

Präparative Studien in den Mehrstoffsystemen Selten-Erd-Metall - Selen bzw. - Tellur und Sauerstoff

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

FRANK WEBER

aus Lenningen

Hauptberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Mitberichter: Prof. Dr. P. Keller

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1999

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Stuttgart, den 23. September 1999

„Die Wissenschaft sucht nach einem Perpetuum mobilé.
Sie hat es gefunden: Sie ist es selbst.“

VICTOR HUGO, 1863

Die vorliegende Abhandlung wurde mit L^AT_EX 2 ϵ erstellt.
Die Strukturdarstellungen wurden mit Diamond 2,
Darstellungen von Geräten mit Microstation V5 gezeichnet.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1 Allgemeine Arbeitsmethoden	9
1.1 Apparative Verfahren	9
1.1.1 Argon-Glovebox	9
1.1.2 Vakuum- und Schutzgasapparatur	10
1.2 Strukturuntersuchungsmethoden	11
1.2.1 Pulverdiffraktometrie	11
1.2.2 Einkristallmethoden	12
1.2.2.1 Filmmethoden	12
1.2.2.2 Einkristalldiffraktometer	13
1.2.3 Strukturlösung	15
1.3 Präparative Methoden	17
1.3.1 Verwendete Edukte	17
1.3.2 Reaktionsführung	18
1.4 Verwendete Geräte und Computerprogramme	19
2 Spezieller Teil	21
2.1 Oxidselenide der Selten-Erd-Metalle	21
2.1.1 Vorbemerkungen	21
2.1.2 Die Oxidselenide $M_{10}OSe_{14}$	23
2.1.2.1 Vorbemerkungen	23
2.1.2.2 Darstellung von $M_{10}OSe_{14}$	24
2.1.2.3 Strukturbeschreibung von $M_{10}OSe_{14}$	28
2.1.3 Das Oxidselenid Pr_2OSe_2	34
2.1.3.1 Vorbemerkungen	34
2.1.3.2 Darstellung von Pr_2OSe_2	34
2.1.3.3 Strukturbeschreibung von Pr_2OSe_2	36
2.1.4 Die Oxidselenide M_2O_2Se	42
2.1.4.1 Vorbemerkungen	42
2.1.4.2 Darstellung von M_2O_2Se	42
2.1.4.3 Strukturbeschreibung von M_2O_2Se	49
2.1.5 Das Oxidselenid $Pr_4O_4Se_3$	52
2.1.5.1 Vorbemerkungen	52

	2.1.5.2	Darstellung von $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$	52
	2.1.5.3	Strukturbeschreibung von $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$	53
2.2		Oxidtelluride der Selten-Erd-Metalle	62
	2.2.1	Vorbemerkungen	62
	2.2.2	Darstellung von $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$	63
	2.2.3	Strukturbeschreibung von A- $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$	63
	2.2.4	Strukturbeschreibung von B- $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$	74
2.3		Telluridsilicate der Selten-Erd-Metalle	83
	2.3.1	Vorbemerkungen	83
	2.3.2	Darstellung von $\text{M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$	83
	2.3.3	Strukturbeschreibung von A- $\text{M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$	84
	2.3.4	Strukturbeschreibung von B- $\text{M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$	93
2.4		Oxotellurate(IV) der Selten-Erd-Metalle	101
	2.4.1	Vorbemerkungen	101
	2.4.2	Darstellung von Selten-Erd-Oxotelluraten(IV)	104
	2.4.3	Strukturbeschreibung von $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	105
	2.4.4	Strukturbeschreibung von $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	112
	2.4.5	Strukturbeschreibung von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$	119
3		Zusammenfassung	129
	3.1	Ergebnisse	129
	3.2	Ausblick	137
		Literaturverzeichnis	138

Einleitung

Bei den binären Verbindungen (M_2Ch_3) der Selten-Erd-Metalle ($M = Sc, Y, La, Ce - Lu$) mit den schweren Chalkogenen Selen und Tellur ($Ch = Se, Te$) sind bisher drei Modifikationen bekannt, die als C-, U- und Z-Typ [1–13] bezeichnet werden. Die Bezeichnungsweise wurde von den Selten-Erd-Sesquisulfiden (M_2S_3) übernommen, wo insgesamt neun, sich stark unterscheidende Modifikationen (mit $CN(M^{3+}) = 6 - 8$) existieren, die eine deutliche Abhängigkeit vom Radius des M^{3+} -Kations aufweisen [14, 15]. Bei den Sesquichalkogeniden der Selten-Erd-Metalle ist also in der Strukturvielfalt ein deutlicher Schnitt zwischen dem härteren, kleineren Sulfidanionen und den größeren, weicheren Selenid- bzw. Tellurid-Anionen vorhanden. Grund hierfür ist die wachsende Polarisierbarkeit bei zunehmendem Radius ($r(Te^{2-}) : r(Se^{2-}) : r(S^{2-}) = 210 : 180 : 170$ pm ($CN = 6$ [16, 17])). Zudem ist die Größe des Selten-Erd-Kations in den mit dem Ionenradius wachsenden Lücken der dicht oder dichtest gepackten Anionen von immer geringerer Bedeutung.

Ternärisiert man die binären Verbindungen, so tritt bei der Variation neben den Radienverhältnissen noch die Stöchiometrie als weitere wichtige Stellgröße hinzu. Für die Oxidchalkogenide sind beispielsweise $[OM_4]$ -Tetraeder typisch, die allen Vertreter dieser Verbindungsklasse zu eigen sind und die Oxophilie der Selten-Erd-Metalle deutlich zum Ausdruck bringen. So auch im Formeltyp $M_{10}OS_{14}$ ($M = La - Sm$ [18], Gd [19]), der als Vertreter der Oxidsulfide einer Gruppe mit großer bekannter Strukturvielfalt angehört. Diese bislang sauerstoffärmste Verbindung der Oxidsulfide war in ihrer Identität und Struktur lange umstritten. Hielt man sie anfänglich für ein reines Sulfid (M_2S_3) das als B-Typ der Sesquisulfide im tetragonalen Kristallsystem mit $Z = 40$ kristallisiert [20], so legten erste (orientierende) Einkristalluntersuchungen eine Zusammensetzung M_5S_7 nahe, bei der offenbar $1/2$ O^{2-} pro Formeleinheit in isolierter tetraedrischer Koordination von M^{3+} übersehen wurde. Schließlich stellte sich heraus [21], daß es sich um ein sauerstoffarmes Oxid-sulfid der Zusammensetzung $M_{10}OS_{14}$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle handelt. Noch in der gleichen Arbeit [21] wiesen die Autoren die isotrukturrellen Verbindungen des Selen $M_{10}OSe_{14}$ mit geringerer Existenzbreite ($M = La - Pr$) nach.

Vor nicht allzu langer Zeit wurden Oxidsulfide der Zusammensetzung M_2OS_2 ($M = Er - Yb$) [22] unter Hochdruckbedingungen synthetisiert. Etwas später konnten dann noch zwei Modifikationen von Dy_2OS_2 [23] und je eine mit den Hochdruckformen isotype von Tb_2OS_2 [24] und von Sm_2OS_2 [25] unter Normaldruckbedingungen gefunden werden. Jegliches Anzeichen für analoge Verbindungen bei den Oxid-seleniden fehlte bislang. Erst durch systematische Arbeiten konnte auch eine, zur

M_2OS_2 -II-Modifikation isotype Verbindung der Stöchiometrie Pr_2OSe_2 gefunden werden.

Deutlich länger bekannt sind Oxidselenide der Zusammensetzung M_2O_2Se ($M = La - Nd, Sm - Lu; Y$) [26–28], die im Ce_2O_2S -Typ [3] kristallisieren, bis zu dieser Arbeit jedoch nicht als Einkristalle isoliert und charakterisiert werden konnten.

Zu den ebenfalls bereits seit langem bekannten Oxidseleniden $M_4O_4Se_3$ ($M = La - Nd, Sm, Gd, Er, Yb$) [29] sind keine isotypen Sulfide bzw. Polysulfide bekannt, jedoch weisen die Verbindungen $M_2O_2S_2$ ($M = La - Nd, Sm - Lu$) [30, 31] eine gewisse Strukturverwandtschaft auf. Praseodymoxid-selenid $Pr_4O_4Se_3$ (= $Pr_4O_4Se(Se_2)$) stellte in den hier vorliegenden Untersuchungen stellvertretend das Versuchsobjekt dieser Art von Selten-Erd-Oxidpolyseleniden dar.

Während die Selten-Erd-Oxidselenide im wesentlichen isotyp mit den zahlreichen isostöchiometrischen Oxidsulfiden kristallisieren, ist von den Oxidtelluriden bislang nur die Zusammensetzung M_2O_2Te bekannt, die in Abhängigkeit vom Ionenradius des Selten-Erd-Kations in einer von zwei Modifikationen (A- oder B-Typ) auftritt. Werden die Verbindungen M_2O_2Te längere Zeit unter Flußmittelzusatz in einer Quarzglasampulle höheren Temperaturen ausgesetzt, so wird diese unter Bildung von Telluridsilicaten $M_2Te[SiO_4]$ ($M = La - Nd$ [32, 33], Sm [34]) angegriffen. Ähnliche Vorgänge wurden bereits Anfang der achtziger Jahre beobachtet, als die Struktur des ersten Sulfidsilicats $Sm_4S_3[Si_2O_7]$ aufgeklärt [35] werden konnte. Bei dem Versuch, Einkristalle von SmS_2 mittels einer Transportreaktion mit Iod in geschlossenen Quarzglasampullen darzustellen, erwies sich das Ampullenmaterial als weniger inert als erwartet. Über entsprechende Seleniddisilicate $M_4Se_3[Si_2O_7]$ ($M = Ce, Nd$) wurde 1989 publiziert [36]. Es folgte 1990 die erste Synthese von Selenidorthosilicaten $M_2Se[SiO_4]$ ($M = Nd$) [37]. In der allerjüngsten Zeit gelang es sogar, ebenfalls eher durch Zufall bei unbeabsichtigter Reaktion mit der Quarzwand, auch das erste Sulfidorthosilicat $Er_2S[SiO_4]$ [38] aufzufinden.

Ein anderes Nebenprodukt entstand ebenfalls durch den Angriff des Flußmittels auf die Quarzwand, in diesem Fall aber nicht unter Bildung von Silicaten, sondern in deutlich radikalerer Weise durch unkontrollierten Lufteinbruch und Oxidation eines Oxidtellurids (Pr_2O_2Te) zu einem Oxotellurat(IV), nämlich zum bisher noch nicht beobachteten $Pr_2Te_2O_7$ [39]. Es stellt neben $Pb_2Sb_2O_7$ [40] die bisher einzige Verbindung dar, in der ein Hauptgruppenmetall am Aufbau einer oxidischen Pyrochlorstruktur gemäß $Pr_2O[Te_2O_6]$ beteiligt ist. Weiter interessant an dieser Verbindung ist die sterische Inaktivität des nichtbindenden, freien Elektronenpaares („*lone pair*“) am Te^{4+} -Kation. Dagegen kristallisiert $Ho_2Te_4O_{11}$ isotyp zu $Nd_2Te_4O_{11}$, dem vor dieser Arbeit einzigen am Einkristall untersuchten Oxotellurat(IV) der dreiwertigen Lanthanide. $Ho_2Te_5O_{13}$ erweitert schließlich den Phasenbereich der Oxotellurate(IV) der Selten-Erd-Metalle in Richtung höheren TeO_2 -Gehalts. Diese Ergebnisse sind insbesondere deshalb so interessant, da die Tellurate(IV) und -(VI) der Lanthaniden als Fluoreszenzstoffe [41] und Lumineszenzstoffe [42, 43] in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden.

Kapitel 1

Allgemeine Arbeitsmethoden

1.1 Apparative Verfahren

1.1.1 Argon-Glovebox

Die Nutzung einer Argon-Glovebox (Abb. 1.1.1, Fa. Braun, Garching) vereinfacht das Arbeiten unter Ausschluß von Feuchtigkeit (H_2O) und Atmosphärgasen (vor allem O_2 und N_2) erheblich. Die benötigten Chemikalien und eine elektronische Waage befinden sich im Inneren der Box, während Arbeitsgeräte bzw. Reaktions-

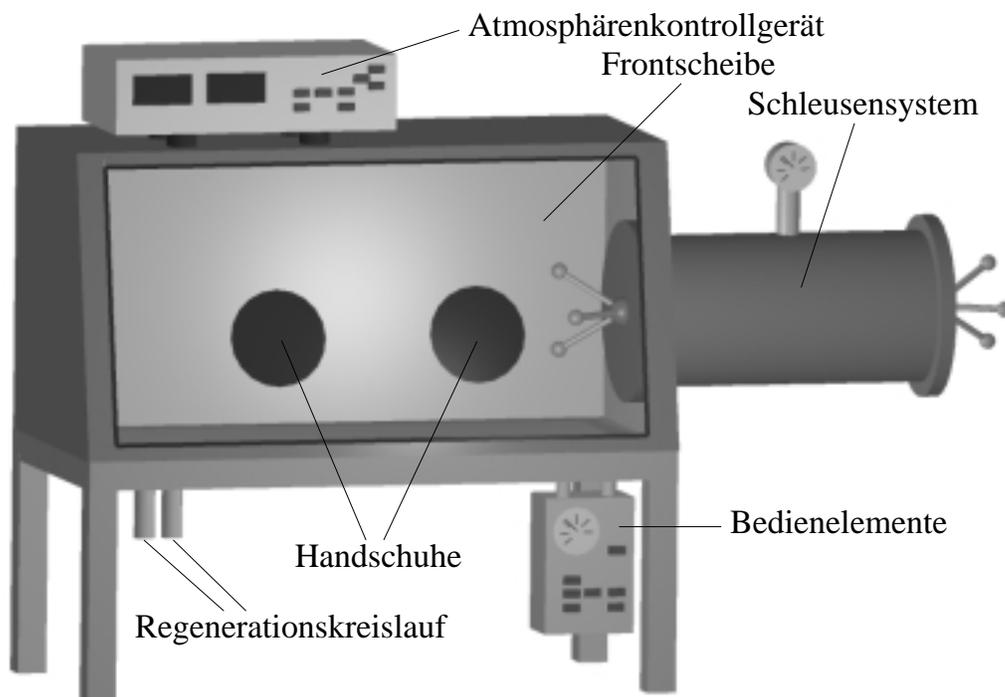


Abb. 1.1.1: Argon-Glovebox

behälter über ein Schleusensystem ein- und ausgebracht werden. In die Frontscheibe aus Acrylglas sind zwei armlange Gummihandschuhe eingelassen, welche die präparativen Arbeiten im Boxeninneren ermöglichen. Die Argonatmosphäre wird durch einen Regenerationskreislauf geführt und hierbei gleichzeitig umgewälzt und gereinigt. Dies wird permanent durch ein Atmosphärenkontrollgerät (für H_2O und O_2) überwacht.

Auch zur Präparation von luftempfindlichen Stoffen zwecks Pulveraufnahmen oder zur Selektion empfindlicher Kristalle erweist sich die Argon-Glovebox als äußerst nützlich.

1.1.2 Vakuum- und Schutzgasapparatur

Um luftempfindliche Substanzen auch außerhalb der Glovebox sicher handhaben zu können, nutzt man eine Vakuum- und Schutzgasapparatur (Abb. 1.1.2), die ein wechselweises Evakuieren (durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe) bzw. Fluten mit sorgfältigst gereinigtem Argon erlaubt. Hierzu wird das Inertgas nach der Entnahme aus handelsüblichen Stahlflaschen

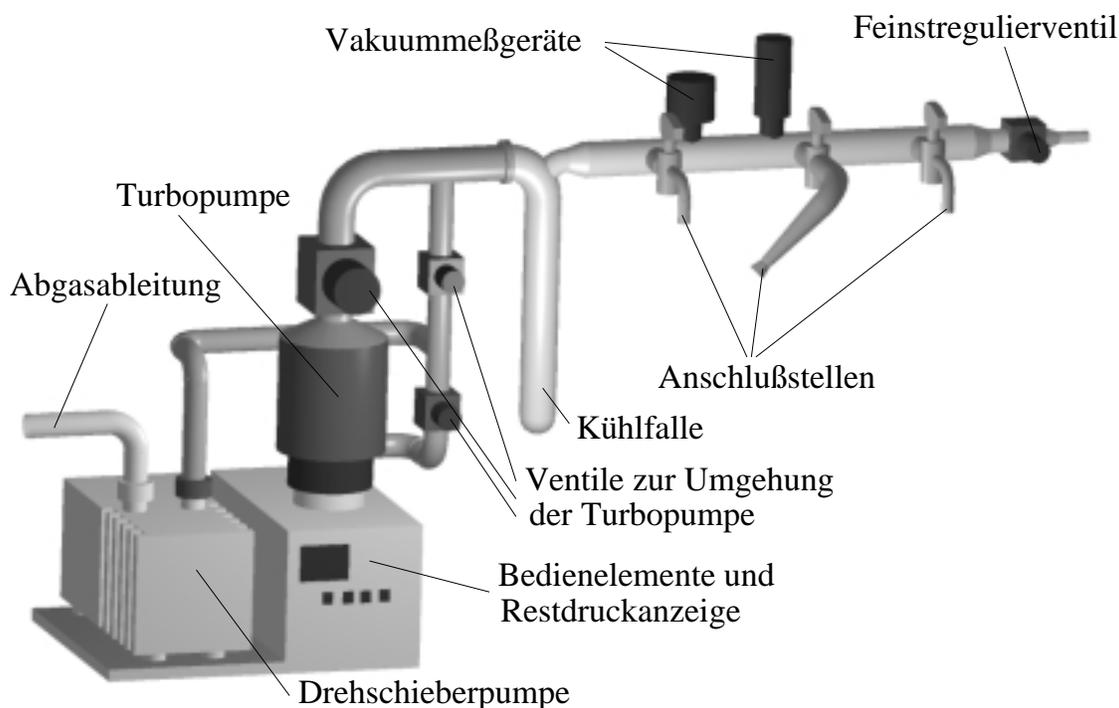


Abb. 1.1.2: Schutzgasapparatur

zuvor durch ein Reinigungssystem bestehend aus zwei, auf 200°C beheizte, kupferbeschichtete Keramikträger enthaltende Glasrohre und vier Trockentürmen (je einer befüllt mit Silicagel, Kaliumhydroxid-Plätzchen, Molekularsieb (400 pm) und Sicapent (Phosphorpentoxid mit Indikator)) geleitet. Ein Feinstregulierventil

ermöglicht, durch Zuführung eines definierten Inertgasstromes, das genaue Einstellen eines gewünschten Druckes und Abschmelzen von Ampullen unter dynamischem Vakuum. Hierzu werden Ampullen mit angesetzten Schliffen benutzt, die an der Abschmelzstelle auf einer Länge von ca. 1 cm auf einen Innendurchmesser von 2 - 3 mm verjüngt sind.

1.2 Strukturuntersuchungsmethoden

Das Ziel einer röntgenographischen Strukturuntersuchung ist es, die Metrik der Elementarzelle, die Symmetrie und die Anordnung der Atome in der asymmetrischen Einheit zu bestimmen. Dabei unterscheidet man zwischen Pulver- und Einkristallverfahren. Durch Einkristallmethoden erhält man am meisten Informationen, jedoch gelingt es bei der Präparation nicht immer, einen Einkristall ausreichender Qualität zu erhalten, während für Pulveraufnahmen polykristalline Proben genügen. Bei der Bestimmung einer neuen Struktur weist die Pulvermethode jedoch gegenüber dem Einkristallverfahren erhebliche Nachteile auf: das Bravaisgitter kann selten bestimmt werden und Linienkoinzidenzen ungleichwertiger Reflexe erschweren deren Indizierung und die Intensitätsmessung. Zudem fehlt jede Art von Symmetrieinformation. Auf der anderen Seite stellt das Pulverdiffraktogramm eine Mittelung über eine sehr große Anzahl von Einzelkristalliten dar, so daß die hierüber bestimmten Gitterkonstanten die Verbindung besser und genauer charakterisiert, als die Gitterkonstanten des Einzelindividuums aus der Einkristalluntersuchung. Die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Röntgenmethoden sollen deshalb im folgenden kurz dargestellt werden.

1.2.1 Pulverdiffraktometrie

Als schnelle und einfache Methode zur Identifizierung („fingerprint“) polykristalliner Proben und deren Verunreinigungen ab (3 - 5%) dienen Röntgenpulveruntersuchungen [44]. Das verwendete Diffraktometersystem STADI P (Fa. Stoe, Transmissionsanordnung, Abb. 1.2.1) besitzt einen ortsempfindlichen Detektor (OED, engl. PSD) mit ca. 7° Aufnahmebreite bei einer Winkelaufösung $2\theta = 0,01^\circ$. Die Proben, die zur Einschränkung von Textureffekten im Röntgenstrahl gedreht werden, kommen als Flachbettproben oder alternativ in abgeschmolzenen Glaskapillaren aus wenig absorbierendem Glas („Markröhrchen“, Durchmesser 0,1 - 0,3 mm) zum Einsatz. Bei Verwendung solcher Kapillaren können die mikrokristallinen Proben zur Verminderung der Absorption in der Probe mit Markröhrchenglaspulver oder Polyethylen-Pulver verdünnt werden. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme, die eine direkte Intensitätszuordnung der Reflexe erlaubt, erfolgt über die mitgelieferte Software [45]. Durch die Verwendung monochromatischer Strahlung (Cu-K α_1 , $\lambda = 154,04$ pm) und der regelmäßigen Kalibrierung des Meßbereichs durch Messung von Standardsubstanzen (u.a. Silicium) eignet sich das Verfahren mit solch hochauflösenden Detektoren auch als Grundlage zur Bestimmung und Verfeinerung von Gitterkonstanten.

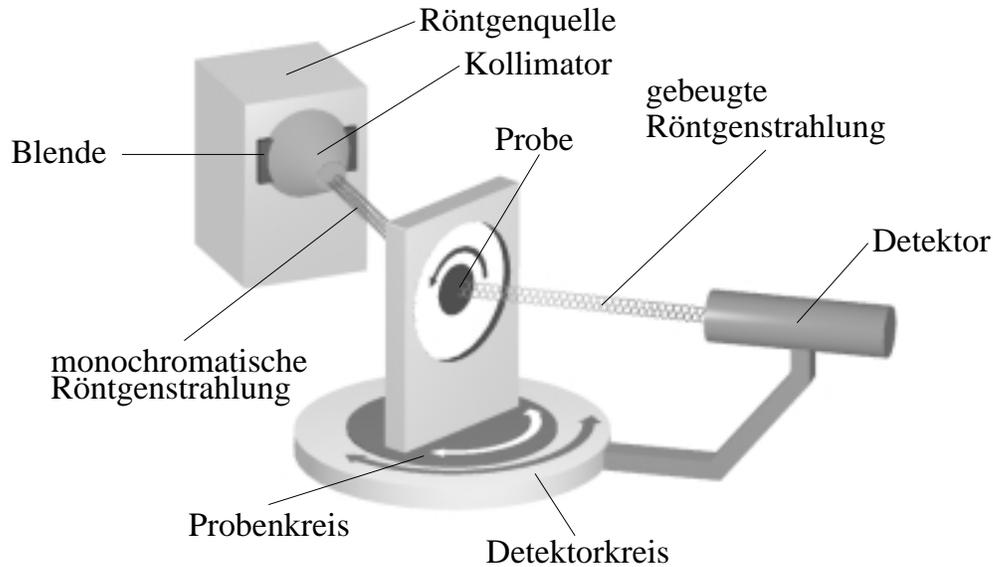


Abb. 1.2.1: Pulverdiffraktometer

1.2.2 Einkristallmethoden

1.2.2.1 Filmmethoden

Neben dem Weissenbergverfahren [46] (Abb. 1.2.2), das als Voruntersuchungsmethode bei den Kristallqualitätsprüfungen während der Erstellung dieser Arbeit stets genutzt wurde, existiert noch das Präzessionsverfahren nach Buerger [46], dessen Vorteil vor allem in einer unverzerrten Darstellung der reziproken Achsen liegt. Das Verfahren nach De Jong-Bouman gelangt dagegen heute eher selten zur Anwendung. Allen drei Verfahren ist gemein, daß der zu untersuchende Kristall in einer Kapillare (Markröhrchen, Durchmesser: 0,1 mm) fixiert wird, die man selbst wiederum auf einem Goniometerkopf montiert. Dieser erlaubt mittels zweier zueinander senkrecht stehender Translationsschlitten und zweier ebenfalls zueinander senkrecht stehender Bogenschlitten, eine Justierung vor dem Röntgenstrahl. Hierbei wird beim Weissenbergverfahren eine reziproke Netzebene senkrecht zur Rotationsachse des Goniometerkopfes gebracht. Die dadurch gewonnenen Filmaufnahmen lassen zumeist bereits Rückschlüsse auf eine Achse der Elementarzelle und vor allem auf die Qualität des Kristalls zu. Nach der Justierung fertigt man Schwenk- und Drehkristallaufnahmen (Schwenkung des Kristalls um $\pm 7^\circ$ bzw. Rotation um 360°) an. Da die Beugungsreflexe sämtlich auf Kegeln liegen, fallen die entstehenden Reflexe durch Drehung des Kristalls auf eine Linie. So entspricht jede Schichtlinie auf dem Film einer reziproken Netzebene im Kristall (Abb. 1.2.3). Mit Hilfe zweier Blenden (siehe Abb. 1.2.2) werden nun im einfachsten Fall alle Schichtebenen außer der Nullten ausgeblendet. Von dieser erhält man dann durch

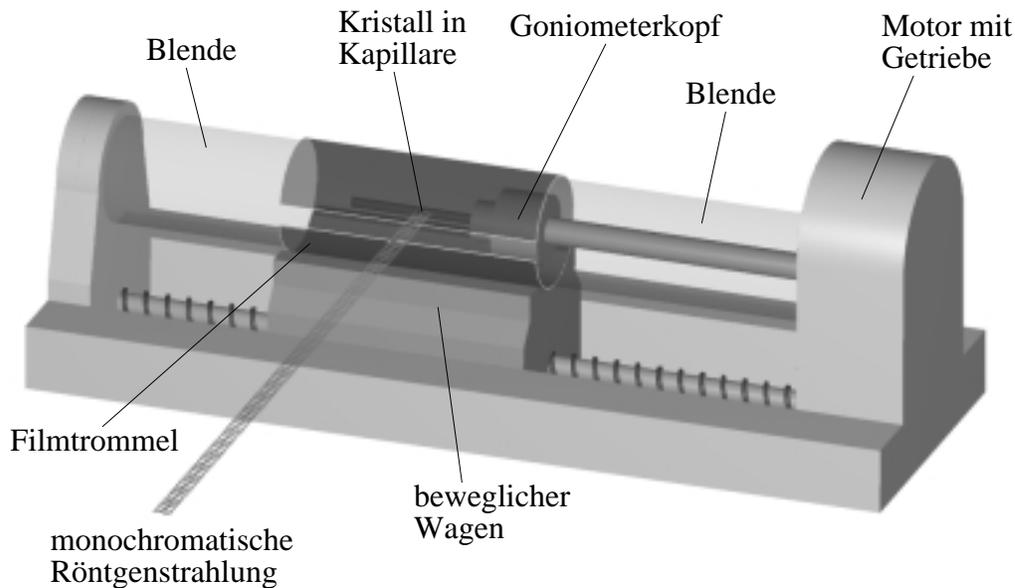


Abb. 1.2.2: Weissenbergkamera

Kopplung von Kristalldrehung und Translation des Filmes ein verzerrtes Abbild, das sich durch Übertragung auf Polarkoordinatenpapier mittels „Weissenbergdreieck“ interpretieren läßt. Man erhält hieraus zwei reziproke Achsen und den von ihnen eingeschlossenen Winkel. Zusätzlich können aus den systematischen Auslöschungen Informationen über die Raumgruppe bis hin zu ihrer eventuell eindeutigen Bestimmung gewonnen werden. Um Aussagen über die Atomlagen machen zu können, wäre eine aufwendige Auswertung der Filmschwärzung mittels Mikrodensitometer erforderlich. Die Intensitäten der gebeugten Reflexe werden deshalb heute mit Ein- bzw. Vierkreisdiffraktometern ermittelt.

1.2.2.2 Einkristalldiffraktometer

Auch wenn mit Hilfe der Filmmethoden die Elementarzelle eines Kristalls oft zweifelsfrei bestimmt werden kann, hat ein Diffraktometer den Vorteil, die Reflexintensitäten wesentlich genauer und schneller zu registrieren. Bei den Einkristalldiffraktometern unterscheidet man zwei Gerätetypen: Zu den Mehrkreisgeräten gehören die nach dem Prinzip der Eulerwiege konstruierten Diffraktometer (Eulergeometrie, Vierkreiser) und die κ -Achsen-Diffraktometer (κ -Geometrie, CAD4). Werden diese Geräte mit Proportionalitätszählrohren oder Szintillationszählern betrieben, so wird jeder Reflex einzeln gemessen und der Kristall dabei um alle möglichen Achsen gedreht. Die Elementarzelle läßt sich zu Beginn durch Messung einer Auswahl von maximal 25 Reflexen grob ermittelt. Kristallmetrik und Orientierungsmatrix werden anschließend in Bezug auf die Winkelposition des Geräts verfeinert. Die Intensitätsdatensammlung erfolgt in einem ausgewählten Bereich des reziproken Raumes, der vom vorliegenden Kristallsystem abhängig ist und alle zur Strukturanalyse notwendigen Informationen beinhaltet. Im Anschluß daran

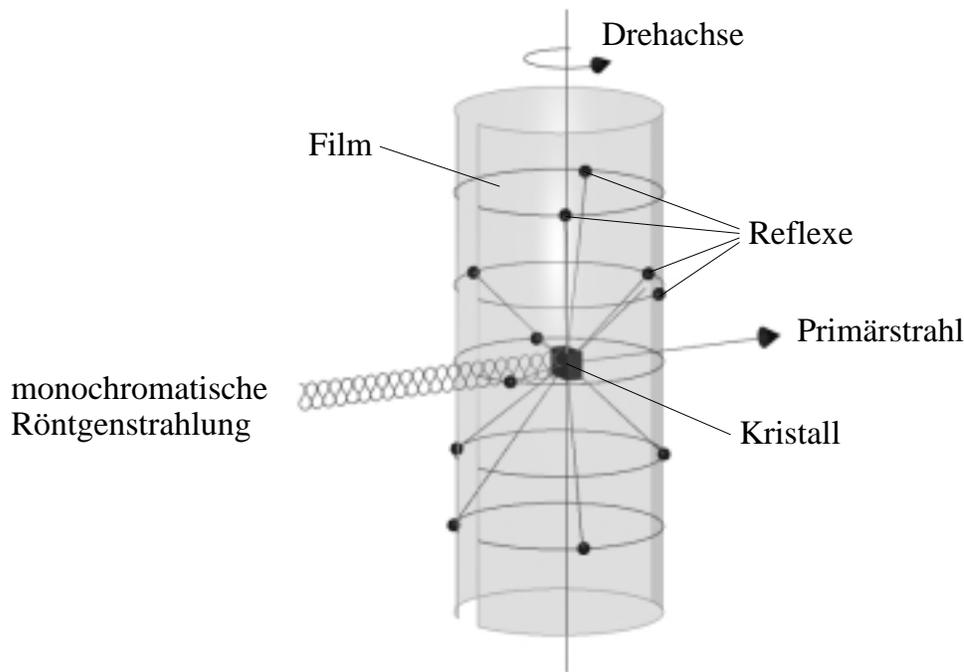


Abb. 1.2.3: Entstehung der Schichtlinien bei der Drehkristalltechnik

wird eine empirische Absorptionkorrektur (Ψ -Scan) für maximal 10 ausgewählte Reflexe durchgeführt. Es ist hieraus schnell ersichtlich, daß mit wachsender Zellgröße die benötigte Meßzeit stark ansteigt und sich unter Umständen über mehrere Tage erstreckt. Deutlich beschleunigt wird das Verfahren durch Nutzung von Flächendetektoren, welche, statt eines einzelnen Punktes der Ewald-Kugel, eine gewisse Fläche und somit mehrere Reflexe parallel detektieren.

Das Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS) (Abb. 1.2.4), das im Rahmen dieser Arbeit für Einkristalluntersuchungen genutzt wurde, stellt ein Einkreisdiffraktometer dar, was bedeutet, daß der Kristall während der Messung lediglich um eine einzige Achse gedreht wird, die aus Gründen der Informationsgewinnung nicht mit einer realen Achse identisch sein darf. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgt durch Belichten einer mit Eu^{2+} -dotiertem BaFCl beschichteten Fluoreszenz-Platte („Imaging Plate“), die nach dem Belichten mit einem LASER-Strahl ausgelesen und anschließend durch eine starke Lichtquelle wieder gelöscht wird. Nach einer bestimmten Drehung (üblicherweise $0,5 - 1^\circ$) des Kristalls erfolgt erneut der Routineablauf Belichten, Scannen und Löschen bis genügend Information gesammelt wurde. Durch diese Meßtechnik können beliebig viele Reflexe innerhalb einer Schicht gleichzeitig gemessen werden, wodurch bei Kristallen mit großen Gitterkonstanten extreme Zeitvorteile zu erzielen sind. Gleichzeitig lassen sich auch schwach streuende Kristalle durch Ausdehnung der Belichtungszeit noch untersuchen. Die Technik bedingt aber auch, daß Zwischen- und Fremdrelexe stets berücksichtigt werden und zu falschen Elementarzellenvorschlägen führen können. Bei der Integration

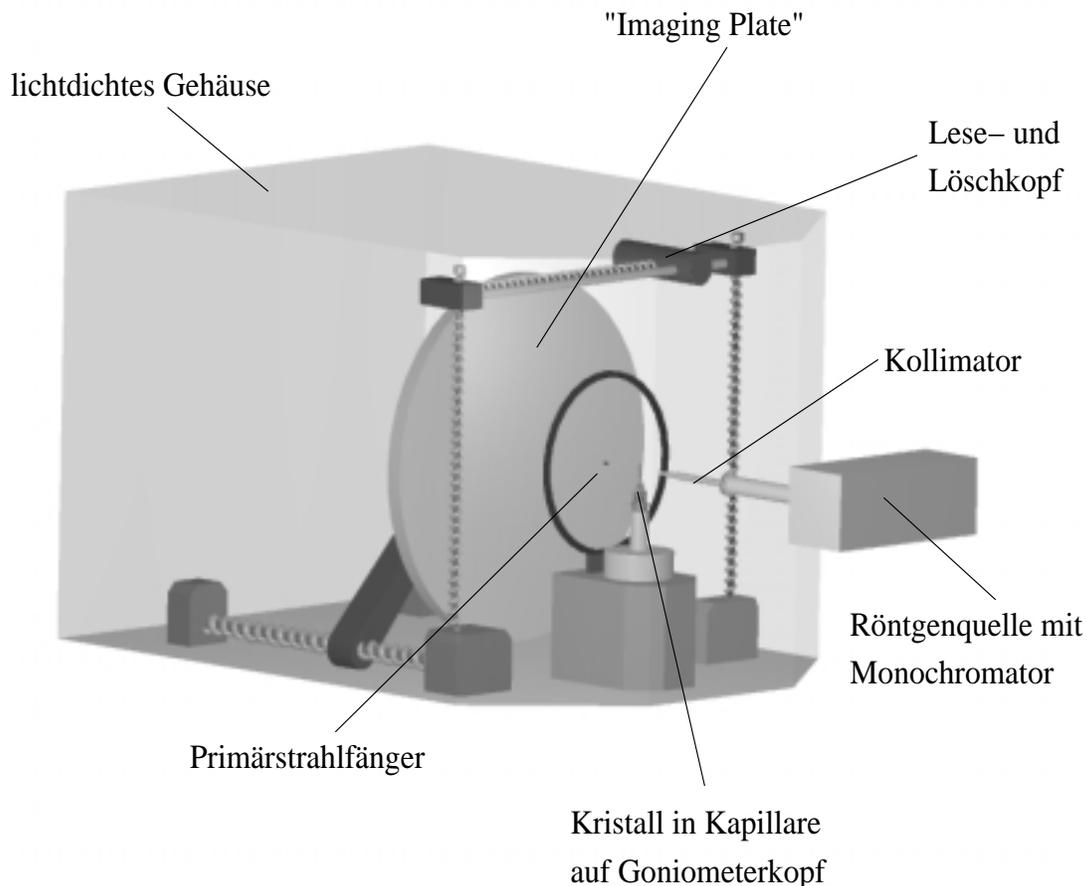


Abb. 1.2.4: Schematischer Aufbau eines Imaging-Plate-Diffraction-System

der Reflexe mit der „richtigen“ Zelle werden diese aber vernachlässigt. Den größten Nachteil des IPDS stellt die fehlende Möglichkeit einer empirischen Absorptionskorrektur dar, da es nicht möglich ist, die Intensität einzelner Reflexe in unterschiedlicher Orientierung zu vermessen. Problematisch ist dies vor allem bei Kristallen, die stark absorbierende Elemente enthalten. Durch Verwendung des Programms X-SHAPE [47] wird dieser Nachteil jedoch weitestgehend kompensiert, sofern ausreichend viele Reflexe gesammelt wurden. Im Verlauf des Programms wird eine mögliche Form des Kristalls auf der Basis äquivalenter Reflexe bei vorgegebener Zusammensetzung und Raumgruppe iterativ angenähert. Basierend auf diesem potentiellen Kristallhabitus werden nun alle Reflexe in einem weiteren Schritt in ihrer Intensität korrigiert.

1.2.3 Strukturlösung

Nachdem nun Informationen über Elementarzelle, Kristallsystem, Raumgruppe und Peakintensitäten vorliegen, muß die Lage der Atome in der asymmetrischen Einheit bestimmt, also ein Strukturmodell erstellt werden. Mit dem Computerprogramm SHELXS-86 [48] hat man die Möglichkeit, entweder einen Ansatz mittels

„Patterson-Synthesen“ oder „Direkten Methoden“ zu erhalten. Dieses Verfahren ist nur dann relativ problemlos, wenn in der Elementarzelle nur wenige schwere neben vielen leichten Atomen vorliegen (Phasenproblem). Mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen werden die Elektronendichtemaxima lokalisiert und man erhält so die Atomlagen der restlichen Atome in der Elementarzelle (SHELX-76 [49]). Konnte ein passendes Strukturmodell gefunden werden, läßt sich dieses schließlich mit dem Computerprogramm SHELXL-93 [50] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least-squares“-Methode) weiter optimieren, indem mit isotropen Temperaturfaktoren zuerst die Lagen der Atome und dann die anisotropen Temperaturfaktoren „verfeinert“ werden. Zur Abschätzung der Qualität der Daten werden mit dem Programm SHELXL-93 [50] Werte für R_{int} („interner Residualwert“) der Definition:

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

mit n : Zahl der symmetrieabhängigen Reflexe,
 F_o^2 : beobachtetes Quadrat der Strukturamplitude,
 $\overline{F_o^2}$: aus symmetrieabhängigen Reflexen gemittelttes Quadrat der Strukturamplitude

bzw.

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

mit $\sigma(F_o^2)$: Standartabweichung der observierten Reflexe,

berechnet, die ein Maß für die Abweichung symmetrieäquivalenter Reflexe von ihrem Mittelwert in der entsprechenden Laueklasse angeben. Die bei der Verfeinerung mit SHELXL-93 zu minimierende Größe wR_2 ist wie folgt definiert:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum_{i=1}^n (w(F_o^2))^2}}$$

und enthält gemäß:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 - bP]^{-1}$$

$$\text{mit } P = 1/3(F_o^2 + 2(F_c^2))$$

einen Wichtungsfaktor w , der besonders die Standardabweichungen ($\sigma(F_o^2)$) quadratisch wichtet. Dabei sind a und b aus der Verfeinerung ermittelte Größen, F_c^2 ist das Quadrat der berechneten Strukturamplitude. Neben dem erhaltenen Wert für wR_2 wird in dieser Arbeit auch noch der konventionelle R-Wert (R_1) angegeben, der als

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^n ||F_o| - |F_c||}{\sum_{i=1}^n |F_o|}$$

definiert ist und damit nicht auf den (observablen !) Quadraten der Strukturamplituden, sondern nur auf deren Beträgen beruht. Ein weiteres Qualitätsmerkmal stellt der „Gütefaktor“ (engl. „Goodness of fit“, $Goof$) S dar.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{n - p}}$$

mit n : Zahl der Reflexe,
 p : Zahl aller verfeinerter Parameter

Hier geht in der Differenz $n - p$ auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. S sollte bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung Werte um 1 annehmen.

1.3 Präparative Methoden

1.3.1 Verwendete Edukte

Die zur Durchführung aller Versuche verwendete Edukte sind in Tab. 1.3.1 zusammengestellt. Sie sind alle kommerziell bei den aufgeführten Firmen erhältlich und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Promethium ist im Rahmen der Möglichkeiten des Instituts als radioaktives Element weder zugänglich noch handhabbar und soll deshalb von der weiteren Diskussion ausgeschlossen werden.

Tab. 1.3.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Reinheit	Anbieter
Pulver bzw. Späne der Selten-Erd-Metalle (M = La – Nd, Sm – Lu; Y)	99,9 %	Chempur (Heraeus), Karlsruhe
Ho ₂ O ₃	99,9 %	Auer-Remy, Hamburg
CsCl	99,9 %	Chempur (Heraeus), Karlsruhe
TeO ₂ (Puratronic)	99,9995 %	Alfa (Johnson Matthey), Karlsruhe
SeO ₂	99,999 %	Chempur (Heraeus), Karlsruhe
Aerosil 380 (SiO ₂)	99,5 %	Degussa, Rheinfelden
Ar	99,998 %	Messer-Griesheim, Krefeld

1.3.2 Reaktionsführung

Quarzglas hat sich aufgrund seiner Temperaturbeständigkeit bis oberhalb 1000°C, des kostengünstigen Einsatzes und seiner leichten flexiblen Verarbeitung zur Darstellung der untersuchten Verbindungen als bisher bestes Ampullenmaterial für die durchgeführten Reaktionen erwiesen. Es wird durch die eingesetzten Reagenzien bei der verwendeten Reaktion erst bei längeren Reaktionszeiten und -Temperaturen oberhalb 850°C angegriffen und verhält sich somit weitestgehend „inert“. Sollte dennoch ein Angriff erfolgen, so kann es zur Bildung von Chalkogenidsilicaten kommen, die in Abschnitt 2.3 näher beschrieben werden.

Zur Herstellung von Quarzglasampullen wird Quarzglasrohr (Durchmesser ca. 12 mm, Wandungsstärke ca. 1,5 mm) in entsprechende Stücke geschnitten und mit Hilfe eines Knallgasbrenners einseitig rund abgeschmolzen. Am offenen Ende wird ein Schliff (NS 14,5) zum Anschluß an den Vakuumpumpstand angesetzt und in einem Abstand von ca. 12 - 15 cm zum geschlossenen Ende derart verjüngt, daß sowohl das Beschicken innerhalb der Glove-Box mit den Edukten, als auch das Abschmelzen an der Vakuumapparatur mit einem einfachen Erdgas-Sauerstoff-Brenner ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist. Die für eine Ansatzgröße von etwa einem Gramm Rohprodukt ausgelegten Quarzglasampullen werden senkrecht

in einem Muffelofen positioniert, damit sich die Edukte samt Flußmittel nicht innerhalb der gesamten Ampulle verteilen. Dies hat den Vorteil, daß sich zum einen im Inneren der Schmelze kein größerer Temperaturgradient aufbauen kann und sich zum anderen die eingesetzten Substanzen allesamt in der Schmelze des Flußmittels aufhalten. Eine schräge Anordnung in einem klappbaren Röhrenofen führt meist dazu, daß sich zwar die Schmelze an einem Ampullenende befindet, die Produkte sich jedoch durch den herrschenden Temperaturgradienten über die Gasphase ausbreiten und in bestimmten Teilen der Ampulle auskristallisieren konnten (siehe Abschnitt 2.2).

1.4 Verwendete Geräte und Computerprogramme

Die verwendeten Geräte sowie die zur Auswertung der Daten benötigten Computerprogramme sind in Tab. 1.4.1 bzw. 1.4.2 zusammengestellt und im Arbeitskreis von Prof. Thomas Schleid (sofern erforderlich als Lizenzversionen) vorhanden. Die Berechnungen wurden auf einem Personal Computer Intel Pentium II (166 MHz) durchgeführt.

