ca1 | 118(4) | = U_{11} | 86(6) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Nd1 | 118(4) | = U_{11} | 86(6) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 130(4) | 94(4) | 90(4) | 0 | 0 | 50(3) |
| Nd2 | 130(4) | 94(4) | 90(4) | 0 | 0 | 50(3) |
| F | 370(51) | = U_{11} | 700(129) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 95(15) | 85(15) | 74(13) | 0 | 0 | 51(12) |
| O1 | 253(42) | 173(41) | 122(39) | 0 | 0 | 166(36) |
| O2 | 117(38) | 117(39) | 340(54) | 0 | 0 | 50(32) |
| O3 | 570(46) | 215(32) | 208(58) | -113(27) | -186(32) | 297(32) |
| ----- | | | | | | |
| Ca1 | 111(4) | = U_{11} | 51(5) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sm1 | 111(4) | = U_{11} | 51(5) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 94(3) | 75(3) | 36(3) | 0 | 0 | 42(2) |
| Sm2 | 94(3) | 75(3) | 36(3) | 0 | 0 | 42(2) |
| F | 258(34) | = U_{11} | 418(75) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 91(11) | 92(12) | 41(11) | 0 | 0 | 47(9) |
| O1 | 195(34) | 175(32) | 129(34) | 0 | 0 | 132(27) |
| O2 | 83(28) | 112(30) | 188(38) | 0 | 0 | 25(24) |
| O3 | 376(30) | 173(23) | 122(26) | -49(20) | -129(22) | 170(22) |
| ----- | | | | | | |
| Ca1 | 138(4) | = U_{11} | 69(5) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Eu1 | 138(4) | = U_{11} | 69(5) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ca2 | 113(4) | 102(3) | 54(3) | 0 | 0 | 55(2) |
| Eu2 | 113(4) | 102(3) | 54(3) | 0 | 0 | 55(2) |
| F | 333(46) | = U_{11} | 325(82) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 116(15) | 98(56) | 56(14) | 0 | 0 | 50(12) |
| O1 | 230(43) | 139(37) | 87(38) | 0 | 0 | 125(33) |
| O2 | 112(36) | 129(38) | 174(44) | 0 | 0 | 38(31) |
| O3 | 344(35) | 161(29) | 134(31) | -47(26) | -94(27) | 137(26) |

Tabelle 3.5.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) Winkel (\sphericalangle / grd) für $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ Serie ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu).

| | $\text{Ln} = \text{La}$ | $\text{Ln} = \text{Ce}$ | $\text{Ln} = \text{Pr}$ | $\text{Ln} = \text{Nd}$ | $\text{Ln} = \text{Sm}$ | $\text{Ln} = \text{Eu}$ |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm |
| $\text{Ln}1/\text{Ca}1 - \text{O}1$ (3 \times) | 245,7(3) | 243,5(6) | 242,7(3) | 242,0(6) | 239,6(6) | 238,2(6) |
| – O2 (3 \times) | 249,0(4) | 247,7(6) | 246,7(3) | 246,6(6) | 245,2(6) | 245,0(7) |
| – O3 (3 \times) | 286,4(7) | 284,3(9) | 285,0(4) | 283,1(8) | 281,3(7) | 280,6(8) |
| $\text{Ln}2/\text{Ca}2 - \text{F}$ | 236,2(1) | 232,8(1) | 233,9(1) | 232,7(1) | 225,8(1) | 224,3(1) |
| – O3 (2 \times) | 240,4(5) | 238,3(8) | 236,2(4) | 234,9(7) | 234,4(6) | 233,5(7) |
| – O2 | 244,9(5) | 244,9(9) | 242,7(4) | 240,9(9) | 241,8(7) | 240,9(9) |
| – O3' (2 \times) | 259,7(5) | 258,5(8) | 255,2(4) | 253,8(7) | 250,9(6) | 248,7(7) |
| – O1 | 272,1(6) | 272,2(9) | 269,9(5) | 268,9(9) | 268,0(9) | 267,7(9) |
| $\text{Si} - \text{O}1$ | 161,9(6) | 162,0(9) | 161,7(5) | 161,0(8) | 160,9(8) | 161,1(9) |
| – O2 | 161,0(5) | 161,8(9) | 161,8(4) | 161,9(9) | 162,1(8) | 161,7(9) |
| – O3 (2 \times) | 161,7(5) | 162,4(8) | 162,7(4) | 163,1(7) | 162,7(6) | 162,9(8) |
| | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd |
| O3–Si–O3 | 105,0(4) | 106,0(6) | 105,5(3) | 105,4(5) | 105,6(5) | 105,1(6) |
| O2–Si–O3 (2 \times) | 107,6(3) | 107,0(4) | 107,5(2) | 107,4(4) | 107,5(3) | 107,7(4) |
| O1–Si–O3 (2 \times) | 111,1(4) | 111,6(4) | 111,6(2) | 111,8(3) | 111,2(3) | 111,2(4) |
| O1–Si–O2 | 113,0(3) | 113,1(5) | 112,9(3) | 112,6(5) | 113,6(4) | 113,6(5) |

Tabelle 3.5.3.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu).

| | $\text{Ca}1/\text{Ln}1$ | $\text{Ca}2/\text{Ln}2$ | Si | CN |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| O1 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O2 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O3 | 1 / 3 | 2 / 4 | 1 / 2 | 4 |
| F | 0 / 0 | 3 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| CN | 9 | 7 | 4 | |

3.5.3.3 Strukturdaten der $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm)**Tabelle 3.5.3.6:** Kristallographische Daten für die $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm) und ihre Bestimmung.

| Kristallsystem | hexagonal | | | | | |
|--------------------------|--|-----------------|---------|---|---------------------------------------|-------------------------|
| Raumgruppe | $P6_3/m$ (Nr. 176) | | | | | |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | | | | | |
| | Gitterparameter | | | molares Volumen | berechnete Dichte | |
| Ln | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | |
| La | 973,80(3) | 723,09(2) | 0,743 | 178,806 | 4,962 | |
| Ce | 967,77(2) | 718,97(2) | 0,743 | 175,594 | 5,074 | |
| Pr | 967,46(5) | 715,76(3) | 0,740 | 174,696 | 5,113 | |
| Nd | 960,94(3) | 711,60(2) | 0,740 | 171,348 | 5,271 | |
| Sm | 957,59(3) | 704,81(3) | 0,736 | 168,533 | 5,468 | |
| Messgerät | κ -CCD (Bruker-Nonius) | | | | | |
| verwendete Strahlung | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$, Graphitmonochromator) | | | | | |
| | Messbereich | | | Messgrenze | Elektronen-summe | Absorptions-koeffizient |
| Ln | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $\theta_{max} / \text{grad}$ | F(000) | μ / mm^{-1} |
| La | 12 | 12 | 9 | 27,39 | 788 | 19,86 |
| Ce | 12 | 12 | 9 | 28,13 | 794 | 20,95 |
| Pr | 12 | 12 | 9 | 28,10 | 800 | 21,88 |
| Nd | 12 | 12 | 9 | 28,17 | 806 | 23,15 |
| Sm | 12 | 12 | 9 | 28,18 | 818 | 25,36 |

Tabelle 3.5.3.6: Kristallographische Daten für die $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm) und ihre Bestimmung (*Fortsetzung*).

| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | | | |
|----------------------|------------------|--|---------------------------|-------------------------|------------|--|
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | | | | |
| <i>Ln</i> | Zahl der Reflexe | | Reflexe mit | Interne <i>R</i> -Werte | | |
| | gemessen | symmetrieunabhängig | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | R_{int} | R_σ | |
| La | 7778 | 493 | 477 | 0,071 | 0,021 | |
| Ce | 8432 | 512 | 500 | 0,070 | 0,020 | |
| Pr | 7921 | 507 | 450 | 0,130 | 0,040 | |
| Nd | 7313 | 501 | 493 | 0,058 | 0,018 | |
| Sm | 8416 | 498 | 468 | 0,104 | 0,030 | |

| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------------|---|--------|----------|------------|---|-------------|
| Streifaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | | | | | |
| <i>Ln</i> | Strukturelle <i>R</i> -Werte | | | Goof | Extinktion | Restelektronendichte | |
| | R_1 | R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | wR_2 | <i>S</i> | <i>g</i> | $\rho / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ <i>max.</i> | <i>min.</i> |
| La | 0,026 | 0,025 | 0,057 | 1,180 | 0,0050(6) | 1,55 | -1,08 |
| Ce | 0,024 | 0,023 | 0,054 | 1,166 | 0,0081(6) | 1,68 | -1,11 |
| Pr | 0,042 | 0,033 | 0,066 | 1,227 | 0,0008(4) | 1,30 | -1,28 |
| Nd | 0,022 | 0,021 | 0,050 | 1,273 | 0,0121(7) | 1,79 | -1,13 |
| Sm | 0,035 | 0,031 | 0,069 | 1,247 | 0,0027(5) | 1,74 | -1,23 |

Tabelle 3.5.3.7: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$).

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | <i>s.o.f.</i> | $W^{\text{a)}$ | $U_{\text{eq}}^{\text{b)}$ |
|-------|--------------|------------|------------|------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Sr1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9992(7) | 0,148(6) | 44,4 | 125(2) |
| La1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9992(7) | 0,185(6) | 55,6 | 125(2) |
| Sr2 | 6 <i>h</i> | 0,24065(5) | 0,98853(5) | $1/4$ | 0,160(9) | 32,0 | 122(2) |
| La2 | 6 <i>h</i> | 0,24065(5) | 0,98853(5) | $1/4$ | 0,340(9) | 68,0 | 122(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 923(98) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3993(2) | 0,3697(2) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 18(5) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3233(6) | 0,4850(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 73(11) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5918(6) | 0,4694(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 173(11) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3434(4) | 0,2540(4) | 0,0697(5) | 1,0 | 100 | 262(10) |
| ----- | | | | | | | |
| Sr1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,99971(7) | 0,142(6) | 42,3 | 93(2) |
| Ce1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,99971(7) | 0,192(6) | 57,7 | 93(2) |
| Sr2 | 6 <i>h</i> | 0,23767(4) | 0,98917(4) | $1/4$ | 0,118(9) | 23,6 | 93(2) |
| Ce2 | 6 <i>h</i> | 0,23767(4) | 0,98917(4) | $1/4$ | 0,382(9) | 76,4 | 93(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 377(24) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3991(2) | 0,3697(2) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 75(5) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3220(6) | 0,4849(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 154(10) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5928(6) | 0,4691(6) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 128(10) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3417(4) | 0,2527(4) | 0,0683(5) | 1,0 | 100 | 202(8) |
| ----- | | | | | | | |
| Sr1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9999(1) | 0,109(8) | 32,3 | 87(3) |
| Pr1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9999(1) | 0,222(8) | 66,7 | 87(3) |
| Sr2 | 6 <i>h</i> | 0,24274(7) | 0,98973(7) | $1/4$ | 0,175(11) | 35,0 | 86(3) |
| Pr2 | 6 <i>h</i> | 0,24274(7) | 0,98973(7) | $1/4$ | 0,325(11) | 65,0 | 86(3) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 0,1667 | 100 | 454(43) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3995(3) | 0,3695(3) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 51(7) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3266(9) | 0,4881(9) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 130(16) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5931(9) | 0,4675(9) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 135(17) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3431(7) | 0,2531(7) | 0,0669(8) | 1,0 | 100 | 211(15) |

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit (in %),

^{b)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$.

Tabelle 3.5.3.7: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq} / pm²) für Sr₂Ln₃F[SiO₄]₃ (Ln³⁺ = La – Nd und Sm) (Fortsetzung).

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | <i>s.o.f.</i> | $W^{\text{a)}$ | $U_{\text{eq}}^{\text{b)}$ |
|------|--------------|------------|------------|-----------|---------------|----------------|----------------------------|
| Sr1 | 4 <i>f</i> | 1/3 | 2/3 | 0,9999(7) | 0,136(5) | 40,2 | 99(2) |
| Nd1 | 4 <i>f</i> | 1/3 | 2/3 | 0,9999(7) | 0,199(5) | 59,8 | 99(2) |
| Sr2 | 6 <i>h</i> | 0,23794(4) | 0,99013(4) | 1/4 | 0,151(8) | 30,2 | 102(2) |
| Nd2 | 6 <i>h</i> | 0,23794(4) | 0,99013(4) | 1/4 | 0,349(8) | 69,8 | 102(2) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 1/4 | 0,1667 | 100 | 435(26) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3993(2) | 0,3697(2) | 1/4 | 0,5 | 100 | 85(5) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3223(6) | 0,4861(6) | 1/4 | 0,5 | 100 | 182(11) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5934(6) | 0,4698(6) | 1/4 | 0,5 | 100 | 173(11) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3424(5) | 0,2524(4) | 0,0665(5) | 1,0 | 100 | 212(9) |
| Sr1 | 4 <i>f</i> | 1/3 | 2/3 | 0,0004(1) | 0,102(8) | 30,6 | 107(3) |
| Sm1 | 4 <i>f</i> | 1/3 | 2/3 | 0,0004(1) | 0,231(8) | 69,4 | 107(3) |
| Sr2 | 6 <i>h</i> | 0,23927(7) | 0,99155(7) | 1/4 | 0,167(11) | 33,4 | 103(3) |
| Sm2 | 6 <i>h</i> | 0,23927(7) | 0,99155(7) | 1/4 | 0,333(11) | 66,6 | 103(3) |
| F | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 1/4 | 0,1667 | 100 | 866(86) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3999(3) | 0,3705(3) | 1/4 | 0,5 | 100 | 81(8) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3250(10) | 0,4883(9) | 1/4 | 0,5 | 100 | 197(18) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5939(10) | 0,4701(9) | 1/4 | 0,5 | 100 | 204(19) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3418(9) | 0,2529(7) | 0,0655(9) | 1,0 | 100 | 280(17) |

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit (in %),

^{b)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$.