Tab. 1.4.1: Verwendete Geräte

Gerätetyp	Modell	Hersteller
Argon-Glovebox	Labmaster MB 130 und MB 150-G-I	M. Braun, Garching
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe, Darmstadt
Weissenberg-Kamera	WB-Goniometer 100	Huber, Rimsding
Flächendiffraktometer	IPDS	Stoe, Darmstadt
Mikroskop	SZ 40	Olympus, Tokyo (Japan)

Tab. 1.4.2: Verwendete Programme und ihre Funktion

Programm	Funktion	Referenz
WinXPOW 1.03	Programm zur Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktometer-Messungen und zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. Stoe)	[45]
SHELX-76	Programm zur Strukturermittlung aus den Daten des Einkristalldiffraktometers (incl. Differenz-Fourier-Synthese und „least-squares“-Verfeinerung)	[49]
SHELXS-86	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen (incl. „Direkte Methoden“ und „Patterson-Synthese“)	[48]
SHELXL-93	Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthese zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen	[50]
SHELXL-97	Weiterentwicklung der Programme SHELXS-86 und SHELXL-93	[51]
X-RED	Programm zur Raumgruppenbestimmung und zur numerischen Absorptionskorrektur, basierend auf dem Programm X-SHAPE	[52]
X-SHAPE	Programm zur Berechnung eines Kristallhabitus aus äquivalenten Reflexen, basierend auf dem Programm HABITUS [47]	[53]
X-STEP	Arbeitsoberfläche, die die Programme SHELXS-86 und SHELXL-93 nutzt	[54]
Diamond 2.0	Programm zur graphischen Darstellung von Molekülen, Elementarzellen und Kristallstrukturen	[55]
MAD/ MAPLE 4.0	Programm zur Berechnung von Teilchenabständen und Winkeln sowie Werten für MEFIR, MAPLE und ECoN aus Strukturdaten	[56,57]

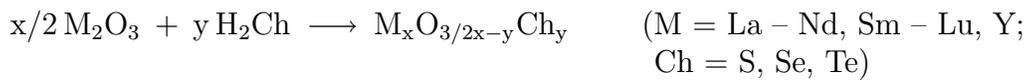
Kapitel 2

Spezieller Teil

2.1 Oxidselenide der Selten-Erd-Metalle

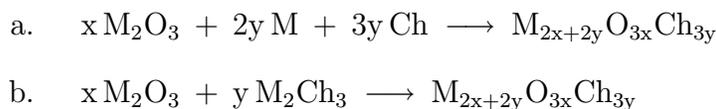
2.1.1 Vorbemerkungen

Zur Darstellung von Oxidchalkogeniden sind verschiedene Verfahren denkbar, die mit ihren Vor- und Nachteilen zunächst kurz erörtert werden sollen. Man könnte Selten-Erd-Sesquioxide bei hohen Temperaturen (500 - 800°) im Chalkogenwasserstoffstrom gemäß:



umsetzen, wobei eine Möglichkeit der Abwandlung darin liegt, das elementare Chalkogen durch einen heißen Wasserstoffstrom über das Oxid strömen zu lassen. Eigene Versuche, in denen H_2S über Gd_2O_3 bei 750° geführt wurde, haben jedoch gezeigt, daß auf diese Weise nur Gd_2S_3 (A-Typ) [15] dargestellt werden kann. Es könnte jedoch daraus eine Methode erwachsen, große Mengen an Sesquichalkogenid aus relativ billigem Sesquioxid industriell zu gewinnen.

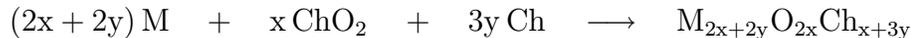
Ein anderes, bereits erfolgreich eingesetztes Verfahren, geht von Selten-Erd-Sesquioxid und -Sesquichalkogenid aus, wobei letzteres erst „*in situ*“ oder in einer getrennten vorgelagerten Reaktion gebildet werden kann.



Der Zusatz von Alkalihalogenid als Flußmittel verbessert dabei deutlich die Bildung von Einkristallen, beschleunigt die Umsetzung und erhöht die Ausbeute an Produkt. Eigene Versuche haben gezeigt, daß im Falle der schwereren Chalkogenide der Umsatz ohne Flußmittel oft unvollständig ist und Teile des Selten-Erd-Sesquioxids und -Chalkogenids unumgesetzt zurückbleiben. Das Problem hierbei liegt in der Mobilisierung des im Handel befindlichen hochgeglühten

und deshalb reaktionsträgen Selten-Erd-Oxids, die auch nur teilweise durch Flußmitteleinsatz verbessert werden kann.

Es wurde deshalb ein neuer Zugang unter Umgehung des Selten-Erd-Sesquioxids entwickelt. Man setzt hierbei SeO_2 bzw. TeO_2 als Sauerstoffträger mit reaktivem Selten-Erd-Metall um, während das Sauerstoff-Chalkogen-Verhältnis durch Zuschlag von elementarem Chalkogen (Selen bzw. Tellur) eingestellt werden kann.



(M = La – Nd, Sm – Lu, Y; Ch = Se, Te)

Oxidselenide mit einem Sauerstoff-Selen-Verhältnis größer 2:1 sind über dieses Verfahren allerdings nicht zugänglich. Eine Schwäche die angesichts fehlender Beispiele in der untersuchten Verbindungsklasse und bei den entsprechenden Oxidsulfiden jedoch tolerierbar erscheint.

2.1.2 Die Oxidselenide $M_{10}OSe_{14}$

2.1.2.1 Vorbemerkungen

Der bislang sauerstoffärmste Formeltyp für die Verbindungsklasse der Selten-Erd-Oxidsulfide $M_{10}OS_{14}$ ($M = La - Sm$ [18], Gd [19, 58]) war in seiner Struktur und chemischer Identität lange umstritten. Hielt man ihn anfänglich für ein reines Sulfid (M_2S_3), das als B-Typ der Sesquisulfide im tetragonalen Kristallsystem mit $Z = 40$ kristallisiert [20], so legten erste (orientierende) Einkristalluntersuchungen eine Zusammensetzung M_5S_7 nahe, bei der offenbar $1/2 O^{2-}$ pro Formeleinheit in tetraedrischer Koordination von M^{3+} übersehen wurde. Schließlich stellte sich heraus [21], daß es sich um ein sauerstoffarmes Oxidsulfid der Zusammensetzung $M_{10}OS_{14}$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle handelt. Noch in der gleichen Arbeit wiesen die Autoren die isotrukturrellen Verbindungen des Selen $M_{10}OSe_{14}$ mit allerdings geringerer Existenzbreite ($M = La - Pr$) [21] nach.

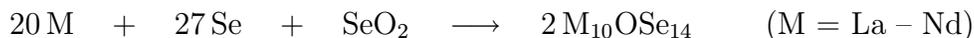
Diese bereits seit 1970 [21, 59, 60] bekannten Verbindungen ($M_{10}OSe_{14}$) konnten erstmalig durch gezielten Einsatz von SeO_2 als Sauerstoffquelle kontrolliert dargestellt werden. Bislang diente entweder Lanthanidsesquioxid (M_2O_3) mit der bereits erörterten Problematik, eine nicht genau bestimmte Kontaminierung des Metalls mit Oxid bzw. der ebenfalls kaum reproduzierbare Feuchtigkeitsgehalt des eingesetzten Flußmittels oder des Ampullenmaterials als Ursprung des Sauerstoffs im Produkt. Wie leicht eine solche Bildung dann erfolgen kann, wird ersichtlich, wenn man bedenkt, daß bereits *ein* Sauerstoffteilchen auf vierzehn Selenatome zur quantitativen Erzeugung ausreicht.

Trotz all dessen waren bisher keine Einkristalle dieser Verbindungsklasse untersucht worden. Dies erscheint umso notwendiger, als in der Literatur die Gitterkonstante a ($= 1500$ pm [21, 60]) der tetragonalen Verbindung $Pr_{10}OSe_{14}$ *kleiner* beschrieben wird, als die der analogen Schwefelverbindung $Pr_{10}OS_{14}$ ($a = 1510$ pm [21, 60]). Ebenso wurde durch die Ausdehnung des Existenzbereichs der Verbindungsklasse $M_{10}OS_{14}$ auf das Gadolinium [19] über Betrachtungen zu den Ionenradienverhältnissen die Existenz des bisher nicht beschriebenen $Nd_{10}OSe_{14}$ höchst wahrscheinlich.

Neue Aspekte zum Verständnis der Struktur erschienen mit einer Veröffentlichung über $Nd_4S_3Se_3$ [61, 62], die sich von $M_{10}OSe_{14}$ nur insofern unterscheidet, als daß die Sauerstoffposition von Schwefel und die Selenpositionen alternativ von Schwefel oder Selen eingenommen werden. Ebenfalls interessant sind die Verbindungen $NaM_{10}NS_{14}$ [63, 64], in denen die Sauerstofflage von Nitrid (N^{3-}) besetzt wird und zum Ladungsausgleich Natrium (als Na^+) in eine Lücke der Struktur eingebaut wird.

2.1.2.2 Darstellung von $M_{10}OSe_{14}$

Die gewünschten Verbindungen lassen sich durch Umsetzung der reinen, sauerstofffreien Metalle mit stöchiometrischen Mengen Selen und Selen(IV)oxid aus Caesiumchlorid als Flußmittel gewinnen.



Als Reaktionsbehälter werden auf $1 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuierte Quarzglasampullen benutzt, in denen die Reaktion binnen 4d bei $800^\circ C$ quantitativ abläuft. Zur Bildung von Kristallen höherer Qualität wird innerhalb 4d auf $500^\circ C$ langsam abgekühlt. Anschließend kann die Temperatur rasch (5h) auf Raumtemperatur abgesenkt werden, da unter diesen Bedingungen keine weiteren reaktiven Vorgänge mehr zu erwarten sind. Man erhält reinphasige Produkte, die zudem eine Vielzahl an isolierbaren, flächenreichen Einkristallen enthalten. Die Farbe der Verbindungen ist für Lanthan als karminrot zu beschreiben, für die Elemente Cer, Praseodym und Neodym beobachtet man eine rubinrote, bzw. in Schichtdicken größer ca. $5\mu m$ eine schwarze Farbe.

Je ein Kristall guter Qualität wird pro Verbindung ausgewählt und auf dem IPDS vermessen. Die Details der Datensammlungen und die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für $La_{10}OSe_{14}$, $Ce_{10}OSe_{14}$, $Pr_{10}OSe_{14}$ und $Nd_{10}OSe_{14}$ sind in den Tabellen 2.1.2.1 – 2.1.2.3 zusammengefaßt.

Tab. 2.1.2.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $M_{10}OSe_{14}$
 (M = La; Ce; Pr; Nd)

Kristallographische Daten

Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	I4 ₁ /acd (Nr. 142)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	8
Gitterkonstanten, a/pm:	1592,04(9); 1578,96(9); 1568,74(8); 1559,83(8)
c/pm:	2106,5(1); 2086,6(1); 2073,4(1); 2062,9(1)
molares Volumen ($V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$):	401,91(6); 391,59(6); 384,10(6); 377,82(6)
berechnete Dichte ($D_x/g \cdot cm^{-3}$):	6,247; 6,442; 6,588; 6,786

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	-22 $\leq h \leq 22$, -22 $\leq k \leq 22$, -29 $\leq l \leq 29$; -23 $\leq h \leq 23$, -23 $\leq k \leq 23$, -30 $\leq l \leq 30$; -22 $\leq h \leq 22$, -22 $\leq k \leq 22$, -29 $\leq l \leq 29$; -22 $\leq h \leq 22$, -22 $\leq k \leq 22$, -30 $\leq l \leq 30$
Meßgrenze ($\Theta_{max}/grad$):	30,24; 31,55; 30,38; 31,64
F(000):	8432; 8512; 8592; 8672
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	34,70; 36,69; 38,66; 40,58

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Korrek- tur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($g \cdot 10^{-4}$):	0,7(1); 0,3(1); 0,4(1); 2,3(1)
Zahl der gemessenen Reflexe:	36621; 52742; 43025; 39083
davon symmetrieunabhängig:	1999; 2178; 1926; 2117
R_{int} (R_σ):	0,118 (0,051); 0,126 (0,047); 0,100 (0,034); 0,087 (0,026)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	1500; 1666; 1561; 1820

Strukturverfeinerung

Streu Faktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,038 (0,069); 0,034 (0,066); 0,032 (0,052); 0,038 (0,049)
w R_2 (für alle Reflexe):	0,078; 0,057; 0,067; 0,096
Goodness of Fit:	0,986; 0,972; 0,986; 1,037
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6$ pm ³):	1,51 / -2,34 / 0,39; 1,15 / -1,29 / 0,32;
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	1,31 / -1,60 / 0,29; 2,37 / -2,82 / 0,44

Tab. 2.1.2.2: Lageparameter für $M_{10}OSe_{14}$ ($M = La - Nd$)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
La₁₀OSe₁₄:				
La1	(32g)	0,13003(4)	0,02695(4)	0,04721(2)
La2	(32g)	0,37036(4)	0,25435(4)	0,05965(2)
La3	(16f)	0,13330(4)	0,38330(4)	1/8
O	(8a)	0	1/4	3/8
Se1	(32g)	0,02192(6)	0,38134(7)	0,00124(4)
Se2	(32g)	0,34224(7)	0,07046(7)	0,09270(4)
Se3	(32g)	0,03914(6)	0,07100(7)	0,17174(4)
Se4	(16e)	0,35523(9)	0	1/4
Ce₁₀OSe₁₄:				
Ce1	(32g)	0,13000(3)	0,02686(3)	0,04741(2)
Ce2	(32g)	0,37049(3)	0,25428(3)	0,05949(2)
Ce3	(16f)	0,13347(3)	0,38347(3)	1/8
O	(8a)	0	1/4	3/8
Se1	(32g)	0,02201(4)	0,38106(5)	0,00168(3)
Se2	(32g)	0,34256(5)	0,07063(5)	0,09262(3)
Se3	(32g)	0,03891(5)	0,07076(4)	0,17178(3)
Se4	(16e)	0,35487(6)	0	1/4
Pr₁₀OSe₁₄:				
Pr1	(32g)	0,12991(3)	0,02686(3)	0,04742(2)
Pr2	(32g)	0,37071(3)	0,25436(3)	0,05951(2)
Pr3	(16f)	0,13364(3)	0,38364(3)	1/8
O	(8a)	0	1/4	3/8
Se1	(32g)	0,02218(5)	0,38111(5)	0,00199(4)
Se2	(32g)	0,34290(6)	0,07081(5)	0,09262(4)
Se3	(32g)	0,03885(5)	0,07057(5)	0,17167(4)
Se4	(16e)	0,35463(7)	0	1/4
Nd₁₀OSe₁₄:				
Nd1	(32g)	0,12963(3)	0,02694(3)	0,04743(2)
Nd2	(32g)	0,37075(3)	0,25459(3)	0,05933(2)
Nd3	(16f)	0,13381(3)	0,38381(3)	1/8
O	(8a)	0	1/4	3/8
Se1	(32g)	0,02249(5)	0,38122(5)	0,00236(4)
Se2	(32g)	0,34298(5)	0,07106(5)	0,09269(4)
Se3	(32g)	0,03876(5)	0,07060(5)	0,17159(4)
Se4	(16e)	0,35395(7)	0	1/4

Tab. 2.1.2.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $M_{10}OSe_{14}$
 (M = La – Nd) in der Form $\exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$ (U_{ij} /pm²)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La₁₀OSe₁₄:						
La1	164(3)	126(3)	64(2)	3(2)	9(2)	14(2)
La2	133(3)	126(3)	95(2)	12(2)	-13(2)	14(2)
La3	129(2)	= U_{11}	77(3)	3(2)	= - U_{23}	2(3)
O	178(46)	= U_{11}	94(51)	0	0	0
Se1	145(5)	162(5)	122(4)	-21(4)	13(3)	18(4)
Se2	217(5)	128(5)	78(4)	10(3)	33(3)	12(4)
Se3	127(5)	158(5)	89(4)	-3(3)	11(3)	1(4)
Se4	135(7)	139(6)	82(5)	3(4)	0	0
Ce₁₀OSe₁₄:						
Ce1	158(2)	118(2)	89(2)	3(1)	9(1)	13(1)
Ce2	132(2)	119(2)	120(2)	11(1)	-7(2)	16(2)
Ce3	124(2)	= U_{11}	95(2)	2(1)	= - U_{23}	5(2)
O	156(30)	= U_{11}	88(42)	0	0	0
Se1	132(3)	140(3)	145(3)	-19(3)	9(3)	18(3)
Se2	216(4)	120(3)	96(3)	11(3)	37(3)	12(3)
Se3	124(3)	154(3)	106(3)	-9(3)	10(3)	1(3)
Se4	133(5)	125(4)	106(5)	8(3)	0	0
Pr₁₀OSe₁₄:						
Pr1	236(2)	194(2)	163(2)	1(1)	10(1)	13(2)
Pr2	206(2)	197(2)	199(2)	15(1)	-9(2)	-15(2)
Pr3	198(2)	= U_{11}	177(3)	4(1)	= - U_{23}	1(2)
O	234(33)	= U_{11}	146(46)	0	0	0
Se1	202(3)	221(4)	221(4)	-21(3)	14(3)	17(3)
Se2	283(4)	197(3)	178(3)	8(3)	37(3)	16(3)
Se3	195(3)	227(3)	180(3)	-13(3)	133(3)	-7(3)
Se4	205(5)	202(5)	190(5)	11(4)	0	0
Nd₁₀OSe₁₄:						
Nd1	200(2)	162(2)	148(2)	1(1)	10(1)	13(2)
Nd2	184(2)	163(2)	182(2)	9(1)	0(1)	-20(1)
Nd3	164(2)	= U_{11}	157(3)	4(1)	= - U_{23}	2(2)
O	111(24)	= U_{11}	87(38)	0	0	0
Se1	169(3)	180(3)	197(4)	-18(3)	7(3)	16(2)
Se2	249(4)	155(3)	158(3)	10(3)	36(3)	15(3)
Se3	162(3)	188(3)	164(3)	-5(3)	7(3)	-1(3)
Se4	171(5)	165(4)	169(4)	5(4)	0	0

2.1.2.3 Strukturbeschreibung von $M_{10}OSe_{14}$

In der Struktur von $M_{10}OSe_{14}$ ($M = La - Nd$) liegen neben einer O^{2-} - (8a) und vier Se^{2-} - ($3 \times 32g$, $1 \times 16e$) drei kristallographisch unterschiedliche M^{3+} -Lagen ($2 \times 32g$, $1 \times 16f$) vor. Dabei betätigt sich M2 bei der Bildung von diskreten $[(O^{2-})((M2)^{3+})_4]$ -Tetraedern, die in einem „Meer“ aus Selen (Se1 - Se4) und „Restmetall“ (M1 und M3) gemäß $[O(M2)_4]Se_7M_6Se_7$ eingebettet, isoliert vorliegen. Der „sauerstofffreie“ Teil der Struktur ($M_{10}Se_{14}$) bildet ein kompliziertes dreidimensionales Netzwerk, das Vergleiche zur Struktur von La_3Se_4 bzw. $C-La_2Se_3$ [66] zuläßt. Wie dort ist auch hier ein Metallatom (M3) in der Form eines Dodekaeders mit $\bar{4}$ -Symmetrie achtfach durch Selen koordiniert. Bei Betrachtung der Umgebung der übrigen beiden Kationensorten fällt jeweils ein recht großer M-Se-Abstand (vgl. Tab. 2.1.2.5) auf, so daß sich beide als doppelt überkappte trigonale Prismen gemäß $(M1)Se_{(7+1)}$ bzw. $(M2)OSe_{(6+1)}$ beschreiben lassen. Alle drei Koordinationspolyeder sind in den Abb. 2.1.2.1 - 2.1.2.3 dargestellt.

Abb. 2.1.2.4 zeigt ein isoliertes $[O(M2)_4]^{10+}$ -Tetraeder, dessen Koordination um $(M2)^{3+}$ durch insgesamt 20 Se^{2-} vervollständigt wurde. Die Verteilung der isolierten Tetraeder in der Elementarzelle ist in Abb. 2.1.2.5 dargestellt.

Anhand der Gitterkonstanten der vier isotypen sauerstoffarmen Oxidselenide $M_{10}OSe_{14}$ und der sechs analogen Oxidsulfide $M_{10}OS_{14}$ [67] lassen sich sehr schön die Auswirkungen der Lanthanidenkontraktion und des Austausches des Chalkogenidanions (Selen gegen Schwefel) beobachten: fallende Achslängen (Abb. 2.1.2.6) bei steigender Atomnummer des Lanthanids, die im Einklang mit den in Tab. 2.1.2.5 aufgeführten M^{3+} - Se^{2-} - und M^{3+} - O^{2-} -Abständen stehen. Das sauerstoffzentrierte $[O(M2)_4]$ -Tetraeder weist vier gleich lange M2-O-Abstände von 248 ($M = La$) bis 243 pm ($M = Nd$), aber unterschiedliche Tetraederkantenlängen (M2-M2) von 401 und 413 pm ($M = La$) bis 393 und 404 pm ($M = Nd$) auf. Dadurch resultieren auch Abweichungen vom idealen M2-O-M2-Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) mit $107,92^\circ$ ($4 \times$) und $112,62^\circ$ ($2 \times$) für die Lanthan- und $108,11^\circ$ ($4 \times$) und $112,24^\circ$ ($2 \times$) für die Neodymverbindung. Die M2-M2-Anstände der $[O(M2)_4]$ -Tetraeder sind jedoch nicht die kürzesten Metall-Metall-Abstände in der Struktur, da mit 389 ($M = La$) bis 381 pm ($M = Nd$) M1-M1-Abstände auftreten, die noch kleiner sind. Kein Se^{2-} - Se^{2-} -Abstand ist kürzer als 344 (Se2-Se3) in $La_{10}OSe_{14}$ bzw. 337 pm in $Nd_{10}OSe_{14}$ und mit Minimalwerten von 340 ($M = La$) bzw. 335 pm ($M = Nd$) kann auch für die O^{2-} - Se^{2-} -Abstände von einer „Bindung“ zwischen chemisch nicht identischen Anionen keine Rede sein. Außer über die Koordinationszahlen der Kationen macht Tab. 2.1.2.4 auch Aussagen zur Umgebung der Anionen. Neben der tetraedrischen M^{3+} -Anordnung um O^{2-} ist Se1 (4+1)-fach (verzerrt tetragonal pyramidal), Se2 (5+1)-fach (verzerrt oktaedrisch), Se3 fünffach (tetragonal pyramidal) und Se4 sechsfach (oktaedrisch) von Kationen koordiniert.

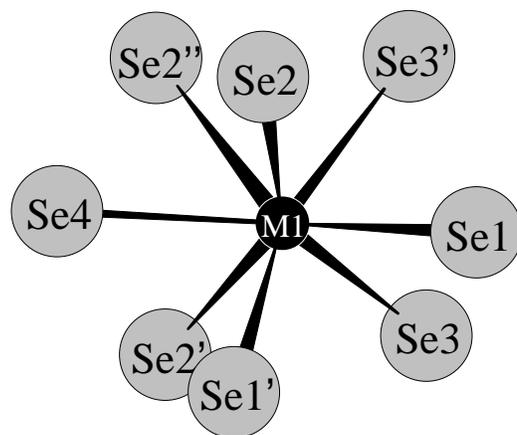


Abb. 2.1.2.1: Koordination um M1

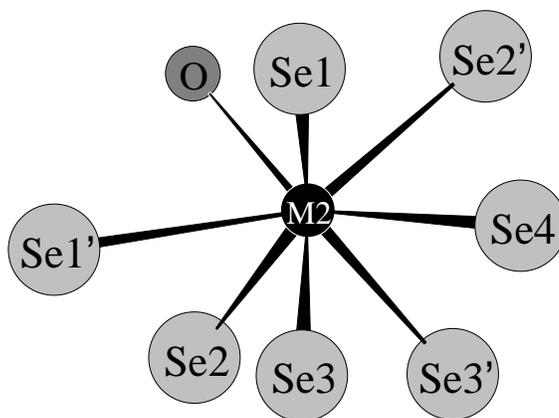


Abb. 2.1.2.2: Koordination um M2

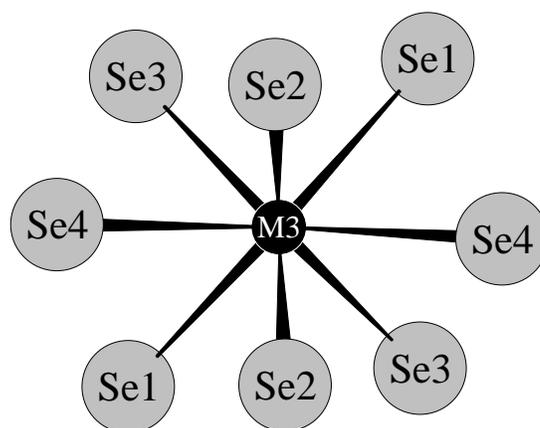


Abb. 2.1.2.3: Koordination um M3

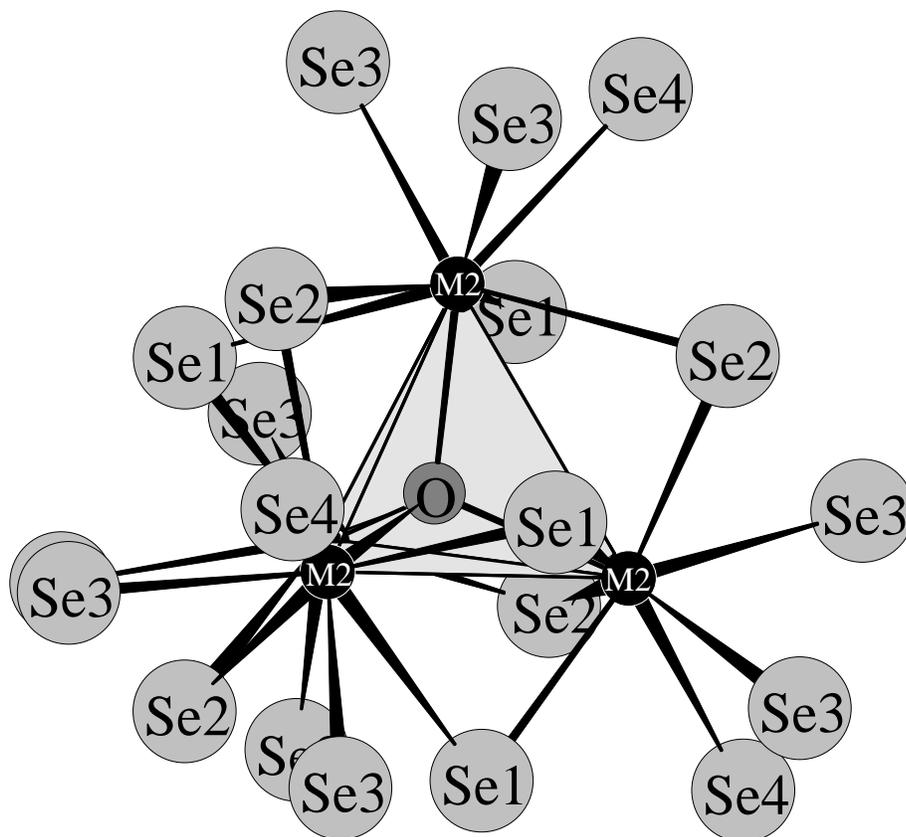


Abb. 2.1.2.4: Isoliertes $[O(M2)_4]^{10+}$ -Tetraeder in anionischer Umgebung von 20 Se^{2-} in $M_{10}OSe_{14}$

Tab. 2.1.2.4: Motive gegenseitigen Zuordnung in $M_{10}OSe_{14}$ (M = La – Nd)

	O	Se1	Se2	Se3	Se4	CN
M1	0/0	2/2	3/3	2/2	1/2	8
M2	1/4	2/2	2/2	2/2	1/2	8
M3	0/0	2/1	2/1	2/1	2/2	8
CN	4	5	6	5	6	

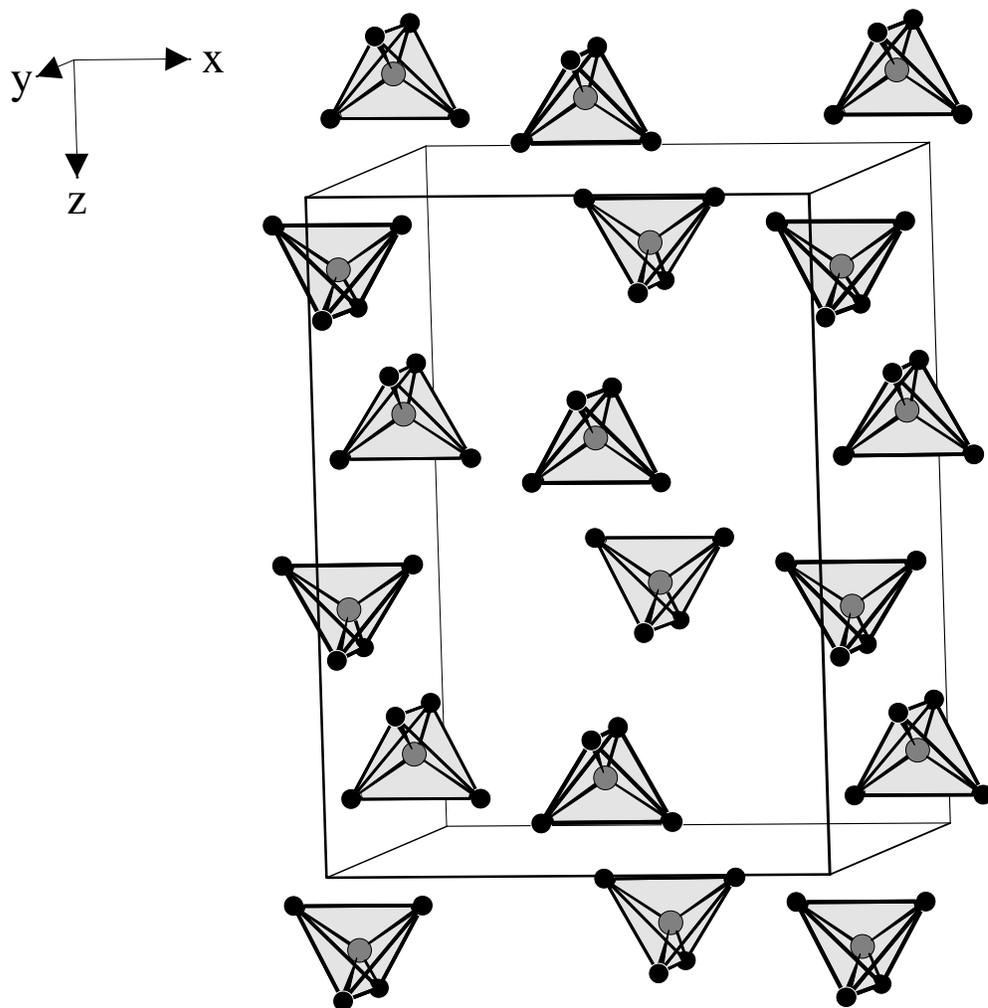


Abb. 2.1.2.5: Verteilung der $[O(M2)_4]$ -Tetraeder in der tetragonal-innenzentrierten Elementarzelle von $M_{10}OSe_{14}$

Tab. 2.1.2.5: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $M_{10}OSe_{14}$
 (M = La – Nd)

$M_{10}OSe_{14}$			La	Ce	Pr	Nd
Abstände [pm]:						
M1	– Se1	(1×)	298,7	296,4	294,3	292,4
	– Se4	(1×)	301,1	298,2	296,2	294,1
	– Se2	(1×)	306,0	303,4	301,5	300,2
	– Se1'	(1×)	306,2	304,2	302,2	300,2
	– Se3	(1×)	307,7	304,7	302,5	300,6
	– Se2''	(1×)	309,8	307,1	305,4	303,8
	– Se3'	(1×)	310,0	307,9	306,1	304,6
	– Se2''	(1×)	357,9	355,4	353,8	352,4
M2	– O	(1×)	248,2	246,1	244,2	243,0
	– Se1	(1×)	294,5	291,8	289,9	288,0
	– Se2	(1×)	304,2	301,3	299,2	297,6
	– Se3	(1×)	308,8	305,6	304,1	302,4
	– Se3'	(1×)	314,9	312,0	310,1	308,6
	– Se4	(1×)	320,1	317,9	316,3	314,9
	– Se2'	(1×)	329,1	326,2	323,6	321,5
	– Se1'	(1×)	348,3	345,2	343,3	342,2
M3	– Se3	(2×)	300,6	298,0	296,2	294,5
	– Se2	(2×)	308,1	305,5	303,4	301,8
	– Se1	(2×)	315,3	311,8	309,3	306,9
	– Se4	(2×)	322,8	319,7	317,5	315,8
O	– M2	(4×)	248,2	246,1	244,2	243,0
.....						
Winkel [grd]:						
M2–O–M2	(4×)		107,92	107,98	108,01	108,11
	(2×)		112,62	112,51	112,43	112,24

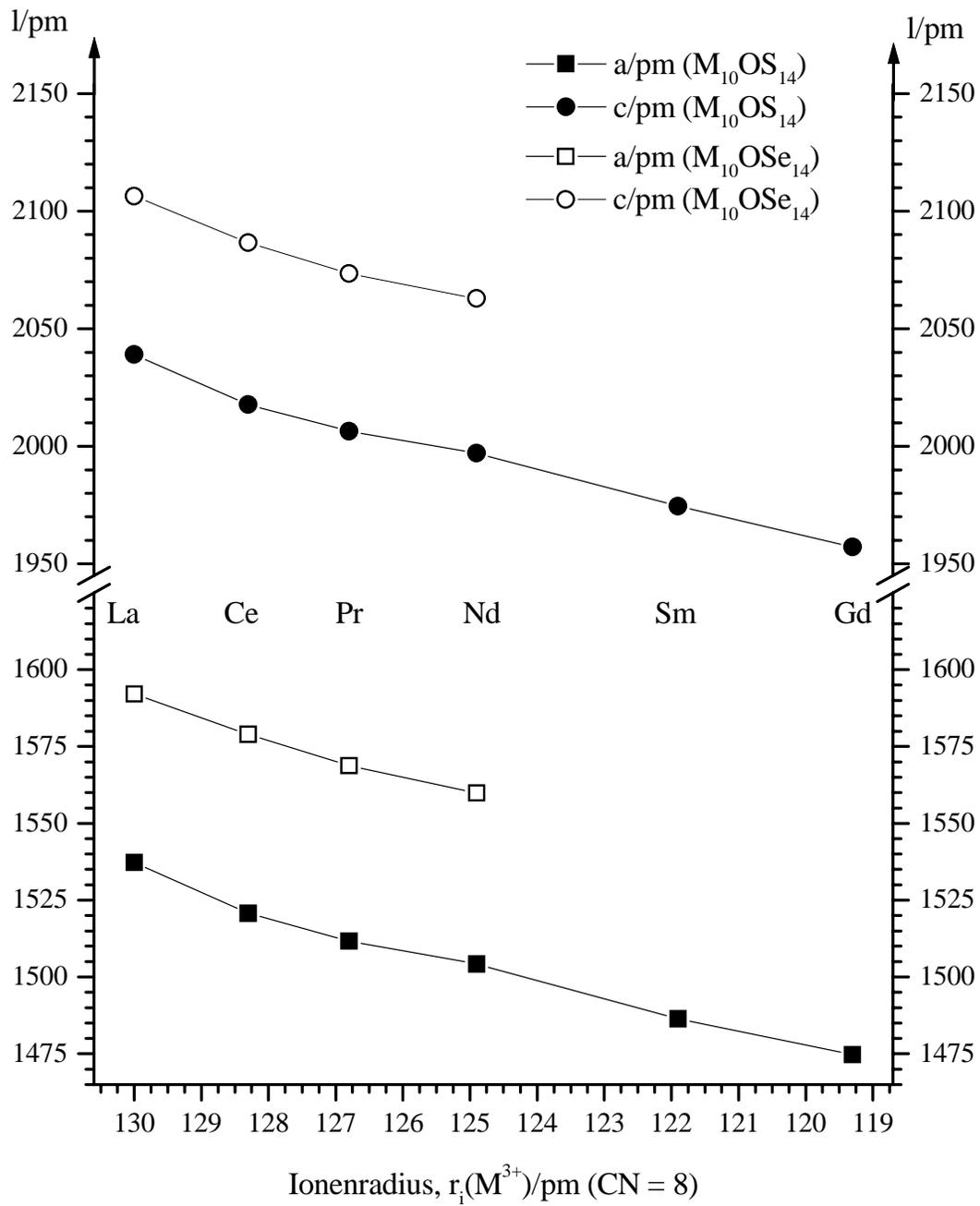


Abb. 2.1.2.6: Vergleichende Auftragung der Achslängen (l/pm) für $M_{10}OSe_{14}$ und $M_{10}OS_{14}$ gegen den Ionenradius [16, 17] des Lanthanid-Kations

2.1.3 Das Oxidselenid Pr_2OSe_2

2.1.3.1 Vorbemerkungen

Vor nicht allzu langer Zeit wurden bei den Selten-Erd-Oxidsulfiden zwei Modifikationen des Formeltyps M_2OS_2 dargestellt und röntgenographisch charakterisiert [23], die überraschenderweise zuvor völlig unbekannt waren. Zunächst war unter Hochdruckbedingungen für die Elemente von Erbium bis Ytterbium [22] eine monokline Form (M_2OS_2 -II) dieser Zusammensetzung entdeckt worden, wonach kurze Zeit später unter „Normaldruck“-Bedingungen der Existenzbereich auf die Elemente Samarium [25], Terbium [68], Dysprosium [23] und Yttrium [24] erweitert werden konnte. Daneben gelang es fast gleichzeitig, eine weitere Modifikation (M_2OS_2 -I) [23] für Dy_2OS_2 zu gewinnen, die durchaus strukturelle Gemeinsamkeiten mit der etwas länger bekannten Modifikation höherer Röntgengichte (M_2OS_2 -II) aufweist. Eine zu einer dieser Modifikationen isotype Verbindung war bei den Oxidseleniden bislang unbekannt.

2.1.3.2 Darstellung von Pr_2OSe_2

Man erhielt sie bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen an Praseodym-Metall mit Selen(IV)oxid und Selen. Die Reaktion wurde zur besseren Durchmischung und Kristallisation in geschmolzenem CsCl als Flußmittel durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente wie üblich eine auf $1 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuierte Quarzglasampulle, in der die Reaktion binnen 4 d bei 800°C ablief. Nach langsamer Abkühlung innerhalb von 4 d auf 500°C wurde die Temperatur vollends auf Raumtemperatur abgesenkt. Gemäß der Gleichung



erhält man neben einkristallinem $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$ (vgl. Kap. 2.1.2) auch Pr_2OSe_2 als blaßgrüne, transparente, quaderförmigen Einkristalle, die wie $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$ ebenfalls hydrolysestabil sind. Eine Einkristalluntersuchung wurde mit Hilfe eines IPDS-Diffraktometers vorgenommen und die Lageparameter der Atome bestimmt (Tab. 2.1.3.1 – 2.1.3.3) wobei sich die untersuchte Verbindung als Pr_2OSe_2 (und isotyp mit M_2OS_2 -II) herausstellte. Es wurden darüber hinaus ausreichend viele Kristalle ausgelesen, um ein Pulverdiffraktogramm (Abb. 2.1.4.1) anzufertigen, nach Indizierung der Reflexe die Substanz eindeutig zu identifizieren und eine Gitterkonstanten-Verfeinerung (vgl. Tab. 2.1.3.1) vorzunehmen.

Tab. 2.1.3.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für Pr₂OSe₂**Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4
Gitterkonstanten ^a ,	
a/pm:	880,84(5)
b/pm:	731,03(5)
c/pm:	731,42(4)
β/grd:	100,219(6)
Gitterkonstanten ^b ,	
a/pm:	882,05(6)
b/pm:	732,89(5)
c/pm:	732,94(5)
β/grd:	100,299(7)
molares Volumen (V _m /cm ³ ·mol ⁻¹) ^b :	70,19(1)
berechnete Dichte (D _x /g·cm ⁻³) ^a :	6,493

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-Kα (Graphitmonochromator; λ = 71,07 pm)
Meßbereich:	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10
Meßgrenze (Θ _{max} /grad):	30,28
F(000):	776
Absorptionskoeffizient (μ/mm ⁻¹):	36,08

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion (g · 10 ⁻⁴):	44(1)
Zahl der gemessenen Reflexe:	5338
davon symmetrieunabhängig:	1377
R _{int} (R _σ):	0,057 (0,044)
Zahl der Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o):	1145

Strukturverfeinerung

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R ₁ (mit 4σ-Schranke):	0,033 (0,021)
wR ₂ :	0,036
Goodness of Fit:	0,911
Elektronendichten (ρ(e ⁻)·10 ⁶ pm ³):	1,28 / -1,37 / 0,33
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

^a aus Pulverdaten (83 indizierte Reflexe); ^b aus Einkristalldaten

Tab. 2.1.3.2: Lageparameter für Pr₂OSe₂

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr1	(4e)	0,57410(3)	0,64943(4)	0,82376(4)
Pr2	(4e)	0,14172(3)	0,55351(4)	0,75435(4)
O	(4e)	0,3852(4)	0,0844(5)	0,3507(5)
Se1	(4e)	0,68023(6)	0,12865(7)	0,06627(7)
Se2	(4e)	0,07857(6)	0,22272(7)	0,02885(7)

Tab. 2.1.3.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für Pr₂OSe₂ in der Form $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$ (U_{ij}/pm^2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pr1	48(1)	42(1)	47(1)	12(1)	10(1)	-4(1)
Pr2	47(2)	34(1)	48(1)	-1(1)	4(1)	6(1)
O	42(18)	99(17)	90(16)	-8(14)	26(13)	-1(14)
Se1	78(3)	68(2)	75(2)	-16(2)	33(2)	-11(2)
Se2	60(3)	47(2)	53(2)	10(2)	10(2)	5(2)

2.1.3.3 Strukturbeschreibung von Pr₂OSe₂

Wie schon im Falle von M₁₀OSe₁₄ (vgl. Kap. 2.1.2) sind wiederum sauerstoffzentrierte [OM₄]-Tetraeder das Hauptmerkmal der Struktur. Diese Tetraeder können jedoch allein schon aus Gründen ihres Sauerstoff-Metall-Verhältnisses von 1:2 (vgl. O:M = 1:10 in M₁₀OSe₁₄) nicht mehr isoliert vorliegen. Statt dessen treten in Pr₂OSe₂ [O₂M₆]-Tetraederdoppel auf, deren Verknüpfung über eine (Pr1-Pr1)-Tetraederkante erfolgt. Mit vollständiger Koordination der Kationen liegt dann eine dimere [O₂M₆]O₆Se₁₆-Einheit vor (Abb. 2.1.3.2). Durch weitere Verknüpfung der [O₂M₆]-Tetraederdoppel über vier der hier vorliegenden sechs (terminalen) Ecken werden gewellte unendliche Schichten gemäß $\infty^2\{[\text{O}(\text{Pr}1)_{3/3}(\text{Pr}2)_{1/1}]^{4+}\}$ ausgebildet (Abb. 2.1.3.3), indem terminales Pr1 eines Tetraederdoppels gleichzeitig zur verknüpfenden Ecke eines Nachbartetraederdoppels wird (und umgekehrt), so daß nur

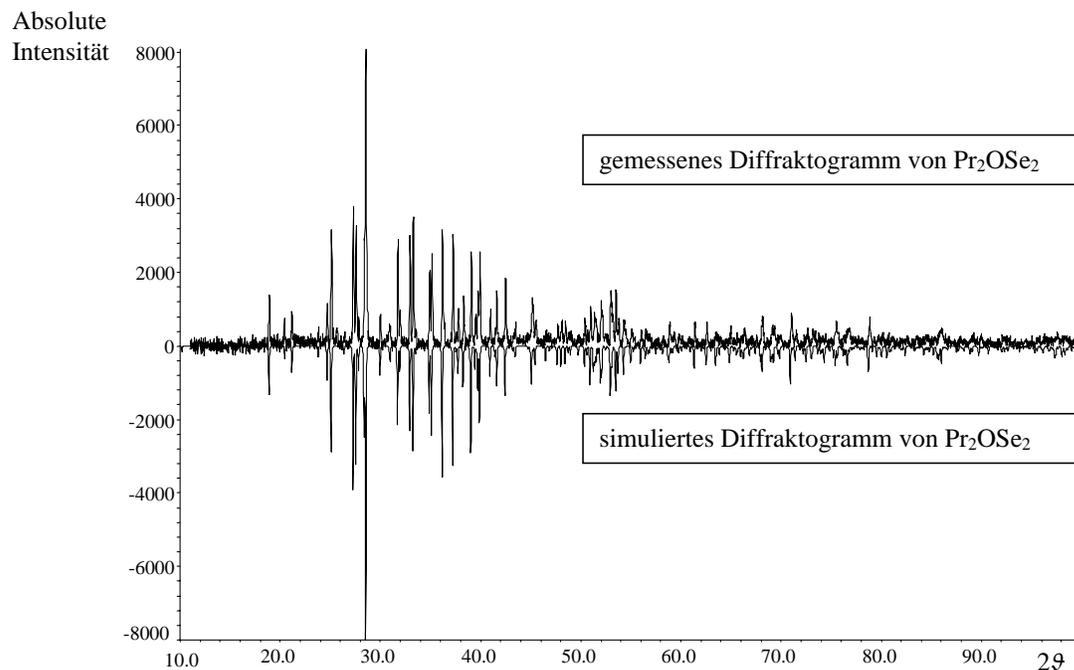


Abb. 2.1.3.1: Vergleichende Ansicht des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Pr_2OSe_2 (oben) und dem simulierten der gleichen Substanz (als negative Intensitäten, unten)

Pr_2 von der Verknüpfung ausgeschlossen bleibt.

Ladungsneutralität und dreidimensionale Verknüpfung werden über zwei kristallographisch unterschiedliche Se^{2-} -Anionen gewährleistet.