Tabelle 3.5.3.8: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|------------|----------|----------|----------|------------------------|
| Sr1 | 136(3) | $= U_{11}$ | 101(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| La1 | 136(3) | $= U_{11}$ | 101(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sr2 | 140(3) | 104(3) | 113(3) | 0 | 0 | 55(2) |
| La2 | 140(3) | 104(3) | 113(3) | 0 | 0 | 55(2) |
| F | 151(28) | $= U_{11}$ | 968(309) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 109(9) | 94(9) | 96(8) | 0 | 0 | 54(7) |
| O1 | 195(24) | 204(26) | 180(24) | 0 | 0 | 144(21) |
| O2 | 128(23) | 158(23) | 221(27) | 0 | 0 | 63(19) |
| O3 | 456(24) | 188(18) | 188(19) | -68(15) | -138(18) | 195(18) |
| ----- | | | | | | |
| Sr1 | 110(2) | $= U_{11}$ | 60(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ce1 | 110(2) | $= U_{11}$ | 60(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sr2 | 121(3) | 81(3) | 70(3) | 0 | 0 | 45(2) |
| Ce2 | 121(3) | 81(3) | 70(3) | 0 | 0 | 45(2) |
| F | 199(31) | $= U_{11}$ | 732(71) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 88(8) | 70(8) | 72(8) | 0 | 0 | 43(6) |
| O1 | 230(23) | 152(22) | 173(23) | 0 | 0 | 166(19) |
| O2 | 97(20) | 109(20) | 169(25) | 0 | 0 | 45(17) |
| O3 | 318(19) | 187(17) | 131(17) | -45(14) | -81(15) | 150(15) |
| ----- | | | | | | |
| Sr1 | 107(3) | $= U_{11}$ | 55(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Pr1 | 107(3) | $= U_{11}$ | 55(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sr2 | 109(4) | 69(4) | 73(4) | 0 | 0 | 38(3) |
| Pr2 | 109(4) | 69(4) | 73(4) | 0 | 0 | 38(3) |
| F | 211(42) | $= U_{11}$ | 940(134) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 75(13) | 28(13) | 61(13) | 0 | 0 | 33(10) |
| O1 | 204(20) | 141(20) | 146(20) | 0 | 0 | 143(17) |
| O2 | 91(36) | 110(37) | 185(43) | 0 | 0 | 35(30) |
| O3 | 410(38) | 189(29) | 186(30) | -88(23) | -145(26) | 217(28) |

Tabelle 3.5.3.8: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter ($U_{ij}/1 \text{ pm}^2$) für $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$) (Fortsetzung).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|------------|----------|----------|----------|------------------------|
| Sr1 | 127(2) | $= U_{11}$ | 43(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Nd1 | 127(2) | $= U_{11}$ | 43(3) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sr2 | 130(3) | 94(3) | 65(2) | 0 | 0 | 49(2) |
| Nd2 | 130(3) | 94(3) | 65(2) | 0 | 0 | 49(2) |
| F | 245(26) | $= U_{11}$ | 714(80) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 102(8) | 87(8) | 71(8) | 0 | 0 | 51(6) |
| O1 | 274(26) | 176(24) | 182(25) | 0 | 0 | 177(21) |
| O2 | 152(22) | 146(22) | 204(27) | 0 | 0 | 61(19) |
| O3 | 358(21) | 205(17) | 123(17) | -59(14) | -96(16) | 177(16) |
| <hr/> | | | | | | |
| Sr1 | 136(3) | $= U_{11}$ | 49(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sm1 | 136(3) | $= U_{11}$ | 49(4) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sr2 | 136(4) | 87(4) | 79(3) | 0 | 0 | 50(3) |
| Sm2 | 136(4) | 87(4) | 79(3) | 0 | 0 | 50(3) |
| F | 274(49) | $= U_{11}$ | 950(275) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 92(13) | 84(13) | 78(13) | 0 | 0 | 51(11) |
| O1 | 308(44) | 152(38) | 235(43) | 0 | 0 | 193(35) |
| O2 | 152(38) | 186(39) | 281(48) | 0 | 0 | 91(33) |
| O3 | 498(41) | 268(33) | 159(30) | -88(26) | -160(29) | 256(31) |

Tabelle 3.5.3.9: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) Winkel (\ast / grd) für die $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm).

| | $\text{Ln} = \text{La}$ | $\text{Ln} = \text{Ce}$ | $\text{Ln} = \text{Pr}$ | $\text{Ln} = \text{Nd}$ | $\text{Ln} = \text{Sm}$ |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm |
| $\text{Ln}1/\text{Sr}1 - \text{O}1$ (3 \times) | 250,1(5) | 248,0(4) | 246,6(6) | 245,1(4) | 242,5(6) |
| – O2 (3 \times) | 254,9(5) | 253,0(4) | 251,3(6) | 251,1(4) | 248,6(6) |
| – O3 (3 \times) | 288,5(7) | 287,8(5) | 286,3(7) | 284,9(4) | 284,6(8) |
| $\text{Ln}2/\text{Sr}2 - \text{F}$ | 240,1(1) | 235,4(1) | 240,0(1) | 233,5(1) | 233,3(1) |
| – O3 (2 \times) | 244,8(7) | 243,7(5) | 241,4(6) | 240,7(4) | 237,9(7) |
| – O2 | 245,7(5) | 246,0(6) | 242,9(8) | 243,5(5) | 241,2(9) |
| – O3' (2 \times) | 260,7(6) | 258,0(5) | 258,4(6) | 255,6(4) | 254,2(7) |
| – O1 | 273,5(8) | 272,3(7) | 275,3(8) | 271,7(6) | 274,1(9) |
| $\text{Si} - \text{O}1$ | 162,5(7) | 162,2(6) | 162,1(8) | 162,0(6) | 161,2(8) |
| – O2 | 162,4(8) | 162,3(7) | 162,2(8) | 161,5(5) | 162,5(9) |
| – O3 (2 \times) | 162,8(6) | 163,3(5) | 163,4(6) | 163,0(4) | 162,5(7) |
| | \ast / grd | \ast / grd | \ast / grd | \ast / grd | \ast / grd |
| $\text{O}3 - \text{Si} - \text{O}3$ | 106,4(4) | 106,2(4) | 106,7(5) | 106,4(3) | 106,2(5) |
| $\text{O}2 - \text{Si} - \text{O}3$ (2 \times) | 107,4(3) | 107,6(2) | 107,1(3) | 107,5(2) | 107,6(4) |
| $\text{O}1 - \text{Si} - \text{O}3$ (2 \times) | 111,6(3) | 111,3(2) | 112,0(5) | 111,5(2) | 111,5(3) |
| $\text{O}1 - \text{Si} - \text{O}2$ | 112,0(4) | 112,6(3) | 111,7(3) | 112,3(3) | 112,2(5) |

Tabelle 3.5.3.10: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die Apatite $\text{Sr}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$ und Sm).

| | $\text{Sr}1/\text{Ln}1$ | $\text{Sr}2/\text{Ln}2$ | Si | CN |
|----|-------------------------|-------------------------|-------------|----|
| O1 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O2 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O3 | 1 / 3 | 2 / 4 | 1 / 2 | 4 |
| F | 0 / 0 | 3 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| CN | 9 | 7 | 4 | |

3.5.3.4 Vertreter der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) im *Apatit*-Typ

Werden an Stelle von Ca^{2+} und Sr^{2+} als Erdalkalimetall-Kationen die noch größeren Ba^{2+} -Kationen eingesetzt, so kommt es für die Fluorid-Oxosilicate $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) im *Apatit*-Typ mit Werten von $a = 987,62(5)$ pm und $c = 734,05(3)$ pm ($c/a = 0,743$) für $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ bis $a = 973,89(4)$ pm und $c = 705,30(3)$ pm ($c/a = 0,724$) für $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (Tab. 3.5.3.11) erwartungsgemäß zu einer weiteren Vergrößerung der Abmessungen der jeweiligen Elementarzellen. Die Abnahme der Gitterkonstanten vom Lanthan- bis zum Europium-Vertreter entspricht auch hier der Lanthanidenkontraktion (Abb. 3.5.6 in Kap. 3.5.3.1).

Im Gegensatz zu den calcium- und strontiumhaltigen Repräsentanten (Kap. 3.5.3.1) kommt es nun jedoch zu einer vollständigen Ausordnung der Kationen, wodurch die $(M1)^{m+}$ -Position ($4f: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; CN = 9) ausschließlich von den Ba^{2+} -Kationen und die $(M2)^{n+}$ -Position ($6h: x, y, \frac{1}{4}$; CN = 7) nur von den Ln^{3+} -Kationen ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) besetzt wird. Dabei wandert in den verzerrten $[\text{LnO}_6\text{F}]^{10-}$ -Polyedern (Abb. 3.5.9) eines der äquatorialen O^{2-} -Anionen (O1) immer weiter aus der Koordinationssphäre heraus, wodurch schließlich eine *Sechs-plus-Eins*-Umgebung resultiert.

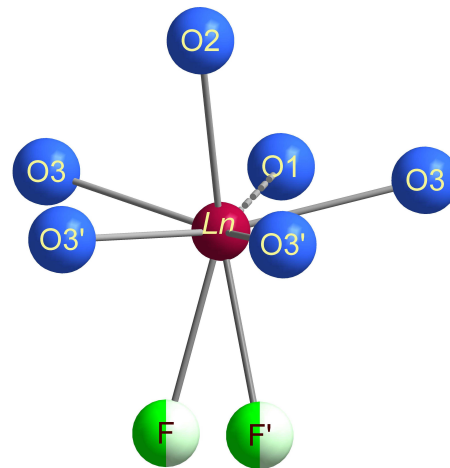


Abb. 3.5.9:

Koordinationsumgebung der Ln^{3+} -Kationen in den $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Apatiten mit den beiden möglichen F^- -Positionen.

Die aktuellen $\text{Ln}-\text{O}$ -Abstände liegen zwischen $d(\text{La}-\text{O}) = 252 - 271$ plus 300 pm und $d(\text{Eu}-\text{O}) = 239 - 274$ plus 305 pm und die $\text{Ln}-\text{F}$ -Abstände überstreichen ein Intervall von $d(\text{La}-\text{F}) = 250$ pm bis $d(\text{Eu}-\text{F}) = 243$ pm. Bei den $[\text{BaO}_9]^{16-}$ -Polyedern werden die Abstände zu den drei Kappen mit schrumpfendem Ln^{3+} -Kation deutlich kürzer, so dass sich tendenziell

eine immer gleichmäßigere neunfache Koordination ausbildet (und nicht länger eine sechs-*plus-dreifache* wie etwa bei den strontiumhaltigen Vertretern). Es treten Ba–O-Abstände von 251, 252 und 284 pm (je 3×) für $Ln^{3+} = La$ bis 240, 245 und 272 pm (je 3×) für $Ln^{3+} = Eu$ auf. Die Besetzung der beiden Lagen folgt damit den Erfordernissen der deutlichen Unterschiede in der Kationengröße. So betätigen die größeren Ba^{2+} -Kationen einen Ionenradius von $r(Ba^{2+}) = 138$ pm (CN = 7) oder 147 pm (CN = 9), während die kleineren Ln^{3+} -Kationen mit Werten von $r(La^{3+}) = 110$ pm (CN = 7) oder 122 pm (CN = 9) bis $r(Eu^{3+}) = 101$ pm (CN = 7) oder 112 pm (CN = 9) [128, 129] zu Buche stehen.

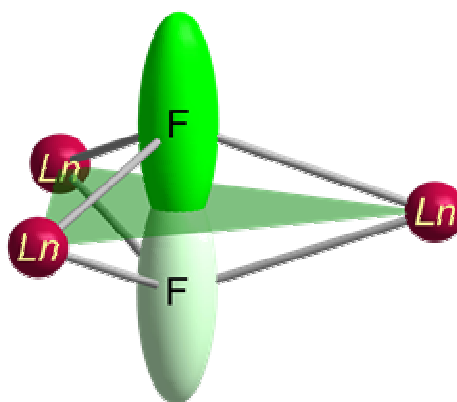
Dagegen tritt in der literaturbekannten und ebenfalls im *Apatit*-Typ kristallisierenden Lanthan-Verbindung $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ [223] wiederum eine statistische Mischbesetzung der La^{3+} - und Ba^{2+} -Kationen auf beiden Punktlagen ($(M1)^{m+}$: $W_1(Ba^{2+}) = 63$ %, $W_1(La^{3+}) = 37$ %; $(M2)^{n+}$: $W_2(Ba^{2+}) = 25$ %, $W_2(La^{3+}) = 75$ %) auf. Gegenüber der Elementarzelle der ausgeordneten Variante von $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ ($a = 987,62(5)$ pm, $c = 734,05(3)$ pm, $c/a = 0,743$) erfolgt dadurch eine Verkleinerung der Elementarzelle auf $a = 980,0(1)$ pm und $c = 731,93(8)$ pm [223] mit einem c/a -Verhältnis von 0,747. Ebenso sind auch die Abstandsintervalle innerhalb der beiden Koordinationspolyeder mit $d(M1-O) = 254, 257$ und 290 pm (je 3×) sowie $d(M2-O) = 252 - 276$ pm und $d(M2-F) = 236$ pm tendenziell eher mit denen in $Ca_2La_3F[SiO_4]_3$ und $Sr_2La_3F[SiO_4]_3$ zu vergleichen. Somit kann die jeweilige Besetzung der Kationenpositionen nicht allein von den Verhältnissen der Ionenradien abhängen. Einen zusätzlichen Einfluss scheinen erneut die Synthesebedingungen zu haben. Durch das schnelle Aufschmelzen und wieder Abkühlen im Hochfrequenzofen kommt es gleichsam zu einem spontanen Erstarren des Gitters, das nun jedoch bei den hier erhaltenen bariumhaltigen Verbindungen aufgrund der deutlichen Größenunterschiede der beteiligten Kationensorten zu einer Ausordnung führt. Bei der Darstellung der literaturbekannten Strukturvariante von $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ [223] erfolgte das Schmelzen der Edukte und insbesondere das anschließende Abkühlen mit einer Rate von 1 °C/h bedeutend langsamer. Infolge dessen können sich die Ionen im Kristallgitter wohl besser durchmischen, was wie bei den calcium- und strontiumhaltigen Oxosilicaten im *Apatit*-Typ zu einer Bevorzugung der Mischbesetzung auf beiden Positionen der $(M1)^{m+}$ - und $(M2)^{n+}$ -Kationen führt.

Weisen die Zusammensetzungen $Ca_2La_3F[SiO_4]_3$, $Ca_2Ce_3F[SiO_4]_3$, $Sr_2La_3F[SiO_4]_3$ und $Sr_2Sm_3F[SiO_4]_3$ (Kap. 3.5.3.1) bereits ungewöhnlich große thermische Auslenkungsparameter U_{33} (Tab. 3.5.3.3 und 3.5.3.8) für die auf der *Wyckoff*-Lage $2a$ ($0, 0, \frac{1}{4}$) liegenden F^- -Anionen

innerhalb der hexagonalen Kanäle entlang [001] auf, so geraten diese bei allen Barium-Vertretern noch viel größer ($U_{33} > 2000 \text{ pm}^2$). In den bariumhaltigen Verbindungen werden die F^- -Anionen folglich aus der von Ln^{3+} -Kationen aufgespannten Dreiecksfläche um 67 pm für $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ oder um 49 pm für $Ba_2Eu_3F[SiO_4]_3$ ausgelenkt und kommen somit auf der Wyckoff-Lage 4e (0, 0, z; $U_{33} < 2000 \text{ pm}^2$, vgl. Tab. 3.5.3.13) zu liegen. Diese kann aber dann nur noch statistisch zur Hälfte besetzt sein (Abb. 3.5.10). Bei den Natrium-Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluorid-Oxosilicaten der Zusammensetzung $Na_{0,667}Ln_{4,333}(O_{0,667}F_{0,333})[SiO_4]_3$ ($Ln^{3+} = La, Ce$ und Gd) [228] im *Apatit*-Typ ist bereits das gleiche Phänomen bekannt.

Abb. 3.5.10:

Koordinationsumgebung der F^- -Anionen in den $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ -Apatiten mit eingezeichneten Schwingungsellipsoiden (Besetzungswahrscheinlichkeit: 50 %).



Bei einer Simulierung der Elektronendichteverteilung (Abb. 3.5.11) *ohne* Besetzung der Fluorid-Positionen wird dies entlang [001] in Form von lokalen Maxima ober- und unterhalb von $z = 1/4$ und $3/4$ für $Ba_2La_3F[SiO_4]_3$ verdeutlicht. Gleichzeitig ist jedoch auch erkennbar, dass die Restelektronendichte entlang [001] durchgehend verteilt ist und auch in Höhe $z = 0$ und $1/2$ leichte Maxima gebildet werden. Dies entspräche einer Besetzung der Wyckoff-Lage 2b (0, 0, 0) mit einer oktaedrischen Umgebung aus Ln^{3+} -Kationen für die F^- -Anionen. Je kleiner die Ln^{3+} -Kationen werden, desto diffuser gerät die Verteilung der Restelektronendichte. Daraus resultieren zusätzlich größer werdende Auslenkungsparameter entlang [100] bzw. [010] ($U_{11} = U_{22}$; vgl. Tab. 3.5.3.13) und eine eindeutige Lokalisierung der F^- -Anionen wird immer schwieriger. Somit können die F^- -Anionen in den breiteren hexagonalen Kanälen aus Ln^{3+} -Kationen (Längen der Diagonalen in den $[FLn_6]^{17+}$ -Oktaedern: von $d(La \cdots La) = 604 \text{ pm}$ bis $d(Eu \cdots Eu) = 593 \text{ pm}$) unterschiedliche Orientierungen einnehmen, während sie in den schmälere Kanälen der strontium- und calciumhaltigen Verbindungen (Längen der

entsprechenden Diagonalen in den Oktaedern: von $d(\text{La}_2/\text{Sr}_2 \cdots \text{La}_2'/\text{Sr}_2') = 601$ pm bis $d(\text{Sm}_2/\text{Sr}_2 \cdots \text{Sm}_2'/\text{Sr}_2') = 585$ pm bzw. von $d(\text{La}_2/\text{Ca}_2 \cdots \text{La}_2'/\text{Ca}_2') = 591$ pm bis $d(\text{Eu}_2/\text{Ca}_2 \cdots \text{Eu}_2'/\text{Ca}_2') = 567$ pm) noch fest gebunden sind.

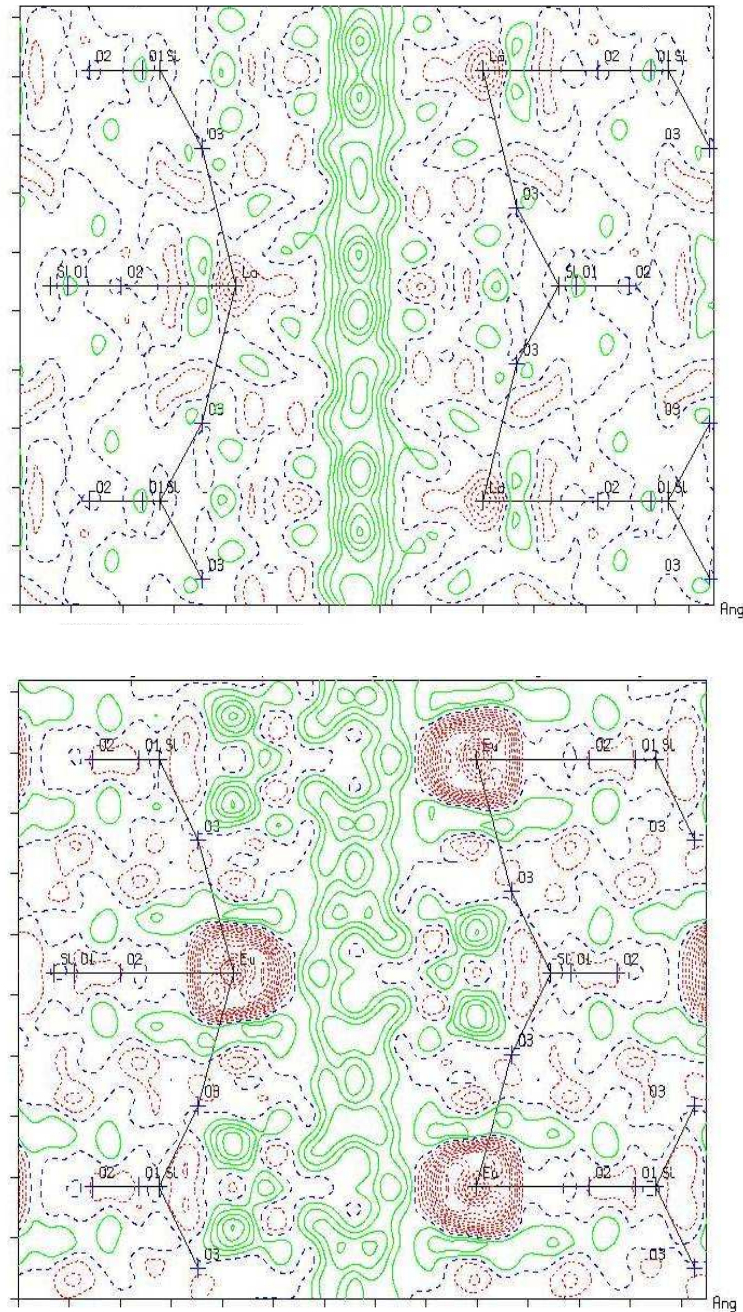


Abb. 3.5.11:

Simulation der Restelektronendichte (grüne Linien) *ohne* Besetzung der F^- -Positionen für $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*oben*) und $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (*unten*).

Des Weiteren ist bei den bariumhaltigen Vertretern mit kleiner werdenden Lanthanid(III)-Kationen auch eine zunehmende Verzerrung der diskreten Oxosilicat-Tetraeder $[\text{SiO}_4]^{4-}$ zu beobachten. Dabei nehmen die Si–O-Abstandsintervalle generell von $d(\text{Si–O}) = 162 - 163$ pm für $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ bis $d(\text{Si–O}) = 160 - 163$ pm für $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ ganz leicht ab, wobei für $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$ die Verzerrung mit $d(\text{Si–O}) = 156 - 166$ pm besonders groß ausfällt. Dadurch überstreichen auch die O–Si–O-Winkel zunehmend größere Bereiche ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$: $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 105 - 113^\circ$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$: $\sphericalangle(\text{O–Si–O}) = 101 - 114^\circ$). Parallel dazu vergrößern sich die thermischen Auslenkungsparameter der O^{2-} -Anionen (Tab. 3.5.3.12 und 3.5.3.13). Allerdings führt nach dem jetzigen Wissensstand weder ein Symmetrieabstieg (etwa in die *nicht*-zentrosymmetrische Raumgruppe $P6_3$ oder in "ortho-hexagonale" Zellen mit orthorhombischer Metrik) noch Tieftemperaturmessungen bei 200 K (etwa durch das Einfrieren einer denkbaren dynamischen F^- -Mobilität) zu einer besseren Strukturlösung hinsichtlich einer klareren Lokalisierung der F^- -Anionen mit signifikanter Verkleinerung ihrer thermischen Auslenkungsparameter.

3.5.3.5 Strukturdaten der $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ -Serie ($Ln = La - Nd, Sm$ und Eu)**Tabelle 3.5.3.11:** Kristallographische Daten für die $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ -Serie ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) und ihre Bestimmung.

| Kristallsystem | hexagonal | | | | | |
|--------------------------|--|-----------------|---------|---|---------------------------------------|------------------------|
| Raumgruppe | $P6_3/m$ (Nr. 176) | | | | | |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | | | | | |
| | Gitterparameter | | | molares Volumen | berechnete Dichte | |
| Ln | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | |
| La | 987,62(5) | 734,05(3) | 0,743 | 186,704 | 5,285 | |
| Ce | 985,21(9) | 729,02(6) | 0,740 | 184,521 | 5,367 | |
| Pr | 982,78(6) | 723,16(4) | 0,736 | 182,137 | 5,450 | |
| Nd | 980,27(3) | 718,21(3) | 0,733 | 179,969 | 5,571 | |
| Sm | 977,02(15) | 711,05(13) | 0,728 | 176,994 | 5,769 | |
| Eu | 973,89(4) | 705,30(3) | 0,724 | 174,440 | 5,881 | |
| Messgerät | κ -CCD (Bruker-Nonius) | | | | | |
| verwendete Strahlung | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$, Graphitmonochromator) | | | | | |
| | Messbereich | | | Messgrenze | Elektronensumme | Absorptionskoeffizient |
| Ln | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $\theta_{max} / \text{grad}$ | F(000) | μ / mm^{-1} |
| La | 13 | 13 | 9 | 28,16 | 860 | 16,73 |
| Ce | 13 | 13 | 9 | 28,16 | 866 | 17,61 |
| Pr | 13 | 12 | 9 | 28,15 | 872 | 18,64 |
| Nd | 13 | 12 | 9 | 28,15 | 878 | 19,67 |
| Sm | 12 | 12 | 9 | 28,18 | 890 | 21,73 |
| Eu | 12 | 12 | 9 | 28,21 | 896 | 23,09 |

Tabelle 3.5.3.11: Kristallographische Daten für die $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu) und ihre Bestimmung (*Fortsetzung*).

| Datenreduktion | | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | | |
|----------------------|------------------|---------------------|--|-------------------------|--------------|--|
| Absorptionskorrektur | | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | | | |
| <i>Ln</i> | Zahl der Reflexe | | Reflexe mit | interne <i>R</i> -Werte | | |
| | gemessen | symmetrieunabhängig | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | R_{int} | R_{σ} | |
| La | 7662 | 547 | 475 | 0,121 | 0,042 | |
| Ce | 8339 | 542 | 481 | 0,092 | 0,028 | |
| Pr | 6678 | 536 | 463 | 0,113 | 0,041 | |
| Nd | 8033 | 531 | 485 | 0,116 | 0,035 | |
| Sm | 5218 | 518 | 399 | 0,134 | 0,058 | |
| Eu | 7360 | 514 | 484 | 0,070 | 0,023 | |

| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | | | Programmpaket SHELX-97 [36] | | | |
|--------------------------------------|-------|---------------------------|--------|---|------------|--|-------------|
| Streifaktoren | | | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | | | |
| <i>Ln</i> | R_1 | Strukturwerte | | GooF | Extinktion | Restelektronendichte | |
| | | R_1 mit | wR_2 | S | g | $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ | |
| | | $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | | | <i>max.</i> | <i>min.</i> |
| La | 0,051 | 0,037 | 0,069 | 1,200 | 0,002(3) | 1,23 | -1,17 |
| Ce | 0,040 | 0,031 | 0,053 | 1,162 | 0,001(2) | 1,24 | -1,23 |
| Pr | 0,062 | 0,047 | 0,112 | 1,198 | 0,002(1) | 2,70 | -2,37 |
| Nd | 0,055 | 0,049 | 0,130 | 1,171 | 0,003(1) | 3,41 | -2,44 |
| Sm | 0,120 | 0,089 | 0,238 | 1,147 | 0,001(1) | 4,56 | -3,42 |
| Eu | 0,079 | 0,075 | 0,209 | 1,173 | 0,011(2) | 5,84 | -3,49 |

Tabelle 3.5.3.12: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für die $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu).

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|-----------------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,99979(1) | 141(2) |
| La | 6 <i>h</i> | 0,23660(8) | 0,98667(8) | $1/4$ | 188(2) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,157(28) | 1482(736) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4088(4) | 0,3764(4) | $1/4$ | 137(2) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,349(1) | 0,503(1) | $1/4$ | 250(21) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,598(1) | 0,465(1) | $1/4$ | 210(19) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,356(1) | 0,266(1) | 0,069(1) | 402(20) |
| ----- | | | | | |
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,00028(9) | 134(2) |
| Ce | 6 <i>h</i> | 0,23735(6) | 0,98692(6) | $1/4$ | 198(2) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,172(4) | 1136(148) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4088(3) | 0,3765(3) | $1/4$ | 125(5) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3523(9) | 0,5058(9) | $1/4$ | 241(17) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5991(9) | 0,4626(9) | $1/4$ | 250(17) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3577(7) | 0,2668(7) | 0,0659(9) | 436(17) |
| ----- | | | | | |
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,0004(2) | 112(3) |
| Pr | 6 <i>h</i> | 0,2368(1) | 0,9877(1) | $1/4$ | 211(3) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,180(43) | 1059(567) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4106(5) | 0,3781(5) | $1/4$ | 104(9) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,351(2) | 0,507(2) | $1/4$ | 214(30) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,601(2) | 0,464(2) | $1/4$ | 225(30) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,361(2) | 0,269(2) | 0,064(2) | 457(30) |
| ----- | | | | | |
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,0006(2) | 148(4) |
| Nd | 6 <i>h</i> | 0,2372(1) | 0,9886(1) | $1/4$ | 283(4) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,176(12) | 997(315) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4110(5) | 0,3789(5) | $1/4$ | 166(9) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3535(17) | 0,5086(17) | $1/4$ | 269(29) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5999(17) | 0,4617(17) | $1/4$ | 334(34) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3617(16) | 0,2702(16) | 0,0637(19) | 534(37) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$;

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit 50 %.

Tabelle 3.5.3.12: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für die $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu) (*Fortsetzung*).

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|-----------------|--------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,0018(4) | 190(8) |
| Sm | 6 <i>h</i> | 0,2387(3) | 0,9895(3) | $1/4$ | 389(9) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,190(23) | 1734(745) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4112(12) | 0,3798(12) | $1/4$ | 246(22) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3570(35) | 0,5150(35) | $1/4$ | 287(65) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5948(40) | 0,4548(40) | $1/4$ | 68(108) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3615(44) | 0,2676(40) | 0,0579(42) | 716(96) |
| | | | | | |
| Ba | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,0019(2) | 132(7) |
| Eu | 6 <i>h</i> | 0,2399(2) | 0,9913(2) | $1/4$ | 346(8) |
| F ^{b)} | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,181(21) | 1633(600) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4103(8) | 0,3786(8) | $1/4$ | 180(15) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3556(28) | 0,5109(26) | $1/4$ | 269(46) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5979(29) | 0,4615(28) | $1/4$ | 477(70) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3655(34) | 0,2729(34) | 0,0569(39) | 776(94) |

^{a)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$;

^{b)} Besetzungswahrscheinlichkeit: 50 %.