Aus Tab. 2.1.3.4 und 2.1.3.5 gehen wichtige interatomare Abstände, Winkel und Koordinationszahlen hervor, die in Abb. 2.1.3.4 und 2.1.3.5 für die Kationen bzw. in Abb. 2.1.3.6 und 2.1.3.7 für die Anionen nochmals graphisch dargestellt sind. Pr_1 wird von drei O und vier Se, Pr_2 von nur einem O und sechs Se in Form von überkappten trigonalen Prismen umgeben. Trotz der geringeren Koordinationszahlen für Pr^{3+} ($\text{CN} = 7 + 1$ bzw. 7) in Pr_2OSe_2 liegen die Abstände zu den Anionen durchaus im Bereich derer, die man auch in $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$ (Kap. 2.1.2, Tab. 2.1.2.5) mit achtfach koordinierten Kationen antrifft. Da die $[\text{OPr}_4]$ -Einheiten in Pr_2OSe_2 lediglich die Symmetrie 1 aufweisen, kommt es hier zu unterschiedlichen Kantenlängen der Tetraeder und somit auch zu sechs verschiedenen (Pr-O-Pr)-Winkeln (vgl. Tab. 2.1.3.4). Mit 379 pm ist die verknüpfende (Pr1-Pr1)-Kante die kürzeste, wodurch auch der kurze O-O-Abstand von 297 pm bewirkt wird. Die übrigen Kantenlängen ($2 \times \text{Pr}_1\text{-Pr}_1$ und $3 \times \text{Pr}_2\text{-Pr}_1$) der $[\text{OPr}_4]$ -Einheiten in Pr_2OSe_2 liegen zwischen 382 und 399 pm.

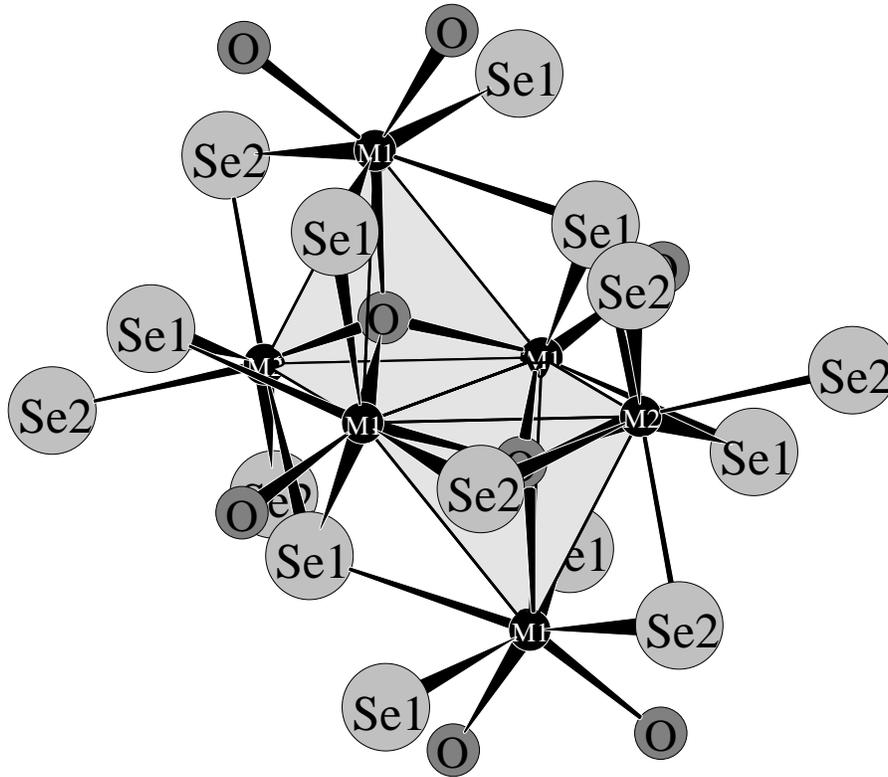


Abb. 2.1.3.2: Dimere Einheit $[O_2M_6]O_6Se_{16}$ aus kantenverknüpften $[OM_4]$ -Tetraedern in Pr_2OSe_2 mit vervollständigter Koordination der Metallatome

Zum abschließenden Vergleich seien kurz die strukturellen Hauptmerkmale der zweiten, bei den Seleniden bislang unbekanntem Modifikation der Oxidchalkogenide des Formeltyps M_2OCh_2 am Beispiel von Dy_2OS_2 -I [23] erläutert. In dieser (orthorhombischen) Form von Dy_2OS_2 liegen ebenfalls zwei kristallographisch unterschiedliche Dy^{3+} vor, die jedoch sechs- bzw. achtfach von den Anionen koordiniert werden. Sauerstoffzentrierte $[ODy_4]$ -Tetraeder sind hier über zwei *cis*-ständige Kanten ($Dy1-Dy1$) gemäß ${}^1_{\infty}\{[O(Dy1)_{3/3}(Dy2)_{1/1}]^{4+}\}$ zu unendlichen Ketten längs $[010]$ verknüpft, wobei erneut nur $Dy1$ an der Verknüpfung beteiligt ist. Diese Ketten sind nach Art einer hexagonal dichtesten Stabpackung angeordnet und durch zwei kristallographisch unterschiedliche S^{2-} -Anionen miteinander verknüpft.

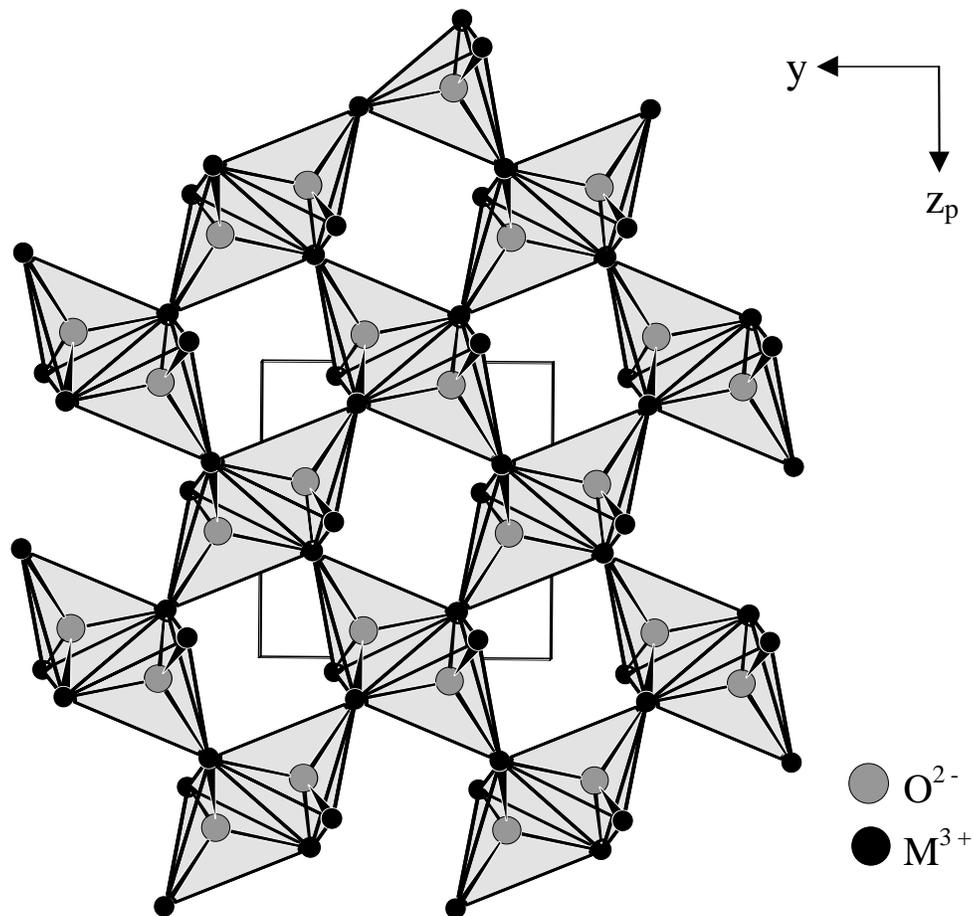


Abb. 2.1.3.3: Projektion der Kristallstruktur von Pr_2OSe_2 auf (100). Die Verknüpfung von $[\text{O}_2\text{Pr}_6]$ -Tetraederdoppeln führt zu Schichten der Zusammensetzung $\frac{2}{\infty} \{[\text{O}(\text{Pr}1)_{3/3}(\text{Pr}2)_{1/1}]^{4+}\}$

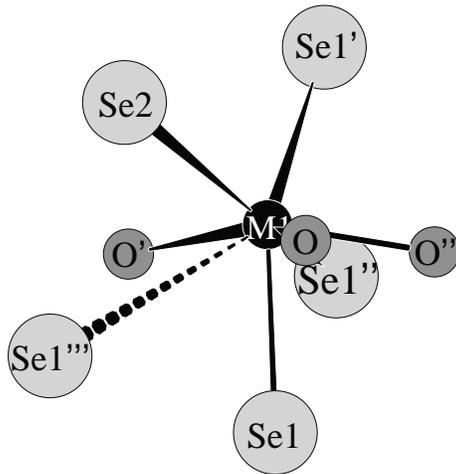


Abb. 2.1.3.4: Koordination um M1

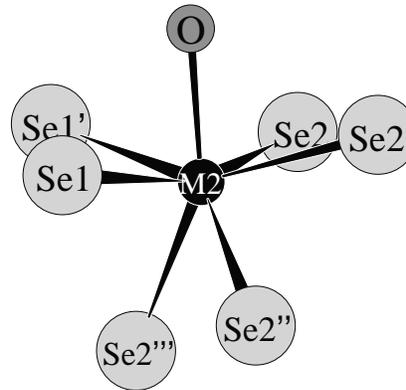


Abb. 2.1.3.5: Koordination um M2

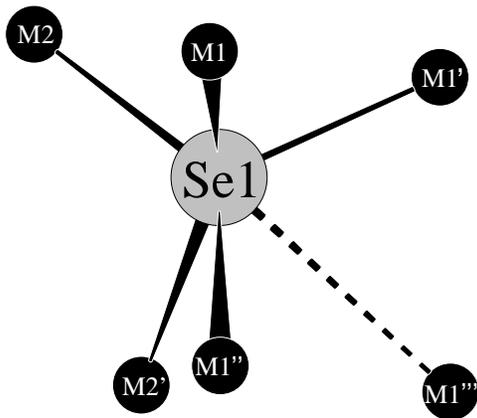


Abb. 2.1.3.6: Koordination um Se1

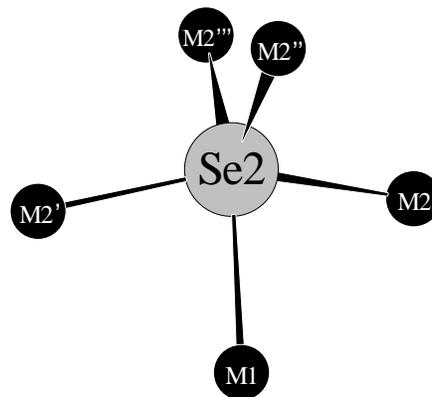


Abb. 2.1.3.7: Koordination um Se2

Tab. 2.1.3.4: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in Pr₂OSe₂

Abstände [pm]:

Pr1	–	O	(1×)	239,4	Pr2	–	O	(1×)	236,4
	–	O'	(1×)	239,6		–	Se2	(1×)	293,1
	–	O''	(1×)	242,3		–	Se2'	(1×)	297,6
Pr1	–	Se1	(1×)	299,6		–	Se1	(1×)	298,1
	–	Se1'	(1×)	303,7		–	Se2''	(1×)	299,0
	–	Se2	(1×)	310,8		–	Se2'''	(1×)	305,5
	–	Se1''	(1×)	330,7		–	Se1'	(1×)	310,0
	–	Se1'''	(1×)	397,2					
O	–	Pr2	(1×)	236,4	O	–	Pr1	(1×)	239,4
	–	Pr1'	(1×)	239,6		–	Pr1''	(1×)	242,3

.....

Winkel [grad]:

Pr1–O–Pr1	(1×)	111,22	Pr1–O–Pr2	(1×)	113,80
Pr1–O–Pr2	(1×)	111,07	Pr1–O–Pr2	(1×)	110,42
Pr1–O–Pr2	(1×)	103,82	Pr1–O–Pr1	(1×)	105,93

Tab. 2.1.3.5: Motive gegenseitigen Zuordnung in Pr₂OSe₂

	O	Se1	Se2	CN
Pr1	3/3	3+1/3+1	1/1	7+1
Pr2	1/1	2/2	4/4	7
CN	4	5+1	5	

2.1.4 Die Oxidselenide M_2O_2Se

2.1.4.1 Vorbemerkungen

Die Verbindungen der Stöchiometrie M_2O_2Ch ($M = La - Nd, Sm - Lu, Y$; $Ch = O, S, Se, Te$) [26–28] sind im Bezug auf ihre Existenzbereiche außerordentlich weitverbreitet. So treten sämtliche Oxidchalkogenide der Lanthanide (einschließlich Yttrium) mit Schwefel und Selen im Ce_2O_2S -Typ [3] auf. Eine mit Sc_2O_2S [69] isotype Struktur, die eine Stapelvariante des Ce_2O_2S -Typs darstellt, wurde bei den schweren Vertretern der III. Nebengruppe bislang noch nicht beobachtet. Der Ce_2O_2S -Typ bleibt nicht nur beim Ersatz von S^{2-} gegen Se^{2-} , sondern auch bei einem Austausch des letzten S^{2-} gegen O^{2-} strukturbeständig und wird gemäß M_2O_2O' als reines Sesquioxid (sog. A-Typ der Sesquioxide [70]) mit $M = La - Nd$ angetroffen. Der Ce_2O_2S -Typ wird desweiteren auch von Cf_2O_2S [71] gebildet, was nicht weiter verwunderlich ist, da Cf^{3+} ($r(Cf^{3+}) \approx 109$ pm; CN = 6 [16, 17]) annähernd den gleichen Ionenradius wie Sm^{3+} ($r(Sm^{3+}) = 109,8$ pm; CN = 6 [16, 17]) aufweist. Wesentlich interessanter ist die Tatsache, daß auch bei deutlich kleineren Anionen wie im Falle von Gd_2CF_2 [72] und auch mit komplexen Anionen wie in $Dy_2O_2(CO_3)$ [73] bzw. $Nd_2O_2(CO_3)$ -II [74] immer noch die gleichen Strukturmerkmale vorherrschen. Auch der nach $CaAl_2Si_2$ [75] benannte *anti*-Typ von Ce_2O_2S ist bei einigen binären und ternären Verbindungen realisiert, von denen hier nur stellvertretend α - Mg_3Sb_2 [76], $CaCd_2Sb_2$ [77], $ZrCu_2P_2$ [78] und $BaAg_2S_2$ [79] erwähnt werden sollen.

2.1.4.2 Darstellung von M_2O_2Se

Die wasser- und luftbeständigen Verbindungen entstehen häufig als Nebenprodukte bei der Herstellung anderer Oxiselenide (Kap. 2.1.2, 2.1.3 und 2.1.5), dann jedoch meist in feinkristalliner Pulverform und nicht als isolierbare Einkristalle. Diese erhält man allerdings in guter Qualität und Ausbeute, setzt man Selen(IV)oxid mit Metallspänen in Gegenwart von CsCl als Flußmittel um:



Die Reaktion wird innerhalb von 4 d in evakuierten Quarzglasampullen bei $750^\circ C$ durchgeführt. Zur besseren Kristallisation kühlt man sehr langsam von der Reaktionstemperatur auf eine Temperatur von $500^\circ C$ ab, die deutlich tiefer als der Schmelzpunkt des Flußmittels liegt. Dem Kristallwachstumsgeschwindigkeitsgesetz gehorchend, liegen die Kristalle aufgrund des c/a -Verhältnisses von rund 1,75 meist in Form hexagonaler Plättchen vor. Die Farbe der transparenten Aggregate korrespondiert mit der Eigenfarbe des vorliegenden M^{3+} -Kations: La_2O_2Se , Lu_2O_2Se und Y_2O_2Se sind farblos, Pr_2O_2Se grünlich, Nd_2O_2Se blaßviolett und Er_2O_2Se schwach rosa. Nach dem Entfernen des Flußmittels durch Waschen mit Wasser erhält man nahezu reinphasige Substanzen, aus denen sowohl Proben für

die Anfertigung von Pulverdiffraktogrammen als auch Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen gewonnen werden können. Die Einzelheiten zu den kristallographischen Daten der Flächenzähleruntersuchungen sind in den Tab. 2.1.4.1, 2.1.4.4 und 2.1.4.5 zusammengestellt. Eine Auswertung von Pulverproben und Verfeinerungen der Gitterkonstanten erfolgte, neben den Oxidseleniden schon genannten Elemente, auch für jene mit Cer, Samarium und Gadolinium. Die entsprechenden Ergebnisse enthält Tab. 2.1.4.3.

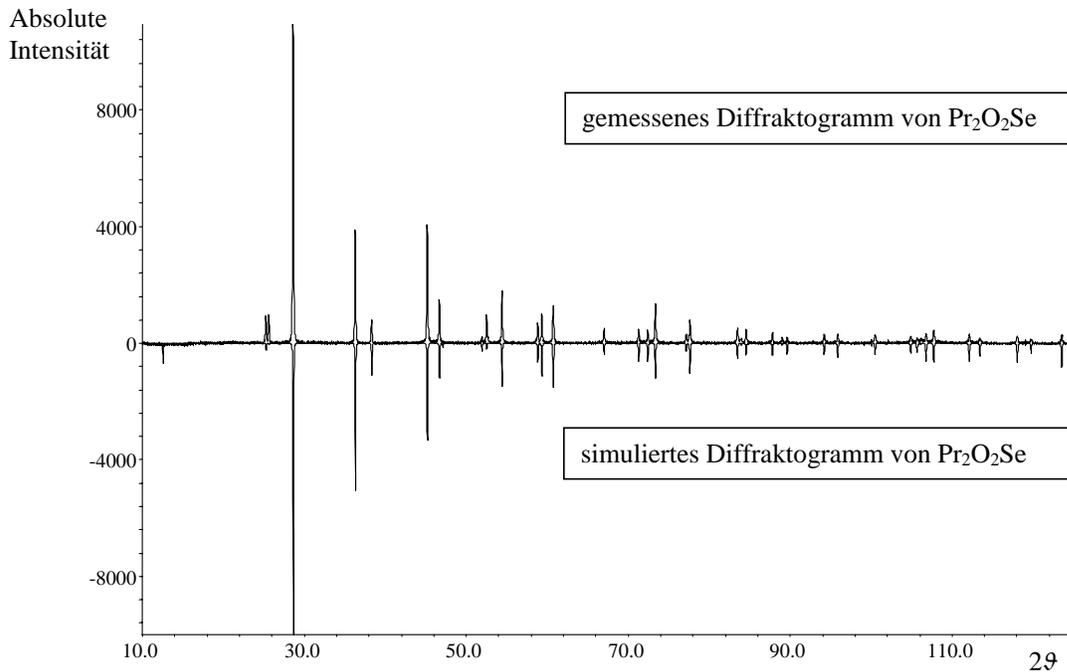


Abb. 2.1.4.1: Vergleichende Ansicht des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$ (oben) und dem simulierten der gleichen Substanz (als negative Intensitäten, unten). Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse einiger Reflexe sind auf Textureffekte zurückzuführen

Tab. 2.1.4.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für M_2O_2Se
($M = La; Pr, Nd; Er; Lu; Y$)

Kristallographische Daten

Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	1
Gitterkonstanten, a/pm:	408,28(4); 401,11(4); 398,09(3); 382,50(3); 375,38(5); 382,45(3)
c/pm:	717,19(9); 705,50(9); 702,33(6); 678,29; 672,99(12); 680,65(7)
molares Volumen ($V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$):	62,35(1); 59,20(1); 58,06(1); 51,76(1); 49,47(1); 51,93(1)
berechnete Dichte ($D_x/g \cdot cm^{-3}$):	6,236; 6,635; 6,881; 8,608; 9,320; 5,562

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -10 \leq l \leq 10;$ $-5 \leq h \leq 5, -6 \leq k \leq 6, -10 \leq l \leq 10;$ $-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -10 \leq l \leq 10;$ $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -10 \leq l \leq 10$ $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -10 \leq l \leq 10$ $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -10 \leq l \leq 10$
Meßgrenze ($\Theta_{max}/grad$):	32,75; 32,77; 32,67; 32,61; 32,71; 32,61
F(000):	164; 168; 170; 186; 192; 128
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	28,95; 33,54; 35,87; 58,85; 70,60; 43,81

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($g \cdot 10^{-3}$):	53(4); 124(7); 19(2); 24(2); 55(3); 36(6)
Zahl der gemessenen Reflexe:	2301 ; 1422; 1790; 1249; 1165; 1286
davon symmetrieunabhängig:	182; 170; 164; 152; 144; 152
R_{int} (R_σ):	0,048 (0,015); 0,048 (0,022); 0,056 (0,022); 0,059 (0,021); 0,041 (0,023); 0,078 (0,028)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	168; 154; 143; 140; 131; 140

Tab. 2.1.4.2: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für M_2O_2Se
(Fortsetzung von Tab. 2.1.4.1)

Strukturverfeinerung	
Strefaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,019 (0,015); 0,022 (0,018); 0,022 (0,015); 0,016 (0,014); 0,014 (0,019); 0,022 (0,019)
w R_2 :	0,036; 0,040; 0,029; 0,026; 0,026; 0,041
Goodness of Fit:	1,118; 1,058; 1,044; 1,075; 1,103; 1,008
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$):	1,14 / -2,44 / 0,25; 1,09 / -2,02 / 0,28;
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	1,06 / -1,06 / 0,24; 1,38 / -1,27 / 0,27; 1,20 / -2,28 / 0,33; 0,96 / -1,08 / 0,21

Tab. 2.1.4.3: Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulverdiffraktometerdaten
für M_2O_2Se (M = La – Sm, Gd, Er, Lu; Y)

M	a/pm	c/pm	c/a	N ^a
La	408,24(2)	715,79(5)	1,753	30
Ce	403,65(2)	708,21(8)	1,754	26
Pr	400,66(2)	703,31(4)	1,755	32
Nd	397,82(2)	699,78(7)	1,759	26
Sm	392,78(1)	692,61(4)	1,763	26
Gd	388,76(2)	687,24(5)	1,768	31
Er	381,78(2)	677,57(4)	1,775	28
Lu	374,74(1)	668,48(2)	1,784	35
Y	381,96(1)	679,47(4)	2,126	31

^a Anzahl der zur Gitterkonstantenverfeinerung verwendeten Reflexe

Tab. 2.1.4.4: Lageparameter für M_2O_2Se (M = La, Pr, Nd, Er, Lu; Y)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
La₂O₂Se :				
La	(2d)	1/3	2/3	0,28781(5)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6251(6)
Se	(1a)	0	0	0
Pr₂O₂Se :				
Pr	(2d)	1/3	2/3	0,28799(6)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6253(9)
Se	(1a)	0	0	0
Nd₂O₂Se :				
Nd	(2d)	1/3	2/3	0,28862(7)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6238(8)
Se	(1a)	0	0	0
Er₂O₂Se :				
Er	(2d)	1/3	2/3	0,28948(5)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6256(8)
Se	(1a)	0	0	0
Lu₂O₂Se :				
Lu	(2d)	1/3	2/3	0,29088(6)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6286(9)
Se	(1a)	0	0	0
Y₂O₂Se :				
Y	(2d)	1/3	2/3	0,29061(7)
O	(2d)	1/3	2/3	0,6262(5)
Se	(1a)	0	0	0

Tab. 2.1.4.5: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für M_2O_2Se
 (M = La, Pr, Nd, Er, Lu; Y) in der Form ($\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^2c^2kl^2U_{23} + \dots)]$) (U_{ij}/pm^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La₂O₂Se :						
La	40(2)	= U_{11}	91(2)	0	0	20(1)
O	57(11)	= U_{11}	119(19)	0	0	29(6)
Se	64(3)	= U_{11}	101(4)	0	0	32(2)
Pr₂O₂Se :						
Pr	90(2)	= U_{11}	92(2)	0	0	45(1)
O	206(19)	= U_{11}	86(27)	0	0	103(10)
Se	100(3)	= U_{11}	106(5)	0	0	50(2)
Nd₂O₂Se :						
Nd	73(3)	= U_{11}	132(2)	0	0	37(1)
O	134(15)	= U_{11}	114(24)	0	0	67(7)
Se	104(3)	= U_{11}	135(5)	0	0	52(1)
Er₂O₂Se :						
Er	71(1)	= U_{11}	190(2)	0	0	36(1)
O	92(15)	= U_{11}	199(24)	0	0	46(8)
Se	77(3)	= U_{11}	186(4)	0	0	39(1)
Lu₂O₂Se :						
Lu	35(2)	= U_{11}	31(2)	0	0	18(1)
O	54(15)	= U_{11}	27(22)	0	0	27(8)
Se	40(3)	= U_{11}	21(5)	0	0	20(1)
Y₂O₂Se :						
Y	78(2)	= U_{11}	114(3)	0	0	39(1)
O	119(13)	= U_{11}	108(15)	0	0	60(7)
Se	98(3)	= U_{11}	112(3)	0	0	49(1)

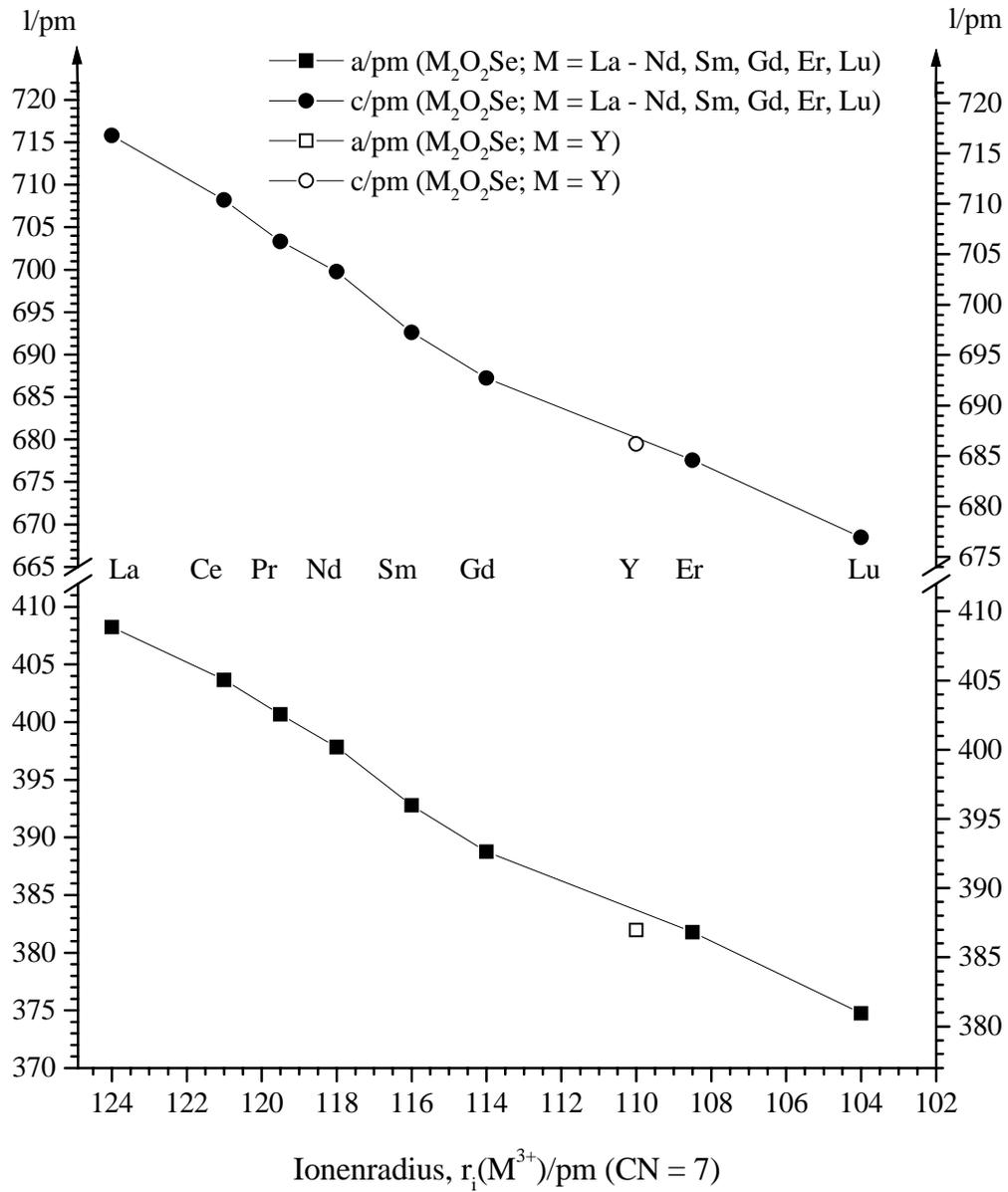


Abb. 2.1.4.2: Auftragung der Gitterkonstanten a und c (als 1/pm) gegen den Ionenradius des M^{3+} -Kations

2.1.4.3 Strukturbeschreibung von M_2O_2Se

In den sauerstoffreichsten bekannten Oxidseleniden der Lanthanide und des Yttriums liegen, wie kaum anders zu erwarten, erneut sauerstoffzentrierte $[OM_4]$ -Tetraeder vor. Bedingt durch das hohe Sauerstoff-Metall-Verhältnis (1:1) müssen die Tetraeder noch höher kondensiert sein, als dies in M_2OSe_2 (O:M = 1:2) oder gar in $M_{10}OSe_{14}$ (O:M = 1:10) der Fall ist. In der Tat findet die Verknüpfung in M_2O_2Se über **drei** *cis*-ständige nicht-coplanare M-M-Kanten ($d(M-M) = 385$ (für La) bis 355 pm (für Lu)) zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung $\infty^2\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ statt (Abb. 2.1.4.3). Abb. 2.1.4.3 zeigt die alternierende Stapelung dieser Schichten mit dichtest gepackten Monoschichten aus Se^{2-} , die für den Ladungsausgleich und die dreidimensionale Vernetzung sorgen. Die Metall-Kationen sind gemäß ABA nach dem Motiv einer hexagonal dichtesten

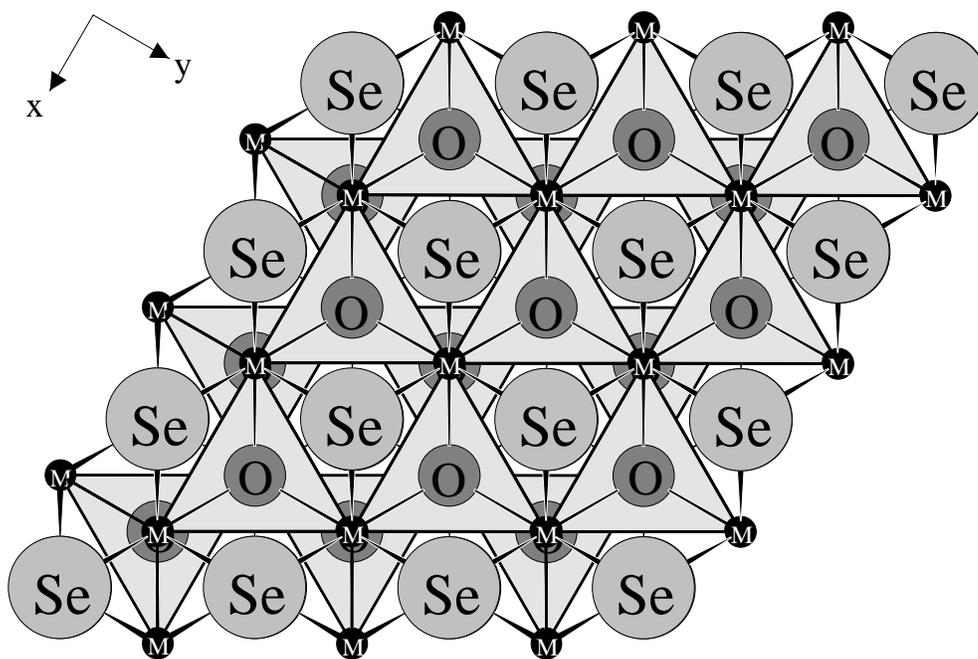


Abb. 2.1.4.3: Verknüpfung von $[OM_4]$ -Tetraedern über drei *cis*-ständige, nicht-coplanare Kanten zu Doppelschichten $\infty^2\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$, die in M_2O_2Se mit Se^{2-} -Monoschichten alternierend gestapelt und damit dreidimensional vernetzt werden

Kugelpackung angeordnet, darin eingefüllt werden schichtweise alternierend O^{2-} in sämtliche Tetraederlücken (α, β) und Se^{2-} in alle Oktaederlücken (c) gemäß $A\beta\alpha BcA$. Betrachtet man die Schichtpakete $\infty^2\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ von trigonaler Symmetrie als Baueinheit \vee , die alternierend mit Selschichten \ominus angeordnet sind, so ist für die Schichtreihenfolge $\vee \ominus \vee$ (Abb. 2.1.4.4) zu schreiben.

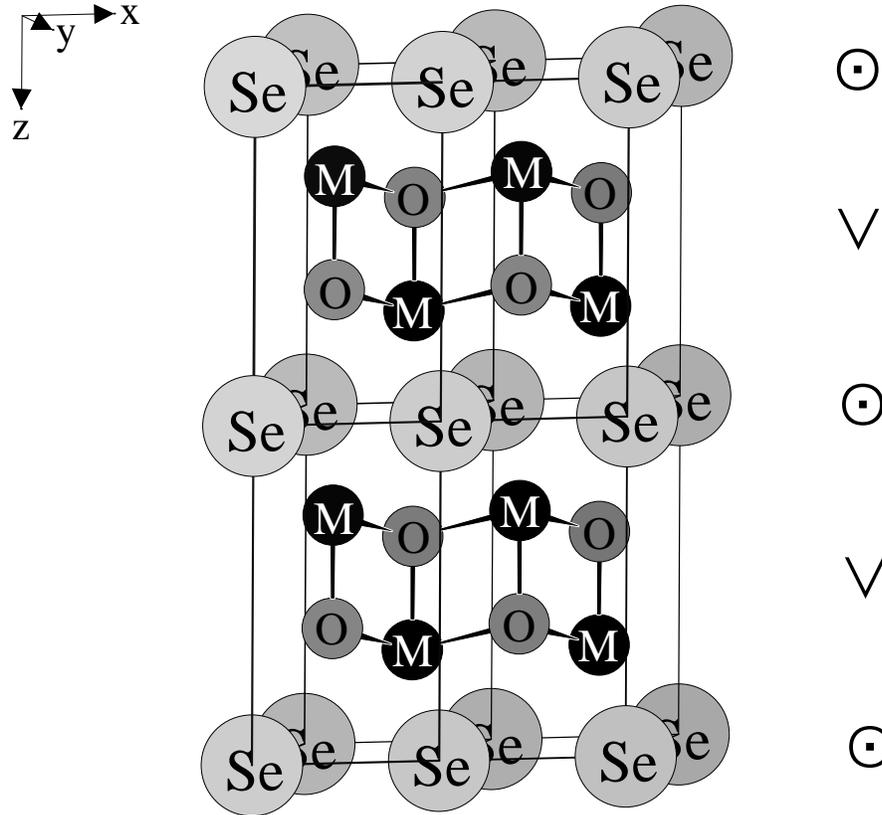


Abb. 2.1.4.4: Stapelung der Schichten $\infty\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ alternierend mit Se^{2-} -Monoschichten in der M_2O_2Se -Struktur (abgebildet sind vier Elementarzellen)

Wie schon in Pr_2OSe_2 (vgl. Kap. 2.1.3) sind die verknüpfenden M-M-Kanten die kürzesten, während die übrigen drei gleich langen Kanten mit 408 (für La) bis 375 pm (für Lu) deutlich länger ausfallen (vgl. Tab. 2.1.4.6). Durch die recht homogene Verknüpfung der Tetraeder weicht die tetraedrische Koordination des O^{2-} durch M^{3+} mit je drei Winkeln von $104,84^\circ$ (für La) bis $104,04^\circ$ (für Lu) und $113,68^\circ$ (für La) bis $114,41^\circ$ (für Lu) nur wenig vom Idealwert ab. Der hohe Kondensationsgrad der $[OM_4]$ -Tetraeder in M_2O_2Se äußert sich auch in drei recht kurzen $O^{2-}-O^{2-}$ -Abständen von 296 (für La) bis 277 pm (für Lu), die damit noch kleiner sind, als jene in Pr_2OSe_2 (297 pm, $1\times$). Das Selten-Erd-Kation wird in Form eines überkappten trigonalen Antiprismas koordiniert, das Selenid-Anion trigonal antiprismatisch (Abb. 2.1.4.5 und 2.1.4.6). Die gefundenen Gitterkonstanten folgen streng den Auswirkungen der Lanthanidenkontraktion und entsprechen weitgehend den bereits in der Literatur [28] angegebenen Werten.

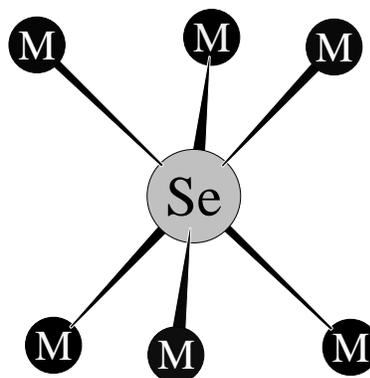
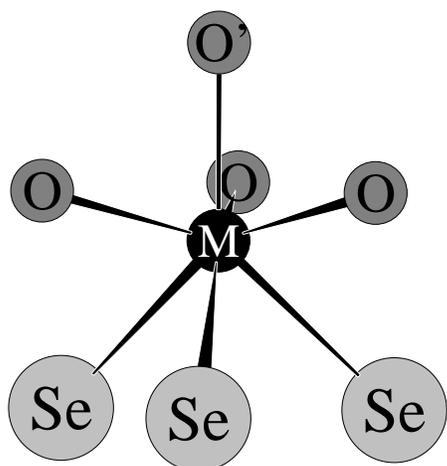


Abb. 2.1.4.5: Koordination von M Abb. 2.1.4.6: Koordination von Se

Tab. 2.1.4.6: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in M_2O_2Se
(M = La; Pr; Nd; Er; Lu; Y)

M_2O_2Se :	La	Pr	Nd	Er	Lu	Y
Abstände [pm]:						
M – O (3×)	241,9	238,0	235,4	228,0	223,4	228,0
– O' (1×)	243,9	239,5	237,9	228,2	227,3	228,4
– Se (3×)	313,3	308,1	306,5	295,5	292,0	296,5
.....						
Winkel [grad]:						
M–O–M (3×)	104,84	104,80	104,98	104,62	104,04	104,38
M–O–M' (3×)	113,68	113,71	113,56	113,86	114,31	114,05

Tab. 2.1.4.7: Motive gegenseitigen Zuordnung in M_2O_2Se (M = La – Nd,
Sm – Lu; Y)

	Se	O	CN
M	3/6	4/4	7
CN	6	4	

2.1.5 Das Oxidselenid $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

2.1.5.1 Vorbemerkungen

Im Bereich der „basischen“ Selten-Erd-Verbindungen sind tetragonale $\infty^2\{[\text{OM}_{4/4}]^+\}$ -Schichten unter anderem von den Oxidchalkogeniden $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ (Kap. 2.2) [80, 81] und $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [30, 31] bekannt. Die Strukturen unterscheiden sich in ihrer Topologie nur bezüglich ihrer „Trennschichten“ und in der Abfolge der $[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Schichtpakete. Wieder gingen Autoren früherer Arbeiten bei der Präparation von Vertretern der nicht nur formal verwandten Verbindungsklasse $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ ($= \text{M}_2\text{O}_2\text{Se}_{1,5}$) [29, 82] nach einer der folgenden Methoden vor:

- a. $2 \text{CeO}_2 + \text{Ce}_2\text{Se}_3 \longrightarrow \text{Ce}_4\text{O}_4\text{Se}_3$;
- b. $4 \text{M}_2\text{O}_3 + 2 \text{M}_2\text{Se}_3 + 3 \text{Se} \longrightarrow 3 \text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$;
- c. $2 \text{M}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{Se} \longrightarrow \text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$.

Es wurden also (mit Ausnahme des Zugangs c) immer Selten-Erd-Oxide mit der bereits mehrfach angesprochenen Problematik verwendet, die mit Sesquiseleniden zur Umsetzung kamen. Die Autoren erkannten jedoch bereits früh den positiven Einfluß von Salzschnmelzen als Flußmittel und nutzten zur Herstellung von Einkristallen eine eutektische NaCl-KI-Schnmelze [82]. Über die Gewinnung der Edukte (M_2Se_3 , $\text{M}_2\text{O}_2\text{Se}$ und „aktives“ M_2O_3) wurden jedoch keine Aussagen gemacht.

2.1.5.2 Darstellung von $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

In Anlehnung an den Zugang c wurde aus Metall und SeO_2 *in situ* gebildetes $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$ mit elementarem Selen in einer CsCl-Schnmelze umgesetzt.



Die vorzugweise Bildung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$ kann dabei aus dem höheren Oxidationspotential von SeO_2 gegenüber Se ($E^0(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}) = 0,74 \text{ V}$; $E^0(\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}) = -0,40 \text{ V}$, wässriges System, $\text{pH} = 0$ [83]) erklärt werden. Man erhält nach einer Reaktionszeit von 4 d bei 750° und einer gleich langen Abkühlphase auf Raumtemperatur nahezu reinphasig das gewünschte Produkt, neben geringen Verunreinigungen an $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$. Nach Entfernen des Flußmittels (CsCl) liegen gut ausgebildete stark pleochroitische lattenförmige Kristalle vor, die, je nach Betrachtungsrichtung, grünlich (Blick auf (001)) oder dunkelrot (Blick auf (100) bzw. (010)) erscheinen. Die zumeist als Verwachsungszwillinge anfallenden Kristalle sind luft- und hydrolysestabil, was die Untersuchungen sehr erleichtert.

2.1.5.3 Strukturbeschreibung von $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

$\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ kristallisiert *nicht* isotyp zum gemischtvalenten $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ ($= (\text{Ce}^{4+})_2(\text{Ce}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4(\text{S}^{2-})_3$) [84, 85]. Dies wurde bereits am Beispiel von $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ ($= (\text{Ce}^{3+})_4(\text{O}^{2-})_4(\text{Se}^{2-})(\text{Se}_2^{2-})$) [86] eindeutig nachgewiesen. Es liegen vielmehr deutliche Strukturverwandtschaften zu den anderen, in dieser Arbeit beschriebenen Oxidseleniden (vgl. Kap. 2.1.2 - 2.1.4) vor. Auch in dieser Struktur sind Schichten aus kondensierten $[\text{OM}_4]$ -Tetraedern gemäß $\infty^2\{[\text{OM}_{4/4}]^+\}$ das dominierende Strukturmerkmal. Die Tetraeder sind hier jedoch, im Gegensatz zu trigonalem $\text{M}_2\text{O}_2\text{Se}$, über **vier** Ecken und **vier** Kanten (zwei Paare *trans*-ständiger Kanten) zu Schichten von tetragonaler Symmetrie verknüpft, die im folgenden mit dem Symbol \square bezeichnet werden sollen. Die $[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Schichten sind in $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ dann gemäß $\square\square\square$ alternierend gestapelt, wobei \square durch Verschiebung längs (010) und (001) jeweils um eine halbe Translationsperiode in \square übergeht. Die gleiche Alternanz wird für die Selenid-Schichten gefunden und durch die Zeichen \odot und \otimes symbolisiert. Deshalb umfaßt die Elementarzelle (Abb. 2.1.5.1) im Vergleich zu trigonalem $\text{M}_2\text{O}_2\text{Se}$, dessen entsprechende Schichten durch $\vee \odot \vee$ (vgl. Kap. 2.1.4) repräsentiert werden, auch die doppelte Anzahl an Schichten. Durch die

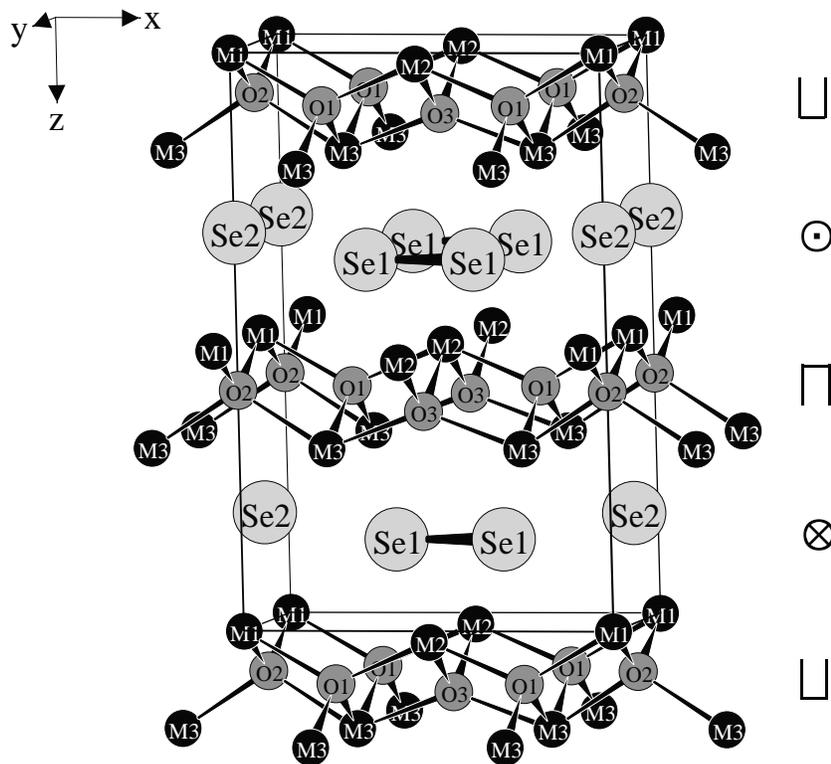


Abb. 2.1.5.1: Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle der $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ -Struktur

Ausrichtung der $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Hanteln wird die ${}^2_{\infty}\{[\text{OM}_{4/4}]^+\}$ -Schicht allerdings unter Verlust ihrer vierzähligen Drehachse orthorhombisch verzerrt. Dies verdeutlicht auch das Achsenverhältnis $b:a$ ($\approx 850:403$), das eine signifikante Verlängerung über die Verdopplung hinaus aufweist. Eine weitere Folge davon stellen die erstaunlich

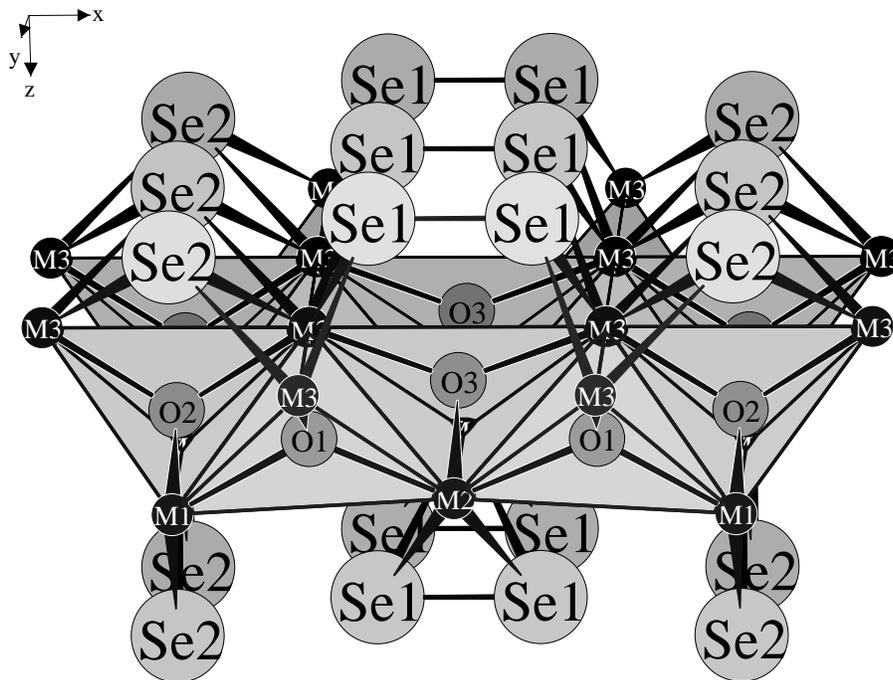


Abb. 2.1.5.2: Alternierende Anordnung der Se^{2-} Dianionen und der $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Hanteln oberhalb und unterhalb einer ${}^2_{\infty}\{[\text{OM}_{4/4}]^+\}$ -Schicht

unterschiedlichen Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Metallkationen in dieser Verbindung dar. So wird M1 nur von zwei Se^{2-} -Dianionen (Abb. 2.1.5.3), M2 von den vier Selenatomen zweier $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Hanteln (Abb. 2.1.5.4) und M3 von zwei Se^{2-} -Dianionen und zwei Selenatomen zweier $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Hanteln koordiniert (Abb. 2.1.5.5). Zusätzlich tragen alle M^{3+} -Kationen vier Sauerstoffatomen in ihrer Koordinationssphäre, so daß sich insgesamt für M1 eine sechsfache Koordination, sowie für M2 und M3 je ein verzerrtes quadratisches Antiprisma als Koordinationsspolyeder ergibt.