Tabelle 3.5.3.13: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für die $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ -Serie ($\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} \text{ und } \text{Eu}$).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|------------|-----------|----------|----------|------------------------|
| La | 273(4) | 153(4) | 132(3) | 0 | 0 | 102(3) |
| Ba | 181(3) | = U_{11} | 62(3) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 656(108) | = U_{11} | 1936(908) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 145(16) | 158(16) | 121(14) | 0 | 0 | 86(14) |
| O1 | 354(56) | 306(53) | 224(48) | 0 | 0 | 266(47) |
| O2 | 179(45) | 139(43) | 324(52) | 0 | 0 | 89(38) |
| O3 | 661(55) | 352(40) | 351(42) | -151(34) | -256(39) | 370(43) |
| ----- | | | | | | |
| Ce | 294(3) | 148(3) | 148(3) | 0 | 0 | 107(3) |
| Ba | 173(3) | = U_{11} | 55(3) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 965(128) | = U_{11} | 1478(372) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 153(12) | 110(11) | 125(12) | 0 | 0 | 75(10) |
| O1 | 320(42) | 267(39) | 301(43) | 0 | 0 | 270(35) |
| O2 | 255(38) | 164(35) | 383(48) | 0 | 0 | 144(32) |
| O3 | 649(42) | 386(33) | 388(39) | -201(30) | -302(34) | 436(17) |
| ----- | | | | | | |
| Pr | 341(6) | 157(5) | 135(5) | 0 | 0 | 124(5) |
| Ba | 158(4) | = U_{11} | 19(5) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 701(157) | = U_{11} | 1074(615) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 97(21) | 99(20) | 103(21) | 0 | 0 | 40(18) |
| O1 | 380(82) | 300(75) | 159(67) | 0 | 0 | 319(68) |
| O2 | 160(64) | 107(60) | 353(86) | 0 | 0 | 27(52) |
| O3 | 624(82) | 453(69) | 429(76) | -274(61) | -310(67) | 371(68) |
| ----- | | | | | | |
| Nd | 440(7) | 215(6) | 196(6) | 0 | 0 | 164(5) |
| Ba | 202(5) | = U_{11} | 38(6) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 859(340) | = U_{11} | 973(816) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 168(21) | 149(20) | 167(21) | 0 | 0 | 68(17) |
| O1 | 398(76) | 338(72) | 250(70) | 0 | 0 | 316(64) |
| O2 | 290(69) | 136(57) | 524(99) | 0 | 0 | 67(53) |
| O3 | 785(92) | 572(75) | 466(75) | -307(65) | -362(73) | 506(76) |

Tabelle 3.5.3.13: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm²) für die Ba₂Ln₃F[SiO₄]₃-Serie (Ln^{3+} = La – Nd, Sm und Eu) (Fortsetzung).

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|------------------------|
| Sm | 548(17) | 340(14) | 281(13) | 0 | 0 | 223(12) |
| Ba | 262(10) | = U_{11} | 46(11) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 1077(923) | = U_{11} | 947(801) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 201(51) | 252(52) | 248(52) | 0 | 0 | 84(45) |
| O1 | 458(176) | 422(169) | 204(141) | 0 | 0 | 387(151) |
| O2 | 497(213) | 263(170) | 930(325) | 0 | 0 | 180(167) |
| O3 | 1073(259) | 889(222) | 472(167) | -331(166) | -314(178) | 705(222) |
| ----- | | | | | | |
| Eu | 525(13) | 262(10) | 261(10) | 0 | 0 | 204(8) |
| Ba | 191(8) | = U_{11} | 14(9) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| F | 967(825) | = U_{11} | 867(776) | 0 | 0 | = $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 146(31) | 164(32) | 200(35) | 0 | 0 | 55(27) |
| O1 | 436(124) | 301(106) | 257(105) | 0 | 0 | 324(101) |
| O2 | 547(158) | 194(105) | 695(195) | 0 | 0 | 189(112) |
| O3 | 1159(224) | 894(187) | 692(161) | -551(157) | -576(173) | 826(192) |

Tabelle 3.5.3.14: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grd) für die $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ -Serie ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu).

| | | $Ln = La$ | $Ln = Ce$ | $Ln = Pr$ | $Ln = Nd$ | $Ln = Sm$ | $Ln = Eu$ |
|---------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm | d / pm |
| Ba | – O1 (3×) | 250,6(6) | 248,2(4) | 245,7(8) | 244,1(9) | 238,9(9) | 239,5(9) |
| | – O2 (3×) | 252,3(6) | 249,8(5) | 248,6(9) | 246,5(9) | 243,8(9) | 245,0(9) |
| | – O3 (3×) | 284,3(9) | 281,7(7) | 278,5(9) | 277,1(9) | 275,1(9) | 271,9(9) |
| Ln | – F | 250,1(6) | 247,2(7) | 244,3(8) | 244,2(9) | 242,4(9) | 243,0(9) |
| | – O3 (2×) | 251,9(7) | 249,0(6) | 247,3(9) | 246,0(9) | 240,1(9) | 239,1(9) |
| | – O2 | 255,5(9) | 256,0(7) | 254,8(9) | 255,6(9) | 259,3(9) | 251,8(9) |
| | – O3' (2×) | 274,1(7) | 274,6(7) | 274,9(9) | 274,4(9) | 272,6(9) | 274,2(9) |
| | – O1 | 299,5(9) | 301,5(7) | 301,4(9) | 306,2(9) | 306,7(9) | 305,1(9) |
| Si | – O1 | 162,1(9) | 162,4(7) | 163,5(9) | 162,8(9) | 165,0(9) | 162,3(9) |
| | – O2 | 162,5(9) | 162,7(8) | 161,9(9) | 160,8(9) | 156,2(9) | 159,6(9) |
| | – O3 (2×) | 163,3(7) | 163,7(6) | 163,6(9) | 162,6(9) | 166,4(9) | 162,9(9) |
| | | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd |
| O3–Si–O3 | | 109,2(4) | 110,2(3) | 110,6(6) | 110,8(9) | 110,3(9) | 113,4(9) |
| O2–Si–O3 (2×) | | 104,9(6) | 103,8(3) | 103,3(9) | 102,7(6) | 101,4(9) | 101,4(9) |
| O1–Si–O3 (2×) | | 113,3(5) | 113,9(3) | 113,7(8) | 114,0(5) | 115,0(9) | 114,3(9) |
| O1–Si–O2 | | 110,5(3) | 110,4(4) | 111,1(5) | 111,5(8) | 112,1(9) | 110,3(9) |

Tabelle 3.5.3.15: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die Apatite $Ba_2Ln_3F[SiO_4]_3$ ($Ln^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu).

| | Ba | Ln | Si | CN |
|----|-------|-------|-------|----|
| O1 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O2 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O3 | 1 / 3 | 2 / 4 | 1 / 2 | 4 |
| F | 0 / 0 | 3 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| CN | 9 | 7 | 4 | |

3.5.3.6 Die beiden Vertreter $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ im *Apatit*-Typ

Sowohl das kaliumhaltige Europium(III)-Fluorid-Oxosilicat $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ als auch das gemischtvalente Europium(II,III)-Oxid-Oxosilicat $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($\equiv \text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$) kristallisieren wie die erdalkalimetallhaltigen Verbindungen $\text{EA}_2\text{Ln}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (Kap. 3.5.3.2 – 3.5.3.5) im *Apatit*-Typ und weisen dementsprechend die gleichen Struktur motive auf. Dabei wird die Elementarzelle von $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ mit den Gitterkonstanten $a = 983,75(7)$ pm und $c = 730,90(3)$ pm bei einem c/a -Verhältnis von 0,743 aufgespannt. Hier treten innerhalb der diskreten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder Abstände von $d(\text{Si}-\text{O}) = 162 - 164$ pm auf, die nur unwesentlich länger sind als jene der erdalkalimetallhaltigen Vertreter oder auch jene des kaliumhaltigen Oxid-*Apatits* $\text{KPr}_9\text{O}_2[\text{SiO}_4]_6$ ($d(\text{Si}-\text{O}) = 162 - 163$ pm) [148]. Analog zu den strontium- und calciumhaltigen Verbindungen besetzen hier nun K^+ - und Eu^{3+} -Kationen die beiden möglichen *Wyckoff*-Lagen, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die $(M1)^{m+}$ -Position ($4f: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$) bei $W_1(\text{K}^+) \approx 20\%$ und $W_1(\text{Eu}^{3+}) \approx 80\%$ mit Abständen von $d(\text{K1}/\text{Eu1}-\text{O}) = 250 - 284$ pm und für die $(M2)^{n+}$ -Position ($6h: x, y, \frac{1}{4}$) bei $W_2(\text{K}^+) \approx 17\%$ bzw. $W_2(\text{Eu}^{3+}) \approx 83\%$ mit Abständen von $d(\text{K2}/\text{Eu2}-\text{F}) = 244$ pm und $d(\text{K2}/\text{Eu2}-\text{O}) = 250 - 292$ pm liegen. Somit wird um die $(M1)^{m+}$ -Kationen eine sechs-plus-dreifache und um die $(M2)^{n+}$ -Kationen eine sechs-plus-einfache Anionenkoordination gebildet. Dagegen findet bei $\text{KPr}_9\text{O}_2[\text{SiO}_4]_6$ eine teilweise Ausordnung statt. So wird hier die $(M1)^{m+}$ -Position zu 25 % mit K^+ -Kationen und zu 75 % mit Pr^{3+} -Kationen mit Abständen von $d(\text{K1}/\text{Pr1}-\text{O}) = 247 - 288$ pm besetzt, während sich auf der $(M2)^{n+}$ -Position ausschließlich Pr^{3+} -Kationen mit Abständen von $d(\text{Pr2}-\text{O}) = 233$ bis 266 pm und einer reinen siebenfachen Sauerstoffkoordination befinden. Die F^- -Anionen kommen in $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ jedoch auf der *Wyckoff*-Lage $4e$ ($0, 0, z$) mit einer Auslenkung von 46 pm aus der $(\text{K2}/\text{Eu2})_3$ -Ebene und einer statistischen Halbbesetzung zu liegen, ganz so wie in den bariumhaltigen *Apatit*-Vertretern oder in den Natrium-Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluorid-Oxosilicaten der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,667}\text{Ln}_{4,333}(\text{O}_{0,667}\text{F}_{0,333})[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}$ und Gd) [228]. Dagegen liegen die isolierten O^{2-} -Anionen in $\text{KPr}_9\text{O}_2[\text{SiO}_4]_6$ weiterhin auf der *Wyckoff*-Position $2a$ ($0, 0, \frac{1}{4}$), wobei der thermische Auslenkungsparameter U_{33} mit $2700(300)$ pm² [148] allerdings extrem hoch erscheint.

Im Europium(II,III)-Oxid-Oxosilicat der Zusammensetzung $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($\equiv \text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$) ist bereits die rote Farbe der nadelförmigen Einkristalle, die infolge des Metall-zu-Metall-Charge-Transfer-Effekts (MMCT) auftritt, der Beweis für eine Gemischtvalenz.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($a = 947,41(5)$ pm, $c = 697,33(4)$ pm, $c/a = 0,736$) mit denen der Defekt-*Apatit*-Variante $\text{Eu}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($a = 946,97(8)$ pm, $c = 691,86(6)$ pm, $c/a = 0,731$) [101], in der ausschließlich Eu^{3+} -Kationen auftreten, fällt auf, dass die a -Achsen nahezu identisch sind, während die c -Achse der gemischtvalenten Verbindung um knapp 6 pm länger ausfällt, was auf den größeren Platzbedarf der Eu^{2+} -Kationen (Ionenradien [128, 129] bei CN = 7: $r(\text{Eu}^{2+}) = 120$ pm gegenüber $r(\text{Eu}^{3+}) = 101$ pm, bei CN = 9: $r(\text{Eu}^{2+}) = 130$ pm gegenüber $r(\text{Eu}^{3+}) = 112$ pm) zurückzuführen ist. Die gleiche Situation tritt auch bei den beiden analogen Samarium-Verbindungen $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Sm}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($a = 949,59(10)$ pm, $c = 703,61(7)$ pm, $c/a = 0,741$) [233] und $\text{Sm}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($a = 949,23(9)$ pm, $c = 693,94(6)$ pm; $c/a = 0,731$) [79, 101] auf. Gegenüber dem Europium(II,III)-Oxid-*Apatit* $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($a = 947,41(5)$ pm, $c = 697,33(4)$ pm, $c/a = 0,736$) ist die Elementarzelle des bereits bekannten, gemischtvalenten Europium(II,III)-Fluorid-*Apatits* $\text{Eu}_5\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ ($\equiv \text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$; $a = 954,79(9)$ pm, $c = 704,16(6)$ pm, $c/a = 0,738$) [110] deutlich größer. Die in $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ vorliegenden isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder weisen Abstände von $d(\text{Si}-\text{O}) = 161 - 163$ pm auf und befinden sich somit im bereits bekannten, typischen Abstandsbereich der Oxosilicate mit *Apatit*-Struktur. Die $(M1)^{m+}$ -Position wird von Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Kationen im äquimolaren Verhältnis besetzt, wobei die $(\text{Eu}1-\text{O})$ -Abstände mit $241 - 283$ pm (Tab. 3.5.3.21) in den $[(\text{Eu}1)\text{O}_9]^{15,5-}$ -Polyedern aufgrund des Anteils an Eu^{2+} -Kationen durchgängig etwas länger sind als jene in der Defekt-*Apatit*-Variante $\text{Eu}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($d(\text{Eu}1-\text{O}) = 238 - 281$ pm). Auf der $(M2)^{n+}$ -Position befinden sich dagegen ausschließlich Eu^{3+} -Kationen. Die $(\text{Eu}2-\text{O})$ -Abstände liegen in den $[(\text{Eu}2)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyedern zwischen 224 und 266 pm und sind damit nahezu identisch mit denen für $\text{Eu}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ ($d(\text{Eu}2-\text{O}) = 224 - 268$ pm). Für eine solche Besetzungsverteilung der Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Kationen in $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ sprechen ebenfalls die nach dem Valenzbindungskonzept [126, 127] berechneten Valenzbindungssummen ΣV mit $\Sigma V(\text{Eu}1) = 2,59$ und $\Sigma V(\text{Eu}2) = 2,87$. Somit fallen diese für die Europiumkationen auf der $(M1)^{m+}$ -Lage etwas geringer aus als in der Kationen-Defektform $\text{Eu}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$, in der die Valenzbindungssummen $\Sigma V(\text{Eu}1) = 2,72$ und $\Sigma V(\text{Eu}2) = 2,85$ betragen. Die isolierten $(\text{O}4)^{2-}$ -Anionen liegen auf der *Wyckoff*-Lage $2a$ $(0, 0, \frac{1}{4})$ und damit direkt in der Dreiecksebene aus $(\text{Eu}2)^{3+}$ -Kationen. Zudem weisen die thermische Auslenkungsparameter keine Auffälligkeiten oder Unregelmäßigkeiten auf.

3.5.3.7 Strukturdaten von $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ **Tabelle 3.5.3.16:** Kristallographische Daten für $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ und ihre Bestimmung.

| chemische Formel | | $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ |
|---|---|--|---------------------------------------|
| Kristallsystem | | | hexagonal |
| Raumgruppe | | | $P6_3/m$ (Nr. 176) |
| Zahl der Formeleinheiten | | | 2 |
| Gitterkonstanten, | a / pm | 983,75(7) | 947,41(5) |
| | c / pm | 730,90(4) | 697,33(4) |
| | c / a | 0,743 | 0,736 |
| molares Volumen, | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 184,449 | 162,592 |
| berechnete Dichte, | $D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 4,496 | 5,093 |
| Messgerät | | κ -CCD (Bruker-Nonius) | |
| verwendete Strahlung | | Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) | |
| Messbereich, | $\pm h / \pm k / \pm l$ | 13 / 13 / 9 | 12 / 12 / 9 |
| Messgrenze, | $\theta_{\text{max}} / \text{grad}$ | 28,20 | 28,15 |
| F(000) | | 748 | 752 |
| Datenreduktion | | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | |
| Absorptionskorrektur | | numerisch mit X-SHAPE [35] bzw. HABITUS [34] | |
| Absorptionskoeffizient, | μ / mm^{-1} | 16,22 | 18,50 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 8737 | 7390 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | | 543 | 485 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 433 | 445 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | | 0,139 / 0,052 | 0,090 / 0,029 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programmpaket SHELX-97 [36] | |
| Streufaktoren | | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [84] | |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | | 0,059 / 0,038 | 0,039 / 0,031 |
| $wR_2 / \text{Goodness of Fit (GooF)}$ | | 0,084 / 1,136 | 0,055 / 1,227 |
| Extinktionskoeffizient (g) | | 0,0021(4) | 0,0017(3) |
| Restelektronendichte, $\rho / \text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ | | max.: 2,04 min.: -1,65 | max.: 1,60 min.: -1,32 |

Tabelle 3.5.3.17: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | <i>s.o.f.</i> | $W^{\text{a)}$ | $U_{\text{eq}}^{\text{b)}$ |
|------|--------------|------------|------------|------------|---------------|----------------|----------------------------|
| K1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9997(2) | 0,065(6) | 19,5 | 104(2) |
| Eu1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,9997(2) | 0,288(6) | 80,5 | 104(2) |
| K2 | 6 <i>h</i> | 0,2362(1) | 0,9867(1) | $1/4$ | 0,083(9) | 16,6 | 137(3) |
| Eu2 | 6 <i>h</i> | 0,2362(1) | 0,9867(1) | $1/4$ | 0,417(9) | 83,4 | 137(3) |
| F | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,185(43) | 0,166(5) | 50 | 1095(691) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,4067(5) | 0,3744(5) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 99(8) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3423(14) | 0,4976(14) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 221(26) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5967(13) | 0,4655(13) | $1/4$ | 0,5 | 100 | 212(25) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3535(11) | 0,2633(11) | 0,0680(14) | 1,0 | 100 | 381(25) |

^{a)} Besetzungswahrscheinlichkeit (in %);

^{b)} $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{33} + 4/3 (U_{11} + U_{22} - U_{12})]$.

Tabelle 3.5.3.18: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|-----------|----------|----------|----------------|
| K1 | 133(4) | $= U_{11}$ | 61(5) | 0 | 0 | $= 1/2 U_{11}$ |
| Eu1 | 133(4) | $= U_{11}$ | 61(5) | 0 | 0 | $= 1/2 U_{11}$ |
| K2 | 190(5) | 103(4) | 105(4) | 0 | 0 | 70(4) |
| Eu2 | 190(5) | 103(4) | 105(4) | 0 | 0 | 70(4) |
| F | 454(109) | $= U_{11}$ | 1079(422) | 0 | 0 | $= 1/2 U_{11}$ |
| Si | 84(21) | 92(20) | 86(19) | 0 | 0 | 41(16) |
| O1 | 357(72) | 204(62) | 206(62) | 0 | 0 | 249(57) |
| O2 | 114(56) | 144(57) | 311(69) | 0 | 0 | 51(47) |
| O3 | 618(64) | 290(50) | 303(54) | -173(43) | -211(48) | 306(52) |

Tabelle 3.5.3.19: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$) für $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$.

| Atom | Wyckoff-Lage | x / a | y / b | z / c | $U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ |
|------|--------------|------------|------------|-----------|----------------------------|
| Eu1 | 4 <i>f</i> | $1/3$ | $2/3$ | 0,0004(2) | 111(3) |
| Eu2 | 6 <i>h</i> | 0,23175(6) | 0,99150(6) | $1/4$ | 76(2) |
| O4 | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | $1/4$ | 199(35) |
| Si | 6 <i>h</i> | 0,3978(4) | 0,3704(4) | $1/4$ | 85(6) |
| O1 | 6 <i>h</i> | 0,3157(12) | 0,4831(12) | $1/4$ | 233(22) |
| O2 | 6 <i>h</i> | 0,5950(11) | 0,4739(11) | $1/4$ | 180(20) |
| O3 | 12 <i>i</i> | 0,3388(8) | 0,2496(8) | 0,0649(9) | 220(16) |

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3}(U_{11} + U_{22} - U_{12})].$$

Tabelle 3.5.3.20: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|----------|----------|----------|------------------------|
| Eu1 | 124(4) | $= U_{11}$ | 84(5) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Eu2 | 81(3) | 71(3) | 78(3) | 0 | 0 | 41(2) |
| O4 | 142(44) | $= U_{11}$ | 313(96) | 0 | 0 | $= \frac{1}{2} U_{11}$ |
| Si | 105(15) | 62(14) | 85(15) | 0 | 0 | 39(12) |
| O1 | 306(55) | 231(49) | 296(58) | 0 | 0 | 235(45) |
| O2 | 148(43) | 100(42) | 264(55) | 0 | 0 | 41(36) |
| O3 | 390(40) | 139(30) | 173(30) | -66(28) | -173(31) | 165(30) |

Tabelle 3.5.3.21: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\angle / grad) für $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ und $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$.

| | | $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ | | $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ | |
|---------------|------------|--|---------------|---------------------------------------|----------|
| K1/Eu1 | – O1 (3×) | 250,5(7) | Eu1 | – O1 (3×) | 240,7(7) |
| | – O2 (3×) | 252,8(8) | | – O2 (3×) | 248,8(7) |
| | – O3 (3×) | 284,3(9) | | – O3 (3×) | 283,2(8) |
| K2/Eu2 | – F | 243,9(9) | Eu2 | – O4 | 223,7(1) |
| | – O3 (2×) | 250,0(9) | | – O3 (2×) | 235,9(7) |
| | – O2 | 254,0(9) | | – O2 | 242,1(9) |
| | – O3' (2×) | 271,5(9) | | – O3' (2×) | 248,9(7) |
| | – O1 | 292,0(9) | | – O1 | 265,8(9) |
| Si | – O1 | 162,3(9) | Si | – O1 | 160,5(9) |
| | – O2 | 162,1(9) | | – O2 | 161,8(9) |
| | – O3 (2×) | 163,2(9) | | – O3 (2×) | 162,8(7) |
| O3–Si–O3 | | 109,2(8) | O3–Si–O3 | | 105,0(5) |
| O2–Si–O3 (2×) | | 105,4(5) | O2–Si–O3 (2×) | | 108,2(4) |
| O1–Si–O3 (2×) | | 112,7(4) | O1–Si–O3 (2×) | | 110,9(4) |
| O1–Si–O2 | | 111,1(7) | O1–Si–O2 | | 113,2(6) |

Tabelle 3.5.3.22: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{KEu}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_3$.

| | K1/Eu1 | K2/Eu2 | Si | CN |
|----|--------|--------|-------|----|
| O1 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O2 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O3 | 1 / 3 | 2 / 4 | 1 / 2 | 4 |
| F | 0 / 0 | 3 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| CN | 9 | 7 | 4 | |

Tabelle 3.5.3.23: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Eu}_5\text{O}[\text{SiO}_4]_3$.

| | Eu1 | Eu2 | Si | CN |
|----|-------|-------|-------|----|
| O1 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O2 | 2 / 3 | 1 / 1 | 1 / 1 | 4 |
| O3 | 1 / 3 | 2 / 4 | 1 / 2 | 4 |
| O4 | 0 / 0 | 3 / 1 | 0 / 0 | 3 |
| CN | 9 | 7 | 4 | |

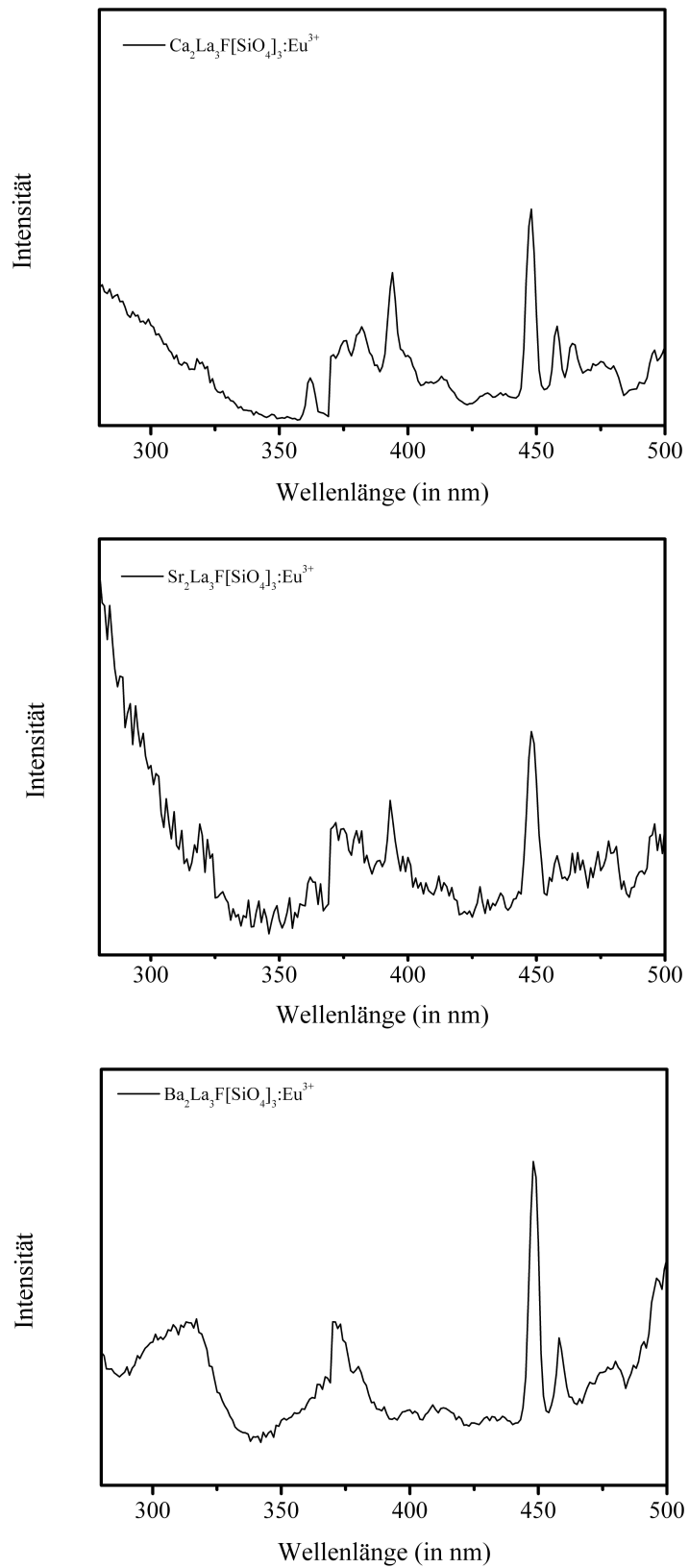
3.5.3.8 Lumineszenz-Eigenschaften von $EA_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ -Vertretern ($EA = Ca - Ba$)

Die mit Eu^{3+} -Kationen dotierten Erdalkalimetall-Lanthan-Fluorid-Oxosilicate der Zusammensetzung $EA_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$) werden wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben dargestellt, wobei zusätzlich 3 mol-% (bezogen auf die EA_2F_2 -Komponente) Europiumtrifluorid (EuF_3) zur Dotierung zugegeben wird. Bei den gewaschenen Produkten wird die Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie geprüft. Die Anregungs- und Emissionsspektren der drei Proben wurden von Herrn Dr. Frank Schleifenbaum (Universität Tübingen) mit dem Fluoreszenz-Spektrometer Cary Eclipse der Firma Varian (Mulgrave/ VIC, Australien) bei Raumtemperatur aufgenommen.

Im Vergleich der drei Anregungsspektren (aufgenommen bei $\lambda = 612$ nm, Abb. 3.5.12) der drei *apatit*-analogen Fluorid-Oxosilicaten $EA_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$) sind die f-f-Übergänge bei der calciumhaltigen Verbindung am deutlichsten zu erkennen. Das stärkste Signal repräsentiert den $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang bei 448 nm. Die breiten Banden unterhalb von 325 nm deuten auf einen $O^{2-}-Eu^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang hin. Dieser ist bei der bariumhaltigen Verbindung schwächer als bei den beiden anderen.

Die bei $\lambda = 448$ nm aufgenommenen Emissionsspektren (Abb. 3.5.13) sind typisch für Eu^{3+} -dotierte Wirtsgitter und zeigen als intensivsten Peak den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang sowie auch den deutlich schwächeren $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang, welcher durch eine Änderung des magnetischen Dipols zustande kommt. Zudem ist schwach der an sich verbotene $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang zu erkennen. Dieser kann jedoch bei niedriger Symmetrie (C_n , C_{nv} oder C_s) des aktiven Eu^{3+} -Zentrums durchaus auftreten. In den $EA_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ -Vertretern ($EA^{2+} = Ca - Ba$) weisen beide möglichen Kationenlagen mit C_3 bei $4f$ und C_s bei $6h$ eine niedrige Symmetrie auf. Dies und die leichte Aufspaltung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs in allen drei Emissionsspektren deuten daher auf eine Besetzung von *beiden* Kationenlagen mit Eu^{3+} -Kationen hin. Eine ebenfalls denkbare Eu^{2+} -Beteiligung ist durch das Ausbleiben von breiten f-d-Übergängen komplett auszuschließen.

Die Bestimmung der Lebensdauer und der Quantenausbeute als wichtige Kenngrößen zur Bewertung der Qualität der drei Leuchtstoffkandidaten muss allerdings erst noch durchgeführt werden.

**Abb. 3.5.12:**

Anregungsspektren der $\text{EA}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3:\text{Eu}^{3+}$ -Vertreter mit $\text{EA}^{2+} = \text{Ca}$ (*oben*), $\text{EA}^{2+} = \text{Sr}$ (*Mitte*) und $\text{EA}^{2+} = \text{Ba}$ (*unten*) aufgenommen bei $\lambda = 612 \text{ nm}$ und Raumtemperatur.