Se1 weist zu seinesgleichen eine Selen-Selen-Einfachbindung auf, deren Bindungslänge mit 246 pm in $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ (239 pm in KCeSe_4 [87] und 246 pm in $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ [86]) im erwarteten Bereich liegt (Abb. 2.1.5.6). Vervollständigt wird die Koordinationssphäre um Se1 durch je vier Metallatome, wobei trotz der ekliptischen Anordnung keine ungewöhnlich kurzen M3-M3-Abstände (1×402 pm, 2×403 pm) auftreten. Se2 stellt hingegen ein Se^{2-} -Dianion in überkappt-trigonalprismatischer Koordination von Pr^{3+} dar (Abb. 2.1.5.7). Die Abmessungen des Chalkogenids in der Zwischenschicht scheinen die ausschlaggebende Rolle für

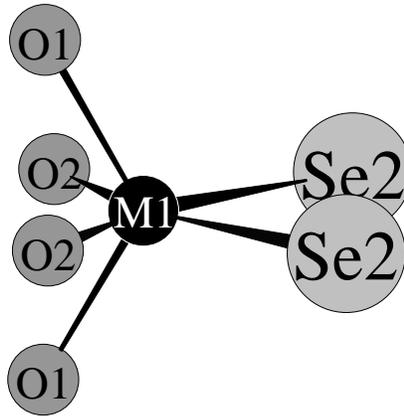


Abb. 2.1.5.3: Koordination um M1

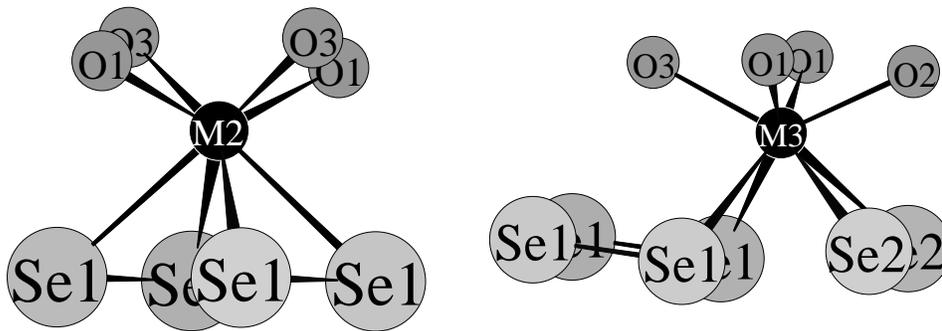


Abb. 2.1.5.4: Koordination um M2 Abb. 2.1.5.5: Koordination um M3

die Anordnung der $[M_2O_2]^{2+}$ -Schichten zu spielen. Der Aufbau des orthorhombischen $La_2O_2S_2$ [31] ist weitgehend analog (Abb. 2.1.5.8), wobei auch hier eine Schichtabfolge $\square\square\square$ für die $[M_2O_2]^{2+}$ auftritt, in dem \square durch Spiegelung an der S_2^{2-} -Schicht nach \square überführt wird und umgekehrt. In der Kristallstruktur von M_2O_2Te (A-Typ, vgl. Kap. 2.2) treten schließlich überhaupt keine Te_2^{2-} -Hanteln mehr auf, so daß bei ansonsten völlig identischer Abfolge der $[M_2O_2]^{2+}$ -Schichten, die nun durch Schichten aus kugelförmigen Te^{2-} -Anionen separiert sind und sogar die tetragonale Symmetrie der $\infty\{[OM_{4/4}]^+\}$ -Schichten regeneriert werden kann.

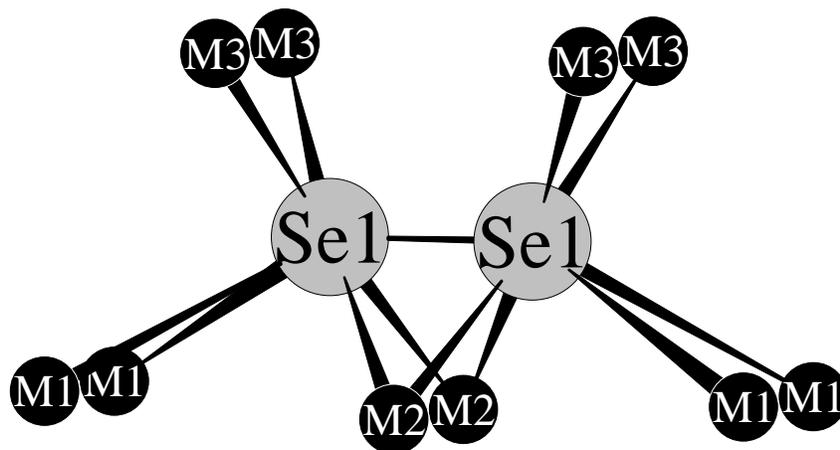


Abb. 2.1.5.6: (Se_2^{2-}) -Hanteln mit Se1-Se1-Einfachbindung und koordinierenden Kationen

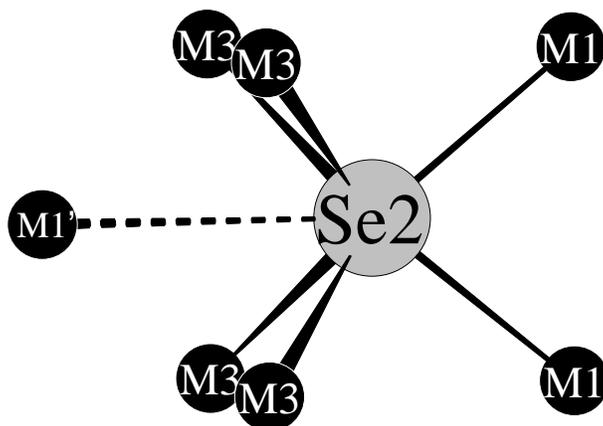


Abb. 2.1.5.7: Überkappt-trigonal-prismatische Koordination um Se2

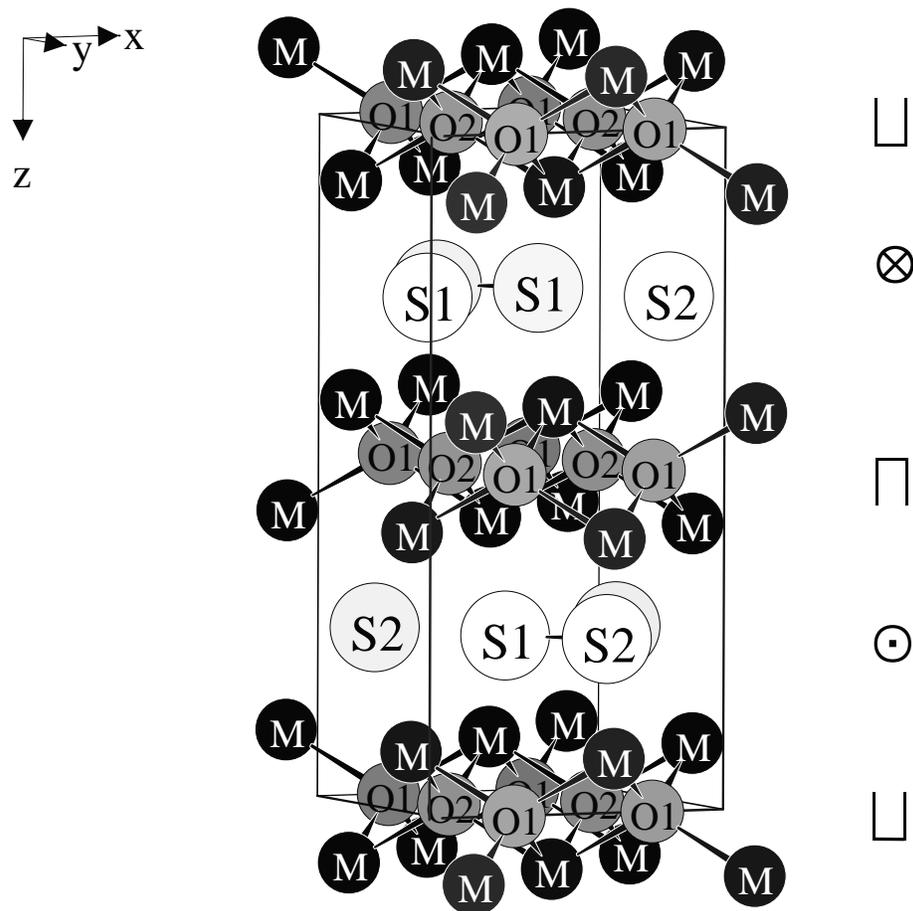


Abb. 2.1.5.8: Perspektivische Ansicht und Schichtabfolge in einer Elementarzelle des $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ -Typs

Tab. 2.1.5.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ **Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Amm2 (Nr. 38)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2
Gitterkonstanten ^a , a/pm:	847,02(7)
b/pm:	401,65(4)
c/pm:	1289,9(1)
Gitterkonstanten ^b , a/pm:	849,92(6)
b/pm:	402,78(3)
c/pm:	1292,57(9)
molares Volumen ($V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ^b :	133,3(1)
berechnete Dichte ($D_x/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^b :	6,489

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-11 \leq h \leq 11, -6 \leq k \leq 6, -19 \leq l \leq 19$
Meßgrenze ($\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$):	32,79
F(000):	740
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	33,93

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($g \cdot 10^{-4}$):	58(3)
Zahl der gemessenen Reflexe:	4089
davon symmetrieunabhängig:	906
R_{int} (R_σ):	0,066 (0,039)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	879

Strukturverfeinerung:

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,030 (0,029)
wR_2 :	0,065
Goodness of Fit:	1,041
Flack-x:	0,22(4)
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$):	2,25 / -2,61 / 0,44
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

^a aus Pulverdaten (25 indizierte Reflexe); ^b aus Einkristalldaten

Tab. 2.1.5.2: Lageparameter für $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr1	(2a)	0	0	0 ^a
Pr2	(2b)	1/2	0	0,01874(8)
Pr3	(4c)	0,23639(7)	0	0,68482(6)
O1	(4c)	0,2434(8)	0	0,0895(6)
O2	(2a)	0	0	0,5853(8)
O3	(2b)	1/2	0	0,6178(8)
Se1	(4c)	0,3550(2)	0	0,3567(1)
Se2	(2a)	0	0	0,3108(1)

^a willkürlich fixiert zur Ursprungsdefinition

Tab. 2.1.5.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$
in der Form ($\exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$)
(U_{ij} /pm²)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	88(4)	30(2)	55(3)	0	0	0
Pr2	63(4)	33(3)	61(3)	0	0	0
Pr3	66(3)	37(2)	69(2)	0	-3(2)	0
O1	106(50)	58(29)	77(35)	0	0(24)	0
O2	60(48)	61(35)	109(45)	0	0	0
O3	70(50)	63(36)	118(46)	0	0	0
Se1	164(6)	63(3)	71(4)	0	-27(3)	0
Se2	116(7)	83(5)	64(6)	0	0	0

Tab. 2.1.5.4: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

Abstände [pm]:

Pr1	–	O2	(2×)	229,6	Pr2	–	O1	(2×)	236,5
	–	O1	(2×)	237,0		–	O3	(2×)	238,6
	–	Se2	(2×)	316,8		–	Se1	(4×)	315,6
Pr3	–	O1	(2×)	236,2	Pr3	–	Se1	(2×)	316,4
	–	O2	(1×)	239,1		–	Se2	(2×)	327,8
	–	O3	(1×)	240,2					
Se1	–	Se1	(1×)	246,5					

.....

Winkel [grd]:

Pr1–O1–Pr3	(2×)	103,45	Pr1–O2–Pr1	(1×)	122,60
Pr1–O1–Pr2	(1×)	128,03	Pr1–O2–Pr3	(4×)	105,01
Pr2–O1–Pr3	(2×)	103,00	Pr3–O2–Pr3	(1×)	114,74
Pr3–O1–Pr3	(1×)	117,02			
Pr2–O3–Pr2	(1×)	115,10	Pr2–O3–Pr3	(4×)	101,16
Pr3–O3–Pr3	(1×)	137,72			

Tab. 2.1.5.5: Motive gegenseitigen Zuordnung in $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$

	O1	O2	O3	Se1	Se2	CN
Pr1	2/2	2/2	0/0	2/ 2	0/ 0	6
Pr2	2/2	0/ 0	2/2	2/2	0/0	8
Pr3	2/2	1/2	1/2	2/2	2/2	8
CN	4	4	4	6 ^a	6	

^a (+ Se1)

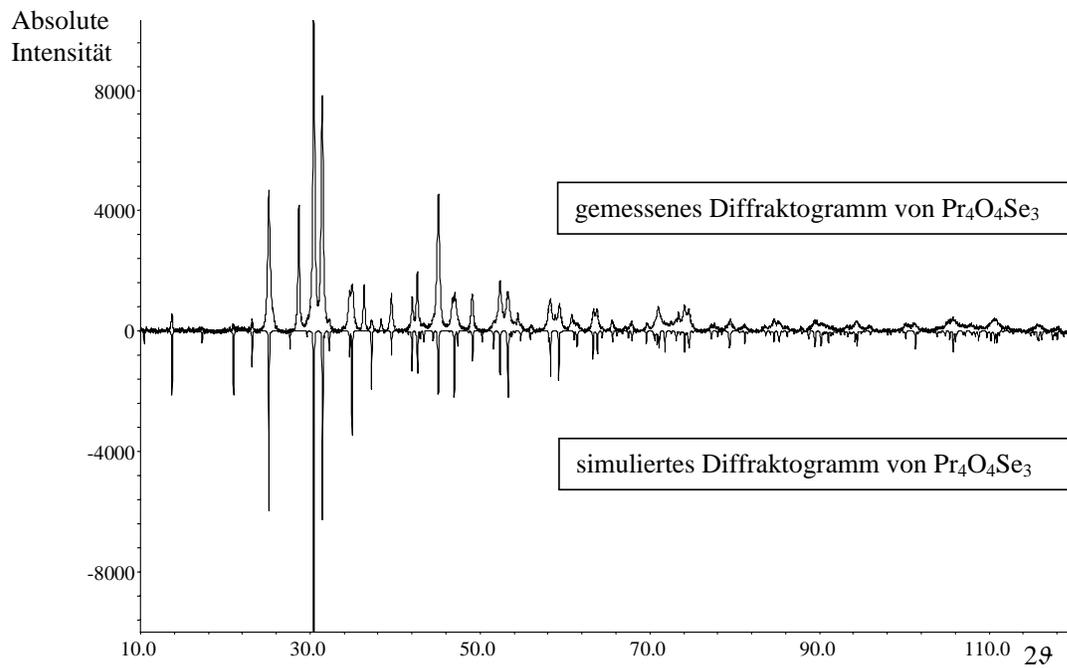


Abb. 2.1.5.9: Vergleichende Ansicht des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Pr}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ (oben) und dem simulierten der gleichen Substanz (als negative Intensitäten, unten). Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse einiger Reflexe sind auf Textureffekte zurückzuführen. Signale, die gemessen wurden, aber nicht in der Simulation zu finden sind, rühren von einer geringen Verunreinigung mit $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$ her

2.2 Oxidtelluride der Selten-Erd-Metalle

2.2.1 Vorbemerkungen

Bislang sind nur die Selten-Erd(III)-Oxidtelluride der Stöchiometrie M_2O_2Te ($M = La - Nd, Sm - Lu; Y$) bekannt. In der Literatur erscheinen mehrere Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen. Bei der historisch gesehen ersten Methode [80, 88, 89] wird Tellur durch Wasserstoff bei $500 - 950^\circ$ über Selten-Erd-Oxid geführt, wobei die Reaktion $M_2O_3 + H_2 + Te \longrightarrow M_2O_2Te + H_2O$ stattfindet. Bei den Elementen $La - Nd, Sm - Gd$ und Dy ist diese vollständig, bei den schwereren Lanthanoiden und dem Yttrium tritt nur eine teilweise Reaktion ein, während für Terbium keine Informationen vorliegen. Wasserstoff dient hierbei nicht nur als Trägergas, sondern auch als Reaktionspartner und zum Austrag von Sauerstoff (als Wasser) aus dem System. Bei den Oxiden CeO_2 und Pr_6O_{11} (und wohl auch Tb_4O_7) wirkt er zusätzlich als Reduktionsmittel. In manchen Literaturstellen findet man auch, daß in einer ersten vorgelagerten Reaktion leicht zersetzliches H_2Te gebildet und in einem räumlich und thermisch getrennten Schritt mit dem Sesquioxid umgesetzt wird [90]. Unabhängig von der Reaktionsführung wird jedoch schnell klar, daß das aus der Apparatur austretende Gas noch Tellur enthält, das in entsprechenden Fällen aufgefangen und gebunden werden muß. Eine Umsetzung von Sesquioxid und Tellur in Inertgasatmosphäre bei hohen Temperaturen führt, da hierbei Sauerstoff freigesetzt bzw. TeO_2 gebildet werden muß, nur zu geringen Umsätzen [80].

Viel eleganter ist die Umsetzung von Selten-Erd-Sesquioxid mit -Sesquitellurid im stöchiometrischen Verhältnis, insbesondere wenn das Sesquitellurid *in situ* aus Metall und Tellur gebildet wird [80, 81]. Eigene Untersuchungen zu diesem Verfahren in evakuierten Quarzglasampullen zeigten jedoch, daß die Umsetzung zumeist unvollständig abläuft und oftmals zu schlecht kristallisierten Produkten führt.

Eine weitere Darstellungsmethode, die auf der Reduktion der Selten-Erd(III)-Oxotellurate(IV) vom Formeltyp M_2TeO_5 ($M = Pr, Nd, Sm, Gd$) [89] durch Wasserstoff basiert, ist dagegen wohl nur von akademischem Interesse, da diese Tellurate selbst bislang ausschließlich durch Oxidation der Oxidtelluride M_2O_2Te zugänglich sind.

Vor dem Hintergrund dieser Problematik wurde ein neuer Zugang zu den gesuchten Verbindungen entwickelt, der reinphasige Produkte mit Einkristallen bei gleichzeitig möglichst einfacher Handhabung und geringem apparativem Aufwand liefert. In fast allen Punkten realisiert wurde dies, indem reaktionsfähiges Selten-Erd-Metall und Tellur(IV)oxid (TeO_2), einem starken Oxidationsmittel, an Stelle von hochgeglühtem und deshalb reaktionsträgem Metalloxid, zum Einsatz kamen. Die Reaktion wurde zur Steigerung von Reaktionsgeschwindigkeit und Kristallwachstum während der Reaktion und Temperung in einer Caesiumchlorid-Schmelze durchgeführt.

2.2.2 Darstellung von M_2O_2Te

Bei der Präparation von M_2O_2Te im A- ($M = La - Nd, Sm - Ho$) oder B-Typ ($M = Ho, Er$) setzt man Selten-Erd-Metall mit Tellur(IV)oxid in stöchiometrischen Mengen um, während das als Flußmittel eingesetzte Caesiumchlorid ($F_p = 642^\circ C$) in fünfzigfachem molaren Überschuß eingesetzt wird. Das Reaktionsgemenge wird in eine Quarzglasampulle eingebracht und unter einem Druck von $1 \cdot 10^{-4} mbar$ gasdicht eingeschmolzen.

Die Ampulle wird in einem Muffelofen in 8 h auf $750^\circ C$ aufgeheizt und bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion 96 h belassen. Während der ebenfalls 96 stündigen Abkühlungsphase auf $500^\circ C$ werden Einkristalle der Zielprodukte von guter Qualität gebildet. Da eine weitere Reaktion unterhalb dieser Temperatur weitestgehend auszuschließen ist, kann nun relativ rasch (5 h) weiter auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Die reinphasigen Produkte M_2O_2Te ($M = La - Nd, Sm - Dy$) im A-Typ fallen zum Teil, insbesondere bei Terbium und Dysprosium, als Sublimat mit ausgezeichnet ausgebildeten Einkristallen an. Ansonsten kann das wasser- und luftstabile Produkt durch Waschen mit Wasser problemlos vom Flußmittel ($CsCl$) befreit werden. Die Kristalle aus dem Sublimat zeigen besitzen einen quadratisch-pyramidalen, die aus dem Schmelzkuchen isolierten einen quadratisch-tafeligen Habitus. Sie weisen folgende Farben auf: La: farblos, Ce: gelb-orange, Pr und Nd: grün, Sm: gelb, Eu - Dy: blaß bernsteinfarben.

Ho_2O_2Te fällt unter den gewählten Reaktionsbedingungen immer dimorph als Gemenge der beiden Modifikationen (A- und B-Typ) an und enthält, wie auch B- Er_2O_2Te , stets hydrolyseempfindliche schwarze Nebenprodukte, die durch Freisetzung von elementarem Tellur die Rohprodukte beim Waschen mit Wasser an Luft schwarz einfärben. Für die reinen Einkristalle beobachtet man für Holmium eine grünlich-bräunliche Farbe, die Kristalle der Erbiumverbindung sind blaßrosa.

2.2.3 Strukturbeschreibung von A- M_2O_2Te

Aus einer Pulveruntersuchung war die Struktur von Nd_2O_2Te durch „*trial-and-error*“-Versuche bereits 1967 bestimmt worden [91]. Bis zu den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit fehlten jedoch Untersuchungen an Einkristallen und der flächendeckende Vergleich der Struktur innerhalb ihrer Existenzgrenzen. Die Oxidtelluride M_2O_2Te vom A-Typ ($M = La - Nd, Sm - Ho$) kristallisieren tetragonal mit der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) mit einer *anti*- $ThCr_2Si_2$ -analogen Struktur [92] die z.B. bei $BaCu_2S_2$ [93] realisiert ist. Das Lanthanid-Kation M^{3+} besetzt die Punktlage $4e$ (0, 0, z/c) (siehe Abb. 2.2.3.1 und Tab. 2.2.3.4 bzgl. des freien Parameters z/c), O^{2-} die Lage $4d$ ($1/2, 0, 1/4$) und Te^{2-} die Position $2a$ (0, 0, 0). Sowohl der Lageparameter z/c , als auch der Verlauf der tetragonalen Gitterkonstanten (siehe Abb. 2.2.3.2 und Tab. 2.2.3.3) zeigen, bedingt durch die Lanthanidenkontraktion, den gewohnten degressiven Gang. Das Lanthanid-Kation

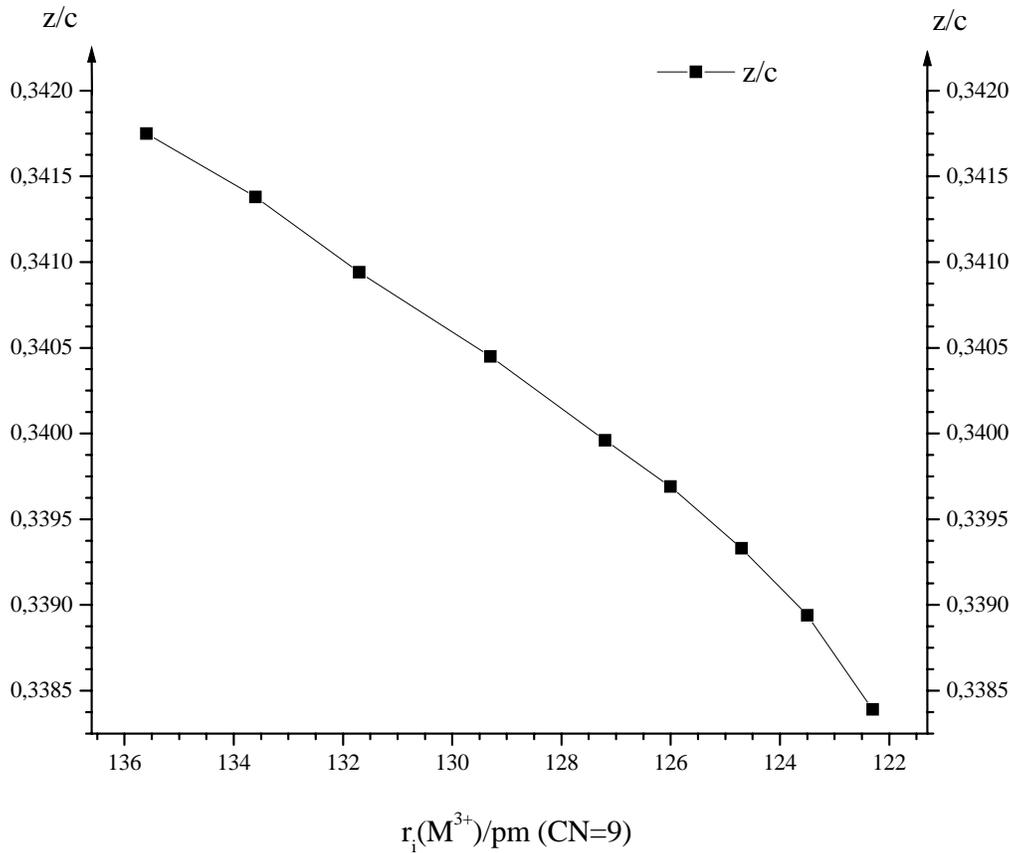


Abb. 2.2.3.1: Auftragung des Lageparameters $z/c(M)$ in $A-M_2O_2Te$ gegen den Ionenradius von M^{3+} (CN = 9) [16,17]

M^{3+} ist überkappt quadratisch antiprismatisch von Anionen koordiniert. Dabei bilden vier O^{2-} eine quadratische Basisfläche, die in größerem Abstand von einem Te^{2-} überkappt wird, während vier weitere Te^{2-} -Anionen die ebenfalls quadratische Gegenfläche aufbauen (Abb. 2.2.3.3).

Das Tellurid-Anion ist von $8+2 M^{3+}$ -Kationen in Form eines doppelt überkappten quadratischen Prismas umgeben (Abb. 2.2.3.4). Sauerstoff befindet sich in tetraedrischer Koordination von Selten-Erd-Kationen, wobei die Tetraeder unter Ausbildung von $\infty\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ -Schichten (Abb. 2.2.4.6) derart kondensiert sind, daß zwei *trans*-ständige Kantenpaare zur Verknüpfung herangezogen werden und die resultierende PbO-analoge Schicht damit als Ausschnitt aus der Fluorit-Struktur interpretiert werden kann.

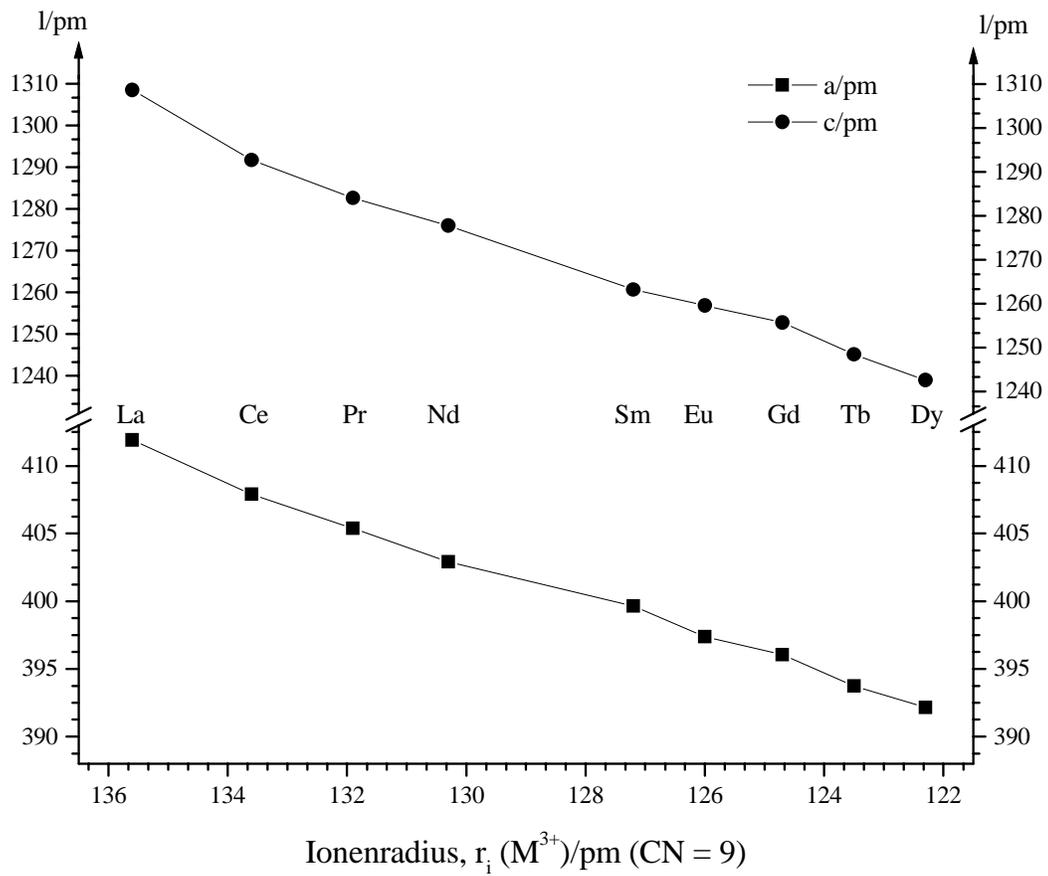


Abb. 2.2.3.2: Auftragung der Gitterkonstanten (a/pm und c/pm) von $A-M_2O_2Te$ gegen den Ionenradius von M^{3+} (CN = 9) [16, 17]

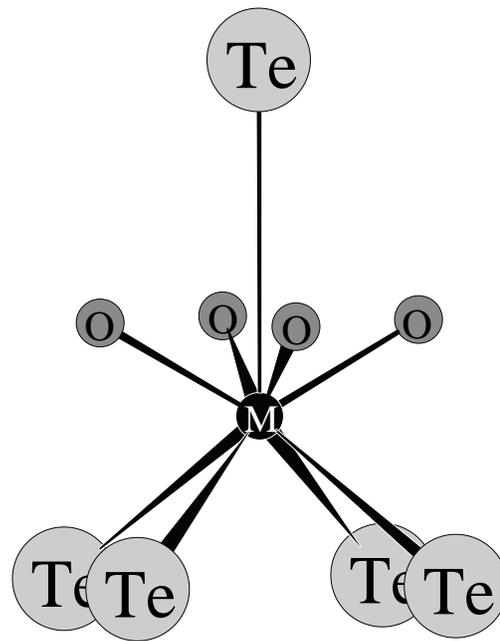


Abb. 2.2.3.3: Koordinationspolyeder um M^{3+} in $A-M_2O_2Te$

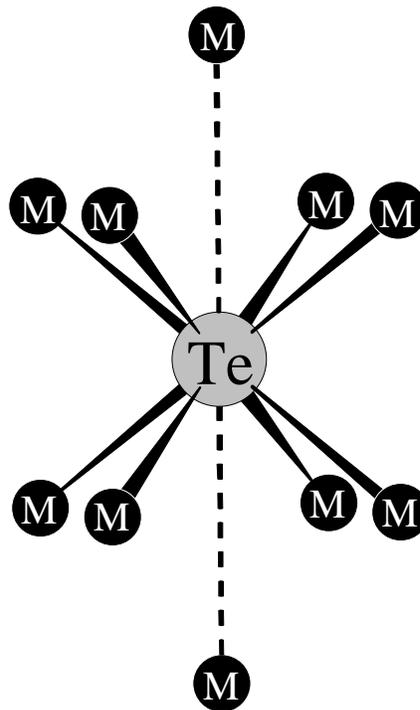


Abb. 2.2.3.4: Koordinationspolyeder um Te^{2-} in $A-M_2O_2Te$

Tab. 2.2.3.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $A-M_2O_2Te$
(M = La; Ce; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy)**Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	I4/mmm (Nr. 139)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2
Gitterkonstanten, a/pm:	412,31(4); 408,17(4); 405,62(4); 403,08(4); 399,83(4); 397,56(4); 396,20(4); 393,89(4); 392,34(4)
c/pm:	1309,6(1); 1294,7(1); 1285,8(1); 1277,1(1); 1265,5(1); 1257,9(1); 1253,2(1); 1245,4(1); 1240,3(1)
molares Volumen ($V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$):	67,03(2); 64,95(2); 63,70(2); 62,48(2); 60,92(2); 59,87(2); 59,24(2); 58,18(2); 57,49(2)
berechnete Dichte ($D_x/g \cdot cm^{-3}$):	6,525; 6,772; 6,930; 7,172; 7,556; 7,743; 8,004; 8,206; 8,430

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -18 \leq l \leq 18$; $-5 \leq h \leq 5, -4 \leq k \leq 4, -16 \leq l \leq 17$; $-6 \leq h \leq 6, -5 \leq k \leq 5, -19 \leq l \leq 19$; $-5 \leq h \leq 5, -4 \leq k \leq 5, -17 \leq l \leq 18$; $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -18 \leq l \leq 18$; $-6 \leq h \leq 6, -5 \leq k \leq 5, -18 \leq l \leq 18$; $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -17 \leq l \leq 17$; $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -16 \leq l \leq 16$; $-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -17 \leq l \leq 17$;
Meßgrenze ($\Theta_{max}/grad$):	30,00; 28,34; 32,57; 30,12; 30,39; 32,64; 29,65; 28,62; 29,97
F(000):	364; 368; 372; 376; 384; 388; 392; 396; 400
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	25,18; 27,28; 29,33; 31,45; 35,61; 38,25; 40,49; 43,50; 46,12

Tab. 2.2.3.2: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für A-M₂O₂Te
(Fortsetzung von Tab. 2.2.3.1)

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-faktoren; Absorption: numerische Korrektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($g \cdot 10^{-4}$):	104(9); 14(8); 48(8); 51(8); 86(12); 61(10); 101(9); 179(7); 157(14)
Zahl der gemessenen Reflexe:	1024; 1170; 1925; 1204; 1176; 1431; 1746; 1533; 1154
davon symmetrieunabhängig:	103; 105; 148; 119; 108; 138; 112; 100; 112
R _{int} (R _σ):	0,050 (0,020); 0,036 (0,012); 0,041 (0,012); 0,057 (0,028); 0,051 (0,012); 0,061 (0,016); 0,069 (0,017); 0,031 (0,009); 0,069 (0,026)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	96; 101; 144; 101; 94; 126; 102; 93; 92

Strukturverfeinerung

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R ₁ (mit 4σ-Schranke):	0,017 (0,014); 0,024 (0,023); 0,021 (0,020); 0,030 (0,023); 0,028 (0,020); 0,025 (0,023); 0,021 (0,018); 0,010 (0,009); 0,026 (0,021)
wR ₂ :	0,030; 0,058; 0,047; 0,042; 0,043; 0,059; 0,041; 0,019; 0,043
Goodness of Fit:	1,011; 1,215; 1,132; 0,977; 1,032; 1,057; 1,008; 1,229; 0,923
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$):	1,55 / -0,57 / 0,20; 1,53 / -0,96 / 0,33
Maximum / Minimum / Standard-	1,37 / -3,11 / 0,34; 1,32 / -2,09 / 0,33
abweichung vom Mittelwert	1,53 / -2,29 / 0,34; 1,88 / -2,93 / 0,51 1,70 / -1,47 / 0,33; 0,58 / -1,10 / 0,20 2,36 / -1,34 / 0,41

Tab. 2.2.3.3: Bestimmung der Gitterkonstanten aus röntgenographischen Pulverdiffraktometerdaten für A-M₂O₂Te (M = La – Nd; Sm – Ho)

M	a/pm	a/pm [80]	c/pm	c/pm [80]	N ^a
La	411,92(1)	412	1308,49(3)	1310	29
Ce	407,91(2)	409	1289,15(12)	1292	24
Pr	405,38(1)	406	1282,62(9)	1283	25
Nd	402,92(1)	403	1279,25(5)	1277	26
Sm	399,64(2)	400	1260,68(9)	1261	22
Eu	397,38(1)	398	1256,89(4)	1257	20
Gd	396,04(2)	396	1254,69(10)	1254	21
Tb	393,74(3)	-	1245,14(6)	-	23
Dy	392,14(2)	392	1239,00(13)	1238	22
Ho	390,57(6)	-	1239,0(3)	-	18

^a Anzahl der zur Gitterkonstantenverfeinerung verwendeten Reflexe

Tab. 2.2.3.4: Lageparameter für A-M₂O₂Te (M = La – Nd, Sm – Dy)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
La₂O₂Te :				
La	(4e)	0	0	0,34175(4)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Ce₂O₂Te :				
Ce	(4e)	0	0	0,34138(5)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0

Tab. 2.2.3.5: Lageparameter für A-M₂O₂Te (M = La – Nd, Sm – Dy)
(Fortsetzung von Tab. 2.2.3.4)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr₂O₂Te :				
Pr	(4e)	0	0	0,34094(3)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Nd₂O₂Te :				
Nd	(4e)	0	0	0,34045(5)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Sm₂O₂Te :				
Sm	(4e)	0	0	0,33996(5)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Eu₂O₂Te :				
Eu	(4e)	0	0	0,33969(4)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Gd₂O₂Te :				
Gd	(4e)	0	0	0,33933(3)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Tb₂O₂Te :				
Tb	(4e)	0	0	0,33894(2)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0
Dy₂O₂Te :				
Dy	(4e)	0	0	0,33839(6)
O	(4d)	1/2	0	1/4
Te	(2a)	0	0	0

Tab. 2.2.3.6: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für A-M₂O₂Te
(M = La – Nd; Sm – Dy) in der Form ($\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$) (U_{ij} /pm²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La₂O₂Te :						
La	38(3)	= U ₁₁	93(3)	0	0	0
O	80(20)	= U ₁₁	86(23)	0	0	0
Te	99(4)	= U ₁₁	124(4)	0	0	0
Ce₂O₂Te :						
Ce	46(5)	= U ₁₁	88(5)	0	0	0
O	84(25)	= U ₁₁	160(34)	0	0	0
Te	134(6)	= U ₁₁	162(7)	0	0	0
Pr₂O₂Te :						
Pr	56(2)	= U ₁₁	145(3)	0	0	0
O	85(13)	= U ₁₁	133(18)	0	0	0
Te	93(3)	= U ₁₁	170(3)	0	0	0
Nd₂O₂Te :						
Nd	85(4)	= U ₁₁	99(4)	0	0	0
O	110(32)	= U ₁₁	151(38)	0	0	0
Te	133(5)	= U ₁₁	142(6)	0	0	0
Sm₂O₂Te :						
Sm	50(3)	= U ₁₁	61(3)	0	0	0
O	103(32)	= U ₁₁	74(35)	0	0	0
Te	95(5)	= U ₁₁	117(5)	0	0	0
Eu₂O₂Te :						
Eu	51(3)	= U ₁₁	113(3)	0	0	0
O	54(15)	= U ₁₁	126(24)	0	0	0
Te	116(3)	= U ₁₁	125(4)	0	0	0

Tab. 2.2.3.7: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für A-M₂O₂Te (M = La – Nd; Sm – Dy) in der Form ($\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^2c^2kl2U_{23} + \dots)]$) (U_{ij} /pm²) (Fortsetzung von Tab. 2.2.3.6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Gd₂O₂Te :						
Gd	41(2)	= U ₁₁	44(3)	0	0	0
O	69(19)	= U ₁₁	61(21)	0	0	0
Te	108(3)	= U ₁₁	64(4)	0	0	0
Tb₂O₂Te :						
Tb	20(2)	= U ₁₁	26(2)	0	0	0
O	26(9)	= U ₁₁	42(14)	0	0	0
Te	87(2)	= U ₁₁	44(3)	0	0	0
Dy₂O₂Te :						
Dy	68(3)	= U ₁₁	97(4)	0	0	0
O	136(31)	= U ₁₁	182(39)	0	0	0
Te	139(5)	= U ₁₁	152(6)	0	0	0

Tab. 2.2.3.8: Motive gegenseitigen Zuordnung in A-M₂O₂Te (M = La – Dy)

	O	Te	CN
M	4/4	4+1/8+2	8+1
CN	4	8+2	

Tab. 2.2.3.9: Wichtige interatomare Abstände und Winkel $A-M_2O_2Te$
 (M = La – Nd, Sm – Dy)

Abstände [pm]:							
La	– O	(4×)	238,6	La	– Te	(4×)	357,7
				La	– Te	(1×)	447,6
Ce	– O	(4×)	235,9	Ce	– Te	(4×)	354,2
				Ce	– Te	(1×)	442,0
Pr	– O	(4×)	234,1	Pr	– Te	(4×)	352,3
				Pr	– Te	(1×)	438,4
Nd	– O	(4×)	232,3	Nd	– Te	(4×)	350,4
				Nd	– Te	(1×)	434,8
Sm	– O	(4×)	230,1	Sm	– Te	(4×)	347,8
				Sm	– Te	(1×)	430,2
Eu	– O	(4×)	228,6	Eu	– Te	(4×)	346,0
				Eu	– Te	(1×)	427,3
Gd	– O	(4×)	227,5	Gd	– Te	(4×)	345,0
				Gd	– Te	(1×)	425,2
Tb	– O	(4×)	226,0	Tb	– Te	(4×)	343,2
				Tb	– Te	(1×)	422,1
Dy	– O	(4×)	224,7	Dy	– Te	(4×)	342,3
				Dy	– Te	(1×)	419,7
.....							
Winkel [grad]:							
La–O–La	(4×)	104,69	La–O–La	(2×)	119,53		
Ce–O–Ce	(4×)	104,57	Ce–O–Ce	(2×)	119,80		
Pr–O–Pr	(4×)	104,45	Pr–O–Pr	(2×)	120,07		
Nd–O–Nd	(4×)	104,32	Nd–O–Nd	(2×)	120,36		
Sm–O–Sm	(4×)	104,17	Sm–O–Sm	(2×)	120,68		
Eu–O–Eu	(4×)	104,10	Eu–O–Eu	(2×)	120,84		
Gd–O–Gd	(4×)	104,01	Gd–O–Gd	(2×)	121,06		
Tb–O–Tb	(4×)	103,90	Tb–O–Tb	(2×)	121,29		
Dy–O–Dy	(4×)	103,77	Dy–O–Dy	(2×)	121,60		