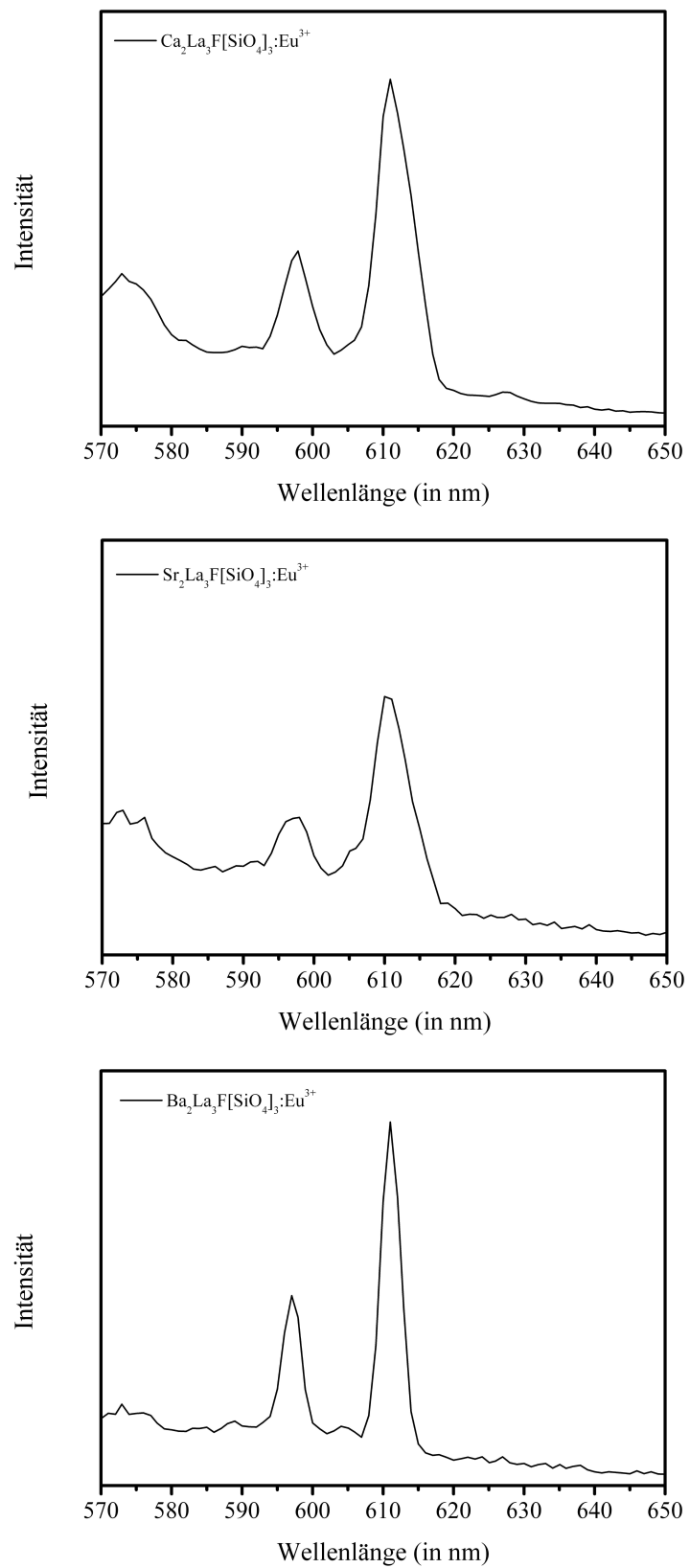


Abb. 3.5.13:

Emissionsspektren der $\text{EA}_2\text{La}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3:\text{Eu}^{3+}$ -Vertreter mit $\text{EA}^{2+} = \text{Ca}$ (oben), $\text{EA}^{2+} = \text{Sr}$ (Mitte) und $\text{EA}^{2+} = \text{Ba}$ (unten) aufgenommen bei $\lambda = 448 \text{ nm}$ und Raumtemperatur.

4 Ausblick

Während das Gebiet der ternären Selten-Erd-Metall(III)-Oxodisilicate mit den Systemen SE_2O_3 / SiO_2 wohl weitgehend erforscht sein dürfte, bleibt die Frage nach einem reinen *ortho*-Oxosilicat der allgemeinen Zusammensetzung $SE_4[SiO_4]_3$ aber weiterhin unbeantwortet. Statt dessen scheint die Bildung von $SE_2Si_2O_7$ -Phasen und der Einbau von weiteren Kationen und/oder Anionen in die Kristallstrukturen zum Ladungsausgleich mit der Tendenz zur höheren Vernetzung der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder deutlich bevorzugt zu sein. Bereits ein Blick zu den höheren Halogenid-Homologen ($X^- = Cl - I$) beweist einen großen Forschungsbedarf. So sind bei den Chlorid-Derivaten bisher sechs Formeltypen ($SE_3Cl_3[Si_2O_7]$ ($SE^{3+} = La, Pr$) [91, 92], A- und B- $SE_3Cl[SiO_4]_2$ ($SE^{3+} = Y, La - Nd, Sm, Gd - Yb$ [93–98]), A- und B- $M_3Cl_5[SiO_4]$ ($Ln^{3+} = La - Nd, Tb$ [99–102]), $SE_6Cl_{10}[Si_4O_{12}]$ ($SE^{3+} = Sm, Gd - Dy, Y$) [96, 103], bei den Bromid- und Iodid-Derivaten dagegen nur jeweils ein Vertreter ($Gd_3Br[SiO_4]_2$ [89] und $La_2I_2[SiO_4]$ [90]) bekannt. Unbedingt zu beachten ist bei zukünftigen Umsetzungen die zu erwartende Hydrolyseunbeständigkeit der Bromid- und vor allem der Iodid-Derivate, die eine Aufarbeitung der Produkte unter Schutzgasatmosphäre zwingend erforderlich macht.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Fluorid-haltigen Systemen fällt bereits bei den quaternären Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosilicaten auf, dass bisher kaum längere homologe Reihen dargestellt werden konnten. Lediglich für die im *Thalenit*-Typ kristallisierenden Vertreter $SE_3F[Si_3O_{10}]$ ($SE^{3+} = Y, Dy - Tm$) ist eine isotype Serie mit fünf Mitgliedern zugänglich. Vielversprechend dagegen ist die Synthese der seit längerem gesuchten Verbindung $Y_4F_2[Si_2O_7]_2[SiO_4]$. Hier muss allerdings die Syntheseroute verfeinert werden, um ein phasenreines Produkt zu erhalten, das mit der Bildung von $Y_3F[Si_3O_{10}]$ zu konkurrieren vermag. Erst dann kann diese Struktur als mögliches Wirtsgitter für Leuchtstoffe untersucht und die Lumineszenzwirkung mit den $Y_3F[Si_3O_{10}]:SE^{3+}$ -Vertretern ($SE^{3+} = Eu, Tb$ und Er) verglichen werden. Für die letzteren stehen zudem die Bestimmung der Lebensdauer und Quanteneffizienz sowie die Dotierung und Untersuchung mit weiteren Lanthanoid-Kationen aus. Eine Darstellung von neuen, eher fluoridarmen Zusammensetzungen könnte über die Umsetzung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden des Formeltyps $SEOF$ ($SE^{3+} = Sc, Y, La - Nd, Sm - Lu$) mit Siliciumdioxid (SiO_2) gelingen. Immer noch unbekannt sind dagegen fluoridreiche quaternäre Strukturtypen, wobei hier das Hauptproblem wohl beim

Auffinden einer geeigneten Fluoridquelle ist. So entziehen sich die vorgelegten F^- -Anionen häufig der eigentlichen Reaktion durch Bildung von SiF_4 , $A_xSE_yF_z$ (etwa K_3SEF_6 , $CsSE_2F_7$ und $RbSE_3F_{10}$) oder weiterer fluoridreichen Nebenprodukten. Eine Lösung könnte hier in der Verwendung von Hexafluorosilicaten $A_2[SiF_6]$ ($A^+ = Li - Cs$) als Edukte liegen.

Bei den quaternären Alkalimetall-haltigen Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten ist bereits eine bedeutend größere Strukturvielfalt bekannt, auch wenn Rubidium-Derivate bislang kaum erforscht wurden. Somit liegt insbesondere hier ein großes Potential bei der Synthese von neuen Formel- und Strukturtypen. Zudem kann ein zukünftiger Schwerpunkt in der Festlegung der unterschiedlichen Existenzbereiche liegen, da bisher oftmals nur ein oder zwei Derivate pro Typ bekannt sind. Allein die Synthese weiterer homologer Vertreter zu $NaTbSi_2O_6$ und $NaYSi_2O_6$ im A-Typ sollte aufgrund der Ionenradien zumindest für $Ln^{3+} = Dy - Er$ möglich sein. Auch ist die Frage nach der gezielten Darstellung von D- $NaTbSi_2O_6$ sowie weiterer Vertreter dieses Typs noch unbeantwortet. Ähnliches gilt für die beiden Modifikationen von $Cs_3SESi_8O_{19}$. Hier deuten Pulverdiffraktogramme von Proben mit $Ln^{3+} = Sm - Tb$ zwar auf diese Vertreter hin, allerdings war bei den erhaltenen Produktgemischen eine Rietveld-Verfeinerung noch nicht möglich. Da die eine Modifikation für die großen Lanthanoide $Ln^{3+} = Ce - Nd$ und die zweite für die kleinen Selten-Erd-Metalle $SE^{3+} = Sc$ und Y bekannt ist, sollte zudem der gesamte Bereich von $Ln^{3+} = Sm - Lu$ möglich und zugänglich sein. Von Interesse ist somit auch, wann die Phasenumwandlung zwischen den beiden Modifikationen erfolgt. Dabei werden sicher die unterschiedlichen Darstellungsweisen eine entscheidende Rolle spielen, da sich bisher bei dem Syntheseweg für $Cs_3LnSi_8O_{19}$ mit $Ln^{3+} = Ce - Nd$ mit kleineren SE^{3+} -Kationen der quinäre Strukturtyp $Cs_2SEFSi_4O_{10}$ mit $SE^{3+} = Y$, Er und Yb sowie Pr unter leicht variierten Bedingungen gebildet hat. Gleichzeitig sollten aber auch für kleine Lanthanoid-Kationen die noch fehlenden Vertreter des $Cs_2YFSi_4O_{10}$ -Typs darstellbar sein. Ebenso ist die Existenz einer bisher nur hypothetischen Verbindungsklasse $Rb_2SEFSi_4O_{10}$ noch nicht abschließend geklärt. Hier könnte man sich sowohl einen isostrukturellen Aufbau zu einer der beiden bekannten als auch die Bildung einer neuen, dritten Kristallstruktur vorstellen.

Sowohl bei den quaternären Alkalimetall- als auch bei den quinären Alkalimetall-Fluorid-Selten-Erd-Metall(III)-Oxosilicaten lässt sich die Tendenz zur Bildung von Tetraeder-Oktaeder-Netzwerken infolge der höheren Konnektivität der $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder zu Ketten, Schichten oder gar Gerüsten erkennen. Bei den fluoridhaltigen Zusammensetzungen könnte

dies bei der Darstellung von weiteren fluoridreichen Strukturtypen neben $\text{Rb}_5\text{Sc}_2\text{F}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}$ möglicherweise zur Bildung von $[\text{SEOF}_5]^{4-}$ - oder $[\text{SEF}_6]^{3-}$ -Oktaedern führen, wobei durch die Netzworkebildung gemischte, bisher nur hypothetische $[\text{SiO}_x\text{F}_y]^{n-}$ -Tetraeder vorliegen sollten. Die insgesamt höheren Konnektivitäten der Oxosilicat-Einheiten werden dem Anschein nach neben dem Einsatz von Alkalimetallfluoriden als Flussmittel durch den Einsatz eines Mineralisators begünstigt. So wurden im Rahmen dieser Arbeit gute Erfahrungen mit Borsesquioxid (B_2O_3) gemacht, während bei der Darstellung von $\text{Rb}_9\text{Y}_7\text{Si}_{24}\text{O}_{63}$ [178], $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ [209] und $\text{K}_9\text{Ln}_3\text{F}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm} - \text{Gd}$) [210] beispielsweise Molybdäntrioxid (MoO_3) eingesetzt wurde. Somit erscheint es lohnend, weitere (niedrigschmelzende) Metalloxide wie Tellurdioxid (TeO_2) oder Selendioxid (SeO_2) als Mineralisator zu testen. Dabei ist je nach Wahl des Mineralisators zusätzlich die Bildung von gemischten Oxometallat-Oxosilicaten denkbar. Allerdings besteht hier auch die Gefahr, dass die Reaktion zum Oxometallat gegenüber der Oxosilicat-Bildung vollständig bevorzugt wird.

Hinsichtlich der Anwendung liegt ein großes Problem der bisherigen Systeme darin, dass sich zumeist Produktgemische bilden. Da die gewünschten Produkte größtenteils in Form von sehr kleinen Nadeln kristallisieren, ist eine manuelle Trennung nicht effizient durchführbar. Für eine potentielle Nutzung als luminogene Wirtsgitter muss somit vor einer denkbaren Dotierung zuerst eine Optimierung der jeweiligen Synthese hin zu phasenreinen Proben erfolgen. Hier liegt ein Vorteil in der weiteren Nutzung von Borsesquioxid als Mineralisator, da dieses aufgrund seiner geringen Reaktivität zumeist rekristallisiert im Produktgemisch vorliegt und bedingt durch seine gute Wasserlöslichkeit problemlos abgetrennt werden kann.

Vielversprechend sind auch die bisherigen Versuche, Synthesen im Hochfrequenz-Induktionsofen durchzuführen. So konnte neben dem bereits bekannten Oxosilicat $\text{K}_9\text{Eu}_3\text{F}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ [210] auch die neue Verbindung $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ auf diese Weise erhalten werden. Für deren zugrundeliegenden Strukturtyp $A_5\text{SE}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ sollte eine komplette homologe Reihe zwischen den nun bekannten Mitgliedern $\text{K}_5\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ und $\text{Na}_5\text{Y}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$ [207] erhältlich sein. So dürften sich die unterschiedlichen Verhältnisse der Ionenradien lediglich auf die aktuellen Zellabmessungen auswirken, wie ein Blick auf die isotype Hydroxid-Verbindung $\text{Na}_5\text{Nd}_4(\text{OH})[\text{SiO}_4]_4$ [211] nahelegt.

Bei der Darstellung von Erdalkalimetall-haltigen Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosilicaten auf der klassischen Festkörpersyntheseroute sind die höheren Temperaturen, die im

Hochfrequenz-Induktionsofen erzeugt werden, zwingend erforderlich, da aufgrund der hohen Schmelzpunkte der Erdalkalimetallfluoride diese nicht mehr als Flussmittel eingesetzt werden können. Durch den Einsatz von Alkalimetallfluoriden als Flussmittel besteht hier aber immer die Gefahr des hier unerwünschten Einbaus von Alkalimetall-Kationen in die Kristallstruktur. Allerdings ist mit der Zusammensetzung $EA_2SE_3F[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$; $SE^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) im *Apatit*-Typ bisher lediglich ein Strukturtyp in diesen quinären Systemen bekannt. Hier herrscht also noch ein großer Forschungsbedarf. Allein bei den in dieser Arbeit erhaltenen Vertretern vom Formeltyp $EA_2SE_3F[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$; $SE^{3+} = La - Nd, Sm$ und Eu) sind noch einige Fragen unbeantwortet geblieben. So ist noch nicht endgültig geklärt, nach welchem Prinzip die unterschiedlichen Besetzungstrends innerhalb einer Erdalkalimetall-Reihe für die beiden verfügbaren Kationen-Lagen mit EA^{2+} - und SE^{3+} -Kationen sowie der jeweiligen F^- -Position erfolgen. Ein weiteres Problem liegt immer noch in der Unterscheidung von F^- , $(OH)^-$ oder eventuell O^{2-} -Anionen, da bisher keines der angewendeten Charakterisierungsmethoden (Röntgendiffraktometrie, Elektronenstrahl-Mikrosonde, IR-Spektroskopie, Berechnung der Valenzbindungssummen) eine wirklich eindeutige Antwort geliefert hat, zumal auch der gleichzeitige Einbau von allen drei möglichen Anionensorten vorstellbar ist. Auch die formale Ladungsneutralität des Produktes ist hier nicht aussagekräftig, da auf dem Gebiet der *Apatit*-analogen Vertreter hinlänglich verschiedenste Defektvarianten bekannt sind. Rein präparativ sollte die Erweiterung des Existenzbereichs bis hin zum Lutetium-Vertreter $EA_2Lu_3F[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$) in Analogie zu den Hydroxid-Oxosilicaten $EA_2SE_3(OH)[SiO_4]_3$ ($EA^{2+} = Ca - Ba$; $SE^{3+} = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy - Er, Lu$) [227] durchführbar sein. Außerdem ist weiterhin die gezielte Darstellung der isotypen gemischtvalenten Verbindung $Eu^{II}_2Eu^{III}_3F[SiO_4]_3$ [110] wünschenswert. Sowohl bei dieser als auch bei der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Zusammensetzung $Eu^{II}Eu^{III}_4O[SiO_4]_3$ wären Messungen der Mössbauer-Spektren, aber auch die Messung der Bulk-Lumineszenz von Interesse. Des Weiteren stehen bei den lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen der Lanthan-Verbindungen $EA_2La_3F[SiO_4]_3:Eu^{3+}$ die Bestimmung der Quanteneffizienz, Lebensdauer und Abklingzeit aus. Neben der Optimierung des Eu^{3+} -Gehalts ist auch die Dotierung mit weiteren Lanthanoid(III)- und/oder Lanthanoid(II)-Kationen sowie die Messung der unterschiedlichen Lumineszenzeigenschaften ein vielversprechendes Forschungsgebiet.

Als lohnend erscheint auch ein Wechsel des komplexen Anions Oxosilicat zu dem höheren Homologen Oxogermanat. Hier ist einerseits durch die ähnlichen Eigenschaften eine große Anzahl an isostrukturellen Strukturtypen bereits bekannt und auch weiterhin zu erwarten. So war bei ersten orientierenden Versuchen schon die Darstellung von $\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{OH})[\text{GeO}_4]_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ und Nd) möglich. Andererseits eröffnet sich durch die gelegentliche auftretende Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs die Möglichkeit, eine Vielzahl an Verbindungen mit neuen Verknüpfungsmustern zu erhalten, in denen sowohl $[\text{GeO}_4]^{4-}$ -Tetraeder als auch $[\text{GeO}_6]^{8-}$ -Oktaeder nebeneinander vorliegen können. Als Beispiel seien hier nur die Oxogermanate $\text{Ln}_4((\text{OH},\text{F})_6\text{Ge}_3\text{O}_9)$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er} - \text{Lu}$) [234] erwähnt.

5 Literatur

- [1] G. Strübel, *Mineralogie*, 2. Auflage, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart **1995**.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter-de-Gruyter-Verlag, Berlin **1995**.
- [3] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **1985**.
- [4] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 8. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig **1982**.
- [5] W. L. Bragg, G. B. Brown, *Z. Kristallogr.* **1926**, 63, 538.
- [6] O. Hassel, *Z. Kristallogr.* **1926**, 63, 247.
- [7] S. Saburi, A. Kawahara, C. Henmi, I. Kusachi, K. Kihara, *Mineral. J. Jpn* **1977**, 8, 286.
- [8] D. M. C. Huminicki, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **2002**, 40, 915.
- [9] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 139.
- [10] J. T. Szymanski, D. R. Owens, A. C. Roberts, H. G. Ansell, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1982**, 20, 65.
- [11] B. E. Warren, D. I. Modell, *Z. Kristallogr.* **1930**, 75, 1.
- [12] Kh. S. Mamedov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1956**, 107, 463.
- [13] Yu. A. Pyatenko, Z. V. Pudovkina, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1960**, 5, 540.
- [14] W. H. Taylor, S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* **1931**, 77, 146.
- [15] K.-F. Hesse, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1980**, 153, 33.
- [16] R. M. Douglass, *Amer. Mineral.* **1958**, 43, 517.
- [17] K.-F. Hesse, F. Liebau, S. Merlino, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 25.
- [18] K.-F. Hesse, *Z. Kristallogr.* **1987**, 178, 98.
- [19] M. J. Buerger, G. E. Klein, G. E. Hamburger, *Amer. Mineral.* **1947**, 32, 197.
- [20] S. W. Bailey, W. H. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 621.
- [21] P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1995**, 33, 1131.
- [22] P. C. Burns, *Can. Mineral.* **1995**, 33, 1167.
- [23] J. D. Grice, P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1999**, 37, 731.
- [24] P. Moore, *Amer. Mineral.* **1983**, 68, 996.

- [25] Y. A. Pakhomovsky, Y. P. Men'shikov, V. N. Yakovenchuk, G. Y. Ivanyuk, S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Can. Mineral.* **2002**, *40*, 1177.
- [26] F. Camara, L. Ottolini, B. Devouard, L. A. J. Garvie, F. C. Hawthorne, *Mineral. Mag.* **2006**, *70*, 405.
- [27] P. V. Pavlov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1957**, *114*, 884.
- [28] O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, A. V. Voloshin, Ya. A. Pakhomovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**, *31*, 930.
- [29] O. V. Yakubovich, A. V. Voloshin, Ya. A. Pakhomovskii, M. A. Simonov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, *33*, 356.
- [30] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1930**, *73*, 1.
- [31] M. C. Schäfer, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart **2005**.
- [32] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, B.G.-Teubner-Verlag, Wiesbaden **2005**.
- [33] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim **1997**.
- [34] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE (Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt 1999), *Programm HABITUS*, Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.
- [35] Fa. Stoe & Cie GmbH, Programm X-SHAPE, Version 1.06, Darmstadt **1999**.
- [36] G. M. Sheldrick, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Diffraktometerdaten, *Programmpaket SHELX-97*, Göttingen **1997**.
- [37] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250.
- [38] C. Ronda, *Luminescence*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim **2008**.
- [39] H. A. Höpfe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3572.
- [40] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1994**.
- [41] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publ., New York **1968**.
- [42] P. W. Atkins, J. De Paulo, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim **2006**.
- [43] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1988**.

- [44] Fa. Stoe & Cie GmbH, *STOE WinXPow, Version 1.2*, Darmstadt **2001**.
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel, WinPLOT, Institute Laue-Langevin, Grenoble (F), Univ. de Rennes (F) **2009**.
- [46] Fa. Stoe & Cie GmbH, *X-RED*, Darmstadt **1999**.
- [47] Fa. Stoe & Cie GmbH, *X-RED32, Version 1.31*, Darmstadt **2005**.
- [48] Fa. Stoe & Cie GmbH, *X-Step32, Version 1.05f*, Darmstadt **2000**.
- [49] R. Hübenthal, R. Hoppe, Programm *MAPLE, Version 4.0*, Gießen **1995**.
- [50] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [51] A. L. Spek, Programm *PLATON, Version 1.15*, Universität Utrecht (NL) **2007**.
- [52] K. Brandenburg, Fa. Crystal Impact GbR, Programm *DIAMOND, Version 3.2d*, Bonn **2010**.
- [53] M. Fleet, X. Liu, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3275.
- [54] J. Felsche, *Structure and Bonding, Vol. 13*, Eds.: J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, J. B. Neilands, Sir R. S. Nyholm, D. Reinen, R. J. P. Williams, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1973**.
- [55] G. Bocquillon, C. Chateau, C. Loriers, J. Loriers, *J. Solid State Chem.* **1977**, 20, 135.
- [56] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2549.
- [57] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 564.
- [58] M. Fleet, X. Liu, *J. Solid State Chem.* **2001**, 161, 166.
- [59] M. Fleet, X. Liu, *Amer. Mineral.* **2004**, 89, 396.
- [60] I. Hartenbach, F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58 b, 925.
- [61] L. Kepinski, M. Wocyrz, M. Marchewka, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 110.
- [62] E. V. Shvanskii, N. I. Leonyuk, G. Bocelli, L. Righi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 312.
- [63] H. Müller-Bunz, H. Großholz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1436.
- [64] H. Müller-Bunz, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2000**.
- [65] L. Chi, H. Y. Chen, S. Q. Deng, H. H. Zhuang, J. S. Huang, *J. Alloys Compds.* **1996**, 242, 1.
- [66] L. Chi, H. Y. Chen, S. Q. Deng, H. H. Zhuang, J. S. Huang, *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 2385.
- [67] L. Chi, H. Y. Chen, S. Q. Deng, H. H. Zhuang, J. S. Huang, *Jiegon Huaxue* **1998**, 17, 297.

- [68] J. Felsche, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 127.
- [69] V. Kahlenberg, W. Wertl, D. M. Töbrens, R. Kaindl, P. Schuster, H. Schottenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1166.
- [70] G. J. Redhammer, G. Roth, *Acta Crystallogr.* **2003**, C 59, i103.
- [71] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1967**, 8, 921.
- [72] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, 9, 548.
- [73] A. Norlund Christensen, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 7.
- [74] H. W. Dias, F. P. Glasser, R. P. Gunawardane, R. A. Howie, *Z. Kristallogr.* **1990**, 191, 117.
- [75] I. Hartenbach, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61 b, 1054.
- [76] V. Kahlenberg, R. Kaindl, J. Konzett, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 542.
- [77] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1971**, 16, 786.
- [78] A. F. Reid, C. Li, A. E. Ringwood, *J. Solid State Chem.* **1977**, 20, 219.
- [79] I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 206.
- [80] I. Hartenbach, S. F. Meier, J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2907.
- [81] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 613.
- [82] U. Kolitsch, V. Ijevskii, H. J. Seifert, I. Wiedmann, F. Aldinger, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6135.
- [83] S. Strobel, A. Choudhury, P. K. Dorhout, C. Lipp, Th. Schleid, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4936.
- [84] E. Prince (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Vol. C*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Dordrecht **2004**.
- [85] M. C. Schäfer, T. Nikelski, Th. Schleid, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [86] Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, I. K. Butikova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1970**, 15, 214.
- [87] A. N. Christensen, A. Frost Jensen, B. Kruse Thomsen, R. Gronbaek Hazell, M. Hanfland, E. Dooryhee, *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 1178.
- [88] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim **1997**.
- [89] J. G. Mao, H. H. Zhuang, J. S. Huang, *Jiegon Huaxue* **1996**, 15, 280.
- [90] H. P. Beck, P. Schuster, J. Grell, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 433.
- [91] J. T. Chen, G. C. Guo, J. S. Huang, Q. E. Zhang, *Acta Crystallogr.* **1996**, C 52, 2123.
- [92] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 196.

- [93] P. Gravereau, B. Es-Sakhi, C. Fouassier, *Acta Crystallogr.* **1988**, C 44, 1884.
- [94] C. Sieke, I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2236.
- [95] G. C. Guo, Y. G. Wang, J. N. Zhuang, J. T. Chen, J. S. Huang, Q. E. Zhang, *Acta Crystallogr.* **1995**, C 51, 2471.
- [96] I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2493.
- [97] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 377.
- [98] C. Ayasse, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1140.
- [99] P. Gravereau, B. Es-Sakhi, C. Fouassier, *Acta Crystallogr.* **1989**, C 45, 1677.
- [100] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 761.
- [101] I. Hartenbach, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2001**.
- [102] M. Petter, I. Hartenbach, T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2004**, Suppl. 21, 177.
- [103] I. Hartenbach, S. Jagiella, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2258.
- [104] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1377.
- [105] K. D. Oskam, K. A. Kaspers, A. Meijerink, H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *J. Lumin.* **2002**, 99, 101.
- [106] Th. Schleid, H. Müller-Bunz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1082.
- [107] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 845.
- [108] A. N. Kornev, N. G. Batalieva, B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1972**, 202, 1324.
- [109] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 218.
- [110] C. Wickleder, I. Hartenbach, P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1602.
- [111] M. Meyer, *Dissertation*, Univ. Hannover **1996**.
- [112] U. Beck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1011.
- [113] C. M. Schurz, Th. Schleid, *J. Alloys Compd.* **2009**, 485, 110.
- [114] C. M. Schurz, M. Meyer, G. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1169.
- [115] L. H. Brixner, E. P. Moore, *Acta Crystallogr.* **1983**, C 39, 1316.
- [116] P. Höss, I. Hartenbach, Th. Schleid, *J. Alloys Compds.* **2007**, 451, 654.
- [117] C. Lipp, Th. Schleid, *J. Alloys Compds.* **2007**, 451, 657.
- [118] D. Ananias, S. Ferdov, F. A. Almeida Paz, R. A. Sa Ferreira, A. Ferreira, C. F. G. C. Geraldés, L. D. Carlos, Z. Lin, J. Rocha, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 205.

- [119] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 254.
- [120] Th. Schleid, G. Meyer, L. R. Morss, *J. Less-Common Met.* **1987**, *132*, 69.
- [121] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265.
- [122] C. Sieke, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **1998**.
- [123] N. Hübner, U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 107.
- [124] H. Kämmerer, R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 81.
- [125] L. H. Brixner, J. C. Calabrese, C. M. Foris, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 1493.
- [126] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B 41*, 244.
- [127] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B 47*, 192.
- [128] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B 25*, 925.
- [129] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A 32*, 751.
- [130] I. M. Rumanova, T. V. Nikoleva, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1959**, *4*, 789.
- [131] Yu. A. Malinovskii, Baturin. S. V., O. S. Bondarova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *272*, 865.
- [132] D. J. M. Bevan, J. Mohyla, B. F. Hoskins, R. J. Steen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, *27*, 451.
- [133] M. C. Schäfer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1018.
- [134] J. Felsche, *J. Less-Common Met.* **1970**, *21*, 1.
- [135] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 613.
- [136] C. Sieke, I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57 b*, 1427.
- [137] O. E. Izotova, V. B. Aleksandrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, *192*, 1037.
- [138] U. Engelmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1661.
- [139] A. V. Chichagov, N. V. Belov, *Geokhimiya* **1968**, *1968*, 1456.
- [140] I. M. Steele, J. J. Pluth, J. Ito, *Z. Kristallogr.* **1978**, *147*, 119.
- [141] I. A. Bondar, T. F. Tennisheva, N. A. Toropov, Yu. F. Shepelev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1965**, *160*, 1069.
- [142] M. S. Hwang, H. Y.-P. Hong, M. C. Cheng, Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C 43*, 1243.
- [143] I. Vidican, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 203.
- [144] B. V. Merinov, B. A. Maksimov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, *260*, 1128.