2.2.4 Strukturbeschreibung von B-M₂O₂Te

Vom B-Typ der Selten-Erd-Oxidtelluride M₂O₂Te (M = Ho – Lu; Y) waren bisher lediglich Gitterkonstanten und die orthorhombische Lauesymmetrie der Elementarzelle [81] bekannt. Nun konnten erstmals Einkristalle der Holmium- und Erbiumverbindung isoliert, und deren Struktur zumindest teilweise anhand der Verfeinerungen von Subzellen (Raumgruppe: Cmc2₁) gelöst werden. Kennzeichnend für die Subzellen ist eine Halbbesetzung der Tellurlage. Die beiden möglichen Positionen liegen dabei so nahe beieinander (211 pm), daß eine volle Besetzung zweier benachbarter ausgeschlossen werden kann, insbesondere wenn man den Se-Se-Einfachbindungsabstand mit 246 pm (Kap. 2.1.5) berücksichtigt. Abhängig von der Ausrichtung der jeweiligen Telluridschicht ergibt sich für die Selten-Erd-Ionen entweder eine verzerrt trigonal prismatische (CN = 6) oder eine quadratisch antiprismatische Anordnung (CN = 8) (Abb. 2.2.4.5). Letztere koordinieren ihrerseits die O²⁻-Anionen tetraedrisch erneut unter Ausbildung von $\infty^2\{[OM_{4/4}]^+\}$ -Schichten (Abb. 2.2.4.6) wie sie auch in A-M₂O₂Te vorliegen. Das Tellurid-Anion wird schließlich von sechs M³⁺-Kationen in Form eines trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 2.2.4.7)

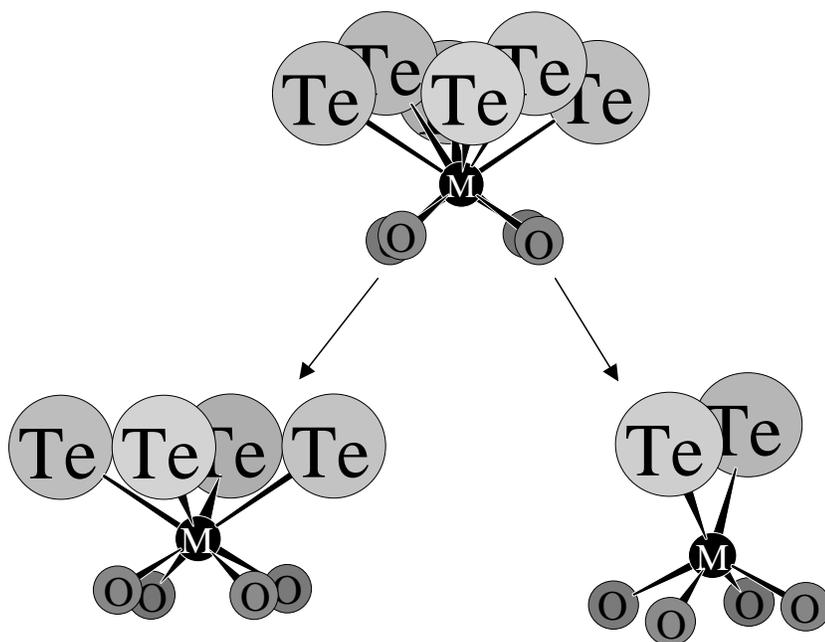


Abb. 2.2.4.5: Koordinationspolyeder um M³⁺ in B-M₂O₂Te ohne (*oben*) und mit (*unten*) Berücksichtigung der Fehlbesetzung

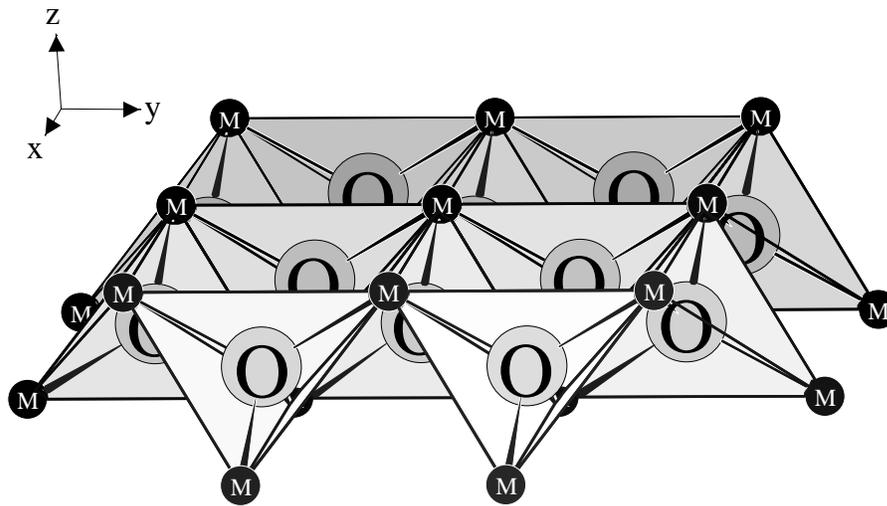


Abb. 2.2.4.6: Tetragonale $\infty \{[OM_{4/4}]^+\}$ -Schicht, wie sie sowohl in $A-M_2O_2Te$ als auch orthorhombisch verzerrt in $B-M_2O_2Te$ auftritt

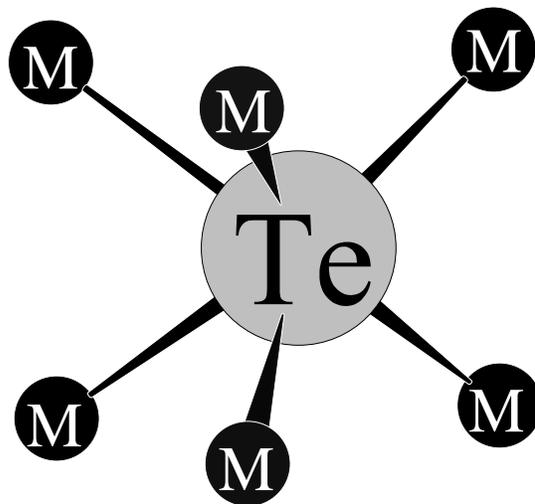


Abb. 2.2.4.7: Koordination um Te^{2-} in $B-M_2O_2Te$

Aus dem PbFCl-Typ [94] lassen sich die Strukturen von A- und B-M₂O₂Te dadurch ableiten, daß eine Chlorid-Doppelschicht (Abb. 2.2.4.8) durch eine Tellur-Einfachschicht [94] ersetzt wird, was noch mit einer Änderung der Stapelreihenfolge der [M₂O₂]²⁺ im Falle der Oxidtelluride des A- (Abb. 2.2.4.9) und des B-Typs (Abb. 2.2.4.10) verbunden ist. Bezeichnet man die Schichten, die nicht Ausschnitte aus dichtesten Packungen entsprechen, mit Symbolen, so sind im PbFCl-Typ die tetragonalen $\frac{2}{\infty}\{[\text{Pb}_2\text{F}_2]^{2+}\}$ -Schichten gemäß $\square\square\square$ gestapelt und entsprechen damit den $\frac{2}{\infty}[\text{OPb}_{4/4}]$ -Schichten im tetragonalen roten PbO (Lithargit) [95], und unterscheiden sich damit von der Anordnung in A-M₂O₂Te bzw. B-M₂O₂Te, wo sich die $\frac{2}{\infty}\{[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+}\}$ -Schichten gemäß $\square\square\square$ angeordnet. Dabei entsteht \square aus \square beim A-Typ alternativ durch Spiegelung an der O²⁻-Ebene oder durch Verschiebung der Schicht um den Vektor (1/2 1/2 0), während die vergleichbaren Schichten beim B-Typ durch Verschiebung um (1/2 0 0) ineinander überführt werden. Die anionischen Zwischenschichten lassen sich analog mit Symbolen kennzeichnen. So sind die Chlorid-Schichten in PbFCl gemäß $(\odot\otimes)(\odot\otimes)(\odot\otimes)$ gestapelt, wobei $(\odot\otimes)$ eine Doppelschicht darstellt. Beim Übergang zu den Oxidtelluriden M₂O₂Te muß eine solche Chlorid-Doppelschicht aus Elektroneutralitätsgründen durch eine Tellurid-Einfachschicht ausgetauscht werden. Für A-M₂O₂Te führt dies zu einer eindeutigen Anordnung gemäß $\odot\otimes\odot$. Deutlich komplizierter ist die Lage für B-M₂O₂Te, wo für dem A-Typ entsprechende Zellabmessungen (entspricht den hier untersuchten Subzellen) die Abfolge $\odot\odot\odot$ realisiert sein könnte. Man müßte dann eine Verzwilligung als Ursache für die gefundene alternative Halbbesetzung der Tellur-Position betrachten. Sollten sich im Laufe der weiteren Untersuchungen die in der Literatur [81] aufgeführten Achsen (a = 774 pm, b = 408 pm, c = 2586 pm) als richtig erweisen und zudem noch eine vollständige Ausordnung der Telluratome vorliegen, so wird sicher eine der zwölf möglichen nachfolgenden Stapelabfolgen realisiert sein:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
\square											
\otimes	\odot	\odot	\otimes	\otimes	\odot	\odot	\odot	\odot	\otimes	\otimes	\otimes
\square											
\otimes	\odot	\otimes	\odot	\odot	\otimes	\odot	\odot	\otimes	\odot	\otimes	\otimes
\square											
\odot	\otimes	\otimes	\odot	\odot	\odot	\otimes	\odot	\otimes	\otimes	\odot	\otimes
\square											
\odot	\otimes	\odot	\otimes	\odot	\odot	\odot	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\odot
\square											

Der B-Typ realisiert exakt die gleiche Anordnung der [M₂O₂]-Schichten, die auch in M₄O₄Se₃ (Kap. 2.1.5) auftritt. Ersetzt man in letzterem Se²⁻ und Se₂²⁻ allein durch Te²⁻ auf den analogen Positionen bzw. den Schwerpunkten der Hanteln, so

erhält man ein Strukturmodell für B- M_2O_2Te , das in sich schlüssig erscheint und die orthorhombische Verzerrung der Elementarzelle erklärt. Die $[M_2O_2]$ -Schichten entsprechen in ihrer Topologie nun den ${}^2_{\infty}[OPb_{4/4}]$ -Schichten in der orthorhombischen, gelben Form von PbO (Massicot) [96]. Warum jedoch die z-Achse zusätzlich zu verdoppelt zu sein scheint bleibt im Dunkeln.

Der A-Typ von M_2O_2Te lässt sich schließlich völlig analog durch Besetzung der Schwerpunkte der Disulfidhanteln (S_2^{2-}) in der $La_2O_2S_2$ -Struktur von $M_2O_2S_2$ mit Te^{2-} ableiten, wobei die durch die Ausordnung der S_2^{2-} -Hanteln erzwungene orthorhombische Symmetrie im $La_2O_2S_2$ -Typ [31, 97] beim Ersatz gegen die kugelförmigen Te^{2-} -Anionen in A- M_2O_2Te nach tetragonal gesteigert wird.

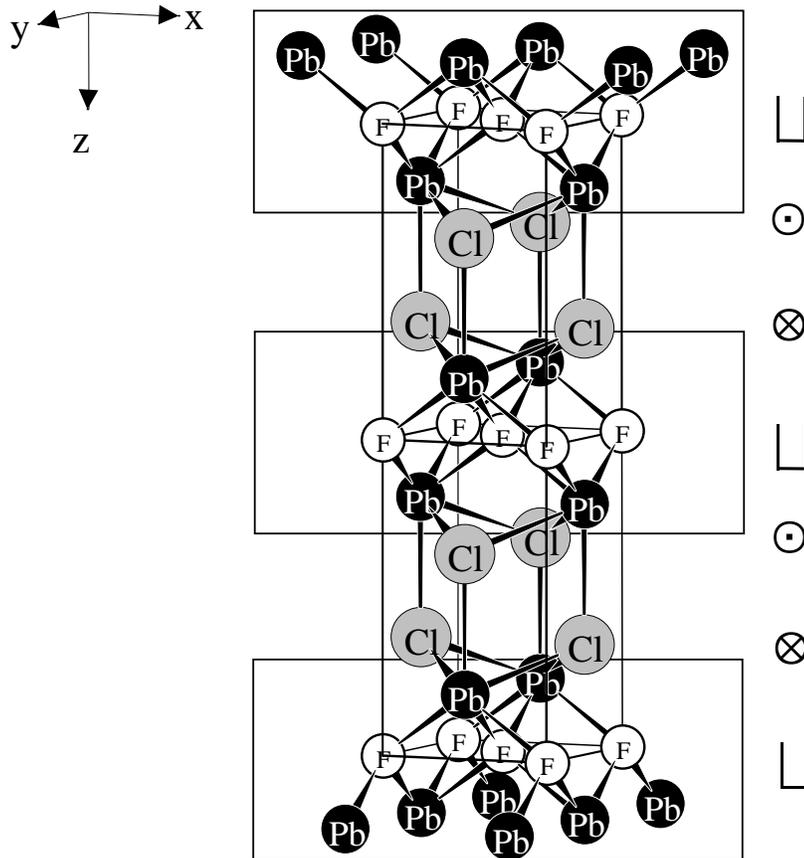


Abb. 2.2.4.8: Kristallstruktur von PbFCl (tetragonal, $P4/nmm$)

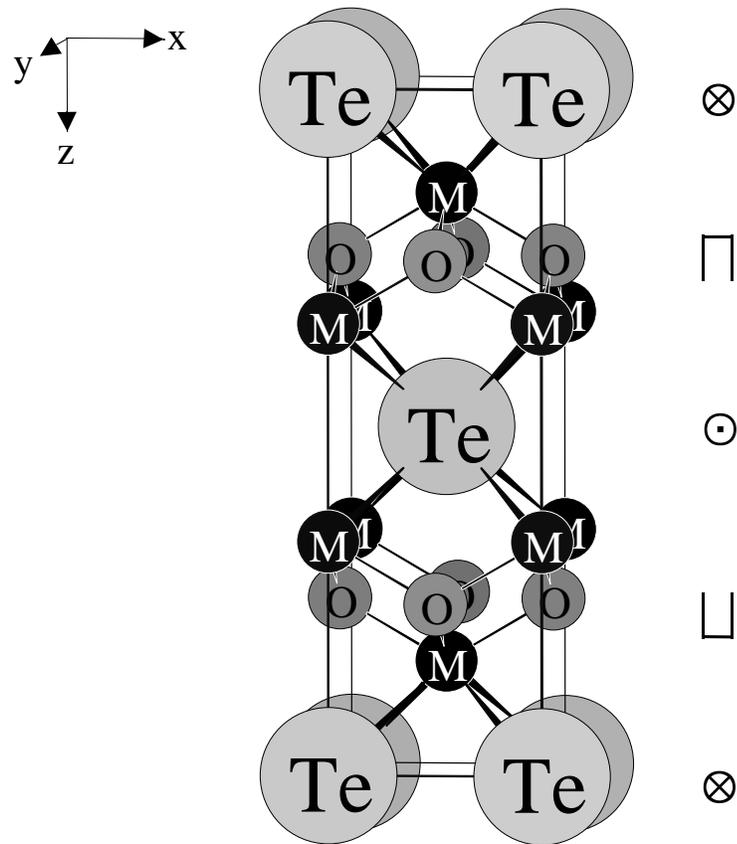


Abb. 2.2.4.9: Kristallstruktur von $A-M_2O_2Te$ (tetragonal, $I4/mmm$)

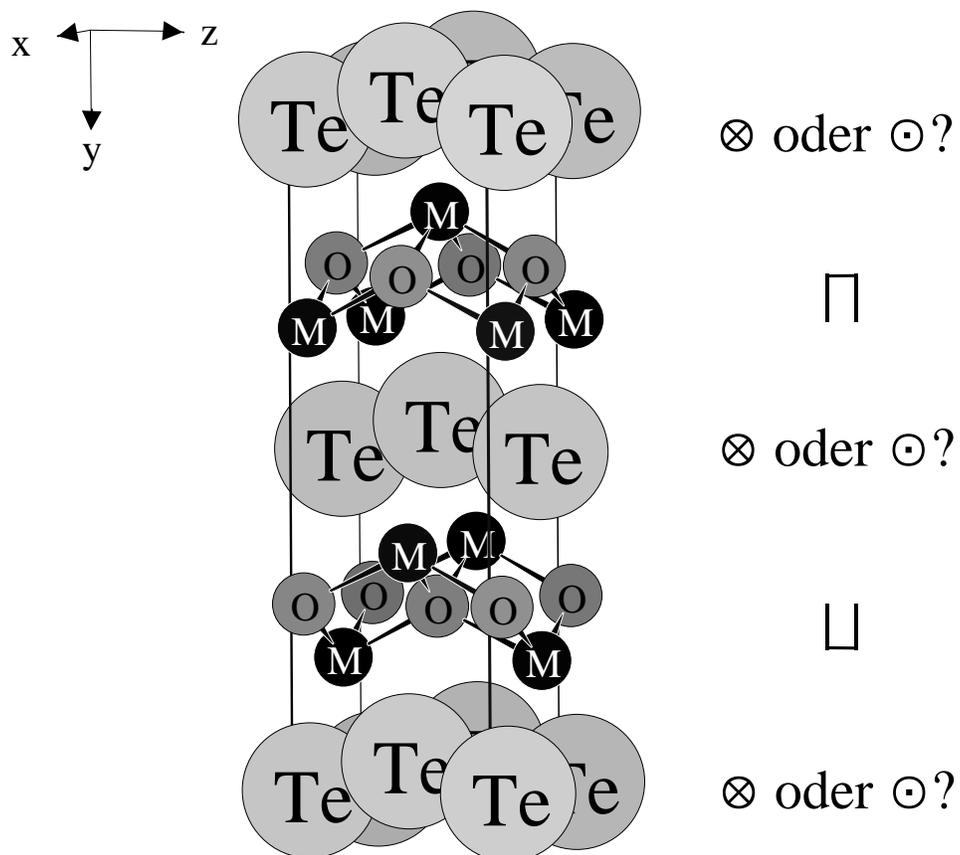


Abb. 2.2.4.10: Kristallstruktur von $B-M_2O_2Te$ (orthorhombisch, Subzelle in $Cmc2_1$)

Tab. 2.2.4.10: Kristallographische Daten zur Bestimmung einer Subzelle für
B-M₂O₂Te (M = Ho; Er)

Kristallographische Daten	
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmc2 ₁ (Nr. 36)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2
Gitterkonstanten, a/pm:	385,05(3); 382,63(3)
b/pm:	1290,04(9); 1282,97(9)
c/pm:	405,21(3); 402,40(3)
molares Volumen (V _m /cm ³ ·mol ⁻¹):	60,6(1); 59,5(1)
berechnete Dichte (D _x /g·cm ⁻³):	8,075; 8,307
Meßparameter	
Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	-4 \leq h \leq 5, -19 \leq k \leq 19, -6 \leq l \leq 5; -5 \leq h \leq 5, -18 \leq k \leq 18, -5 \leq l \leq 5;
Meßgrenze (Θ_{\max} /grad):	32,68; 32,51
F(000):	404; 408
Absorptionskoeffizient (μ /mm ⁻¹):	45,93; 49,23
Datenreduktion	
Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion (g · 10 ⁻⁴):	43(8), 72(11)
Zahl der gemessenen Reflexe:	1436; 929
davon symmetrieunabhängig:	348; 257
R _{int} (R _{σ}):	0,063 (0,044); 0,070 (0,047)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	310; 228
Strukturverfeinerung	
Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R ₁ (mit 4 σ -Schranke):	0,042 (0,037); 0,040 (0,035)
wR ₂ :	0,077; 0,072
Goodness of Fit:	1,021; 0,983
Flack-x:	-0,1(3); 0,2(2)
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6$ pm ³):	2,07 / -2,10 / 0,44; 1,87 / -1,74 / 0,46
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

Tab. 2.2.4.11: Lageparameter für die Subzelle von B-M₂O₂Te (M = Ho, Er)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor
Ho₂O₂Te :					
Ho	(4a)	0	0,33332(5)	0 ^a	1
O	(4a)	0	0,2525(7)	0,4993(8)	1
Te	(4a)	0	0,0229(1)	0,002(2)	0,249(3)
Er₂O₂Te :					
Er	(4a)	0	0,33321(6)	0 ^a	1
O	(4a)	0	0,2553(8)	0,499(5)	1
Te	(4a)	0	0,0217(2)	0,992(3)	0,251(3)

^a willkürlich fixiert zur Ursprungsdefinition

Tab. 2.2.4.12: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für B-M₂O₂Te (M = Ho, Er) in der Form $\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^2c^2kl2U_{23} + \dots)]$ (U_{ij}/pm²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ho₂O₂Te :						
Ho	123(4)	289(4)	147(4)	49(9)	0	0
O	115(56)	224(41)	204(54)	-68(122)	0	0
Te	124(12)	284(11)	170(11)	67(34)	0	0
Er₂O₂Te :						
Er	152(6)	177(4)	159(4)	-39(4)	0	0
O	132(55)	154(41)	198(54)	-54(86)	0	0
Te	175(17)	166(10)	188(15)	75(46)	0	0

Tab. 2.2.4.13: Wichtige interatomare Abstände und Winkel B-M₂O₂Te
(M = Ho, Er)

Abstände [pm]:										
Ho	-	O	(2×)	222,1		Ho	-	Te	(2×)	311,3 ^a
Ho	-	O'	(1×)	227,5		Ho	-	Te'	(2×)	335,0 ^b
Ho	-	O''	(4×)	228,1		Ho	-	Te''	(2×)	335,9 ^b
Er	-	O	(2×)	222,5		Er	-	Te	(2×)	308,3 ^a
Er	-	O'	(1×)	224,3		Er	-	Te'	(2×)	332,5 ^b
Er	-	O''	(4×)	225,0		Er	-	Te''	(2×)	336,2 ^b
.....										
Winkel [grd]:										
Ho-O-Ho	(4×)	103,30		Ho-O-Ho	(2×)	125,54				
Er-O-Er	(4×)	103,23		Er-O-Er	(2×)	118,62				

entweder wird ^a oder ^b realisiert

Tab. 2.2.4.14: Motive gegenseitigen Zuordnung in B-M₂O₂Te (M = Ho, Er)

	O	Te	CN
M	4/4	(6 ^a o. 8 ^b)/7	6 ^a o. 8 ^b
CN	4	7	

entweder wird ^a oder ^b realisiert

2.3 Telluridsilicate der Selten-Erd-Metalle

2.3.1 Vorbemerkungen

Erst in jüngerer Zeit entdeckten *Grupe* und *Urland* [36] beginnend mit den Selenid-Disilicaten der Stöchiometrie $M_4Se_3[Si_2O_7]$ des Cers und Neodyms die ersten Chalkogenidsilicate der schweren Chalkogene (Selen und Tellur). Der bekannte Existenzbereich dieses Verbindungstyps wurde daraufhin in den folgenden Jahren auf die Lanthanide M ($M = La, Pr, Sm, Gd - Er$) erweitert [98, 99].

Das erste Selten-Erd-Selenid-Orthosilicat $Nd_2Se[SiO_4]$ publizierten 1990 ebenfalls *Grupe* und *Urland* [37], andere Autoren charakterisierten im Laufe der folgenden Jahre die hierzu isotypen Verbindungen der Elemente Lanthan [100] und Erbium [101].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ersten Tellurid-Orthosilicate der Lanthanide aufgefunden, strukturell untersucht [32] und eine gezieltes Darstellungsverfahren entwickelt. Man fand zwei Modifikationen [33], von denen die als A-Typ benannte isotyp zu der beim $Nd_2Se[SiO_4]$ gefundenen Struktur ist. Mittlerweile wurde von *Person* und *Urland* [102] ebenfalls über orthorhombisches $M_2Te[SiO_4]$ im A-Typ berichtet und der nachgewiesenen Existenzbereich ($M = La - Nd$) auf Samarium ausgedehnt.

Der Existenzbereich von A- $M_2Te[SiO_4]$ ($M = La - Nd, Sm$) läßt auf der Basis vergleichender Ionenradienbetrachtungen Erwartungen auf eine Realisierbarkeit der Selten-Erd-Selenid-Orthosilicate im $Nd_2Se[SiO_4]$ -Typ für alle Selten-Erd-Metalle von Lanthan bis Lutetium (+ Yttrium) zu.

2.3.2 Darstellung von $M_2Te[SiO_4]$

Die ersten Einkristalle von $Ce_2Te[SiO_4]$ (B-Typ) wurden zunächst unbeabsichtigt bei Versuchen zur Synthese von Ce_2O_2Te (Kap. 2.2) aus Cer und Tellur(IV)oxid bei $850^\circ C$ (7 d) in Quarzglasampullen erhalten, wobei offenbar die Gefäßwände als SiO_2 -Spender fungiert haben.

Zur gezielten Darstellung der Tellurid-Orthosilicate ($M_2Te[SiO_4]$) von Selten-Erd-Metallen werden unter Schutzgas (Argon) entsprechende Mengen der Edukte (M, TeO_2 und SiO_2 , siehe Tab. 1.3.1) zusammen mit einem zwanzigfachen molaren Überschuß an Caesiumchlorid als Flußmittel in eine Quarzglasampulle eingewogen und bei einem Druck von $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ mbar abgeschmolzen. Die Ampullen durchlaufen dann ein Temperaturprogramm, während dessen sie binnen 8 h auf $950^\circ C$ aufgeheizt, bei dieser Temperatur für 96 h gehalten und in weiteren 96 h auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Da die Produkte wasserstabil sind, kann das wasserlösliche Flußmittel (CsCl) problemlos durch Waschen entfernt werden. Man erhält aus dem Schmelzkuchen gut ausgebildete orthorhombische Kristalle (Lanthan: farblos, Cer: schwach gelb, Praseodym und Neodym: schwach grünlich) von A- $M_2Te[SiO_4]$ ($M = La - Nd$).

Weitaus weniger Kristalle des B-Typs können in Form dünner Nadeln (Lanthan: farblos, Cer: strohgelb, Praseodym: grünlich) am Rande des Schmelzkuchens und im mittleren Bereich der Ampulle gefunden werden. Es zeigt sich allgemein, daß die A-Form die Majoritätskomponente und damit wohl auch die thermodynamisch stabilere Modifikation darstellt. Dies wird auch durch die um 7% geringere Dichte des B-Typs auf der Basis der Ostwald-Volmer-Regel gestützt. Über die aufgeführten Kristalle hinaus wurde auch B-La₂Te[SiO₄] (a = 1000,20(7) pm; b = 658,92(5) pm; 881,17(5) pm; $\beta = 93,700(7)^\circ$) in schlecht ausgebildeten Kristallen gefunden, während die Bildung von B-Nd₂Te[SiO₄] (noch) nicht beobachtet werden konnte. Aus den erhaltenen Einkristallen wurden verschiedene Individuen ausgewählt und einer Einkristallröntgenuntersuchung mittels IPDS unterzogen, deren Ergebnisse in den nachfolgenden Tabellen (Tab. 2.3.3.1 - 2.3.3.3 und 2.3.4.6 - 2.3.4.8) aufgeführt sind.

2.3.3 Strukturbeschreibung von A-M₂Te[SiO₄]

Wie bereits angesprochen kristallisiert A-M₂Te[SiO₄] (M = La - Nd) isotyp zum orthorhombischen Nd₂Se[SiO₄] [37]. Die Kristallstruktur kann dahingehend interpretiert werden, daß planare $\infty^2\{[(M1)Te]^+\}$ -Schichten und ebenfalls planare $\infty^2\{[(M2)[SiO_4]]^-\}$ -Schichten alternierend längs [001] gestapelt sind, wobei die translatorische Identität erst nach jeder zweiten Schicht vom gleichen Typ erreicht wird (Abb. 2.3.3.1).

Das Kation (M1)³⁺ weist eine verzerrte dreifach überkappt, trigonal prismatische Umgebung (Abb. 2.3.3.2) auf. Hierbei wird das Koordinationspolyeder von drei Tellur- und sechs Sauerstoffatomen gebildet, von denen zwei O2 und ein Te die Kappenatome darstellen. Desweiteren stellen die Verbindungslinien der zwei am Polyeder beteiligten O2-Atome zu zwei O1-Atomen Kanten von [SiO₄]⁴⁻-Tetraedern (Orthosilicat-Anionen) dar, während zwei weitere [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder lediglich über ein O1-Atom als Ecke an das zentrale Kation gebunden sind.

Das Koordinationspolyeder um (M2)³⁺, ein verzerrtes doppelt überkapptes quadratisches Antiprisma, wird von vier Tellur- und sechs Sauerstoffatomen gebildet. Die beiden Kappen aus Tellur sind dabei deutlich weiter entfernt, als die übrigen Anionennachbarn. Wiederum verknüpft das gebildete Polyeder über zwei Kanten (O2-O2, O1-O1) und zwei Ecken (2×O2) zu [SiO₄]⁴⁻-Tetraedern (Abb. 2.3.3.3).

Das Tellurid-Anion ist in Form eines einfach von (M1)³⁺ überkappten trigonalen Prismas umgeben, das aus vier (M2)³⁺, die die überkappte Fläche bilden, und zwei (M1)³⁺ aufgebaut wird (Abb. 2.3.3.4).

Der Nd₂Se[SiO₄]-Typ läßt eine klare Verwandtschaft zu den als Spodiosit-analog beschriebenen Verbindungen Ca₂Cl[XO₄] (X = P [103], As [104], Cr [103], V [104]) und Sr₂Cl[XO₄] (X = Cr [105], V [105]) erkennen. Der Unterschied resultiert wohl primär aus dem Größenverhältnis der Anionen Cl⁻ und [XO₄]³⁻ (X = P, As, Cr, V) auf der einen, sowie Te²⁻ und [SiO₄]⁴⁻ (Abb. 2.3.3.6 und 2.3.3.7) auf der anderen Seite, denn schon innerhalb der Calciumverbindungen ist zu beobachten, daß der Winkel Cl-Cl-Cl sich mit zunehmender Größe des Oxoanions ebenfalls um

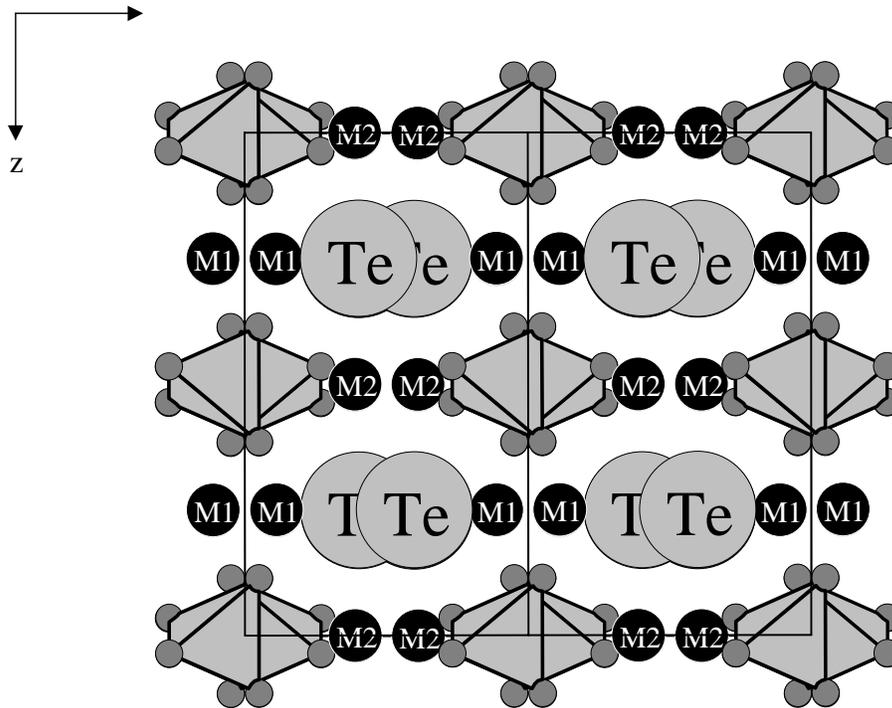


Abb. 2.3.3.1: Alternierende $\infty\{[(M1)Te]^+\}$ - und $\infty\{[(M2)[SiO_4]]^-\}$ -Schichten in der Kristallstruktur von $A-M_2Te[SiO_4]$ längs $[010]$ projiziert

einige Grad vergrößert. Bezieht man nun den erheblichen größeren Ionenradius des Telluridions (207 pm, CN = 6 [16,17]) gegenüber Cl^- (167 pm, CN = 6 [16,17]) in die Überlegungen mit ein, so erscheint der Unterschied von 172° für den Cl-Cl-Cl-Winkel in $Ca_2Cl[PO_4]$ zu 142° für den Te-Te-Te-Winkel in $La_2Te[SiO_4]$ durchaus als sinnvoll (vgl. 2.3.3.6 und 2.3.3.7).

Berechtigter Zweifel erscheint allerdings bei Chrom in der Oxidationsstufe +V als angebracht. Spodiosit [106,107] mit der Formel $Ca_2F[PO_4]$ wird heute nicht mehr als Mineral anerkannt, da es unzureichend charakterisiert ist.

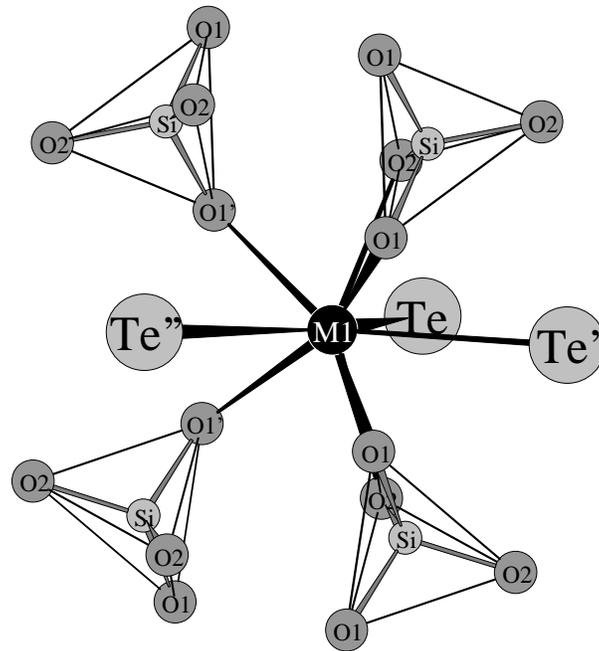


Abb. 2.3.3.2: Koordinationspolyeder um M1

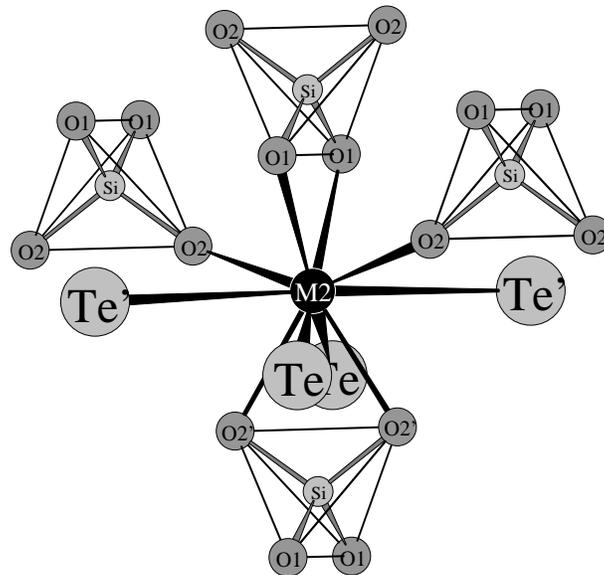


Abb. 2.3.3.3: Koordinationspolyeder um M2

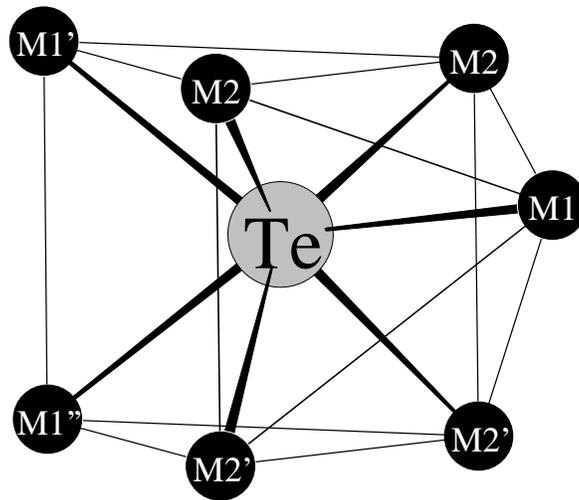
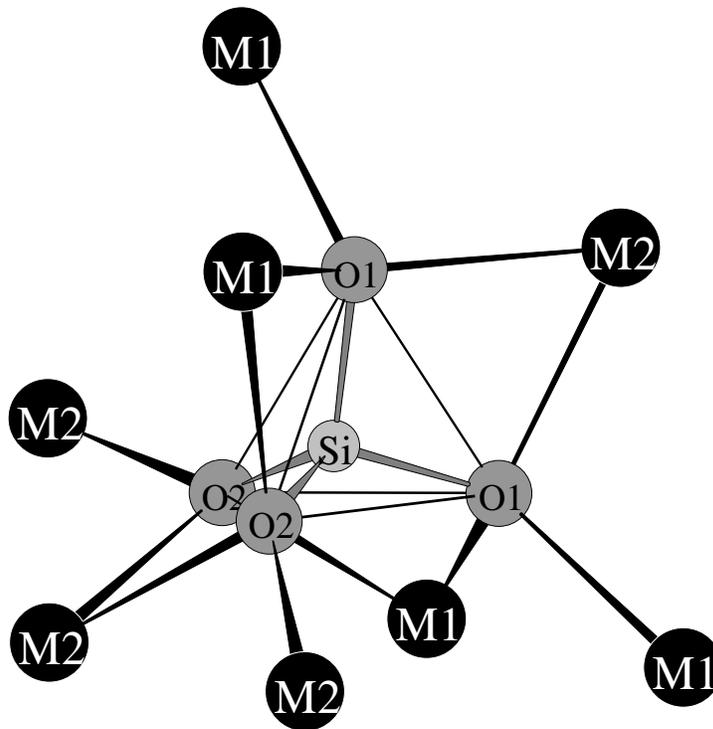


Abb. 2.3.3.4: Koordinationspolyeder um Te

Abb. 2.3.3.5: Koordinationssphäre um ein $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{A-M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$

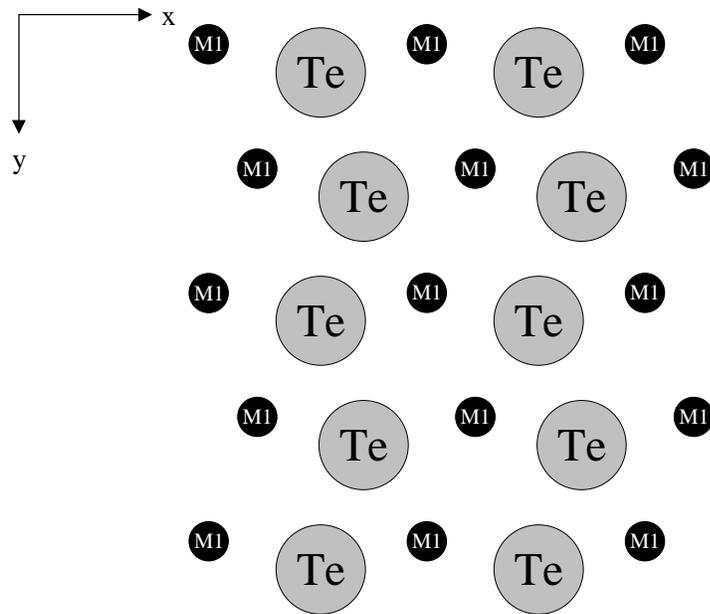


Abb. 2.3.3.6: Projektion einer $\frac{2}{\infty}\{[(M1)Te]^+\}$ -Schicht in der Kristallstruktur von $A-M_2Te[SiO_4]$ auf (001)

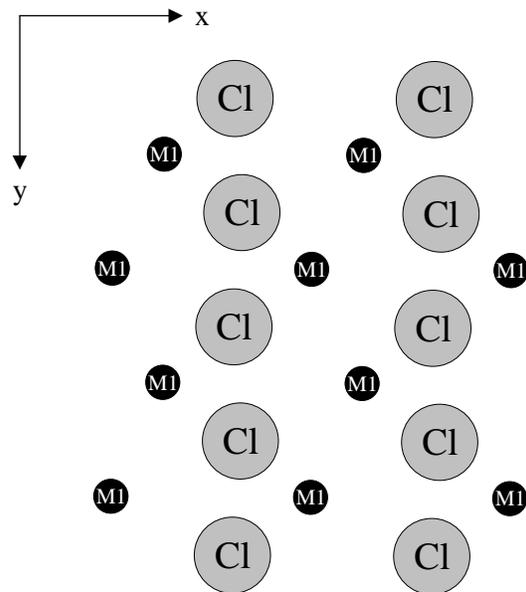


Abb. 2.3.3.7: Projektion einer $\frac{2}{\infty}\{[(M1)Cl]^+\}$ -Schicht in der Kristallstruktur von $Ca_2Cl[PO_4]$ auf (001)

Tab. 2.3.3.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für
 A-M₂Te[SiO₄] (M = La; Ce; Pr; Nd)

Kristallographische Daten	
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pbcm (Nr. 57)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4
Gitterkonstanten, a/pm:	643,21(4); 638,52(4); 633,70(3); 630,64(3)
b/pm:	736,23(5); 729,78(5); 724,42(4); 721,57(4)
c/pm:	1136,30(9); 1129,62(8); 1125,13(8); 1120,78(8)
molares Volumen (V _m /cm ³ ·mol ⁻¹):	81,0(2); 79,2(2); 77,8(1); 76,8(1)
berechnete Dichte (D _x /g·cm ⁻³):	6,141; 6,308; 6,449; 6,618
Meßparameter	
Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -17 \leq l \leq 17; -9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -15 \leq l \leq 14; -9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 17; -9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 16
Meßgrenze (Θ_{\max} /grd):	32,85; 30,26; 32,89; 32,77
F(000):	848; 856; 864; 872
Absorptionskoeffizient (μ /mm ⁻¹):	21,11; 22,65; 24,32; 25,88
Datenreduktion	
Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion (g · 10 ⁻⁴):	35(4); 126(3); 281(12); 62(2)
Zahl der gemessenen Reflexe:	9211; 5724; 8828; 7342
davon symmetrieunabhängig:	1040; 797; 992; 971
R _{int} (R _{σ}):	0,044 (0,021); 0,045 (0,029); 0,055 (0,023); 0,052 (0,029)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	869; 623; 886; 776
Strukturverfeinerung	
Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R ₁ (mit 4 σ -Schranke):	0,043 (0,035); 0,031 (0,019); 0,037 (0,033); 0,034 (0,023)
wR ₂ :	0,085; 0,036; 0,087; 0,048
Goodness of Fit:	0,989; 0,931; 1,032; 0,948
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6$ pm ³):	2,31 / -2,28 / 0,26; 1,24 / -1,89 / 0,26;
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	3,26 / -3,74 / 0,55; 1,69 / -2,08 / 0,35

Tab. 2.3.3.2: Lageparameter für A-M₂Te[SiO₄] (M = La – Nd)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
A-La₂Te[SiO₄] :				
La1	(4d)	0,11129(6)	0,45842(6)	1/4
La2	(4c)	0,61165(6)	1/4	0
Te	(4d)	0,40102(8)	0,06844(7)	1/4
Si	(4c)	0,1141(3)	1/4	0
O1	(8e)	0,0453(5)	0,7278(5)	0,3866(4)
O2	(8e)	0,2659(6)	0,4197(5)	0,4639(4)
A-Ce₂Te[SiO₄] :				
Ce1	(4d)	0,11175(6)	0,45944(4)	1/4
Ce2	(4c)	0,61101(6)	1/4	0
Te	(4d)	0,40105(7)	0,07109(5)	1/4
Si	(4c)	0,1131(3)	1/4	0
O1	(8e)	0,0472(5)	0,7289(4)	0,3858(3)
O2	(8e)	0,2661(5)	0,4191(4)	0,4649(3)
A-Pr₂Te[SiO₄] :				
Pr1	(4d)	0,11169(5)	0,46070(5)	1/4
Pr2	(4c)	0,61091(5)	1/4	0
Te	(4d)	0,40178(7)	0,07403(7)	1/4
Si	(4c)	0,1129(3)	1/4	0
O1	(8e)	0,0491(5)	0,7293(5)	0,3854(3)
O2	(8e)	0,2679(5)	0,4225(5)	0,4644(3)
A-Nd₂Te[SiO₄] :				
Nd1	(4d)	0,11184(5)	0,46161(4)	1/4
Nd2	(4c)	0,61103(5)	1/4	0
Te	(4d)	0,40236(8)	0,07684(5)	1/4
Si	(4c)	0,1130(3)	1/4	0
O1	(8e)	0,0499(5)	0,7308(4)	0,3849(3)
O2	(8e)	0,2687(5)	0,4223(4)	0,4644(3)

Tab. 2.3.3.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für
 A-M₂Te[SiO₄] (M = La – Nd) in der Form ($\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^2c^2kl^2U_{23} + \dots)]$) (U_{ij}/pm²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
A-La₂Te[SiO₄] :						
La1	115(2)	100(2)	88(2)	0	0	-4(1)
La2	100(2)	120(2)	125(2)	21(1)	0	0
Te	121(2)	150(2)	117(3)	0	0	18(2)
Si	92(8)	74(9)	91(9)	-7(6)	0	0
O1	96(14)	136(15)	97(16)	-8(13)	8(12)	7(12)
O2	148(16)	103(13)	121(17)	17(13)	-12(13)	-3(12)
A-Ce₂Te[SiO₄] :						
Ce1	96(2)	54(2)	52(2)	0	0	-6(1)
Ce2	77(2)	72(2)	94(2)	22(1)	0	0
Te	96(2)	103(2)	80(3)	0	0	15(2)
Si	92(7)	38(7)	50(9)	-10(5)	0	0
O1	85(14)	78(13)	64(19)	9(11)	-1(11)	11(11)
O2	84(15)	81(13)	74(21)	-11(11)	-5(11)	-2(10)
A-Pr₂Te[SiO₄] :						
Pr1	97(2)	69(2)	96(2)	0	0	-6(1)
Pr2	77(2)	94(2)	144(2)	24(1)	0	0
Te	98(2)	120(3)	124(2)	0	0	16(1)
Si	68(8)	72(10)	90(7)	-8(5)	0	0
O1	84(14)	118(15)	109(12)	9(10)	3(10)	24(11)
O2	76(12)	98(14)	127(12)	5(10)	-8(10)	6(11)
A-Nd₂Te[SiO₄] :						
Nd1	107(1)	49(1)	83(2)	0	0	-5(1)
Nd2	86(1)	73(2)	125(2)	26(1)	0	0
Te	106(2)	96(2)	109(3)	0	0	13(1)
Si	92(7)	35(7)	73(9)	-5(5)	0	0
O1	115(13)	78(13)	113(20)	9(11)	-6(11)	13(10)
O1	103(12)	75(12)	115(19)	5(12)	1(11)	3(10)

Tab. 2.3.3.4: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $A-M_2Te[SiO_4]$
 (M = La – Nd)

$A-M_2Te[SiO_4]$		La	Ce	Pr	Nd	
Abstände [pm]:						
M1	– O1	(2×)	251,1	249,3	248,4	247,0
	– O1'	(2×)	255,4	252,8	250,3	249,3
	– O2	(2×)	264,2	263,6	262,2	261,4
	– Te	(1×)	323,9	321,6	319,1	317,4
	– Te'	(1×)	339,3	337,4	335,0	332,6
	– Te''	(1×)	342,3	338,3	335,6	334,8
M2	– O1	(2×)	256,0	254,0	251,5	250,1
	– O2	(2×)	258,4	255,5	252,7	251,5
	– O2'	(2×)	258,9	257,0	253,8	252,3
	– Te	(2×)	341,9	338,8	336,1	333,8
	– Te'	(2×)	368,4	367,0	366,4	366,3
Si	– O2	(2×)	163,8	162,3	163,8	163,3
	– O1	(2×)	165,5	165,4	165,5	165,8
.....						
Winkel [grd]:						
O1–Si–O1	(1×)	103,43	103,54	103,32	103,38	
O1–Si–O2	(2×)	104,46	104,64	104,51	104,22	
O1–Si–O2'	(2×)	119,28	119,49	119,57	120,00	
O2–Si–O2	(1×)	106,81	105,99	106,31	106,06	

Tab. 2.3.3.5: Motive gegenseitigen Zuordnung in A-M₂Te[SiO₄] (M = La – Nd)

	Te	O1	O2	CN
M1	3/3	4/2	2/1	9
M2	4/4	2/1	4/2	10
Si	0/0	2/1	2/1	4
CN	7	4	4	

2.3.4 Strukturbeschreibung von B-M₂Te[SiO₄]

Die Strukturmerkmale der B-Modifikation von M₂Te[SiO₄] lassen sich bei näherer Betrachtung vom A-Typ ableiten. Im Unterschied zum A-Typ müssen beim B-Typ, der ebenfalls einen Schichtenaufbau aufweist, die analogen Schichten längs [010] (Abb. 2.3.4.8) entweder als gewellte $\infty\{[(M2)Te]^+\}$ - und als gewellte, damit verzahnte, $\infty\{[(M1)[SiO_4]]^-\}$ -Schichten angesprochen werden, oder aber als planare Doppelschichten derselbigen, die sich bereits nach *einer* Translationsperiode wiederholen.

Das Koordinationspolyeder um (M1)³⁺, ein verzerrtes, doppelt überkapptes trigonales Prisma, wird von vier Tellur- und vier Sauerstoffatomen gebildet. Hierbei besteht eine Dreiecksfläche aus Sauerstoffatomen (O2, O3, O4), während die Gegenfläche von drei Telluratomen aufgespannt wird. Die beiden Kappen werden durch Te und O4' gestellt. Die vier Sauerstoffatome bilden zwei Kanten, über die [SiO₄]⁴⁻-Tetraeder (Orthosilicat-Anionen) an das Polyeder gebunden sind (Abb. 2.3.4.9).

Das Kation (M2)³⁺ liegt in doppelt überkappter quadratisch antiprismatischer Koordination (Abb. 2.3.4.10) vor. Hierbei wird das Koordinationspolyeder von zwei Tellur- und acht Sauerstoffatomen gebildet, von denen ein O3- und ein Te-Atom die Kappen darstellen. Desweiteren besitzt das Polyeder drei gemeinsame Kanten (O1-O2 und 2 × O1-O3) und zwei gemeinsame Ecken (O2, O4) mit [SiO₄]⁴⁻-Tetraedern.

Das Tellur-Anion ist in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, das von vier (M1)³⁺ und zwei (M2)³⁺ aufgebaut wird (Abb. 2.3.4.11).

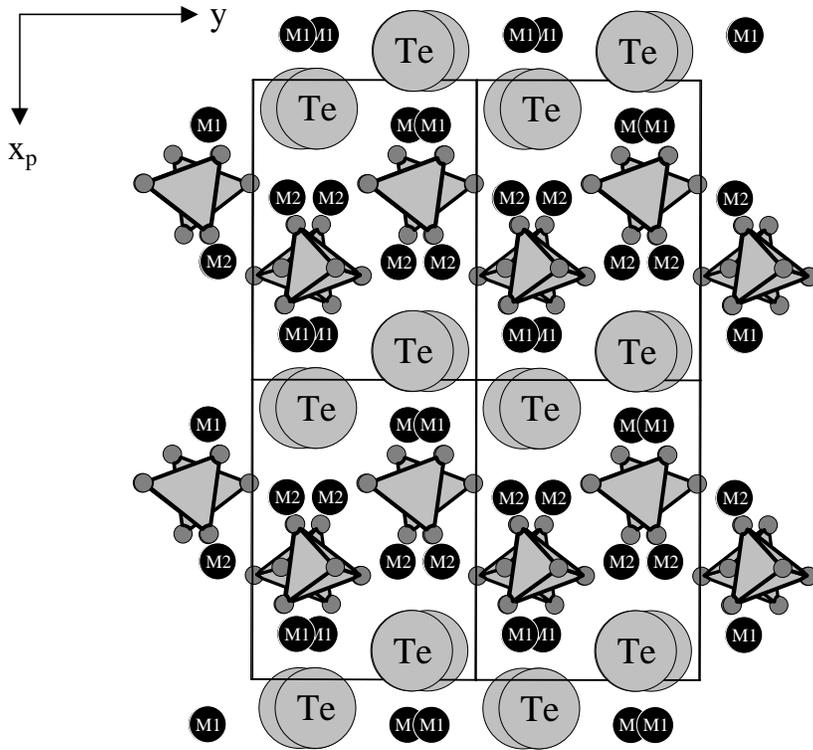


Abb. 2.3.4.8: Alternierende gewellte $\infty^2 \{[(M2)Te]^{+}\}$ - und $\infty^2 \{[(M1)[SiO_4]]^{-}\}$ -Schichten in der Kristallstruktur von $B-M_2Te[SiO_4]$ längs $[001]$ projiziert

Verglichen mit der Struktur von $La_2I_2[SiO_4]$ [108], die aus fast planaren Schichten $\infty^2 \{(La_2[SiO_4])^{2+}\}$ besteht und deren Vernetzung durch I^{-} -Doppelschichten erfolgt, werden die anionischen Schichten in $B-M_2Te[SiO_4]$ durch (isoelektronische) Te^{2-} -Einfachschichten ersetzt und einer erheblichen Wellung unterzogen, um den großen Koordinationsbedarf der M^{3+} -Kationen trotz der Halbierung der „Schweranionen“-Anzahl dennoch abdecken zu können.

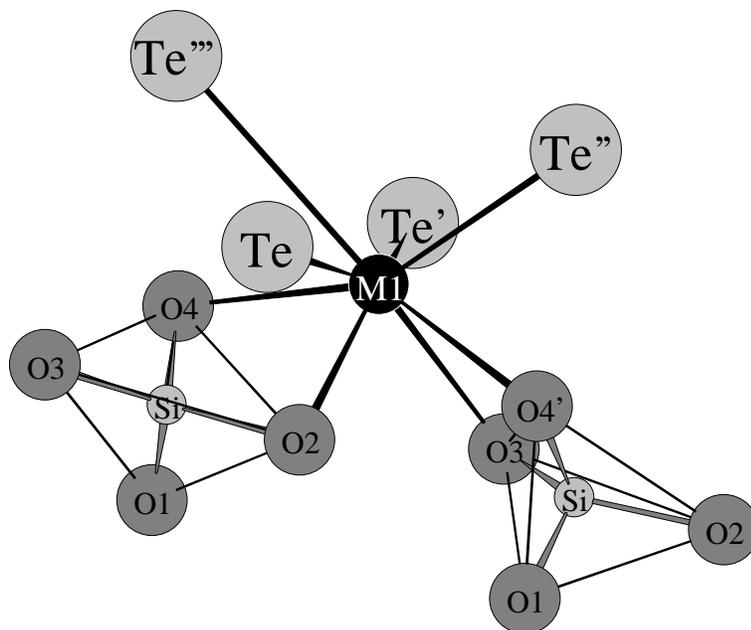


Abb. 2.3.4.9: Koordinationspolyeder um M1

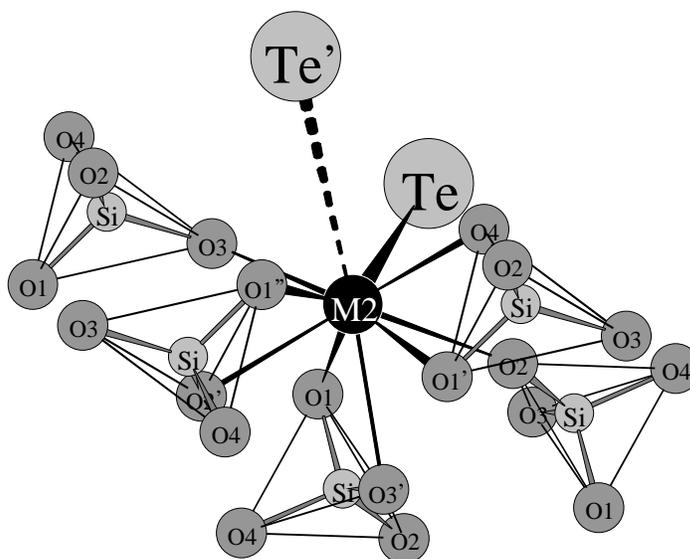


Abb. 2.3.4.10: Koordinationspolyeder um M2

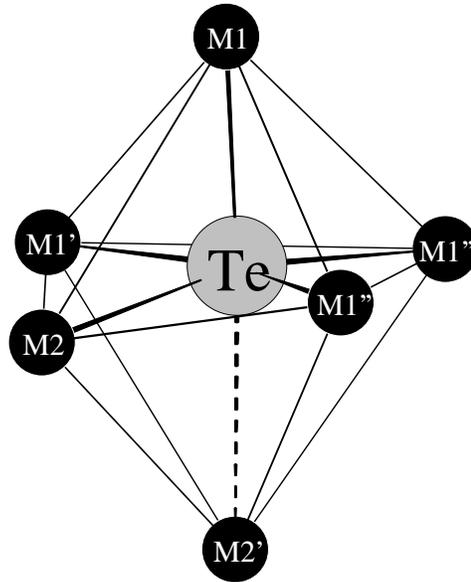
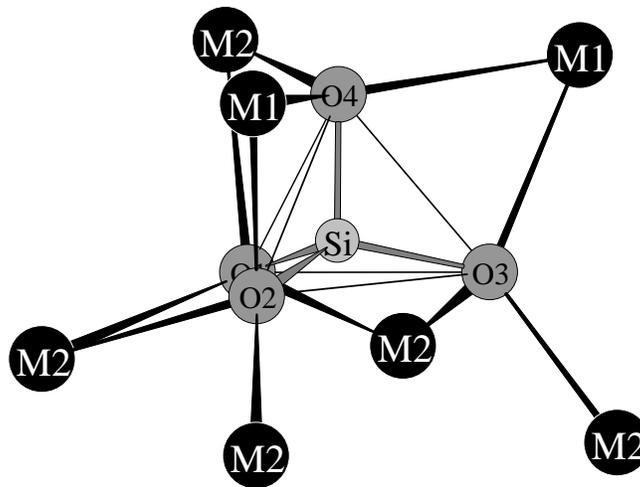


Abb. 2.3.4.11: Koordinationspolyeder um Te

Abb. 2.3.4.12: Koordinationssphäre um ein $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{B-M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$

Tab. 2.3.4.6: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für
 $B-M_2Te[SiO_4]$ (M = Ce; Pr)

Kristallographische Daten

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4
Gitterkonstanten, a/pm:	992,32(8); 989,90(7)
b/pm:	651,58(5); 648,03(4)
c/pm:	873,23(7); 870,68(6)
β /grd:	94,074(6); 94,307(8)
molares Volumen ($V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$):	84,8(2); 83,9(2)
berechnete Dichte ($D_x/g \cdot cm^{-3}$):	5,896; 5,981

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-12 \leq h \leq 12, -7 \leq k \leq 7, -10 \leq l \leq 10;$ $-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 11$
Meßgrenze (Θ_{max}/grd):	26,52; 35,26
F(000):	856; 864
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	21,17; 22,55

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($g \cdot 10^{-4}$):	3,1(5); 29(2)
Zahl der gemessenen Reflexe:	4824; 8022
davon symmetrieunabhängig:	1083; 1919
R_{int} (R_σ):	0,087 (0,084); 0,051 (0,040)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	689; 1564

Strukturverfeinerung

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,062 (0,032); 0,027 (0,038)
w R_2 :	0,051; 0,057
Goodness of Fit:	0,697; 0,953
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6$ pm 3):	0,59 / -0,36 / 0,11; 1,35 / -1,94 / 0,36
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

Tab. 2.3.4.7: Lageparameter für B-M₂Te[SiO₄] (M = Ce; Pr)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
B-Ce₂Te[SiO₄] :				
Ce1	(4e)	0,15068(8)	0,69578(12)	0,33454(9)
Ce2	(4e)	0,39327(8)	0,15311(12)	0,19150(9)
Te	(4e)	0,09775(9)	0,21497(14)	0,39110(11)
Si	(4e)	0,3733(3)	0,6880(5)	0,0578(4)
O1	(4e)	0,4876(8)	0,3055(14)	0,4216(10)
O2	(4e)	0,3704(9)	0,8689(13)	0,3794(10)
O3	(4e)	0,3508(9)	0,5118(12)	0,1823(10)
O4	(4e)	0,2522(9)	0,8566(13)	0,0909(10)
B-Pr₂Te[SiO₄] :				
Pr1	(4e)	0,15099(3)	0,69681(4)	0,33491(4)
Pr2	(4e)	0,39313(3)	0,15312(4)	0,19274(4)
Te	(4e)	0,09608(4)	0,21486(5)	0,38893(5)
Si	(4e)	0,3741(1)	0,6887(2)	0,0569(2)
O1	(4e)	0,4832(4)	0,3074(6)	0,4208(5)
O2	(4e)	0,3729(4)	0,8689(6)	0,3757(5)
O3	(4e)	0,3463(4)	0,5120(6)	0,1838(5)
O4	(4e)	0,2505(4)	0,8557(6)	0,0896(5)

Tab. 2.3.4.8: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für B-M₂Te[SiO₄] (M = Ce; Pr) in der Form $\exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$ (U_{ij}/pm²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B-Ce₂Te[SiO₄] :						
Ce1	134(4)	129(4)	137(4)	-8(4)	10(4)	-1(3)
Ce2	151(4)	108(4)	119(4)	-10(3)	4(3)	-7(3)
Te	160(5)	155(4)	182(5)	-2(4)	-5(4)	-2(4)
Si	93(17)	120(17)	72(18)	30(14)	22(15)	0(14)
O1	92(42)	201(48)	208(50)	69(43)	-13(40)	29(39)
O2	177(48)	102(40)	160(50)	-53(36)	23(43)	-38(37)
O3	89(43)	108(41)	114(51)	-6(36)	44(40)	-30(35)
O4	305(55)	40(40)	195(51)	21(37)	77(46)	37(37)
B-Pr₂Te[SiO₄] :						
Pr1	90(1)	77(1)	73(2)	7(1)	-23(1)	-12(1)
Pr2	127(1)	41(1)	65(2)	1(1)	-54(1)	-13(1)
Te	105(2)	78(2)	123(2)	1(1)	-12(1)	-3(1)
Si	74(6)	49(5)	56(8)	-3(4)	-29(5)	7(4)
O1	132(18)	86(15)	45(22)	2(13)	-41(14)	-1(13)
O2	125(18)	64(15)	76(22)	3(13)	-48(14)	-14(13)
O3	175(20)	92(16)	75(23)	24(13)	-15(15)	-10(14)
O4	106(18)	85(16)	91(24)	2(13)	-35(14)	18(13)

Tab. 2.3.4.9: Motive gegenseitigen Zuordnung in B-M₂Te[SiO₄] (M = Ce; Pr)

	Te	O1	O2	O3	O4	CN
M1	4/4	0/0	1/1	1/1	2/2	8
M2	2/2	3/3	2/2	2/2	1/1	10
Si	0/0	1/1	1/1	1/1	1/1	4
CN	6	4	4	4	4	

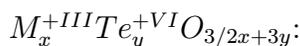
Tab. 2.3.4.10: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in
 B-M₂Te[SiO₄] (M = Ce; Pr)

<i>B-M₂Te[SiO₄]</i>			Ce	Pr
Abstände [pm]:				
M1	- O4	(1×)	241,3	238,2
	- O2	(1×)	246,1	246,5
	- O4'	(1×)	263,5	262,8
	- O3	(1×)	274,3	269,9
	- Te	(1×)	304,7	301,3
	- Te'	(1×)	322,0	321,1
	- Te''	(1×)	346,4	343,9
	- Te'''	(1×)	369,5	360,2
M2	- O1	(1×)	237,3	233,9
	- O3	(1×)	237,5	237,2
	- O2	(1×)	249,5	245,3
	- O4	(1×)	250,8	251,5
	- O1'	(1×)	261,1	260,5
	- O1''	(1×)	276,9	277,1
	- O2'	(1×)	284,0	280,7
	- O3'	(1×)	284,9	286,9
	- Te	(1×)	353,9	353,3
	- Te'	(1×)	388,9	390,0
Si	- O1	(1×)	157,8	160,7
	- O2	(1×)	160,0	162,0
	- O3	(1×)	160,8	162,9
	- Se4	(1×)	166,8	167,4
.....				
Winkel [grd]:				
	O1-Si-O2	(1×)	100,29	99,79
	O1-Si-O3	(1×)	115,59	116,50
	O1-Si-O4	(1×)	107,21	108,48
	O2-Si-O3	(1×)	119,96	120,61
	O2-Si-O4	(1×)	110,98	111,26
	O3-Si-O4	(1×)	102,52	100,15

2.4 Oxotellurate(IV) der Selten-Erd-Metalle

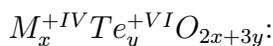
2.4.1 Vorbemerkungen

Oxotellurate der Selten-Erd-Metalle sind schon seit langem bekannt [109,110]. Sie lassen sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Selten-Erd-Kations (III oder IV) und der Oxidationstufe des Tellurs (+IV oder +VI) in die folgenden Verbindungsklassen einteilen, innerhalb derer sie nach ihrem M:Te-Verhältnis in sinkender Reihenfolge geordnet sind.

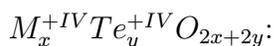


Zu den Vertretern dieser Klasse gehören Verbindungen der Zusammensetzung M_6TeO_{12} [111] mit drei unterschiedlichen Strukturtypen. Bei den Selten-Erd-Kationen mittlerer und kleiner M^{3+} -Ionenradien ($M = Gd - Lu; Y, Sc$) wird eine zu Y_6UO_{12} isotype rhomboedrische Struktur [112] ausgebildet, während eine kubische, fluoritartige Struktur bei den Lanthanoide Nd und Sm anzutreffen ist. Die Lanthanverbindung kristallisiert in einer Fluorit-Überstruktur mit pyrochlorartigen Zellabmessungen (vgl. Kap. 2.4.3). Die Oxidationszustände in dieser, wie auch in zahlreichen anderen Verbindungen, wurde mittels XPS-Untersuchungen [113] nachgewiesen.

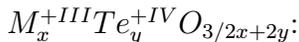
Für die Oxotellurate der Stöchiometrie M_2TeO_6 wurden zunächst zwei Formen gefunden, die beide als hexagonal beschrieben [110] waren. Später konnte dann gezeigt werden [114], daß die erste Struktur (mit $M = La, Pr, Nd, Sm - Yb$) einen eigenen orthorhombischen Typ (La_2TeO_6) darstellt, während der zweite isostrukturell zum trigonalen Na_2SiF_6 -Typ [115] ($M = Yb, Lu; Sc$) kristallisiert. Untermauert wurden diese Erkenntnisse durch Untersuchungen an Einkristallen der Verbindungen La_2TeO_6 (Raumgruppe: $P2_12_12_1$) [116] und Yb_2TeO_6 (Raumgruppe: $P321$) [116].



Vertreter dieser Zusammensetzung sind bislang nicht literaturbekannt.



Innerhalb der Lanthanidenreihe nimmt das Cer aufgrund seines Redoxpotentials ($Ce(+IV) + e^- \rightleftharpoons Ce(+III)$; $E_0 = 1,44$ V; zum Vergleich: $Te(+VI) + 2e^- \rightleftharpoons Te(+IV)$; $E_0 = 1,02$ V [113]) eine Sonderstellung ein. Neben einem schlecht charakterisiertem $CeTe_3O_8$ [113] wurde insbesondere die Verbindung $CeTe_2O_6 = Ce(IV)Te(IV)_2O_6$ [113, 117] strukturell untersucht und zunächst als Fluorit-Überstruktur beschrieben. Weitere Untersuchungen ergaben mit Hilfe von Rietveld-Pulvermethoden [118] die Isotypie zu monoklinem $CeSe_2O_6$ [119] in der Raumgruppe $P2_1/n$. Durch Einkristalluntersuchungen konnte die Struktur dann in neuester Zeit in unserer Arbeitsgruppe gelöst und die Rietveld-Untersuchung weitgehend bestätigt werden [120].



Die Zusammensetzung M_2TeO_5 ($M = La, Pr, Nd, Sm - Lu$) mit unbekannter Struktur soll durch Oxidation der Oxidtelluride M_2O_2Te (vgl. Kap. 2.2) an Luft bei 400 - 700°C als Zwischenstufe gebildet [89, 113] werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet Oxidation zu $M(III)_2Te(IV)O_6$ statt.

Ebenso unbekannt ist die Struktur der Verbindungsklasse $Ln_4Te_3O_{12}$ [109], die im Falle der Dysprosiumverbindung eventuell kubisch sein soll. In der Literatur [121] erscheint auch, neben der sonst üblicherweise angegeben Bildung von Oxotelluraten(IV) aus Tellur(IV)oxid und Selten-Erd-Oxid, eine interessante Bildungsreaktion dieser Verbindungsklasse aus $MOBr \cdot TeO_2$ gemäß



Für die Stöchiometrie $M_2Te_3O_9$ [113] wurden zwar die Bildungsenthalpien für einige Vertreter ($M = Nd, Sm, Eu, Ho, Er$) [122] bestimmt, über die Struktur ist jedoch lediglich bekannt, daß es in Abhängigkeit vom Ionenradius des Selten-Erd-Kations drei unterschiedliche Strukturtypen zu geben scheint, die sich wie folgt verteilen: Form 1: La und Nd; Form 2: Sm - Gd, Dy - Er, Y; Form 3: Tm - Lu [109]. Es fehlen also auffallenderweise Betrachtungen zu den Lanthanoiden Cer, Praseodym und Terbium, die in ihren handelsüblichen Oxiden (CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7) in einer höheren mittleren Oxidationsstufe als +III vorliegen.

Dies stellte wohl auch den Grund dar, warum in der Verbindungsreihe $Ln_2Te_4O_{11}$ [109] die Verbindungen dieser Elemente zunächst nicht zugänglich waren. Durch Modifizierung der Synthesebedingungen wurden dann schließlich auch diese Verbindungen erhalten ($M = Ce, Pr$ [123], Tb [41, 123]). Abschließend konnte von der Neodymverbindung ($Nd_2Te_4O_{11}$) aus einer TeO_2 -Schmelze sogar ein Einkristall isoliert [124] und strukturell untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung werden nachfolgend mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten für $Ho_2Te_4O_{11}$ (Kap. 2.4.4) verglichen.

Desweiteren stellen die im Verlaufe der Experimente zur vorliegenden Dissertation untersuchten Verbindungen $Pr_2Te_2O_7$ (als Vertreter des Verbindungsklasse $M_2Te_2O_7$) und $Ho_2Te_5O_{13}$ (für den Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$) wichtige neue Marken zum strukturellen Verständnis der gesamten Selten-Erd(III)-Oxotellurate(IV) $M_x^{+III}Te_y^{+IV}O_{3/2x+2y}$ dar.

Neben diesen Verbindungen diskreter Zusammensetzung existieren offenbar noch zahlreiche weitere Phasen, die allesamt als *Anti*-Gläser mit Fluorit-Basisstruktur beschrieben werden. Als *Anti*-Gläser versteht man hierbei Phasen, bei denen keine Nahordnung, wohl aber eine gewisse Fernordnung zu erkennen ist, während bei den klassischen Gläsern eine Nahordnung vorliegt, eine streng periodische Fernordnung, wie sie für Kristalle typisch ist, hingegen fehlt. Die Phasenbreite resultiert wohl aus dem Abschrecken einer Schmelze, mit der Folge, daß die Bildung stöchiometrisch definierter Verbindungen praktisch unmöglich ist. In der Literatur erscheinen daher ganz unterschiedliche Phasen, die sich durch ihr variables Verhältnis M:Te auszeichnen. So sind zwei metallreiche Phasen dokumentiert (mit M:Te = 1,0 - 1,5 ($M = La, Pr - Gd; Y$) [42, 43, 125] als monoklin und mit M:Te = 1,6 - 2,2 (Ln

= La, Sm, Eu, Gd, Dy) [42, 43, 125] als monoklin oder pseudotetragonal) sowie auch einige tellurreiche Stöchiometrien mit gewisser Phasenbreite (z.B. $M_4Te_7O_{20}$ (M = Lu) [126], $M_2Te_5O_{13}$ (M = Ho, Er, Tm) [126] und $M_2Te_6O_{15}$ (M = La, Pr, Nd, Sm – Dy; Y) [126]).

Tab. 2.4.1.1: Zusammenstellung der bisher bekannten Selten-Erd-Tellurite und -Tellurate

	M(+III)	M(+IV)
Te(+IV)	<p>M_2TeO_5 (M = Pr, Nd, Sm, Gd) [89]; <i>Struktur bislang unbekannt</i></p> <p>$M_4Te_3O_{12}$ (M = Nd, Sm, Dy) [121]; <i>Struktur bislang unbekannt</i></p> <p>$M_2Te_2O_7$ (M = Pr); <i>Einkristall, pyrochlor-analog; Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$</i> [39]</p> <p>$M_2Te_3O_9$ [109, 122]; drei Typen: 1. La und Nd; 2. Sm – Gd, Dy – Er, Y; 3. Tm – Lu [109]; <i>Strukturen bislang unbekannt</i></p> <p>$M_2Te_4O_{11}$ (M = La, Pr, Nd, Sm – Lu, Y) [41, 109, 122, 123]; <i>Einkristall für Nd</i> [124] <i>und Ho; Raumgruppe: $C2/c$</i></p> <p>$M_2Te_5O_{13}$ (M = Ho); <i>Einkristall; Raumgruppe: $P\bar{1}$</i></p>	<p>MTe_2O_6 (M = Ce) [117]; <i>Rietveld an Pulver</i> [118] <i>und Einkristall; Raumgruppe: $P2_1/n$</i> [120]</p> <p>MTe_3O_8 (M = Ce) [113]; <i>Struktur bislang unbekannt</i></p>

Tab. 2.4.1.2: Zusammenstellung der bisher bekannten Selten-Erd-Tellurite und -Tellurate (Fortsetzung von Tab. 2.4.1.1)

	M(+III)	M(+IV)
Te(+VI)	<p>M_6TeO_{12} [111]; (M = La), <i>Struktur bislang unbekannt</i>; (M = Nd, Sm), <i>Struktur bislang unbekannt</i>; (M = Gd – Lu, Y, Sc) Y_6UO_{12}-Typ, <i>Raumgruppe: $R\bar{3}$</i></p> <p>M_2TeO_6 [110]; (M = La – Nd, Sm – Tm; Y), La_2TeO_6-Typ; <i>Einkristall für La</i> [114,116]; <i>Raumgruppe: $P2_12_12_1$</i>; (M = Yb, Lu, Sc), Na_2SiF_6-Typ; <i>Einkristall für Yb</i> [114, 116]; <i>Raumgruppe: P321</i></p> <p>diverse <i>Anti</i>-Glasphasen mit Fluorit-Grundstruktur [42, 43, 125, 126]</p>	<p><i>Bisher keine Verbindungen mit diesen Zusammensetzungen bekannt.</i></p>

2.4.2 Darstellung von Selten-Erd-Oxotelluraten(IV)

Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von kristallinen Selten-Erd(III)-Telluraten(IV) ging man von Selten-Erd-Oxid-haltigen TeO_2 -Schmelzen aus, aus denen nach langsamen Abkühlen, Einkristalle isoliert werden konnten. Schon aus der geringen Anzahl der publizierten Kristallstrukturen ($Nd_2Te_4O_{11}$ [124], La_2TeO_6 und Yb_2TeO_6 [116]), wird klar, daß dieses Verfahren mit gewissen Mängeln behaftet ist. Durch den Überschuß an TeO_2 kann keine definierte Stöchiometrie in den Systemen Selten-Erd-Oxid/Tellurdioxid eingestellt werden. Zudem erschwert hier das Flußmittel (TeO_2 selbst!) die Isolierung der Kristalle, da es nicht einfach zu entfernen ist. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit auf CsCl als Flußmittel zurückgegriffen, das von den hydrolysestabilen Produkten sehr einfach durch Auswaschen mit Wasser abgetrennt werden kann. Man setzt die entsprechenden Mengen Selten-Erd-Oxid mit TeO_2 in evakuierten Quarzglasampullen im fünffachen molaren Überschuß an CsCl um. Wird ein noch größerer Überschuß an Flußmittel eingesetzt, kommt es zur Bildung von bisher noch nicht weiter untersuchten Verbindungen, die höchst wahrscheinlich Chlorid enthalten. Die Ampullen werden 8 d bei $800^\circ C$ gehalten und dann mit $0,1^\circ C/min$ abgekühlt. Bei $500^\circ C$ kann diese langsame Abkühlung abgebrochen werden, da unterhalb die-

ser Temperatur keine Umsetzungen und kein merkliches Kristallwachstum mehr zu erwarten sind. Einige Exemplare der so erhaltenen Einkristalle wurden einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung mittels IPDS unterzogen, deren Ergebnisse (vgl. Tab. 2.4.4.1 - 2.4.5.6) im Rahmen der jeweiligen Strukturdiskussion aufgeführt sind.

$\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ entstand nicht durch Einsatz des Lanthanoidoxids (Pr_6O_{11}), es kam vielmehr bei einem Versuch zur Darstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$ (Kap. 2.2) zu einem unkontrollierten, aber nur geringfügigen Lufteinbruch in die poröse Quarzglasampulle, der die erforderliche Menge O_2 in das Reaktionsgemenge aus Pr und TeO_2 einbrachte. Reaktionen im offenen Behälter sollten allerdings an Luft bei dieser Basisstöchiometrie (Pr:Te = 2:1) immer zu Pr_2TeO_6 [89] führen. Leider konnte der Versuch bislang nicht klärend reproduziert werden.

2.4.3 Strukturbeschreibung von $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$

$\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (= $\text{Pr}_2\text{O}[\text{Te}_2\text{O}_6]$) kristallisiert in Form von blaßgrünen, flächenreichen, gut ausgebildeten Einkristallen mit der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ im kubischen Pyrochlortyp ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [127]). Die Verbindung stellt damit, neben $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [40], die einzige bisher unumstritten bekannte Verbindung dieses Typs dar, in der ein Kation eines Hauptgruppenelements mit Inertelektronenpaar (hier: Tellur(IV)) in fast perfekt oktaedrischer Koordination vorliegt.

Das Praseodymteilchen wird dagegen von acht Sauerstoffatomen nahezu würfelförmig umgeben ($d(\text{Pr}-\text{O}1) = 231 \text{ pm}$ ($2\times$), $d(\text{Pr}-\text{O}2) = 259 \text{ pm}$ ($6\times$); vgl. Tab. 2.4.3.7) und Abb. 2.4.3.1). Jedes $[\text{PrO}_8]$ -Polyeder verknüpft über alle sechs O1-O2 Kanten zu sechs weiteren Praseodym-Sauerstoff-Polyedern (Abb. 2.4.3.2), während alle O2-O2-Kanten mit $[\text{TeO}_6]$ -Oktaedern geteilt werden.

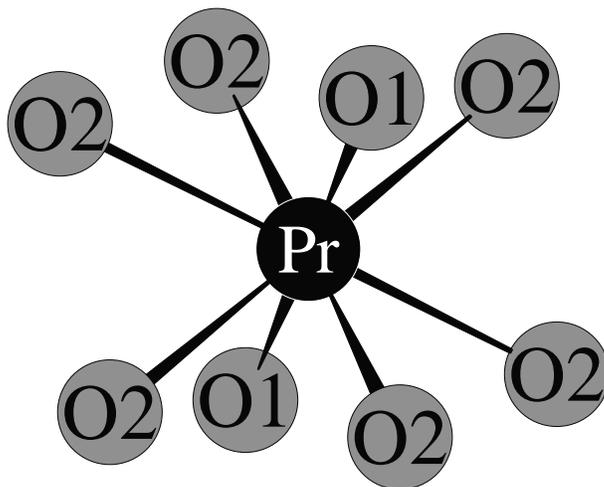


Abb. 2.4.3.1: Koordinationspolyeder um Pr^{3+}

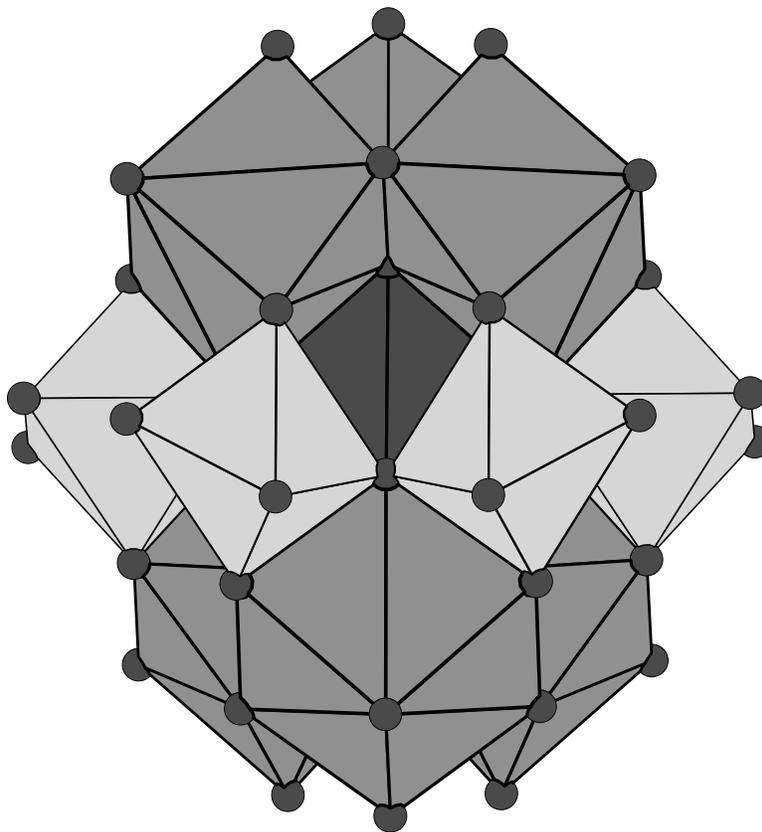


Abb. 2.4.3.2: Koordinationspolyeder um Pr^{3+} mit der erweiterten Koordinationssphäre (Zentralkörper: Pr: tiefgrau, über Kante gebundene $[\text{PrO}_8]$ -Polyeder: dunkelgrau, $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder: hellgrau)

$(\text{O}1)^{2-}$ wird tetraedrisch von Praseodym-Kationen umgeben und bildet mit diesen eine aus eckenverknüpften $[\text{OPr}_4]$ -Tetraedern bestehende *anti- β* -Cristobalit-analoge Struktur gemäß $\infty^3\{[(\text{O}1)\text{Pr}_{4/2}]^{4+}\}$ [128] (Abb. 2.4.3.5). Tellur wird in dieser Verbindung schwach verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ($d(\text{Te}-\text{O}) = 209 \text{ pm}, 6\times$) (Abb. 2.4.3.4). Die Verzerrung ist jedoch so gering, daß im Gegensatz zu den später diskutierten Oxotelluraten(IV) von einem stereochemisch inaktiven Inertelektronenpaar am Te^{4+} -Kation („*lone pair*“) mit reinem s^2 -Charakter gesprochen werden kann. Die $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder verknüpfen über Ecken zu einem dreidimensional unendlichen Netzwerk $\infty^3\{[(\text{TeO}_{6/2})_2]^{4-}\}$ mit einer δ - FeF_3 -analogen Topologie [129]. Die in Abb. 2.4.3.5 und Abb. 2.4.3.6 gezeigten Teilstrukturen durchdringen sich vollständig, die Berührungspunkte werden durch gleichzeitige Beteiligung der $(\text{O}2)^{2-}$ -Anionen an den Koordinationspolyedern von Tellur und Praseodym gebildet.

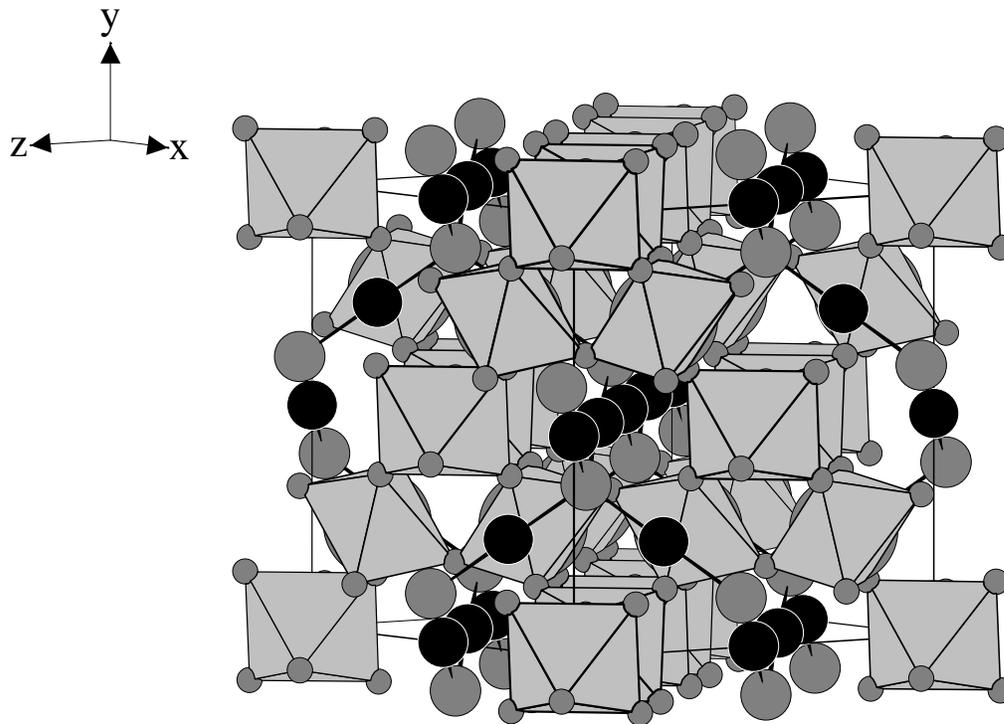


Abb. 2.4.3.3: Gesamtstruktur von $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ aus interpenetrierenden Raumnetzen $\overset{3}{\infty}\{[(\text{O}1)\text{Pr}_{4/2}]^{4+}\}$ und $\overset{3}{\infty}\{[(\text{Te}(\text{O}2)_{6/2})_2]^{4-}\}$ gemäß $\text{Pr}_2(\text{O}1)[\text{Te}_2(\text{O}2)_6]$

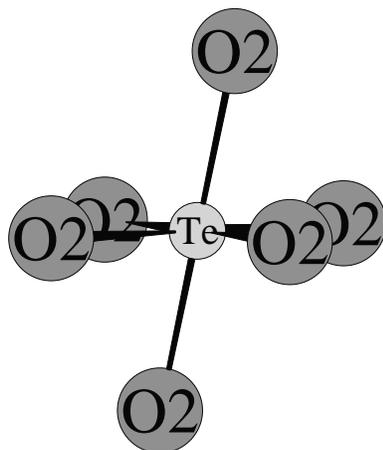


Abb. 2.4.3.4: Koordinationspolyeder um Te^{4+}

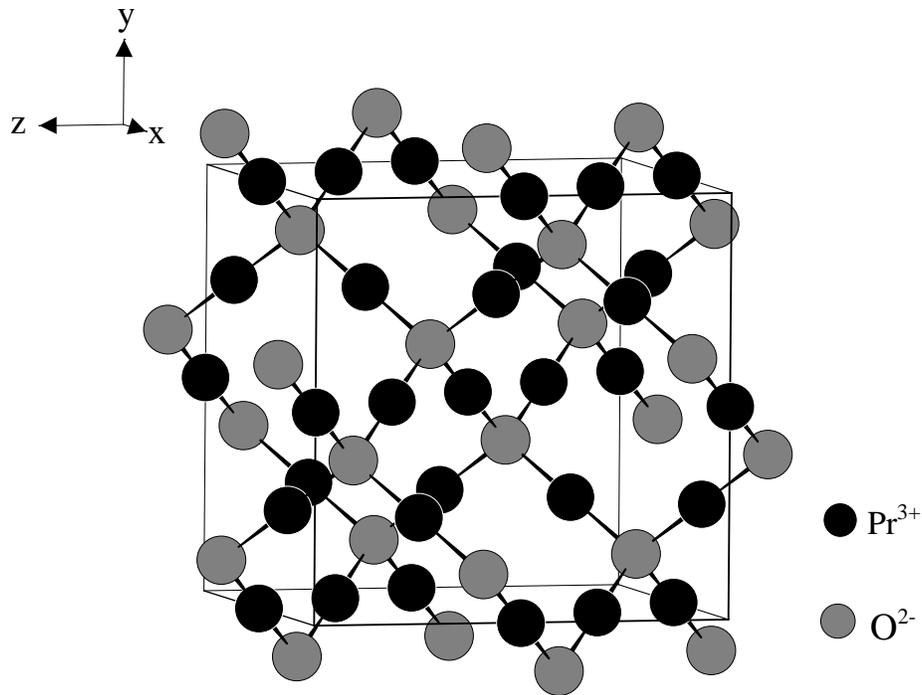


Abb. 2.4.3.5: *Anti-β*-Cristobalit-analoge Teilstruktur $\frac{3}{\infty}\{[(O1)Pr_{4/2}]^{4+}\}$
in Pr₂Te₂O₇ (= Pr₂O[Te₂O₆])

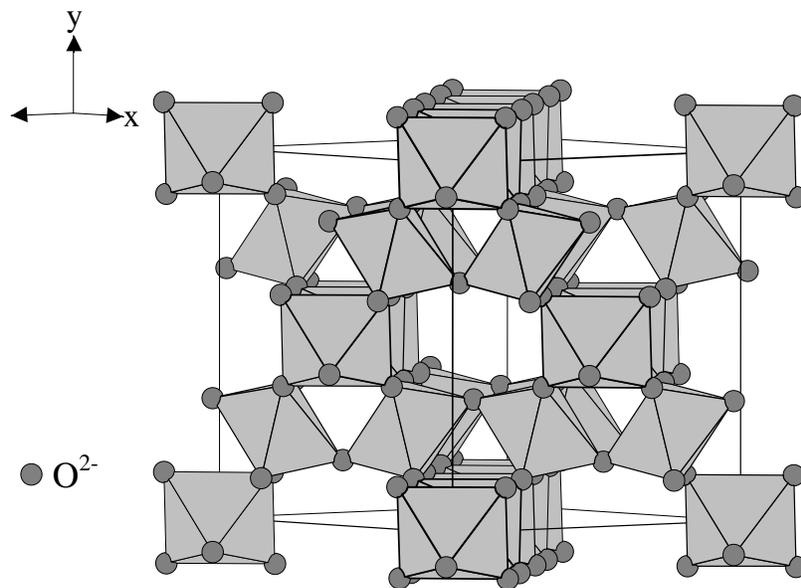


Abb. 2.4.3.6: δ -FeF₃-analoge $\frac{3}{\infty}\{[(Te(O2)_{6/2})_2]^{4-}\}$ -Teilstruktur
in Pr₂Te₂O₇ gemäß Pr₂(O1)[Te₂(O2)₆]

Tab. 2.4.3.3: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$:**Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 227)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	8
Gitterkonstanten, a/pm:	1067,18(9)
molares Volumen ($V_m/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$):	91,49(2)
berechnete Dichte ($D_x/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$):	7,094

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-14 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -14 \leq l \leq 15$
Meßgrenze ($\Theta_{\text{max}}/\text{grd}$):	30,18
F(000):	2224
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	25,24

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-faktoren; Absorption: numerische Korrektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($\text{g} \cdot 10^5$):	10(1)
Zahl der gemessenen Reflexe:	3337
davon symmetrieunabhängig:	113
R_{int} (R_σ):	0,047 (0,014)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	62

Strukturverfeinerung

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,045 (0,013)
w R_2 :	0,014
Goodness of Fit:	0,913
Elektronendichten ($\rho(e^-)\cdot 10^6$ pm 3):	0,59 / -0,36 / 0,11
Maximum / Minimum / Standardabweichung vom Mittelwert	

Tab. 2.4.3.4: Lageparameter für $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Pr	(16d)	1/2	1/2	1/2
Te	(16c)	0	0	0
O1	(8b)	3/8	3/8	3/8
O2	(48f)	0,3336(4)	1/8	1/8

Tab. 2.4.3.5: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ in der Form $(\exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)])$ (U_{ij}/pm^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	105(2)	= U_{11}	= U_{11}	-22(2)	= U_{23}	= U_{23}
Te	92(2)	= U_{11}	= U_{11}	7(3)	= U_{23}	= U_{23}
O1	96(33)	= U_{11}	= U_{11}	0	0	0
O2	87(22)	113(14)	= U_{22}	-16(14)	0	0

Tab. 2.4.3.6: Motive gegenseitigen Zuordnung in $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$

	O1	O2	CN
Pr	2/4	6/2	8
Te	0/0	6/2	6
CN	4	4	

Tab. 2.4.3.7: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$

 Abstände [pm]:

Pr	–	O1	(2×)	231,1		Pr	–	O2	(6×)	259,1
Te	–	O2	(6×)	208,7						
O1	–	Pr	(4×)	231,1		O2	–	Te	(2×)	208,7
							–	Pr	(2×)	259,1

.....