- [145] M. Sebaïs, E. A. Pobedimskaya, O. V. Dimitrova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1985**, 30, 466.
- [146] R. A. Tamazyán, Yu. A. Malinovskii, M. I. Sirota, V. I. Simonov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 1128.
- [147] G. J. Redhammer, G. Roth, *Acta Crystallogr.* **2003**, C 59, i120.
- [148] F. Werner, F. Kubel, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 3660.
- [149] D. Yu. Pushcharovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 242, 835.
- [150] B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, T. A. Zhdanova, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, 251, 98.
- [151] B. A. Maksimov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, 261, 623.
- [152] V. I. Ponomarev, O. S. Filipenko, A. N. Chekhlov, L. O. Avtomyan, *Khim. Fiz.* **1983**, 1983, 1603.
- [153] B. V. Merinov, B. A. Maksimov, Yu. A. Kharitonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 240, 81.
- [154] D. M. Többens, V. Kahlenberg, R. Kaindl, B. Sartory, J. Konzett, *Z. Kristallogr.* **2008**, 223, 389.
- [155] D. M. Többens, V. Kahlenberg, R. Kaindl, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9554.
- [156] G. J. Redhammer, G. Roth, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 585.
- [157] F. C. Hawthorne, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr.* **1973**, B 29, 2615.
- [158] V. Kahlenberg, J. Konzett, R. Kaindl, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1934.
- [159] O. G. Karpov, D. Yu. Pushcharovskii, E. A. Pobedimskaya, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 228, 88.
- [160] B. A. Maksimov, V. P. Kalinin, B. V. Merinov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, 252, 875.
- [161] D. Ananias, J. Rainho, A. Ferreira, M. Lopes, C. M. Morais, J. Rocha, L. D. Carlos, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1767.
- [162] G. Wang, J. Li, J. Yu, P. Chen, Q. Pan, H. I. Son, R. Xu, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5637.
- [163] V. I. Ponomarev, O. S. Filipenko, L. O. Atovmyan, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 53.
- [164] O. S. Filipenko, O. V. Dimitrova, L. O. Atovmyan, V. I. Ponomarev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 664.

- [165] M. H. Kostova, D. Ananias, F. A. Almeida Paz, A. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem* **2007**, B 111, 3576.
- [166] N. F. Bourguiba, L. Dogguy Smiri, *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 427.
- [167] A. Ziadi, H. Hillebrecht, G. Thiele, B. Elouadi, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4777.
- [168] S. M. Haile, J. Maier, B. J. Wuensch, R. A. Laudise, *Acta Crystallogr.* **1995**, B 51, 673.
- [169] S. M. Haile, B. J. Wuensch, R. A. Laudise, J. Maier, *Acta Crystallogr.* **1997**, B 53, 7.
- [170] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B 56, 335.
- [171] D. Yu. Pushcharovskii, O. G. Karpov, E. A. Pobedimskaya, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1977**, 234, 1323.
- [172] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B 56, 349.
- [173] D. Ananias, M. Kostova, F. A. A. Paz, A. N. C. Neto, R. T. De Moura, O. L. Malta, L. D. Carlos, J. Rocha, *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8620.
- [174] M.-W. Huang, Y.-H. Chen, B.-C. Chang, K.-H. Lii, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5743.
- [175] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B 56, 773.
- [176] U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Mineral. Mag.* **2004**, 68, 677.
- [177] U. Kolitsch, M. Wierzbicka-Wieczorek, E. Tillmanns, *Can. Mineral.* **2009**, 47, 421.
- [178] M. Wierzbicka-Wieczorek, U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1210.
- [179] S. Zitzer, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2011**, in Vorbereitung.
- [180] H. Jacobsen, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 363.
- [181] G. Peyronel, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 181.
- [182] A. Möller, P. Amann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 172.
- [183] A. Ertl, U. Kolitsch, S. Prowatke, M. D. Dyar, D. J. Henry, *Eur. J. Mineral.* **2006**, 18, 583.
- [184] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, 6, 387.
- [185] R. Hoppe, *Izv. Jugoslav. Centr. Krist. Zagreb* **1973**, 8, 21.
- [186] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- [187] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [188] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95.
- [189] E. Cannillo, G. Rossi, L. Ungaretti, *Atti Accad. Naz. Lin., Clas. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. Ser. 8* **1968**, 45, 399.
- [190] A. W. Nicol, *Acta Crystallogr.* **1971**, B 27, 469.

- [191] A. Alberti, E. Galli, *Amer. Mineral.* **1980**, 65, 1270.
- [192] S. Melino, *Amer. Mineral.* **1983**, 68, 614.
- [193] H. T. Evans Jr., *Amer. Mineral.* **1973**, 58, 412.
- [194] N. V. Zubkova, I. V. Pekov, D. Yu. Pushcharovskii, N. V. Chukanov, *Z. Kristallogr.* **2009**, 224, 389.
- [195] H. Jacobsen, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 348.
- [196] S. Ghose, P. K. Sen Gupta, C. F. Campana, *Amer. Mineral.* **1987**, 72, 365.
- [197] E. Cannillo, G. Rossi, L. Ungaretti, *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **1970**, 26, 63.
- [198] O. G. Karpov, E. A. Pobedinskaya, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1977**, 22, 215.
- [199] J. Felsche, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 669.
- [200] M. I. Chiragov, Kh. S. Mamedov, T. Z. Kulieva, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1983**, 28, 1204.
- [201] N. G. Shumyatskaya, A. A. Voronkov, Yu. A. Pyatenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, 25, 419.
- [202] H.-K. Jeong, A. Chandrasekaran, M. Tsapatsis, *Chem. Commun.* **2002**, 2002, 2398.
- [203] J. F. Vente, R. B. Helmholtz, D. J. W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* **1994**, 108, 18.
- [204] S. Gerlach, R. Cardoso-Gil, E. Milke, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 83.
- [205] O. Janka, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, in Vorbereitung.
- [206] O. Janka, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2010**.
- [207] B. V. Merinov, B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, 255, 348.
- [208] P.-Y. Chiang, T. W. Lin, J. H. Dai, B.-C. Chang, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3619.
- [209] U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Eur. J. Mineral.* **2004**, 16, 143.
- [210] M.-F. Tang, P.-Y. Chiang, Y.-H. Su, Y.-C. Jung, G.-G. Hou, B.-C. Chang, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8985.
- [211] Yu. A. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, 274, 75.
- [212] A. Haberer, H. Huppertz, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 888.
- [213] A. Haberer, R. Kaindl, J. Konzett, R. Glaum, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 183, 1970.

- [214] J. T. Szymanski, D. R. Owens, A. C. Roberts, H. G. Ansell, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1982**, *20*, 59.
- [215] L.-I. Hung, S.-L. Wang, H.-M. Kao, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4057.
- [216] B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1082.
- [217] D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 246.
- [218] W. W. Jackson, J. West, *Z. Kristallogr.* **1931**, *76*, 211.
- [219] H. Takeda, C. W. Burnham, *Mineral. J. Jpn* **1969**, *6*, 102.
- [220] H. Toraya, S. I. Iwai, F. Marumo, M. Hirao, *Z. Kristallogr.* **1977**, *146*, 73.
- [221] B. Ewald, Y. Öztan, Yu. Prots, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1615.
- [222] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3555.
- [223] X. Gong, Y. Lin, Y. Chen, Z. Huang, Y. Huang, Z. Luo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1135.
- [224] D. C. Noe, J. M. Hughes, A. N. Mariano, J. W. Drexler, A. Kato, *Z. Kristallogr.* **1993**, *206*, 233.
- [225] N. Kalsbeek, S. Larsen, J. G. Ronsbo, *Z. Kristallogr.* **1990**, *191*, 249.
- [226] J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Croxley, *Amer. Mineral.* **1989**, *74*, 870.
- [227] J. Ito, *Amer. Mineral.* **1968**, *53*, 890.
- [228] V. Maisonneuve, E. Leduc, O. Bohnke, M. Leblanc, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5220.
- [229] N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraja, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3284.
- [230] V. E. Hamilton, *Chem. Erde* **2010**, *70*, 7.
- [231] J. C. Elliott, E. Dykes, P. E. Mackie, *Acta Crystallogr.* **1981**, *C 37*, 435.
- [232] E. A. Kuz'min, A. N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1965**, *165*, 88.
- [233] M. G. Morgan, M. Wang, A. Mar, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E 58*, 70.
- [234] D. Yu. Pushcharovskii, A. M. Dago, E. A. Pobedimskaya, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *251*, 354.

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich herzlich für die Überlassung des im Laufe der Arbeit entwickelnden, äußerst interessanten Themengebiets, für den dabei gewährten Freiraum inklusive aller Abzweigungen und die stetige Diskussionsbereitschaft während der wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa danke ich besonders für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Frau Dr. Sabine Strobel sowie den Herren Dr. Ingo Hartenbach, Dr. Falk Lissner und Dipl.-Chem. Thomas Schölkopf möchte ich mich herzlich für die Durchführung der Einkristallmessungen bedanken. Zudem möchte ich mich besonders bei Frau Dr. Sabine Strobel für die Unterstützung bei der Lösung von kristallographischen "Problemfällen" bedanken.

Den Herren Dr. Christian Lipp, Dr. Thomas Theye und Dipl.-Chem Klaus Wolff sei für die zahlreichen Messungen an der Elektronenstrahl-Mikrosonde gedankt. Ein weiterer Dank geht an die Herren Dipl.-Chem. Ralph Hübner und Dr. Johannes Schnödt für die Messungen der IR-Spektren.

Für die Messungen der jeweiligen Lumineszenzspektren bedanke ich mich bei Frau Dr. Shuang Zhang und Frau Prof. Dr. Claudia Wickleder (Universität Siegen) sowie Herrn Dr. Frank Schleifenbaum (Universität Tübingen).

Meinen Labornachbarn Frau Dr. Tanja Nikelski und Herrn Dr. Oliver Janka sage ich Dankeschön für die angenehme Laborgemeinschaft. Zudem danke ich Frau Dr. Tanja Nikelski für die Einführung in die Arbeitsweise eines Festkörperchemikers und Herrn Dr. Oliver Janka für die Bereitstellung der Gerätebilder.

Bei Dr. Christian Lipp, Dr. Oliver Janka und Dr. Sabine Strobel bedanke ich mich für zahlreiche Kaffeepausen mit stets anregenden Diskussionen.

Allen, die mir bei diversersen "Computerproblemen" geholfen haben, spreche ich meinen Dank aus.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Schleid möchte ich mich für die stets ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre, Hilfsbereitschaft und reichlichen Spaß herzlich bedanken. Von den weiter oben noch nicht genannten sind dies in alphabetischer Reihenfolge: Dr. Jean-Marie Babo, Dr. Jörg "Moses" Bauchert, Dr. Björn Blaschkowski, Dr. Dong-Hee Kang, Dr. Theresa Komm, Dipl.-Rest. Charlotte Kuhn, cand. des LA Sonja Laufer, Dipl.-Chem. Sebastian Lotter, Dipl.-Chem. Sebastian Metzger, Dipl.-Chem. Alexander Müller, Frau Sumati Panicker-Otto, Christof Schneck (CTA), Dipl.-Chem. Christian Schurz, cand. des LA Tanja Schustereit, Dr. Herbert Thurn, Dr. Nguyen-Duc Van, Dipl.-Chem. Klaus Wolff, Dipl.-Chem. Lucas Zimmermann und Dipl.-Chem. Sabine Zitzer.

Für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten bedanke ich mich recht herzlich bei meinen Forschungspraktikanten Rita Schäfer, Klaus Wolff, Michaela Laupheimer, Robert Hoffmann, Dan-Tam Daniel Tang, Markus Mansueto, Verena Krug, Cornelia Englert, Carmen Schrapel, Jochen Kirres, Christian Fladda und Felix Neher.

Allen Freunden, die mich in den letzten Jahren innerhalb und außerhalb der Universität begleitet haben, danke ich für die schöne Zeit und die Unterstützung.

Den größten Dank gebührt jedoch meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion stets unterstützt und ermutigt haben, auch in schweren Zeiten für mich da waren und viel Geduld aufgebracht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von August 2005 bis April 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Aus der vorliegenden Dissertation sind bisher folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

M. C. Schäfer, Th. Schleid: $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Ein caesiumhaltiges Tectosilicat des Neodyms, *Z. Kristallogr.* **2007**, *Suppl.* 25, 103.

M. C. Schäfer, Th. Schleid: Synthese und Kristallstruktur des Fluorid-*Ino*-Oxosilicats $\text{Cs}_2\text{YFSi}_4\text{O}_{10}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1018–1023.

M. C. Schäfer, Th. Schleid, $\text{Ba}_2\text{Ce}_3\text{F}[\text{SiO}_4]_3$: Ein ausgeordnetes Fluorid-Oxosilicat im *Apatit*-Typ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2074.

M. C. Schäfer, Th. Schleid: $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Zwei cäsiumhaltige Oxosilicate des Neodyms im Vergleich, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64 b, 1329–1338.

M. C. Schäfer, Th. Schleid: $\text{K}_3\text{La}_4\text{F}[\text{SiO}_4]_4$: A Fluoride-Poor Quinary Lanthanum Neso-Oxosilicate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2069.

M. C. Schäfer, Th. Schleid: Rare-Earth Metal(III) Fluoride Oxosilicates Derivatized with Alkali metal or Alkaline-Earth Metal Elements, in S. V. Krivovichev (Eds): *Minerals as Advanced Materials II*, Springer, Heidelberg **2011**, im Druck.

M. Petter, M. C. Schäfer, S. Zhang, Th. Schleid, C. Wickleder: Luminescence Properties of $Y_3F[Si_3O_{10}] : M^{3+}$ ($M = Eu, Tb, Er$) with *Thalenite*-Type Host Lattice and Crystal Structure of $Tm_3F[Si_3O_{10}]$, *Solid State Sci.* **2011**, in Vorbereitung.

M. C. Schäfer, C. M. Schurz, Th. Schleid: Hydrogenoxosilicates of the Lanthanides: III. The crystal structure of $La_3Cl_6[SiO_3(OH)]$, *J. Alloys Compd.* **2011**, in Vorbereitung.

M. C. Schäfer, Th. Schleid: Synthesis and Crystal Structure of the Fluorine Rich Rubidium Scandium Oxosilicate $Rb_3Sc_2F_5Si_4O_{10}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, in Vorbereitung.

Weitere Publikationen, die nicht in der vorliegenden Dissertation enthalten sind:

M. C. Schäfer, T. Nikelski, Th. Schleid: $LaBr(BO_2)_2$: Das erste Selten-Erd-Metall(III)-Bromid-Oxoborat, *Z. Kristallogr.* **2006**, *Suppl.* 24, 167.

T. Nikelski, M. C. Schäfer, Th. Schleid: $La_4B_{14}O_{27}$: Ein Lanthan-*ultra*-Oxoborat mit Raumnetzstruktur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 49–55.

T. Nikelski, M. C. Schäfer, H. Huppertz, Th. Schleid: Crystal structure of dysprosium *meta*-oxoborate, β - $Dy(BO_2)_3$, via normal-pressure synthesis, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 177–178.