Winkel [grad]:

Pr–O1–Pr	(4×)	109,47		O1–Pr–O1	(1×)	180,00
O2–Te–O2	(6×)	82,07		O2–Te–O2	(6×)	97,93
O2–Te–O2	(3×)	180,00				

2.4.4 Strukturbeschreibung von $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ kristallisiert, mit entsprechend der Lanthanidenkontraktion verkürzten Achsen bei nicht signifikant vergrößertem Winkel ($\beta(\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}) = 106,14^\circ$; $\beta(\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}) = 106,02^\circ$), isotyp zu monoklinem $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [124]. In der Struktur dieses Verbindungstyps existiert nur eine Selten-Erd-Lage, die durch acht Sauerstoffatome mit Ho-O-Abständen (vgl. Tab. 2.4.4.4) zwischen 226 und 251 pm koordiniert ist. Dies entspricht vollends den Abständen in $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($d(\text{Nd-O}) = 236 - 260$ pm), wenn man den kleineren Radius des Ho^{3+} -Kations berücksichtigt. Die Sauerstoffatome koordinieren das Holmium in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas (Abb. 2.4.4.1).

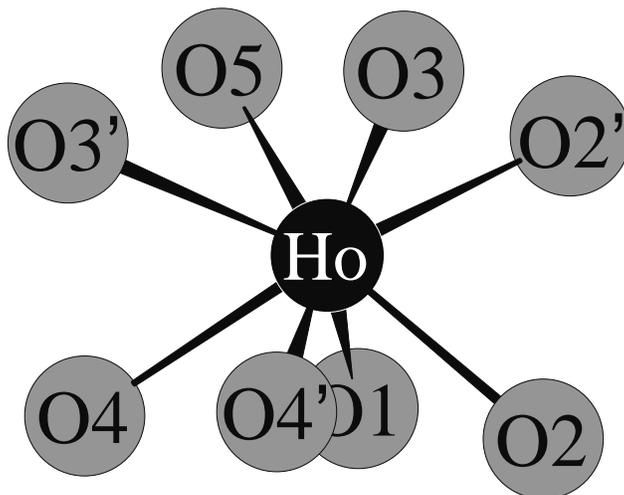


Abb. 2.4.4.1: Koordinationspolyeder um Ho^{3+} in $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Die $[\text{HoO}_8]$ -Polyeder verknüpfen über die drei Kanten O2-O2, O3-O3 und O4-O4 und bilden hierdurch ein Netz (Abb. 2.4.4.2) parallel zur (001)-Ebene, das gemäß der *Niggli*-Schreibweise als $\infty^2\{[\text{Ho}(\text{O}1)_{1/1}(\text{O}2)_{2/2}(\text{O}3)_{2/2}(\text{O}4)_{2/2}(\text{O}5)_{1/1}]_2^{14-}\}$ (vgl. Tab. 2.4.4.5) zu bezeichnen ist. Bemerkenswert hierbei ist, daß O6 weder an Ho^{3+} noch an $(\text{Te}1)^{4+}$ koordiniert.

Die beiden kristallographisch unterscheidbaren Tellur-Lagen werden durch je drei Sauerstoffatome mit kurzem (184 - 201 pm) Abstand und einem vierten, deutlich weiter entfernten (Te1: 261 pm; Te2: 236 pm; vgl. Tab. 2.4.4.4; zum Vergleich auch $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$: $d(\text{Te-O}) = 183 - 199$ (269 bzw. 243) pm, koordiniert (Abb. 2.4.4.3 und 2.4.4.4). Über Sauerstoffatome ist Te1 an zwei andere und Te2 an drei andere Telluratome gebunden. Hierbei bilden sich zum einen Ketten Te1-O1-Te2-O6-Te2-O1-Te1 in [100]-Richtung und zum anderen Te1-O4-Te2-Glieder in [010]-Richtung, welche die Ketten zu Doppelschichten verknüpfen (Abb. 2.4.4.5). Eine solche Dop-

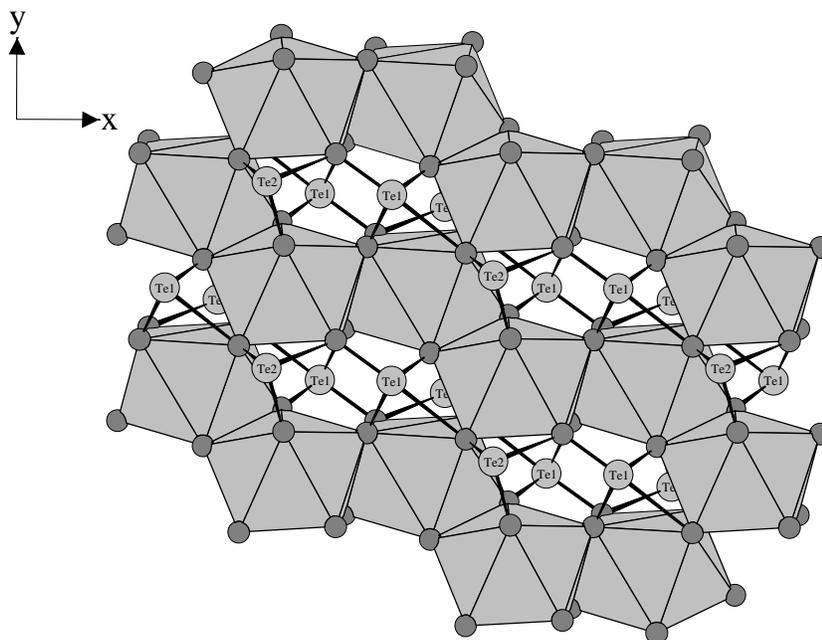


Abb. 2.4.4.2: Netzartige Schicht $\frac{2}{\infty}\{[\text{Ho}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ parallel (001)

pelschicht enthält in ihrem Inneren die stereochemisch aktiven Inertelektronenpaare „*lone pairs*“ der Tellur(+IV)-Kationen. Eine andere anschauliche Beschreibung der Struktur umgeht die Ausbildung einer Telluratschicht, da diese sehr stark durch das $\frac{2}{\infty}\{[\text{Ho}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ -Netz durchdrungen wird. Statt dessen füllen jeweils zwei Te1-Teilchen jede Masche des Netzes (Abb. 2.4.4.2) auf, während zwei Te2-Atome ober- bzw. unterhalb jeder Masche über O6 die einzelnen Netze miteinander verbinden (Abb. 2.4.4.6).

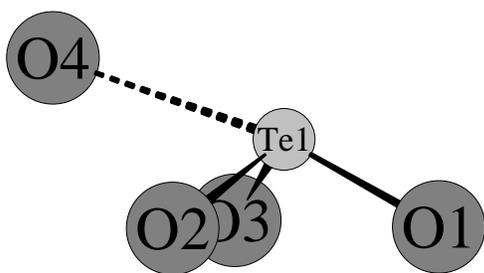


Abb. 2.4.4.3: Koordination um Te1

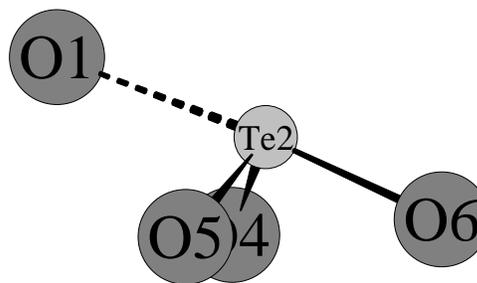


Abb. 2.4.4.4: Koordination um Te2

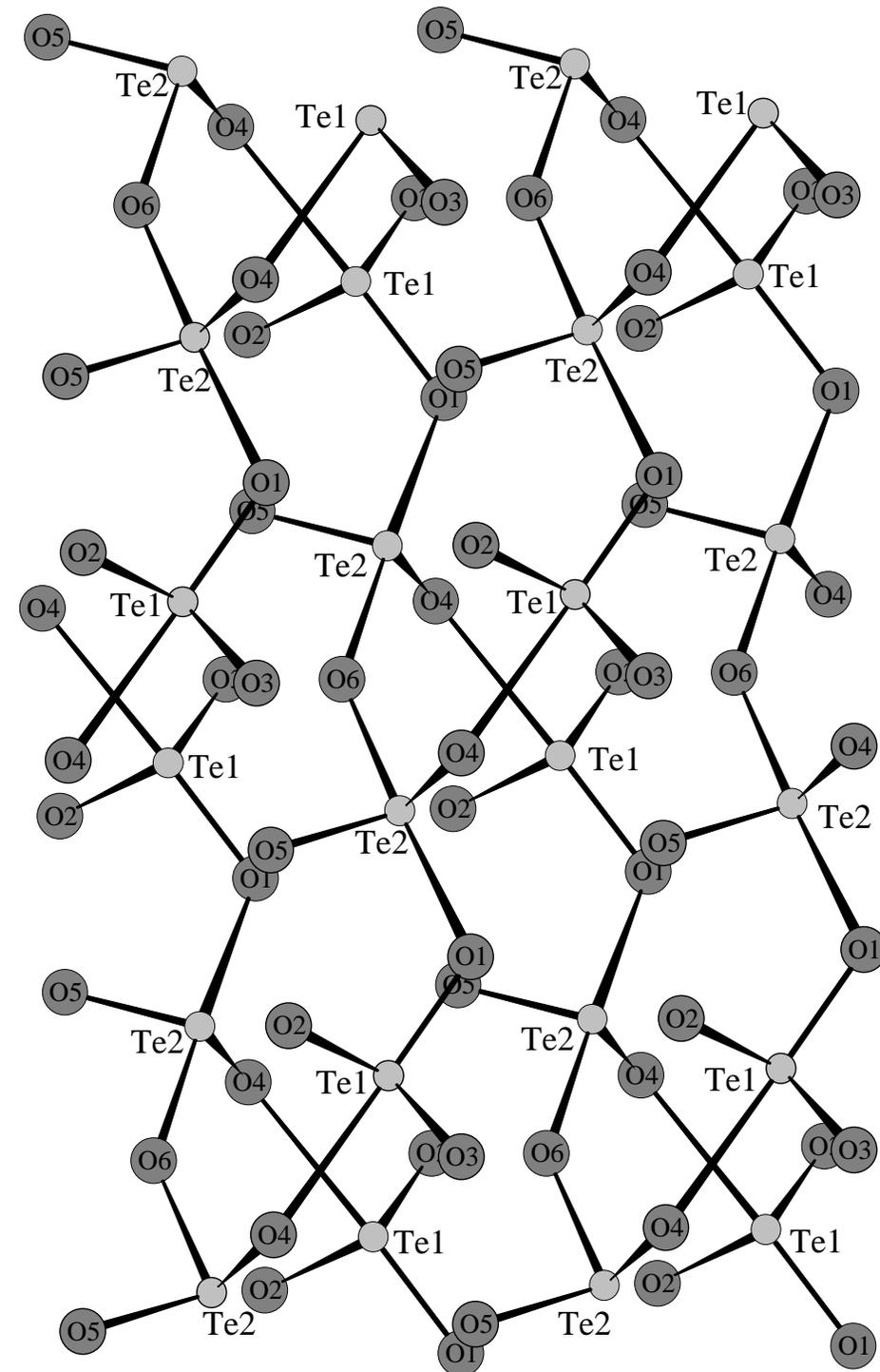


Abb. 2.4.4.5: Tellurat(IV)-Doppelschicht $\infty \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ parallel (001)

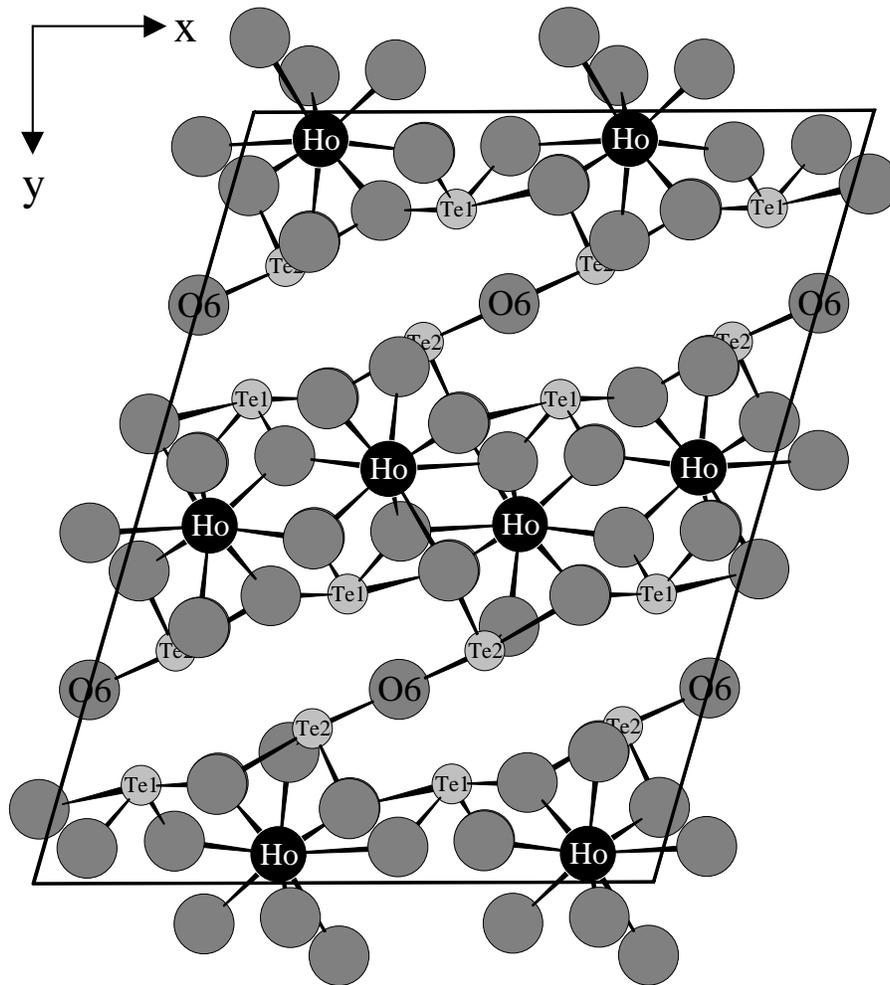


Abb. 2.4.4.6: Netzartige Schichten $\infty^2\{[\text{Ho}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ parallel (001) werden über Te₂-O₆-Te₂-Glieder verknüpft

Tab. 2.4.4.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ **Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4
Gitterkonstanten ^a , a/pm:	1240,60(6)
b/pm:	511,03(5)
c/pm:	1606,50(8)
β /grd:	106,148(4)
Gitterkonstanten ^b , a/pm:	1240,73(8)
b/pm =	511,21(3)
c/pm =	1605,84(9)
β /grd =	106,14(3)
molares Volumen ($V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ^b :	147,30(3)
berechnete Dichte ($D_x/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^b :	6,889

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-18 \leq h \leq 18, -7 \leq k \leq 7, -24 \leq l \leq 24$
Meßgrenze ($\Theta_{\text{max}}/\text{grd}$):	35,77
F(000):	1720
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	27,80

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($\text{g} \cdot 10^{-4}$):	74(2)
Zahl der gemessenen Reflexe:	10853
davon symmetrieunabhängig:	1770
R_{int} (R_σ):	0,052 (0,028)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	1350

Strukturverfeinerung

Streufaktoren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,038 (0,028)
w R_2 :	0,086
Goodness of Fit:	0,934
Elektronendichten ($\rho(e^-) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$):	1,72 / -2,61 / 0,39
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

^a aus Pulverdaten (39 indizierte Reflexe); ^b aus Einkristalldaten

Tab. 2.4.4.2: Lageparameter für $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Ho	(8f)	0,11913(2)	0,25276(4)	0,03677(2)
Te1	(8f)	0,12782(3)	0,27856(9)	0,37320(3)
Te2	(8f)	0,12156(3)	0,72358(9)	0,20003(3)
O1	(8f)	0,2505(3)	0,0602(7)	0,3716(2)
O2	(8f)	0,2076(3)	0,5423(7)	0,4462(2)
O3	(8f)	0,0701(4)	0,1098(7)	0,4545(2)
O4	(8f)	0,4748(3)	0,0835(7)	0,4042(2)
O5	(8f)	0,3509(3)	0,5587(7)	0,3311(2)
O6	(4e)	0	0,8544(12)	1/4

Tab. 2.4.4.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$
in der Form $\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^2c^2kl^2U_{23} + \dots)]$
(U_{ij}/pm^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	116(1)	120(1)	149(1)	-3(1)	39(1)	3(1)
Te1	117(1)	119(2)	136(2)	-1(1)	34(1)	-2(1)
Te2	134(1)	132(2)	145(2)	13(1)	29(1)	-10(1)
O1	154(13)	185(18)	163(16)	30(12)	34(11)	39(12)
O2	133(12)	138(17)	200(16)	-41(12)	49(11)	-57(11)
O3	165(13)	128(17)	207(16)	23(12)	75(11)	-1(11)
O4	129(12)	140(17)	174(16)	14(12)	29(11)	19(10)
O5	201(13)	145(17)	209(16)	-12(12)	59(11)	46(12)
O6	237(20)	216(25)	215(22)	0	116(16)	0

Tab. 2.4.4.4: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Abstände [pm]:

Ho	-	O3	(1×)	226,2	Te1	-	O3	(1×)	186,6
	-	O5	(1×)	227,7		-	O2	(1×)	187,8
	-	O2	(1×)	230,3		-	O1	(1×)	189,4
	-	O2'	(1×)	235,1		-	O4	(1×)	260,9
	-	O4	(1×)	239,4	Te2	-	O5	(1×)	184,3
	-	O1	(1×)	243,5		-	O4	(1×)	190,6
	-	O3'	(1×)	250,0		-	O6	(1×)	201,0
	-	O4'	(1×)	251,4		-	O1	(1×)	235,7

.....

Winkel [grd]:

O1-Te1-O2	98,37	O4-Te2-O5	103,26
O1-Te1-O3	101,73	O4-Te2-O6	96,81
O2-Te1-O2	97,67	O1-Te2-O4	90,88

Tab. 2.4.4.5: Motive gegenseitigen Zuordnung in $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	CN
Ho	1/1	2/2	2/2	2/2	1/1	0/0	8
Te1	1/1	1/1	1/1	0+1/0+1	0/0	0/0	3+1
Te2	0+1/0+1	0/0	0/0	1/1	1/1	1/2	3+1
CN	2+1	3	3	3+1	2	2	

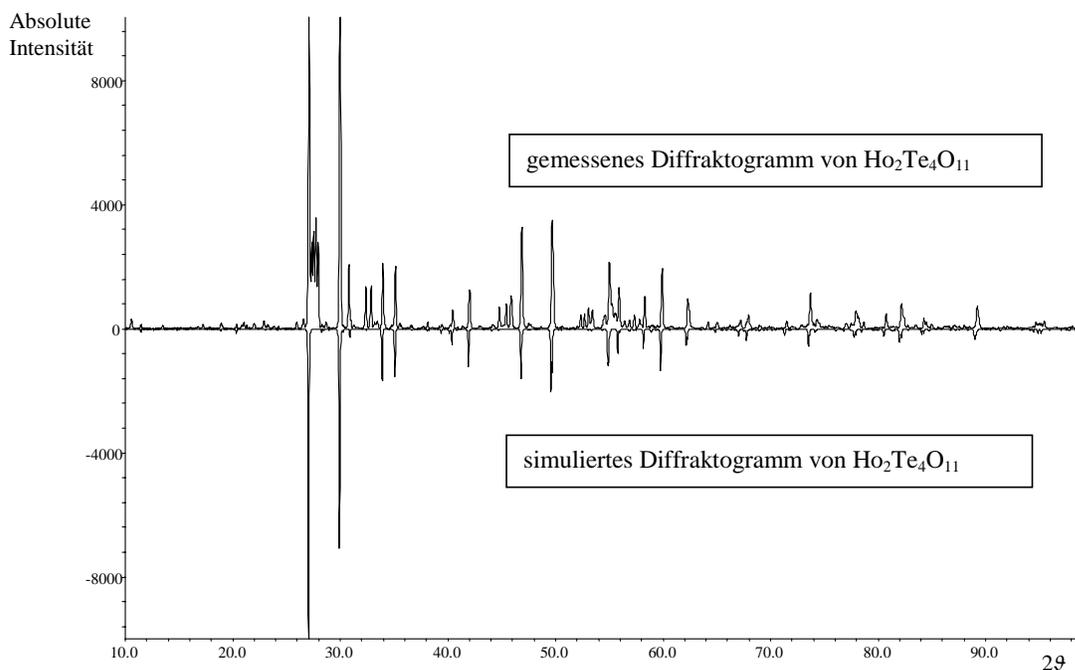


Abb. 2.4.4.7: Vergleichende Ansicht des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (oben) und dem simulierten der gleichen Substanz (als negative Intensitäten, unten). Die unterschiedliche Intensitätsverhältnisse einiger Reflexe sind auf Textureffekte zurückzuführen. Signale, die gemessen wurden, aber nicht in der Simulation zu finden sind, rühren von nicht genauer bestimmten Verunreinigungen her

2.4.5 Strukturbeschreibung von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

$\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ wurde als Sublimat in Form gut ausgebildeter flächenreicher, champagnerfarbener Einkristalle phasenrein erhalten. Eine hierzu isotype Selten-Erd-Verbindung ist bislang noch nicht bekannt. Um dennoch gewisse Vergleichswerte zu haben, soll die Verbindung mit dem im vorherigen Kapitel diskutierten Holmiuntellurat $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ verglichen werden.

$\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ kristallisiert triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die beiden in der Struktur vorkommenden, kristallographisch unterschiedlichen Selten-Erd-Lagen werden im Falle von Ho1 doppelt überkappt trigonal prismatisch und im Falle von Ho2 pentagonal bipyramidal von Sauerstoff koordiniert (Abb. 2.4.5.1 und 2.4.5.2). Die Ho-O-Abstände (Tab. 2.4.5.5) variieren dabei von 220 bis 275 pm und nehmen damit extremere, aber dennoch den Abständen in $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ vergleichbare Werte an.

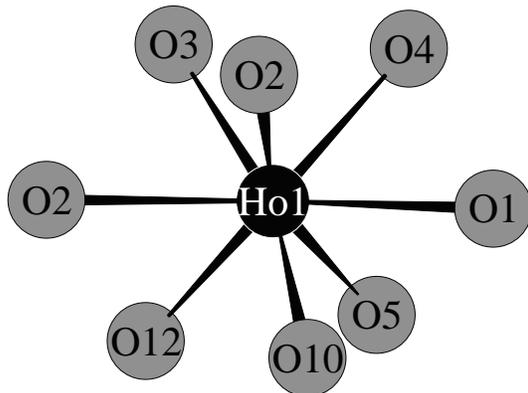


Abb. 2.4.5.1: Koordination um Ho1

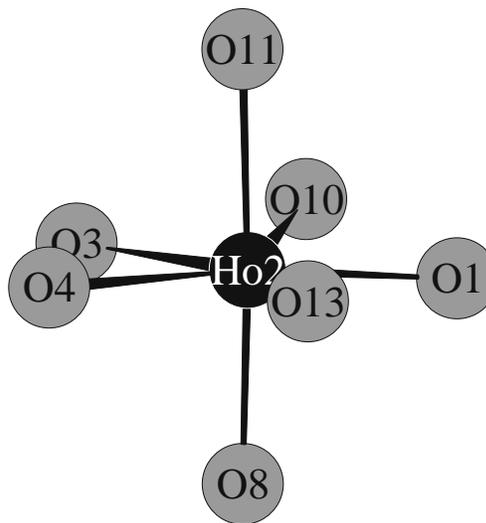


Abb. 2.4.5.2: Koordination um Ho2

Je zwei $[(M1)O_8]$ -Polyeder verknüpfen über eine O2-O2-Kante und über die Kanten O1-O10 und O3-O4 zu je zwei $[(M2)O_7]$ -Polyedern. Das in $M_2Te_4O_{11}$ vorliegende Netz ${}^2_{\infty}\{[Ho_2O_{10}]^{14-}\}$ wird damit gleichsam in Bänder ${}^1_{\infty}\{[(M1)_2(M2)_2O_{20}]^{28-}\}$ längs [100] (Abb. 2.4.5.3) aufgelöst. Während von den fünf kristallographisch unterscheidbaren Tellurlagen nur Te3, Te4 und Te5 analog zu den Tellurlagen in $Ho_2Te_4O_{11}$ von drei nahen und einem weiter entfernten Sauerstoff umgeben werden, ist Te1 vierfach und Te2 von drei (plus zwei) Sauerstoffatomen koordiniert (vgl. Tab. 2.4.5.5 und Abb. 2.4.5.4 - 2.4.5.8). Alle Telluratome bilden zusammen mit den koordinierenden Sauerstoffatomen gewellte Schichten parallel der (101)-Ebene (Abb. 2.4.5.10). Die sterische Aktivität der Elektronenpaare („*lone pair*“) erkennt man sowohl an den Polyedern aller Telluratome (Te1 - Te5), als auch an der Projektion der Elementarzelle (Abb. 2.4.5.9), anhand derer die sterischen Auswirkungen durch große und stets tellurbenachbarte Hohlräume deutlich werden. Betrachtet man die Strukturänderung beim Übergang von $Ho_2Te_4O_{11}$ zu $Ho_2Te_5O_{13}$ vor dem Hintergrund einer Auflösung der ${}^2_{\infty}\{[Ho_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schicht, so wird durch Abb. 2.4.5.11 deutlich, daß das Te3-Atom die Bänder einer Schicht in der Ebene (101) trennt und diese Schichten statt über Ho-O-Te2-O6-Te2-O-Ho in $Ho_2Te_4O_{11}$ nunmehr über (Ho1)-O-Te4-O-(Ho1) in y-Richtung verbunden sind.

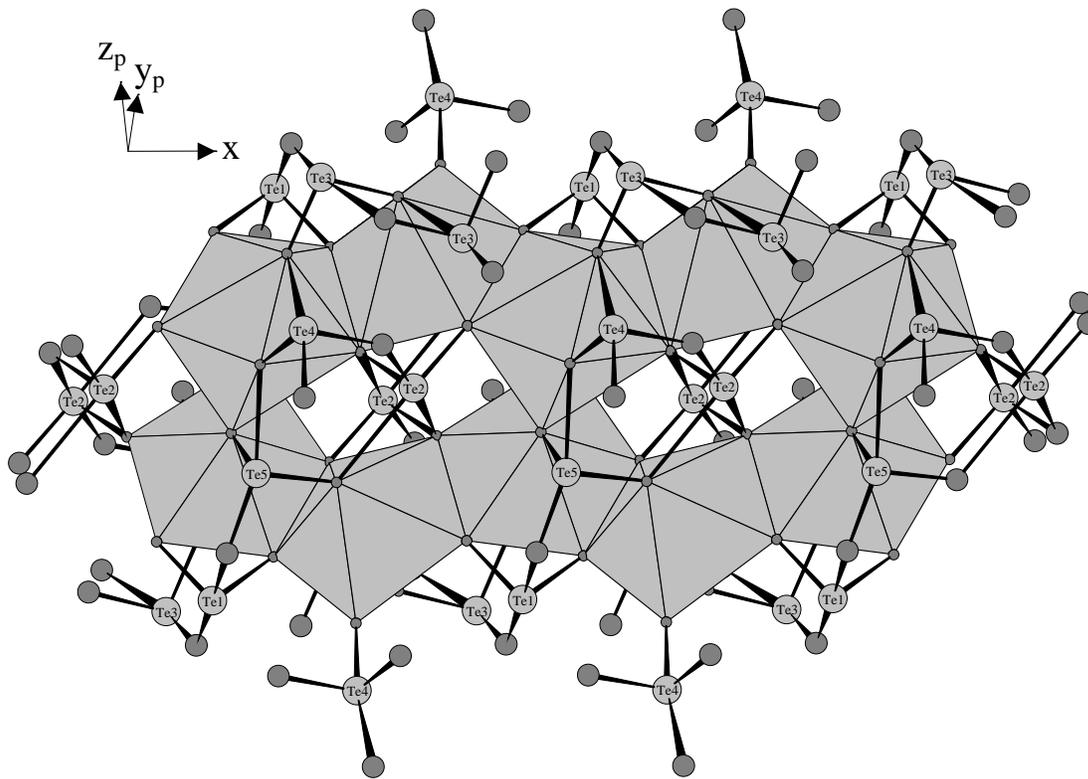


Abb. 2.4.5.3: Bandartige Verknüpfung der Holmium-Polyeder gemäß $\frac{1}{\infty} \{[(\text{Ho}1)_2(\text{Ho}2)_2\text{O}_{20}]^{28-}\}$ parallel $[100]$

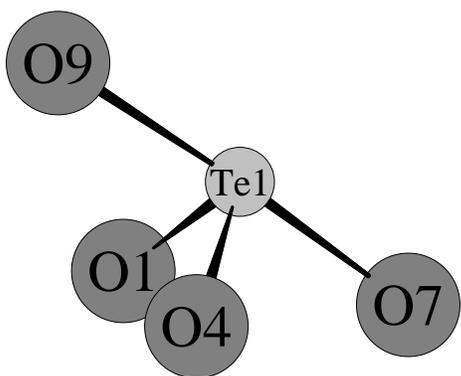


Abb. 2.4.5.4: Koordination um Te1

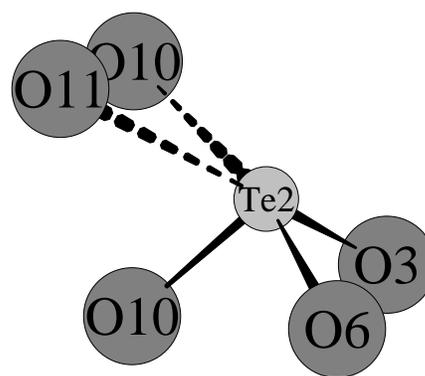


Abb. 2.4.5.5: Koordination um Te2

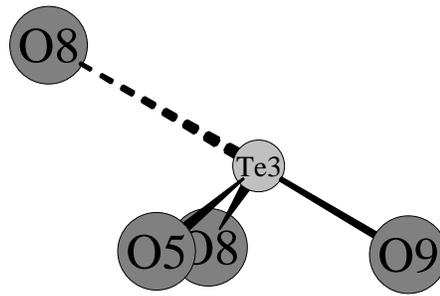


Abb. 2.4.5.6: Koordination um Te3

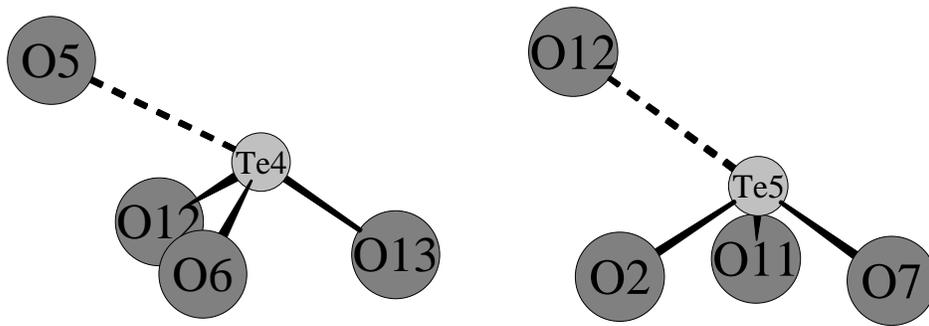
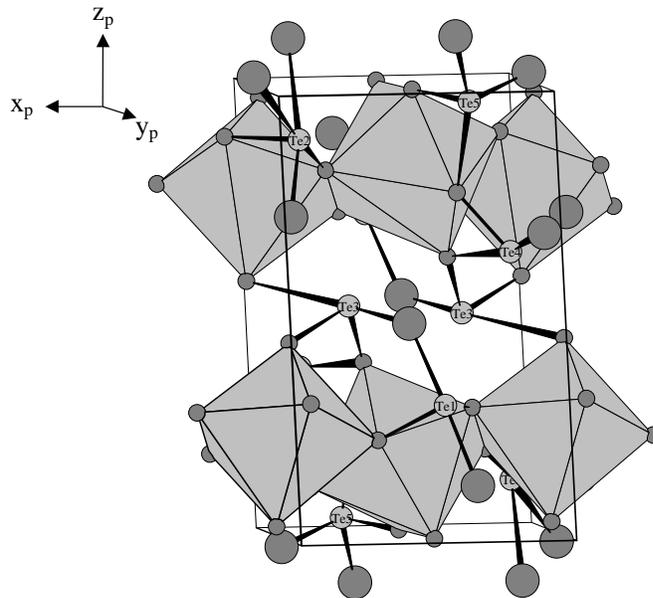


Abb. 2.4.5.7: Koordination um Te4 Abb. 2.4.5.8: Koordination um Te5

Abb. 2.4.5.9: Projektion der Elementarzelle von
 $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

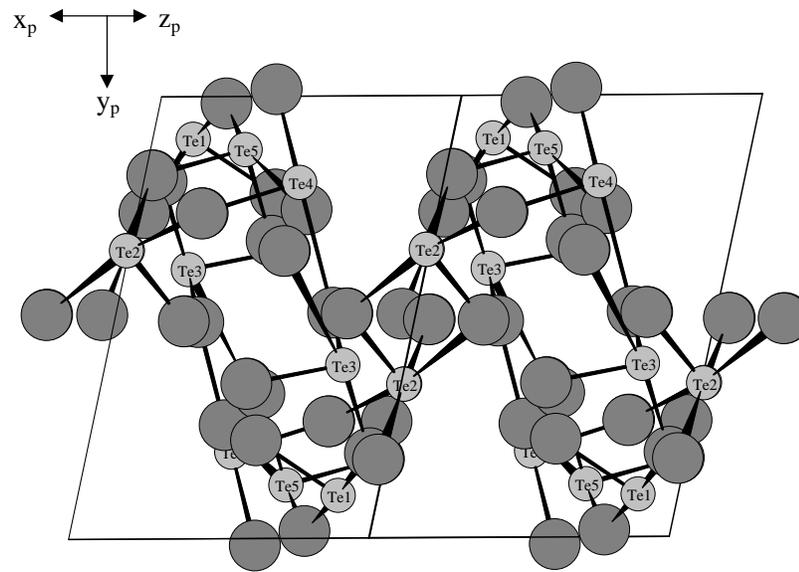


Abb. 2.4.5.10: Gewellte Telluratschicht parallel zur (101)-Ebene

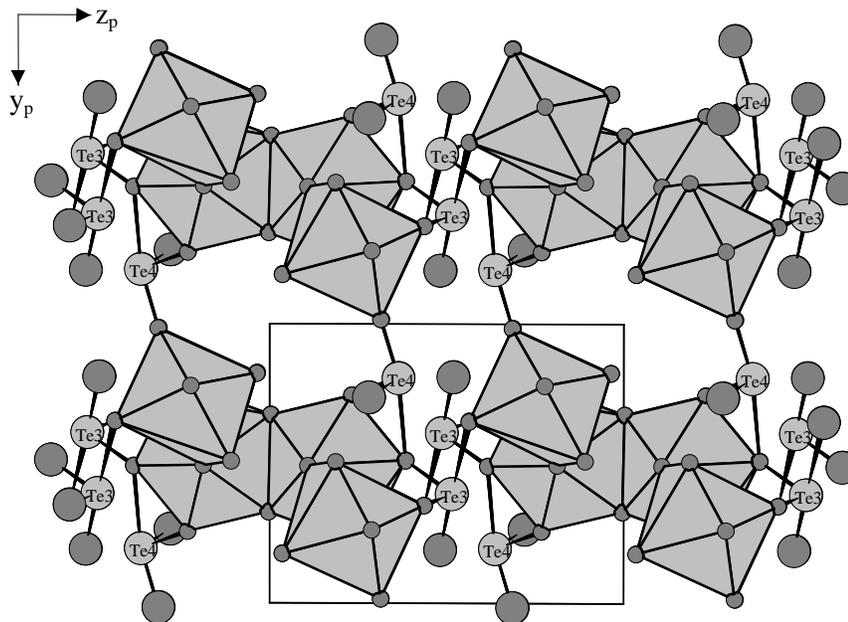


Abb. 2.4.5.11: Verknüpfung der auf den Betrachter zulaufenden
 $\frac{1}{\infty} \{[(\text{Ho}1)_2(\text{Ho}2)_2\text{O}_{20}]^{28-}\}$ -Bänder durch Tellurat(IV)-
 Baugruppen

Tab. 2.4.5.1: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ **Kristallographische Daten**

Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2
Gitterkonstanten ^a , a/pm:	694,0(1)
b/pm:	861,4(2)
c/pm:	1055,1(2)
α /grd:	88,97(2)
β /grd:	86,85(2)
γ /grd:	75,04(2)
Gitterkonstanten ^b , a/pm:	695,7(1)
b/pm:	862,6(2)
c/pm:	1057,5(2)
α /grd:	89,06(3)
β /grd:	86,82(3)
γ /grd:	75,06(3)
molares Volumen ($V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ^b :	184,3(2)
berechnete Dichte ($D_x/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^b :	6,379

Meßparameter

Meßgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)
Meßbereich:	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
Meßgrenze (Θ_{\max}/grd):	32,81
F(000):	996
Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1}):	24,57

Datenreduktion

Datenkorrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentz- faktoren; Absorption: numerische Kor- rektur mittels X-SHAPE [53]
Extinktion ($\text{g} \cdot 10^{-4}$):	52(2)
Zahl der gemessenen Reflexe:	11571
davon symmetrieunabhängig:	4064
R_{int} (R_σ):	0,037 (0,031)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	3727

^a aus Pulverdaten (53 indizierte Reflexe); ^b aus Einkristalldaten

Tab. 2.4.5.2: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$
(Fortsetzung Tab. 2.4.5.1)

Strukturverfeinerung

Streu­fakto­ren:	nach International Tables, Vol. C [65]
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,030 (0,026)
wR_2 :	0,064
Goodness of Fit:	1,013
Elektronendichten ($\rho(e^-)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$):	2,06 / -2,59 / 0,41;
Maximum / Minimum / Standard- abweichung vom Mittelwert	

Tab. 2.4.5.3: Lageparameter für $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Ho1	(2i)	0,44652(3)	0,47387(2)	0,82072(2)
Ho2	(2i)	0,00261(3)	0,26283(2)	0,76114(2)
Te1	(2i)	0,43548(4)	0,90360(3)	0,30224(2)
Te2	(2i)	0,12081(4)	0,34749(3)	0,11162(2)
Te3	(2i)	0,27687(4)	0,39121(3)	0,48514(2)
Te4	(2i)	0,84389(4)	0,19460(3)	0,36327(2)
Te5	(2i)	0,70932(4)	0,12002(3)	0,02446(2)
O1	(2i)	0,3316(5)	0,2220(4)	0,7781(3)
O2	(2i)	0,5373(5)	0,3267(4)	0,0028(3)
O3	(2i)	0,2350(5)	0,4931(4)	0,1876(3)
O4	(2i)	0,3121(5)	0,7370(4)	0,2888(3)
O5	(2i)	0,6627(5)	0,4893(4)	0,3841(3)
O6	(2i)	0,0642(5)	0,2644(4)	0,2801(3)
O7	(2i)	0,3449(5)	0,9838(4)	0,1244(3)
O8	(2i)	0,0476(5)	0,3490(4)	0,5635(3)
O9	(2i)	0,4630(5)	0,1913(4)	0,5193(3)
O10	(2i)	0,1217(5)	0,4925(4)	0,8914(3)
O11	(2i)	0,0599(5)	0,8218(4)	0,0362(3)
O12	(2i)	0,6709(5)	0,2562(4)	0,2320(3)
O13	(2i)	0,0626(5)	0,0171(4)	0,6857(3)

Tab. 2.4.5.4: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ in der Form $\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$ (U_{ij}/pm^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho1	32(1)	60(1)	57(1)	4(1)	-2(1)	-8(1)
Ho2	35(1)	76(1)	66(1)	14(1)	-1(1)	-11(1)
Te1	63(1)	56(1)	78(1)	-14(1)	-6(1)	-12(1)
Te2	37(1)	51(1)	79(1)	-10(1)	-4(1)	-8(1)
Te3	71(1)	75(1)	44(1)	3(1)	-7(1)	-25(1)
Te4	81(1)	56(1)	61(1)	11(1)	-12(1)	-16(2)
Te5	52(1)	54(1)	58(1)	9(1)	-3(1)	-15(1)
O1	54(15)	129(14)	112(13)	1(11)	3(11)	-13(12)
O2	105(15)	72(12)	66(12)	7(10)	1(10)	9(12)
O3	66(15)	91(13)	108(13)	-40(10)	-7(10)	-42(12)
O4	48(14)	70(13)	138(13)	-16(10)	-13(11)	-29(11)
O5	136(17)	92(13)	93(13)	-7(10)	-50(11)	-13(13)
O6	110(17)	173(16)	118(14)	47(12)	4(12)	-55(14)
O7	147(17)	102(13)	76(12)	-19(10)	-25(11)	-33(13)
O8	93(16)	166(15)	110(13)	63(11)	-6(11)	-79(13)
O9	125(16)	79(13)	111(13)	-4(10)	-23(11)	14(12)
O10	51(15)	101(13)	126(13)	24(11)	1(11)	-3(12)
O11	70(15)	149(15)	124(14)	-19(11)	13(11)	-56(13)
O12	159(18)	75(13)	121(14)	-7(11)	-70(12)	1(13)
O13	163(18)	69(13)	142(15)	-36(11)	50(12)	-11(14)

Tab. 2.4.5.5: Wichtige internukleare Abstände und Winkel in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

Abstände [pm]:

Ho1	–	O3	(1×)	230,2	Ho2	–	O13	(1×)	220,6
	–	O10	(1×)	230,7		–	O8	(1×)	224,0
	–	O2	(1×)	231,5		–	O1	(1×)	224,1
	–	O5	(1×)	232,5		–	O4	(1×)	228,0
	–	O12	(1×)	233,0		–	O11	(1×)	230,7
	–	O4	(1×)	239,8		–	O3	(1×)	236,7
	–	O1	(1×)	255,6		–	O10	(1×)	275,2
	–	O2'	(1×)	258,5					
Te1	–	O4	(1×)	186,5	Te2	–	O3	(1×)	186,4
	–	O1	(1×)	186,9		–	O10	(1×)	188,6
	–	O7	(1×)	206,8		–	O6	(1×)	196,7
	–	O9	(1×)	212,8		–	O10'	(1×)	262,6
Te3	–	O5	(1×)	186,7	Te4	–	O13	(1×)	184,6
	–	O8	(1×)	187,3		–	O12	(1×)	186,8
	–	O9	(1×)	191,3		–	O6	(1×)	194,8
Te5	–	O11	(1×)	187,9		–	O5	(1×)	253,7
	–	O2	(1×)	189,2					
	–	O7	(1×)	192,6					
	–	O12	(1×)	247,5					

.....

Winkel [grad]:

O1–Te1–O4	90,38	O6–Te4–O12	95,69
O1–Te1–O7	87,37	O6–Te4–O13	95,14
O1–Te1–O9	89,96	O12–Te4–O13	95,94
O4–Te1–O7	89,53		
O4–Te1–O9	88,79	O2–Te5–O7	99,73
O7–Te1–O9	176,85	O2–Te5–O11	94,76
		O7–Te5–O11	99,46
O3–Te2–O6	89,50		
O3–Te2–O10	89,26		
O6–Te2–O10	95,18		
O5–Te3–O8	97,57		
O5–Te3–O9	98,08		
O8–Te3–O9	98,81		

Tab. 2.4.5.6: Motive gegenseitigen Zuordnung in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

	Ho1	Ho2	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	CN
O1	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O2	2/2	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O3	1/1	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O4	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O5	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	2+1
O6	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	2
O7	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O8	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O9	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O10	1/1	1/1	0/0	1+1/1+1	0/0	0/0	0/0	3+1
O11	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O12	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	2+1
O13	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	2
CN	8	7	4	3+2	3+1	3+1	3+1	

Kapitel 3

Zusammenfassung

3.1 Ergebnisse

Präparative Innovationen

Einsatz von TeO_2 und SeO_2 als Sauerstoffträger bei der Synthese von Selten-Erd-Oxidchalkogeniden

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, daß TeO_2 und SeO_2 bisher nicht genutztes Synthesepotential besitzen. Sie bieten eine herausragende Möglichkeit zur Umgehung der oft reaktionsträgen Selten-Erd-Sesquioxide und sind bestens dazu geeignet nahezu phasenreine Proben der Oxidchalkogenide $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$, $\text{M}_{10}\text{OSe}_{14}$, M_2OSe_2 und $\text{M}_2\text{O}_2\text{Se}$ zu präparieren. Werden letztere *in situ* gebildet und direkt mit weiterem elementarem Selen umgesetzt, so gelangt man zur Verbindungsklasse $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ ebenfalls fast phasenrein. Bei den Umsetzungen hat sich darüber hinaus Caesiumchlorid als Flußmittel sehr bewährt. Es verbessert nicht nur die Mobilisierung der Edukte, sondern auch die Bildung größerer Einkristalle von hoher Qualität.

Einsatz von pyrogenem SiO_2 bei der Synthese von Selten-Erd-Chalkogenidsilicaten

Silicate treten bei Reaktionen in Quarzglasampullen immer wieder auf, wobei gelegentlich bisher nicht bekannte Verbindungen entstehen, so auch beim ersten Telluridsilicat $\text{Ce}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$. Für gezielte Darstellungen der Telluridsilicate $\text{M}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ ist man jedoch auf eine besser verfügbare SiO_2 -Quelle angewiesen. Quarzmehl reicht zwar für manche Reaktion aus, jedoch ist es in seiner Reaktivität sehr begrenzt. Als günstiger erweist sich naßchemisch gewonnenes Kieselgel, das jedoch beim Glühen noch große Mengen störendes Wasser abgibt. Wird es vor der Reaktion gegläht, so geht damit eine Verringerung der Reaktivität einher. Die beste gefundene Lösung für dieses Problem stellt pyrogenes Kieselgel dar, das auch beim Glühen nicht mehr als 0,5% Wasser freisetzt und gleichzeitig eine enorme Oberfläche ($380 \text{ m}^2/\text{g}$) aufweist. Wegen der geringen Dichte muß es jedoch zur besseren Handhabung mit dem Flußmittel der angestrebten Reaktion imprägniert werden.

Ersatz der TeO_2 -Schmelzen bei der Präparation von Einkristallen der Selten-Erd-Oxotellurate(IV) durch Alkalimetallhalogenidschmelzen

Bislang waren Strukturen von Oxotelluraten(IV) und -(VI) nur in drei Fällen am Einkristall bekannt: $\text{Nd}_2\text{Te}_4^{+IV}\text{O}_{11}$, $\text{La}_2\text{Te}^{+VI}\text{O}_6$ und $\text{Yb}_2\text{Te}^{+VI}\text{O}_6$. Darüber hinaus konnten jedoch einigen weitere Verbindungen anhand mikrokristalliner Proben mit Hilfe von Pulveruntersuchungen beschrieben werden. Die Einkristalle entstammen fast ausnahmslos TeO_2 -Schmelzen, aus denen sie nach eigener Erfahrung oft nur schwer herauspräpariert werden können. An eine genaue Einstellung des TeO_2 : M_2O_3 -Verhältnisses ist nicht zu denken, da TeO_2 als Flußmittel im drastischen Überschuß eingesetzt wird. Es mußte also eine inerte, oxidationsstabile Alternative gefunden werden. Dies konnte durch die günstigen Erfahrungen mit Alkalimetallchloridschmelzen gewährleistet werden, die nur in sehr großem Überschuß eingesetzt zu unerwünschten Nebenprodukten (z.B. CsMTe_2) führen. Die Mobilisierung von M_2O_3 reichte bei 750 - 800°C zumeist aus, bei tieferen Temperaturen wurde jedoch immer wieder nicht umgesetztes TeO_2 und M_2O_3 gefunden. Durch genaue Dosierung von TeO_2 konnte so mit Hilfe des Flußmittels (CsCl) erstmalig die Verbindung $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ erhalten werden, während von $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ erstmals Einkristalle isoliert werden konnten. Das Oxotellurat $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ wurde gar das erste Mal gefunden, obwohl zu erwarten gewesen wäre, daß sich dieses bisher TeO_2 -reichste Tellurat(IV) bereits bei der Nutzung von TeO_2 -Schmelzen eher bilden würde, als das bereits aus Pulverproben bekannte $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

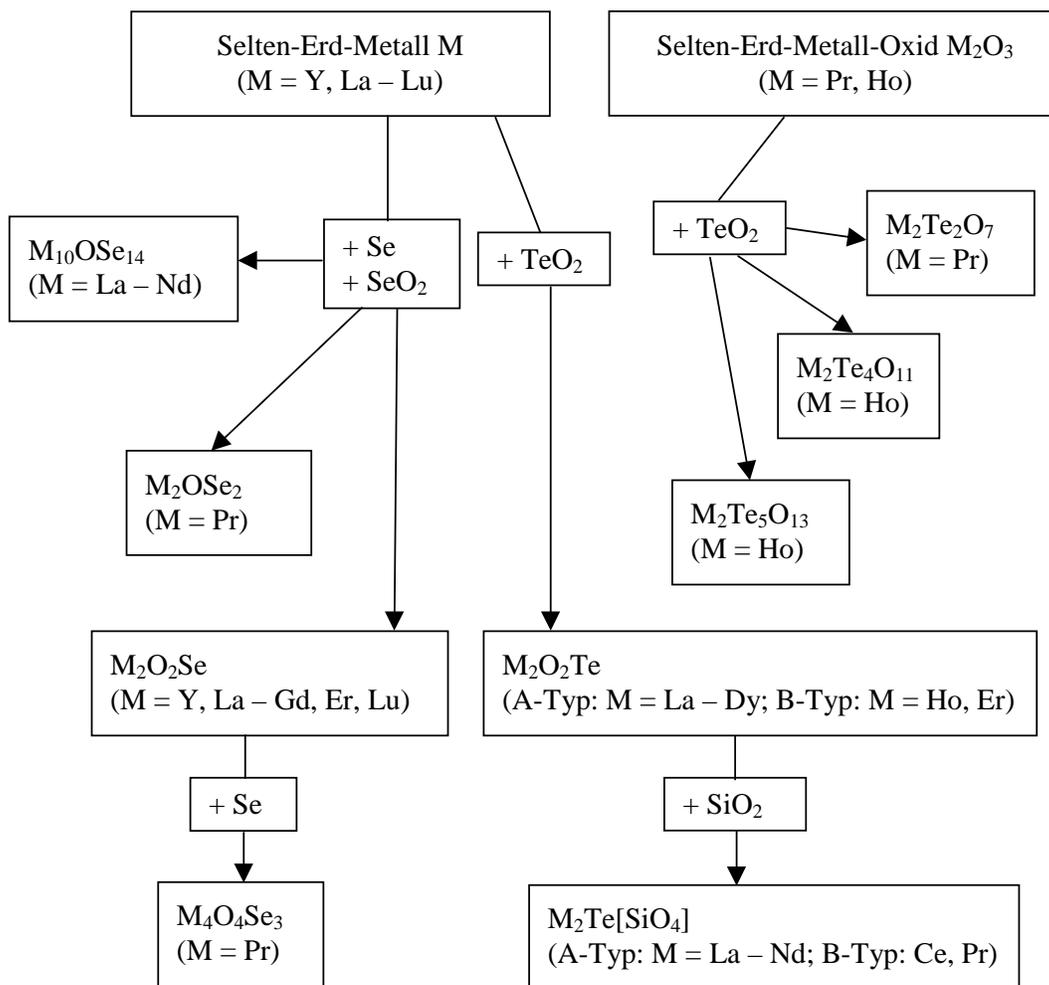


Abb. 3.1.1: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen

Strukturelle Ergebnisse

Oxidchalkogenide der Selten-Erd-Metalle

Alle bisher bekannten Oxidchalkogenide der Selten-Erd-Metalle weisen als gemeinsames Strukturmerkmal sauerstoffzentrierte $[\text{OM}_4]$ -Tetraeder auf, die abhängig vom Metall-Sauerstoff-Verhältnis kondensiert vorliegen. In $\text{M}_{10}\text{OSe}_{14}$ treten die $[\text{OM}_4]$ -Tetraeder aufgrund des kleinen O:M-Verhältnisses isoliert auf. Als limitierender Faktor hat sich bei der drucklosen Präparation die Ionengröße des Chalkogenid-Dianions herausgestellt. Das Radienverhältnis Selten-Erd:Sauerstoff kann diesen Effekt nicht leisten, da Sauerstoff auch in den Oxidsulfiden $\text{M}_{10}\text{OS}_{14}$ bei Verbindungen kleinerer Selten-Erd-Kationen auftritt als dies bei den Oxid-seleniden $\text{M}_{10}\text{OSe}_{14}$ der Fall ist. Man findet jedoch, daß der Existenzbereich mit Gadolinium als Endglied bei den Verbindungen $\text{M}_{10}\text{OS}_{14}$ abbricht ($r(\text{Gd}^{3+}):r(\text{S}^{2-}) = 0,702$), was gut mit dem Abbruch bei den Oxidseleniden $\text{M}_{10}\text{OSe}_{14}$ bei Neodym ($r(\text{Nd}^{3+}):r(\text{Se}^{2-}) = 0,679$) korrespondiert. Weder konnte für Terbium $r(\text{Tb}^{3+}):r(\text{S}^{2-}) = 0,600$ die Sulfid- noch für Samarium $r(\text{Sm}^{3+}):r(\text{Se}^{2-}) = 0,663$ die Selenidverbindung bislang dargestellt werden. Die Koordinationszahlen der Metallkationen entsprechen mit $\text{CN} = 8$ durchaus jenen in den binären Sesquise-leniden M_2Se_3 ($\text{M} = \text{La} - \text{Gd}$) im C-Typ.

$\text{M}_{10}\text{OSe}_{14}$: $\text{Pr}_{10}\text{OS}_{14}$ -Typ
tetragonal, I_{41}/acd (Nr. 142); $Z = 8$
 $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$ ($3\times$); $\text{CN}(\text{Se}^{2-}) = 5$ ($2\times$) bzw. 6 ($2\times$);
 $\text{CN}(\text{O}^{2-}) = 4$ ($1\times$)

Gitterkonstanten [pm] der Einkristalle:

$\text{La}_{10}\text{OSe}_{14}$: $a = 1592,04(9)$; $c = 2106,5(2)$; $c/a = 1,323$
 $\text{Ce}_{10}\text{OSe}_{14}$: $a = 1578,96(9)$; $c = 2086,6(1)$; $c/a = 1,322$
 $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$: $a = 1568,74(8)$; $c = 2073,4(1)$; $c/a = 1,322$
 $\text{Nd}_{10}\text{OSe}_{14}$: $a = 1559,83(8)$; $c = 2062,9(1)$; $c/a = 1,323$

Bei Pr_2OSe_2 verknüpfen je zwei $[\text{OM}_4]$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante zunächst zu $[\text{O}_2\text{M}_6]$ -Tetraederdoppeln, die über Ecken weiter zu ${}^2_{\infty}\{[\text{O}(\text{Pr}1)_{3/3}(\text{Pr}2)_{1/1}]^{4+}\}$ -Schichten kondensiert sind und die durch Se^{2-} -Schichten getrennt werden. Über Ionenradienbetrachtungen müßte der M_2OS_2 -Typ bei den Seleniden von Lanthan bis Praseodym drucklos und weiter bis Samarium unter Druck zu präparieren sein. Die Koordinationszahl von sieben für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Metallkationen prädestiniert diese Verbindung bei den Seleniden jedoch eher für die mittleren und schwereren Lanthanoiden.

Pr₂OSe₂: Tb₂OS₂-Typ
 monoklin, P2₁/c (Nr. 14); Z = 8
 CN(M³⁺) = 7 (2×); CN(Se²⁻) = 5 (1×) u. 5+1 (1×);
 CN(O²⁻) = 4 (1×)

Gitterkonstanten [pm, grd] der Pulverproben bzw. Einkristalle:

Pulver: a = 731,42(4); b = 731,03(5); c = 880,84(5); β = 100,219(6)
 Einkristall: a = 732,94(5); b = 732,89(5); c = 882,05(6); β = 100,288(7)

Im Formeltyp **M₂O₂Se** sind die [OM₄]-Tetraeder über drei *cis*-ständige, nicht koplanare Kanten zu Doppelschichten $\infty\{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ trigonaler Symmetrie verknüpft, die gemäß ∨ ∨ ∨ gestapelt sind. Die Zwischenschichten aus Se²⁻ folgen dem Stapelschema ⊙ ⊙ ⊙. Das Selten-Erd-Kation wird einfach-überkappt trigonal-antiprismatisch (CN = 7) koordiniert, das Selenid-Anion trigonal-antiprismatisch (CN = 6). Der Existenzbereich erstreckt sich über fast den gesamten Bereich der Selten-Erd-Metalle (M = La – Lu, Y).

M₂O₂Se: Ce₂O₂S-Typ (bzw. *anti*-CaAl₂Si₂-Typ)
 trigonal, P $\bar{3}$ m1 (Nr. 164); Z = 1
 CN(M³⁺) = 7 (1×); CN(Se²⁻) = 6 (1×); CN(O²⁻) = 4 (1×)

Gitterkonstanten [pm] aus

	Pulverproben:		Einkristalldaten:	
Y ₂ O ₂ Se :	a = 381,96(1)	c = 679,47(4)	a = 382,45(3)	c = 680,65(7)
La ₂ O ₂ Se :	a = 408,24(2)	c = 715,79(5)	a = 408,28(4)	c = 717,19(9)
Ce ₂ O ₂ Se :	a = 403,65(2)	c = 708,21(8)		
Pr ₂ O ₂ Se :	a = 400,66(2)	c = 703,31(4)	a = 401,11(4)	c = 705,50(9)
Nd ₂ O ₂ Se :	a = 397,82(2)	c = 699,78(7)	a = 398,09(3)	c = 702,33(6)
Sm ₂ O ₂ Se :	a = 392,78(1)	c = 692,61(4)		
Gd ₂ O ₂ Se :	a = 388,76(2)	c = 687,24(5)		
Er ₂ O ₂ Se :	a = 381,78(2)	c = 677,57(4)	a = 382,50(3)	c = 678,29(6)
Lu ₂ O ₂ Se :	a = 374,74(1)	c = 668,48(2)	a = 375,38(4)	c = 672,98(7)

Die Struktur von **Pr₄O₄Se₃** besitzt ebenfalls [M₂O₂]²⁺-Doppelschichten aus [OM₄]-Tetraedern, die in diesem Fall jedoch über zwei der drei *trans*-ständigen Kantenpaare zu Doppelschichten (□) orthorhombischer Symmetrie verknüpft sind. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen Zwischenschichten (⊙ bzw. ⊗) bestehen hälftig aus Se²⁻- und Se₂²⁻-Hanteln. Die Stapelabfolge wird durch □ ⊙ □ ⊗ □ symbolisiert. Die Se-Se-Bindungslänge innerhalb des Diselenid-Dianions kommt mit 246 pm jener im grauen Selen (237 pm) recht nahe.

Pr₄O₄Se₃: La₄O₄Se₃-Typ
 orthorhombisch, Amm2 (Nr. 38); Z = 2
 CN(M1³⁺) = 6; CN(M2³⁺) = CN(M3³⁺) = 8;
 CN((Se1)²⁻) = 6 (+ 1 Se); CN((Se2)²⁻) = 6 + 1;
 CN(O²⁻) = 4 (3×)

Gitterkonstanten [pm] der Pulverproben bzw. des Einkristalls:

Pulver: a = 847,02(7); b = 401,65(4); c = 1289,9(1),
 Einkristall: a = 849,92(6); b = 402,78(3); c = 1292,57(9)

Bei den Oxidtelluriden **M₂O₂Te** sind abhängig von der Größe des M³⁺-Kations zwei Modifikationen bekannt. Von Lanthan bis Holmium bildet sich der tetragonalen A-Typ, während der orthorhombische B-Typ bei den Elementen Holmium bis Lutetium anzutreffen ist. Wie in Pr₄O₄Se₃ sind auch hier als Grundmuster [OM₄]-Tetraeder über zwei *trans*-Kantenpaare zu Doppelschichten (□) verknüpft und Zwischenschichten aus Tellur (⊙ bzw. ⊗) übernehmen den Ladungsausgleich. So findet man beim A-Typ die Stapelfolge □ ⊙ □ ⊗ □ wobei □ aus □ und ⊙ aus ⊗ durch Spiegelung an der jeweils gegengeladenen Schicht oder durch Verschiebung längs (110) entsteht. Beim B-Typ, für den bislang nur eine Subzelle gelöst werden konnte, sind die [M₂O₂]²⁺-Schichten orthorhombisch verzerrt, prinzipiell jedoch analog aufgebaut. Die Abfolge □ □ □, bei der □ aus □ durch Verschiebung längs (100) entsteht, kann als gesichert angesehen werden, die Abfolge der Tellurschichten bleibt dagegen durch eine statistische Halbbesetzung der Tellurlage ungeklärt.

A-M₂O₂Te: Nd₂O₂Te-Typ (bzw. *anti*-ThCr₂Si₂-Typ)
 tetragonal, I4/mmm (Nr. 139); Z = 2
 CN(M³⁺) = 8 + 1 (1×); CN(Te²⁻) = 8 + 2 (1×);
 CN(O²⁻) = 4 (1×)

Gitterkonstanten [pm] aus

	Pulverproben	Einkristalldaten
La ₂ O ₂ Te :	a = 411,92(1); c = 1308,49(3)	a = 411,26(5); c = 1315,9(2)
Ce ₂ O ₂ Te :	a = 407,91(2); c = 1289,15(12)	a = 408,20(5); c = 1286,7(2)
Pr ₂ O ₂ Te :	a = 405,38(1); c = 1282,62(9)	a = 406,04(2); c = 1287,0(1)
Nd ₂ O ₂ Te :	a = 402,92(1); c = 1279,25(5)	a = 403,30(4); c = 1277,2(2)
Sm ₂ O ₂ Te :	a = 399,64(2); c = 1260,68(9)	a = 399,24(5); c = 1262,4(2)
Eu ₂ O ₂ Te :	a = 397,38(1); c = 1256,89(4)	a = 398,09(3); c = 1261,2(1)
Gd ₂ O ₂ Te :	a = 396,04(2); c = 1254,69(10)	a = 396,00(3); c = 1256,2(1)
Tb ₂ O ₂ Te :	a = 393,74(3); c = 1245,14(6)	a = 394,18(2); c = 1245,6(1)
Dy ₂ O ₂ Te :	a = 392,14(2); c = 1239,00(13)	a = 392,45(4); c = 1242,7(2)
Ho ₂ O ₂ Te :	a = 390,57(6); c = 1239,0(3)	

B-M₂O₂Te: Subzelle mit Abmessungen ähnlich dem A-M₂O₂Te-Typ
 orthorhombisch, Cmc2₁ (Nr. 36); Z = 2
 CN(M³⁺) = 8 oder 6 (1×); CN(Te²⁻) = 6 (1×);
 CN(O²⁻) = 4 (1×)

Gitterkonstanten [pm] der Einkristalle (Subzelle):

Ho₂O₂Te: a = 385,05(3); b = 1290,04(9); c = 405,21(3)
 Er₂O₂Te: a = 382,63(1); c = 1282,97(9); c = 402,40(3)

Die Struktur der Selten-Erd-Oxidchalkogenide wird also weitgehend durch das Größenverhältnis $r(M^{3+}) : \bar{r}(Ch^{2-})$ geprägt. Bei sterisch wenig anspruchsvollen Chalkogenid-Anionen (O²⁻, S²⁻, Se²⁻) wird der Ce₂O₂S-Typ gebildet, wächst jedoch der Anspruch (Te²⁻, Se₂²⁻, S₂²⁻) so kommt der Nd₂O₂Te-Typ bzw. der La₂O₂S₂-Typ zum Zuge. Bei weiter zunehmendem Raumbedarf (Se²⁻ neben Se₂²⁻) der Chalkogenidschicht bzw. geringerem Angebot durch die [M₂O₂]²⁺-Schicht durch die Lanthanidenkontraktion existiert der La₄O₄Se₃-Typ bzw. Ordnungsvarianten davon (z.B. B-M₂O₂Te).

Telluridsilicate der Selten-Erd-Metalle

Die Tellurid-*ortho*-Silicate der Selten-Erd-Metalle **M₂Te[SiO₄]** stellen die ersten Verbindungen dar, in denen neben isolierten [SiO₄]⁴⁻-Tetraedern auch Telluridanionen vorliegen. Die beiden aufgefundenen Modifikationen (A- und B-Typ) unterscheiden sich signifikant in ihrer Dichte. Das um 7% dichtere und thermodynamisch wohl stabilere **A-M₂Te[SiO₄]** kristallisiert isotyp zu Nd₂Se[SiO₄], in dem die Lanthanid-Kationen neun- bzw. zehnfach koordiniert sind. Das Tellurid-Anion wird sieben-, die [SiO₄]-Gruppe von acht Kationen umgeben.

A-M₂Te[SiO₄]: Nd₂Se[SiO₄]-Typ
 orthorhombisch, Pbcm (Nr. 57); Z = 4
 CN(M³⁺) = 9 und 10 (je 1×); CN(Te²⁻) = 7 (1×);
 CN(Si⁴⁺) = 4 (1×); CN(O²⁻) = 4 (2×)

Gitterkonstanten [pm] der Einkristalle:

A-La₂Te[SiO₄]: a = 643,21(4); b = 736,23(3); c = 1136,30(4)
 A-Ce₂Te[SiO₄]: a = 638,52(4); b = 729,78(5); c = 1129,62(8)
 A-Pr₂Te[SiO₄]: a = 633,70(3); b = 724,42(3); c = 1125,14(6)
 A-Nd₂Te[SiO₄]: a = 630,65(3); b = 721,57(5); c = 1120,78(8)

Das metastabile **B-M₂Te[SiO₄]** besitzt wie auch der A-Typ eine deutliche Schichtstruktur aus $\infty^2\{[(M1)Te]^{+}\}$ - und $\infty^2\{[(M2)[SiO_4]]^{-}\}$ -Schichten, die im Falle des B-Typs jedoch erheblich gewellt sind. Die Lanthanid-Kationen werden zehnfach bzw. achtfach von Sauerstoff und Tellur koordiniert. Tellur ist seinerseits von sechs, die $[SiO_4]^{4-}$ -Anionen jeweils von sieben Selten-Erd-Kationen umgeben.

B-M₂Te[SiO₄]: Ce₂Te[SiO₄]-Typ
 monoklin, P2₁/c (Nr. 14); Z = 4
 CN(M³⁺) = 8 und 10 (je 1×); CN(Te²⁻) = 6 (1×);
 CN(Si⁴⁺) = 4 (1×); CN(O²⁻) = 4 (4×)

Gitterkonstanten [pm, grd] der Einkristalle:

B-La₂Te[SiO₄]: a = 1000,20(7); b = 658,92(5); c = 881,17(5)
 β = 93,700(7)
 B-Ce₂Te[SiO₄]: a = 992,32(8); b = 651,58(5); c = 873,23(7)
 β = 94,074(6)
 B-Pr₂Te[SiO₄]: a = 989,90(8); b = 648,03(5); c = 870,68(6)
 β = 94,307(8)

Oxotellurate(IV) der Selten-Erd-Metalle

Pr₂Te₂O₇ (= **Pr₂O[Te₂O₆]**) kristallisiert kubisch im Pyrochlor-Typ. O1 wird tetraedrisch von Praseodym umgeben und bildet mit diesem eine aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaute *anti*-β-Cristobalit-analoge Struktur gemäß $\infty^3\{[(O1)Pr_{4/2}]^{4+}\}$. Diese wird interpenetriert von einem dreidimensional unendlichen Netzwerk $\infty^3\{[(Te(O_2)_{6/2})_2]^{4-}\}$ mit δ-FeF₃-analoger Topologie aus eckenverknüpften [TeO₆]-Oktaedern. Das Selten-Erd-Kation ist nahezu würfelförmig von Sauerstoffatomen umgeben und teilt sich sechs Kanten mit weiteren [PrO₈]-Polyedern gleichen Typs. Bei Pr₂Te₂O₇ handelt es sich somit um die bisher einzige rein oxidische Tellur(IV)-Verbindung, bei der sich das freie nichtbindende Elektronenpaar („*lone pair*“) stereochemisch inaktiv verhält.

Pr₂O[Te₂O₆]: Pyrochlor-Typ
 kubisch, Fd $\bar{3}m$ (Nr. 227), Z = 8
 CN(M³⁺) = 8 (1×); CN(Te²⁻) = 6 (1×); CN(O²⁻) = 4 (2×)

Gitterkonstante [pm] des Einkristalls: a = 1067,18(9)

Wird formal der Anteil an TeO_2 in diesem Oxotellurat(IV) erhöht, so gelangt man von $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ u. a. zu Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, von denen **$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$** die zweite am Einkristall untersuchte darstellt. Auch hier werden die Lanthanid-Kationen achtfach von Sauerstoff koordiniert, die entstehenden $[\text{MO}_8]$ -Polyeder sind aber nunmehr über drei Kanten miteinander unter Ausbildung einer wabenartigen Schichtstruktur verknüpft. Die freien Elektronenpaare („*lone pairs*“) an den beiden kristallographisch unterschiedlichen Tellur(IV)-Kationen zeigen deutliche stereochemische Aktivität.

$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$: $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Typ
 monoklin, $C2/c$ (Nr. 15); $Z = 4$
 $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$ ($1\times$); $\text{CN}(\text{Te}^{2-}) = 3 + 1$ ($2\times$)

Gitterkonstanten [pm, grd] der Pulverprobe und des Einkristalls:

Pulver: $a = 1241,60(6)$; $b = 511,03(5)$; $c = 1606,50(8)$;
 $\beta = 106,148(4)$
 Einkristall: $a = 1240,73(8)$; $b = 511,21(3)$; $c = 1605,84(2)$;
 $\beta = 106,14(3)$

Bei weiterer Erhöhung des TeO_2 -Anteils erhält das bisher tellurreichste Oxotellurat(VI) **$\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$** . Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Selten-Erd-Kationen werden acht- bzw. siebenfach von Sauerstoff koordiniert. Erstere teilen mit Nachbarpolyedern drei, letztere zwei Kanten und es kommt zur „Auflösung“ der Wabenschichten aus der $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Struktur in Bänder. Auch hier zeigen die freie Elektronenpaare („*lone pairs*“) an allen der fünf kristallographisch unterschiedlichen Tellur(IV)-Kationen eine deutliche stereochemische Aktivität.

$\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$: triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2): $Z = 2$
 $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$ und 7 (je $1\times$);
 $\text{CN}(\text{Te}^{2-}) = 4$ ($1\times$), $3+2$ ($1\times$) und $3+1$ ($3\times$)

Gitterkonstanten [pm, grd] der Pulverprobe und des Einkristalls:

Pulver: $a = 694,0(1)$; $b = 861,4(2)$; $c = 1055,1(2)$;
 $\alpha = 88,97(2)$; $\beta = 86,85(2)$; $\gamma = 75,04(2)$
 Einkristall: $a = 695,67(5)$; $b = 862,64(6)$; $c = 1057,52(7)$;
 $\alpha = 89,057(6)$; $\beta = 86,825(6)$; $\gamma = 75,056(6)$

3.2 Ausblick

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Selten-Erd-Chalkogenide mit gemischten Chalkogenid-Anionen können noch nicht als abgeschlossen angesehen werden. Zwar ist schon eine große Anzahl untersucht, jedoch muß noch versucht werden, auch verstärkt Vertreter mit anderen Permutationen, wie Sulfid-Selenide, Sulfid-Telluride oder Selenid-Telluride darzustellen, strukturell zu charakterisieren und in einen topologischen Zusammenhang mit den bereits bekannten Oxidchalkogeniden zu bringen. Desweiteren wäre von Interesse, ob eine Quaternärisierung innerhalb der Chalkogenide möglich ist, nachdem Oxidfluoridchalkogenide (z.B. $\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$ oder $\text{Ho}_3\text{OF}_3\text{S}_2$) bereits teilweise bekannt sind. Und schließlich könnten am B-Typ der Oxidtelluride $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ noch Druckuntersuchungen durchgeführt werden, in denen sich die Verbindungen zumindest für die leichteren Elemente durch Ausübung von Druck unter Volumenkontraktion um ca. 6% nach A- $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ umwandeln müßten.

Bei den Tellurid-Silicaten sind die Existenzgrenzen der beiden Modifikationen (A- und B-Typ) noch nicht vollständig geklärt. Zudem wurde noch nicht untersucht, ob das entwickelte Verfahren geeignet ist, auch Di-, Tri- oder noch höhere Aggregationen von Chalkogenid-Silicaten zu präparieren, die noch nicht bekannt sind. Ebenso ist hier ein Austausch der Silicateinheit gegen Borat, Phosphat u.a.m. denkbar. Dies könnte nach dem Homologieprinzip in zwei Richtungen geschehen, zum einen durch Ersatz des Liganden Sauerstoff gegen Schwefel, Selen und Tellur, oder des Zentralkations Silicium gegen seine höheren homologen Germanium, Zinn und Blei.

Bei den Oxotelluraten(IV) wurde gezeigt, daß Alkalimetall-Halogenide als Flußmittel entscheidende Vorteile bieten und neue Möglichkeiten erschließen, mit denen höchstwahrscheinlich auch die anderen, polykristallin bereits dargestellten und eventuell bisher noch unbekannte Tellurate(IV) und -(VI) einkristallin darstellbar sein könnten. Dies würde dann auch eine systematische Untersuchung der Existenzgrenzen der Stöchiometrien $\text{M}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ beinhalten. Insbesondere den „missing links“ M_2TeO_5 und $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ sollten präparative Anstrengungen gewidmet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Nebenprodukte nicht weiter untersucht, die bei hohem Flußmittelüberschuß erhalten wurden und wahrscheinlich Chlorid-Oxotellurate(IV) oder Oxochlorotellurate(IV) mit fließenden Grenzen darstellen dürften, die noch eingehender untersucht werden sollten. Eine Übertragung der Synthesemethoden von TeO_2 auf SeO_2 zur Darstellung von Oxoselenaten(IV) scheint darüber hinaus ebenfalls recht erfolgversprechend zu sein und bietet sich förmlich an.

Literaturverzeichnis

- [1] N. L. Eatough, A. W. Webb, H. T. Hall: *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2069.
- [2] N. L. Eatough, H. T. Hall: *Inorg. Chem.* **9** (1970) 417.
- [3] W. H. Zachariasen: *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 265.
- [4] W. H. Zachariasen: *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 57.
- [5] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.-P. Pardo, S. M. Golabi, L. Domange: *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 14.
- [6] A. Benacerraf, M. Guittard: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **248** (1959) 2012.
- [7] E. M. Dudnik, G. V. Lashkarev, Y. Paderno, V. A. Obolochnik: *Izv. Inorg. Mater. SSSR* **2** (1966) 833.
- [8] M. Guittard, J. Flahaut, L. Domange: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **256** (1963) 427.
- [9] J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M.-P. Pardo: *Bull. Soc. Chim. France* **1965** (1965) 326.
- [10] J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M.-P. Pardo, M. Patrie: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **257** (1963) 1530.
- [11] J. Flahaut, P. Laruelle, M.-P. Pardo, M. Guittard: *Bull. Soc. Chim. France* **1965** (1965) 1399.
- [12] J. P. Dismukes, J. G. White: *Inorg. Chem.* **4** (1965) 970.
- [13] M. Folchnandt: *Ternäre Selenide und Telluride der Selten-Erd-Metalle*, Dissertation, Univ. Stuttgart (1997).
- [14] K. -J. Range, K. G. Lange, H. Drexler: *Comments Inorg. Chem.* **3** (1984) 171.
- [15] Th. Schleid: *Zur Kristallchemie von Selten-Erd-Sesquisulfiden und ihrer Derivate*, Habilitationsschrift, Univ. Hannover (1988).
- [16] R. D. Shannon, C. T. Prettwitt: *Acta Crystallogr.* **B 25** (1969) 925.

- [17] R. D. Shannon: *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [18] F. Lissner: *Sesqui-, Oxid- und Nitridsulfide der leichten Lanthanide aus chloridischen Schmelzen*, Dissertation, Univ. Hannover (1993).
- [19] Th. Schleid, F. A. Weber: *Z. Kristallogr.-NCS* **213** (1998) 32.
- [20] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie: *Bull. Soc. Chim. France* **1960** (1960) 221.
- [21] P. Besançon, D. Carré, M. Guittard, J. Flahaut: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C* **271** (1970) 679.
- [22] K.-J. Range, K. G. Lange, A. Gietl: *J. Less-Common Met.* **158** (1990) 137.
- [23] Th. Schleid: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602** (1991) 39.
- [24] Th. Schleid: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 1015.
- [25] F. Lissner, Th. Schleid: *Z. Naturforsch.* **47 b** (1992) 1614.
- [26] A. Benacerraf, M. Guittard, L. Domange, J. Flahaut: *Bull. Soc. Chim. France* **1959** (1959) 1920.
- [27] H. A. Eick: *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 161.
- [28] M. Guittard, J. Flahaut, L. Domange: *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 832.
- [29] P. Khodadad, J. Dugué, C. Adolphe: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C* **265** (1967) 379.
- [30] R. Ballestracci: *Mater. Res. Bull.* **2** (1967) 473.
- [31] J. Ostoréro: *Acta Crystallogr. C* **46** (1990) 1376.
- [32] F. A. Weber, Th. Schleid: *Z. Kristallogr. Suppl.* **15** (1998) 62.
- [33] F. A. Weber, Th. Schleid: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [34] H. Person: *Dissertation*, Univ. Hannover.
- [35] T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger: *Acta Crystallogr. B* **38** (1982) 2872.
- [36] M. Grupe, W. Umland: *Naturwissenschaften* **76** (1989) 327.
- [37] M. Grupe, W. Umland: *Z. Naturforsch.* **45 b** (1990) 465.
- [38] Th. Schleid, P. Lauxmann: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [39] F. A. Weber, Th. Schleid: *Z. Kristallogr. Suppl.* **16** (1999) 67.

- [40] G. Natta, M. Baccaredda: *Z. Kristallogr.* **85** (1933) 271.
- [41] T. Endo, A. Shibuya, T. Sato, M. Shimada: *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 237.
- [42] M. Trömel, E. Münch: *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 345.
- [43] G. Blasse, G. J. Dirksen, E. W. J. L. Oomen, M. Trömel: *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 148.
- [44] H. Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig (1974).
- [45] Fa. STOE & CIE GmbH: *Programm STOE Win XPOw, Version 1.04*, Darmstadt (1998).
- [46] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart (1996).
- [47] W. Herrendorf: *Programm HABITUS*, Gießen (1995).
- [48] G. M. Sheldrick: *Programm SHELXS-86*, Göttingen (1986).
- [49] G. M. Sheldrick: *Programm SHELX-76*, Cambridge, U.K. (1976).
- [50] G. M. Sheldrick: *Programm SHELXL-93*, Göttingen (1993).
- [51] G. M. Sheldrick: *Programm SHELX-97*, Göttingen (1997).
- [52] Fa. STOE & CIE GmbH: *Programm X-Red Version 1.08a*, Darmstadt (1996).
- [53] Fa. STOE & CIE GmbH: *Programm X-Shape Version 1.02*, Darmstadt (1997).
- [54] Fa. STOE & CIE GmbH: *Programm X-Step Version 2.14*, Darmstadt (1997).
- [55] K. Brandenburg, M. Berndt: *Programm Diamond Version 2.0c*, Crystal Impact, Bonn (1998).
- [56] J. Brezina, R. Hoppe: *Programm MAD*, Gießen (1976).
- [57] R. Hübenthal, R. Hoppe: *Programm MAPLE 4.0*, Gießen (1995).
- [58] F. A. Weber: *Ternäre Sulfide der Selten-Erd-Elemente mit Alkalimetallen*, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart (1997).
- [59] P. Besançon, M. Guittard: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C* **273** (1971) 1348.
- [60] P. Besançon: *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 232.

- [61] F. Lissner, F. A. Weber, Th. Schleid: *Z. Kristallogr. Suppl.* **15** (1998) 43.
- [62] F. Lissner, F. A. Weber, Th. Schleid: *Tagungsband zur 26. GdCh-Hauptversammlung*, Wien (1997) 185.
- [63] M. Meyer: *Nitridsulfide und -sulfidchloride der Selten-Erd-Elemente*, Diplomarbeit, Univ. Hannover (1994).
- [64] Th. Schleid, F. Lissner: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [65] A. J. C. Wilson (Ed.): *International Tables for Crystallography Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1992).
- [66] M.-P. Pardo, J. Flahaut, L. Domange: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **256** (1963) 1793.
- [67] Th. Schleid, F. Lissner: *J. Less-Common Met.* **175** (1991) 309.
- [68] Th. Schleid: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 557.
- [69] V. Brozek, J. Flahaut, M. Guittard: *Bull. Soc. Chim. France* **1974** (1974) 1740.
- [70] H. Bärnighausen, G. Schiller: *J. Less-Common Met.* **110** (1985) 385.
- [71] W. H. Zachariasen: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1141.
- [72] Hj. Mattausch, R. Eger, A. Simon: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **597** (1991) 145.
- [73] I. Kutlu, G. Meyer: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 402.
- [74] A. N. Christensen: *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 2440.
- [75] E. I. Gladyshevskii, P. I. Krypyakevich, O. I. Bodak: *Ukr. Fizichnii Zh.* **12** (1967) 445.
- [76] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer: *Acta Crystallogr.* **B 30** (1974) 2006.
- [77] A. Mewis: *Z. Naturforsch.* **33 b** (1978) 382.
- [78] A. Mahan, A. Mewis: *Z. Naturforsch.* **83 b** (1983) 1041.
- [79] W. Bronger, B. Lenders, J. Huster: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **623** (1997) 1357.
- [80] M.-P. Pardo, J. Flahaut, L. Domange: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **255** (1962) 937.
- [81] M.-P. Pardo, J. Flahaut: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **C 265** (1967) 1254.

- [82] J. Dugué, C. Adolphe, P. Khodadad: *Acta Crystallogr.* **B 26** (1970) 1627.
- [83] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [84] W. Wichelhaus: *Angew. Chem.* **90** (1978) 476.
- [85] J. P. Marcon: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **264** (1967) 1473.
- [86] M. Folchnandt, Th. Schleid: *Z. Kristallogr.* **Suppl. 15** (1998) 84.
- [87] A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis: *Angew. Chem.* **104** (1992) 1674.
- [88] L. Domange, J. Flahaut, A. N. Chirazi: *Bull. Soc. Chim. France* **1959** (1959) 150.
- [89] R. A. Kent, H. A. Eick: *Inorg. Chem.* **1** (1962) 956.
- [90] V. A. Obolonchik, G. V. Lashkarev, V. G. Dem'yanchuk: *Inorg. Mater.* **2** (1966) 84.
- [91] P. M. Raccah, J. M. Longo, H. A. Eick: *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1471.
- [92] Z. Ban, M. Sikirica: *Acta Crystallogr.* **18** (1964) 594.
- [93] M. Onoda, M. Saeki: *Mater. Res. Bull.* **24** (1989) 1337.
- [94] B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, J. Winter, G. Ziegleder: *Z. Naturforsch.* **25 b** (1970) 651.
- [95] P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri, A. W. Hewat: *J. Solid State Chem.* **57** (1985) 343.
- [96] R. J. Hill: *Acta Crystallogr. C* **41** (1985) 1281.
- [97] W. Wichelaus: *Naturwissenschaften* **65** (1978) 593.
- [98] M. Grupe, F. Lissner, Th. Schleid, W. Urland: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616** (1992) 53.
- [99] C. Deudon, A. Meerschaut, J. Rouxel: *J. Solid State Chem.* **104** (1993) 282.
- [100] T. D. Brennan, J. A. Ibers: *Acta Crystallogr. C* **47** (1991) 1062.
- [101] K. Stöwe: *Z. Naturforsch.* **49 b** (1994) 733.
- [102] H. Person, W. Urland: in Vorbereitung.
- [103] M. Greenblatt, E. Banks, B. Post: *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 166.
- [104] E. Banks, M. Greenblatt, B. Post: *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2259.

- [105] C. Albrecht, S. Cohen, I. Mayer, D. Reinen: *J. Solid State Chem.* **107** (1993) 218.
- [106] C. Palache, H. Berman, C. Frondel: *Dana's System of Mineralogy, Vol. II*, 7. Edition, Wiley, New York (1957).
- [107] H. V. Tiberger: *Geol. För. Förh.* **1** (1872) 84.
- [108] H. P. Beck, M. Schuster, J. Grell: *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 433.
- [109] M. J. Redman, W. P. Binnie, J. R. Carter: *J. Less-Common Met.* **16** (1968) 407.
- [110] S. Natansohn: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1969) 741.
- [111] G. Blasse: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 3335.
- [112] S. F. Bartram: *Inorg. Chem.* **5** (1966) 749.
- [113] J. C. J. Bart, N. Giordano: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481** (1981) 153.
- [114] F. W. Hützler, H.-G. Burckhardt, M. Trömel: *Z. Kristallogr.* **172** (1984) 116.
- [115] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton: *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 1408.
- [116] M. Trömel, F. W. Hützler, H.-G. Burckhardt, C. Platte, E. Münch: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 95.
- [117] I. L. Botto, E. J. Baran: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484** (1982) 215.
- [118] M. L. Lopez, M. L. Veiga, A. Jerez, C. Pico: *J. Less-Common Met.* **175** (1991) 235.
- [119] C. Delage, A. Carpy, A. H'Naifi, M. Goursolle: *Acta Crystallogr. C* **42** (1986) 1475.
- [120] Th. Schleid, S. F. Meier: *Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.*
- [121] I. V. Tarasov, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, A. E. Baron: *Russ. J. Inorg. Chem.* **40** (1995) 139.
- [122] G. G. Gospodinov, N. I. Ilieva, K. M. Gjurova: *J. Solid State Chem.* **118** (1995) 210.
- [123] C. Parada: *Inorg. Chim. Acta* **111** (1986) 197.
- [124] A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines: *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 100.

- [125] M. Trömel, E. Münch, L. Martin: *Z. Kristallogr.* **174** (1986) 197.
- [126] M. Trömel, W. Hützler, E. Münch: *J. Less-Common Met.* **110** (1985) 421.
- [127] H. R. von Gärtner: *Zentralbl. f. Mineral. Geol. Paläontol.* **A 1** (1930) 1.
- [128] R. W. G. Wyckoff: *Z. Kristallogr.* **62** (1925) 189.
- [129] R. de Pape, G. Ferey: *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 971.

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von März 1997 bis Mai 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt.

DANKSAGUNG

All jenen, die mich mit Rat und Tat bei der Durchführung meiner Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen:

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Thomas Schleid, danke ich für den gewährten Freiraum meiner wissenschaftlichen Arbeiten, deren Ergebnisse er stets mit großem Interesse verfolgte.

Herrn Prof. Dr. Paul Keller danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dank gebührt Herrn Dr. Falk Lissner für die nicht immer einfachen Einkristallmessungen, Herrn Dr. Herbert Thurn für die Vermittlung einiger kristallographischer Feinheiten, Herrn Dr. Matthias Folchnandt für die präparativen Grundlagen und Herrn Christof Schneck für seine unterstützende Tätigkeit.

Allen anderen bisher noch nicht genannten derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Schleid danke ich für die allzeit gute Arbeitsatmosphäre.

Ich danke hiermit auch unseren Werkstätten, die trotz manchem Murren all meine zahlreichen Aufträge zumeist recht zügig bearbeitet haben.

Meinen Eltern danke ich nochmals für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

LEBENS LAUF

Name	Frank Weber
Anschrift	Finckhstr. 17 73252 Lenningen
Geburtsdatum	13.8.1970
Geburtsort	Kirchheim/Teck
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

SCHUL- UND BERUFS AUSBILDUNG

1977 - 1981	Grund- und Hauptschule in Oberlenningen
1981 - 1990	Schloß-Gymnasium in Kirchheim/Teck
Mai 1990	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Okt. 1990	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Stuttgart
Dez. 1993	Diplomvorprüfung
Jul. 1996	Diplomprüfung
Aug. 1996 - Feb. 1997	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Mrz. 1997	Beginn der Promotionsarbeit am Institut für Anorga- nische Chemie der Universität Stuttgart
Nov. 1996 - Feb. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorga- nische Chemie der Universität Stuttgart
ab Mrz. 1998	Wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart