

**Beitrag zur Kristallchemie und Kristallsynthese binärer
Seltenerdborate vom Typ SEB_3O_6 und $SEBO_3$**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Aleksandra Goryunova
aus Moskau

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. L. Bohatý

Priv.-Doz. Dr. P. Becker

Tag der mündlichen Prüfung:

09.07.2003

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Wasserfreie Oxoborate | 5 |
| 2.1 Strukturelle Grundbaueinheiten der Borate | 5 |
| 2.2 Binäre wasserfreie Borate dreiwertiger Kationen | 5 |
| 2.3 Kristallchemie binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden | 7 |
| 2.3.1 Verbindungen des Typs $SEBO_3$ | 7 |
| 2.3.1.1 Polymorphie von $SEBO_3$ -Boraten | 8 |
| 2.3.1.2 Strukturen der $SEBO_3$ -Borate | 12 |
| 2.3.2 $Dy_4B_6O_{15}$ | 18 |
| 2.3.3 $Gd_2B_4O_9$ | 19 |
| 2.3.4 Verbindungen des Typs SE_3BO_6 | 19 |
| 2.3.5 Verbindungen des Typs SEB_3O_6 | 21 |
| 2.3.6 $La_4B_{14}O_{27}$ | 23 |
| 2.3.7 Übersicht über die Koordinationssphäre der SE-Atome | 24 |
| 3 Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden | 25 |
| 3.1 Übersicht über bekannte Phasendiagramme | 25 |
| 3.1.1 Binäre Phasendiagramme | 25 |
| 3.1.2 Ternäre Phasendiagramme | 30 |
| 3.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Phasensystemen SE_2O_3 - B_2O_3 (SE=La, Pr, Nd) | 32 |
| 3.2.1 Das System La_2O_3 - B_2O_3 | 34 |
| 3.2.2 Das System Pr_2O_3 - B_2O_3 | 35 |
| 3.2.3 Das System Nd_2O_3 - B_2O_3 | 36 |
| 3.3 Übersicht über bekannte Wege der Synthese von SE-Boraten | 37 |
| 3.4 Synthesen von $SEBO_3$ | 37 |
| 3.4.1 Synthesen in binären Systemen SE_2O_3 - B_2O_3 | 38 |
| 3.4.2 Synthesen in ternären Systemen Na_2O - SE_2O_3 - B_2O_3 | 39 |
| 3.5 Synthesen von SEB_3O_6 | 42 |
| 3.5.1 Synthesen in binären Systemen SE_2O_3 - B_2O_3 | 42 |
| 3.5.2 Synthesen in ternären Systemen MO - SE_2O_3 - B_2O_3 (M=Sr, Ba, Pb) | 44 |
| 3.5.2.1 Synthesen in ternären Systemen SrO - SE_2O_3 - B_2O_3 | 44 |
| 3.5.2.2 Synthese im ternären System BaO - Tb_2O_3 - B_2O_3 | 47 |
| 3.5.2.3 Synthesen im ternären System PbO - Tb_2O_3 - B_2O_3 | 47 |
| 3.5.3 Synthesen in ternären Systemen M_2O - SE_2O_3 - B_2O_3 (M=Li, Na, K, Rb, Cs) | 48 |

| | |
|---|------------|
| 3.5.3.1 Synthesen in ternären Systemen $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 48 |
| 3.5.3.2 Synthesen in ternären Systemen $\text{Na}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 49 |
| 3.5.3.3 Synthesen in ternären Systemen $\text{K}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 52 |
| 3.5.3.4 Synthesen in ternären Systemen $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (M=Rb und Cs) | 54 |
| 3.6 Diskussion der Synthesen | 54 |
| 4 Strukturelle Untersuchungen | 55 |
| 4.1 Einkristallstrukturanalyse | 55 |
| 4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie | 59 |
| 4.3 Thermoanalytische Untersuchungen | 60 |
| 4.3.1 DTA | 60 |
| 4.3.2 DSC | 60 |
| 4.3.3 Thermomikroskopische Messungen | 61 |
| 4.4 SEB_3O_6 -Verbindungen | 61 |
| 4.4.1 LaB_3O_6 | 61 |
| 4.4.2 CeB_3O_6 | 64 |
| 4.4.3 PrB_3O_6 | 65 |
| 4.4.4 NdB_3O_6 | 65 |
| 4.4.5 SmB_3O_6 | 65 |
| 4.4.6 EuB_3O_6 | 65 |
| 4.4.7 GdB_3O_6 | 66 |
| 4.4.8 TbB_3O_6 | 66 |
| 4.4.8.1 Monoklines TbB_3O_6 | 66 |
| 4.4.8.2 Orthorhombisches TbB_3O_6 | 70 |
| 4.4.9 „ DyB_3O_6 “ | 73 |
| 4.4.10 „ HoB_3O_6 “ | 74 |
| 4.4.11 „ ErB_3O_6 “ | 75 |
| 4.5 SEBO_3 (SE=La, Pr, Nd und Sm) | 75 |
| 4.5.1 LaBO_3 | 75 |
| 4.5.2 PrBO_3 | 77 |
| 4.5.3 NdBO_3 | 77 |
| 4.5.4 SmBO_3 | 77 |
| 4.6 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen | 79 |
| 5 Zusammenfassung | 86 |
| 6 Anhang | 90 |
| 7 Literaturverzeichnis | 116 |

1 Einleitung

Die Familie der Oxoborate der Seltenen Erden wurde in den vergangenen ca. einhundert Jahren wiederholt unter unterschiedlichen Gesichtspunkten wissenschaftlich bearbeitet. Trotz zahlreicher z.T. intensiver Untersuchungen gibt es bis heute sehr viele – auch grundsätzliche – Fragen, die u.a. die Strukturen und Existenzgebiete der Phasen aber auch kristallchemische Aspekte betreffen, die nicht ausreichend beantwortet sind. Ja, wir sind sogar noch weit davon entfernt, alle unter Normaldruck existierenden Phasen der Systeme SE_2O_3 - B_2O_3 zu kennen. Die experimentellen Schwierigkeiten der Phasenpräparation sind hier hauptsächlich in den langsam ablaufenden Reaktions- und Kristallisationsprozessen im Subsolidusbereich begründet. Dabei scheinen die Seltenerd-Borate gleich aus mehreren Gründen spannende Objekte der Grundlagenforschung zu sein.

So ist es zum einen im Zusammenhang mit den seit längerem am Institut für Kristallographie laufenden Arbeiten zur Kristallchemie und Eigenschaften wasserfreier Oxoborate wünschenswert, die offensichtlich vorliegenden strukturellen Lücken in unserer Kenntnis der SE-Borate soweit wie möglich zu schließen sowie durch hochwertige strukturelle Daten die in der Literatur vorliegenden, aber oftmals mit großem Fehler behafteten, Strukturinformationen qualitativ zu verbessern. Insbesondere stellt sich hier die Frage nach der Abhängigkeit von strukturbestimmenden Baugruppen (Kationkoordination, Art des komplexen Boratanions) der Seltenerd-Borate vom eingesetzten Kation. Andererseits ergibt sich auch die Frage nach einer kristallchemischen Verwandtschaft mit dem azentrischen Bismuttriborat BiB_3O_6 , das eine Kristallart mit herausragenden nichtlinearen optischen Eigenschaften darstellt [Hellwig H. et al., 1999, 2000]. Im Mittelpunkt stehen hier die bis jetzt noch unbekanntes Borate SEB_3O_6 mit kleineren Seltenen Erden Dy bis Lu, da für sie ähnliche Koordinationsverhältnisse wie für Bi vermutet werden dürfen. Das Interesse an der speziellen Suche nach Strukturvarianten azentrischer Symmetrie liegt begründet in den nur in diesen Kristallen möglichen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. optische Frequenzverdopplung, Piezoelektrizität, Pyro- und Ferroelektrizität. Insbesondere die letztere der formulierten Fragestellungen, also die Frage nach kristallchemischer Variabilität eines bisher nur als singuläre Erscheinung vorliegenden azentrischen Strukturtyps gliedert sich thematisch nahtlos in das wissenschaftliche Feld des Graduiertenkollegs „Azentrische Kristalle“ ein.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf Verbindungen vom Typ SEB_3O_6 und vom Typ SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Lu . Das Ziel dieser Arbeit war:

1. Ausgehend von bekannten SE-Boraten

- die Synthesewege zu überprüfen, zu modifizieren und zu erweitern;
- die Suche nach SE-Boraten SEB_3O_6 für $\text{SE}=\text{Dy-Lu}$ systematisch vorzunehmen;

2. Einen Beitrag zur Aufklärung der Phasensysteme $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ zu liefern;

3. Geeignete Synthesewege für die Züchtung größerer Einkristalle der SE-Borate zu ebnet;

4. Hochwertige Strukturanalysen durchzuführen;

5. Eine auf Literaturdaten und eigene Ergebnisse basierende kristallchemische Übersicht über die Familie der SE-Borate zu geben.

2 Wasserfreie Oxoborate

Diese Arbeit befasst sich ausschließlich mit Oxoboraten, also Sauerstoffverbindungen des Bors. Diese werden im Weiteren der sprachlichen Vereinfachung halber „Borate“ genannt.

2.1 Strukturelle Grundbaueinheiten der Borate

Die Kristallchemie der Borate ist ähnlich derjenigen der Silicate. Der Hauptunterschied von Boraten und Silikaten liegt in der Möglichkeit des Bors nicht nur vierfach von Sauerstoffatomen ($[\text{BO}_4]^{5-}$ Tetraeder), sondern auch dreifach von Sauerstoff ($[\text{BO}_3]^{3-}$ Dreieck) koordiniert sein zu können.

Diese $[\text{BO}_4]^{5-}$ - und $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen können wie $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isoliert oder kondensiert in Form von Gruppen, Ringen, Ketten, Schichten oder Netzwerken auftreten. Die bisher bekannte Verknüpfung von $[\text{BO}_3]^{3-}$ - bzw. $[\text{BO}_4]^{5-}$ - Einheiten in etwa 500 strukturell analysierten Boraten erfolgte ausschließlich über gemeinsame Ecken. Im Jahr 2002 wurde das erste Borat ($\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ [Huppertz und von der Eltz, 2002]) mit kantenverknüpften $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Tetraedern synthetisiert (siehe Kapitel 2.3.).

Christ und Clark führten im Jahre 1977 den Begriff „Fundamental Building Block“ (FBB) ein, damit wurde eine Nomenklatur für die komplizierteren Baugruppen vorgeschlagen. Diese Nomenklatur wurde von Burns et al. (1995) und Becker (2001) modifiziert. Ein FBB beschreibt die Dimensionen und in Ansätzen die Geometrie der anionischen Baugruppen und Verbindungen zwischen den Baugruppen. FBBs sind so gewählt, daß sie die translatorische Grundeinheit eines komplexen Boratanions darstellen bzw., bei endlichen Anionen, die komplette Baugruppe.

2.2 Binäre wasserfreie Borate dreiwertiger Kationen

Unter dem Begriff „Seltene Erden“ (SE) werden in dieser Arbeit folgende Kationen verstanden: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu.

Die Kristallchemie der Borate der Seltenen Erden nimmt unter den Boraten dreiwertiger Kationen keine Sonderstellung ein, sondern lässt sich in dieses kristallchemische Umfeld leicht eingliedern. Im Folgenden sei eine kurze summarische Übersicht über die strukturell

bekanntesten Borate dreiwertiger Kationen außer den Seltenen Erden (d.h. Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Y, In und auch Bi) gegeben. Die Borate der Seltenen Erden werden detailliert in Kapitel 2.3. beschrieben.

Al³⁺:

AlBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Vegas et al., 1977];

Al₅BO₉ [Sokolova et al., 1978; Ihara et al., 1980; Mazza et al., 1992];

Al₄B₂O₉ [Mazza et al., 1992].

Sc³⁺:

ScBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Keszler und Sun, 1988].

Ti³⁺:

TiBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964; Huber und Deiseroth, 1995].

V³⁺:

VBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964].

Cr³⁺:

CrBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964].

Fe³⁺:

FeBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Diehl, 1975].

Fe₃BO₆ [Diehl und Brandt, 1975].

Y³⁺:

YBO₃ –, „Pseudo-Vaterit“-Strukturtyp [Newnham, 1963; Chadeyron et al., 1997].

YBO₃ –Vaterit-Strukturtyp [Morgan et al., 1977].

YBO₃ [Mishra et al., 1998].

Y_{17,33}(BO₃)₄(B₂O₅)₂O₁₆ [Lin et al., 1997].

In³⁺:

InBO₃ –Calcit-Strukturtyp [Cox und Keszler, 1994].

Bi³⁺:

Bi₂₄B₂O₃₉ [Burianek et al., 2002].

Bi₄B₂O₉ [Hyman und Perloff, 1972].

$\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ [Vegas et al., 1976].

BiB_3O_6 [Fröhlich et al, 1984].

$\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ [Becker und Held, 2001].

Die Calcit-, Vaterit- und „Pseudo-Vaterit“-Strukturtypen sind auch kennzeichnend für Borate der Seltenen Erden; die Struktur von $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ entspricht der Struktur von SE_3BO_6 (SE=Sm-Yb). (siehe Kapitel 2.3.).

2.3 Kristallchemie binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

In der Literatur ist eine Verbindungsbildung in den drei Molverhältnissen SE_2O_3 : B_2O_3 := 3:1, 1:1 und 1:3 [Gmelin, 1991] beschrieben (siehe Tabellen 1-3). Darüber hinaus existieren zusätzlich zu obigen Molverhältnissen Verbindungen wie $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ [Huppertz et al., 2002], $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ [Emme und Huppertz, 2002] und $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ [Nikelski und Schleid, 2003]. Es werden in der Literatur außerdem Verbindungen von Europium-Boraten mit zweiwertigem Europium beschrieben, wie z. B.: EuB_2O_4 [Machida et al., 1979a; Adachi et al., 1983], EuB_4O_7 [Machida et al., 1980], $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [Machida et al., 1979b] und $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [Hata et al. 1977; Machida et al., 1981], diese spielen aber in dieser Arbeit keine Rolle.

2.3.1 Verbindungen des Typs SEBO_3

Strukturelle Untersuchungen wurden in frühen Arbeiten von verschiedenen Autoren für die Verbindungen SE_2O_3 : B_2O_3 =1:1 durchgeführt. Nach momentanem Kenntnisstand kristallisieren die SEBO_3 in Strukturen, die zu den verschiedenen Modifikationen von CaCO_3 -Calcit, Aragonit, „Pseudo-Vaterit“ und bei höherer Temperatur Vaterit- isotyp sind. Darüber hinaus existieren je eine monokline, eine trikline Hochtemperaturmodifikation und eine neue Hochdruckmodifikation. Die folgenden Bezeichnungen von verschiedenen SEBO_3 -Typen wurden in dieser Arbeit verwendet: β für Calcit-, λ für Aragonit-, μ für Vaterit-, π für „Pseudo“-Vaterit-Strukturtyp und ν für trikline Hochtemperaturmodifikation nach Meyer (1969, 1972) und Mayer & Skokan (1971); H für monokline Hochtemperaturmodifikation nach Levin et al. (1961) und χ für Hochdruckmodifikation nach Huppertz und von der Eltz (2002).

2.3.1.1 Polymorphie von $SEBO_3$ Boraten

β - $SEBO_3$ (Calcit-Typ)

Eine β - $SEBO_3$ -Phase mit trigonaler Calcit-Struktur ($CaCO_3$ [Markgraf et al., 1985]) ist bei Raumtemperatur nur für Lu stabil. β - $LuBO_3$ transformiert sich bei 1310 °C in μ - $LuBO_3$ mit Vaterit-Struktur. Das β - $YbBO_3$ wurde als metastabile Phase aus der „Pseudo-Vaterit“-Modifikation durch Behandlung unter Hochdruck (bei ca. 26 kbar) und Hochtemperatur bei ca. 1450 °C sowie nachfolgendem Abschrecken erhalten [Meyer,1971].

λ - $SEBO_3$ (Aragonit-Typ)

Phasen mit orthorhombischer Aragonit-Struktur sind bei Raumtemperatur für La, Ce, Pr, Nd stabil. Metastabile Phasen wurden aus den triklinen Hochtemperaturmodifikationen $SEBO_3$ (ν -Typ) bei ca. 1000 °C und 20 kbar für Sm und bei 900 °C und 65 kbar für Eu erhalten [Meyer,1969].

μ - $SEBO_3$ (Vaterit-Typ) und π - $SEBO_3$ („Pseudo-Vaterit“-Typ)

Die Borate von Sm bis Lu bilden nicht abschreckbare Hochtemperaturformen (μ - $SEBO_3$), die mit der Vaterit-Struktur (μ - $CaCO_3$ [Kamhi, 1963; McConnell et al., 1960]) verwandt sind (näheres siehe Kapitel 2.3.1.2). μ - $SmBO_3$ ist nur im Temperaturintervall von 1065 bis 1285 °C stabil. Diese μ -Hochtemperaturphase transformiert sich durch Abkühlung in eine hexagonale (oder pseudohexagonale) Phase (π - $SEBO_3$), die unter der Bezeichnung „Pseudo- Vaterit“ Phasen bekannt ist [Henry, 1976]. Alle π -Phasen, mit den Ausnahmen von $SmBO_3$ und $LuBO_3$, sind bei Raumtemperatur stabil. Die reversible Phasenumwandlung $\pi \leftrightarrow \mu$ zeigt einen Hystereseeffekt (näheres siehe Kapitel 2.3.1.2).

H- $SEBO_3$ (monokline Hochtemperaturmodifikation)

Die Phasenumwandlungen λ - $LaBO_3 \leftrightarrow H$ - $LaBO_3$ und μ - $SmBO_3 \leftrightarrow H$ - $SmBO_3$ stellen sich als reversibel bei ca. 1480 °C für $LaBO_3$ und bei ca. 1285 °C für $SmBO_3$ heraus [Roth et al., 1963, 1964]. H - $NdBO_3$ ist nicht abschreckbar und stabil oberhalb von 1177 °C.

| Hochtemperaturmodifikationen | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------|---------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| χ -SEBO ₃ P $\bar{1}$ [Hupertz et al., 2002] | | | | | | | | | | | | | | |
| H-SEBO ₃ P2 ₁ /m | Böhlhoff et al. (1971) | Böhlhoff et al. (1971) | | Roth et al. (1963) | Roth et al. (1963) | | | | | | | | | |
| v-SEBO ₃ P1 [Palkina et al., 1976] P $\bar{1}$ [Corbel et al., 1999] | | Böhlhoff et al. (1971) | Meyer (1972) | Meyer (1972) | Palkina et al. (1976) | Corbel et al. (1999) | Meyer (1972) | Meyer (1972) | Meyer (1972) | | | | | |
| Vaterit (μ -SEBO ₃) P6 ₃ 22 [Bradley, 1960] P6 ₃ /mmc [Ren et al., 1999] | | | | | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Ren et al. (1999) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Bradley (1960) | Levin et al. (1961) |
| Raumtemperaturmodifikationen | | | | | | | | | | | | | | |
| „Pseudo-Vaterit“ (π -SEBO ₃) R32 [Ren et al., 1999] P6 ₃ /mmc [Newnham et al., 1963] P $\bar{6}c2$ [Bradley, 1966] | | Henry (1976) | Henry (1976) | Henry (1976) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Ren et al. (1999) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Levin et al. (1961) | Newnham et al., (1963) | Bradley (1966) | Levin et al. (1961) |
| Aragonit (λ -SEBO ₃) Pnma | Abdulaev et al. (1976) | Dzhurinskii et al. (1972) | Meyer (1969) | Levin et al. (1961) | Meyer (1969) | Meyer (1969) | | | | | | | | |
| Calcit (β -SEBO ₃) R $\bar{3}c$ | | | | | | | | | | | | | Hupertz et al. (2001) | Abrahams et al. (1971) |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |

Tabelle 1: In der Literatur bekannte SEBO₃-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| P2₁/c | Lin et al. (1997) | | Bartram, (1963, 1964) | Bartram, (1963, 1964) | | | | | | | | | | |
| Cm [Bartram, 1963, 1964] [Lin et al., 1997] | | | | | | | | | | | | | | |
| C2/m, C2, Cm | | | | | | | | | | | | | | Bartram, (1963, 1964) |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |

Tabelle 2: In der Literatur bekannte SE₃BO₆-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|----------------|---------------------|------------------------|------------------------|----------------|------------------------|------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| I2/a | Abdulaev et al. (1981) | Weidelt (1970) | Sieke et al. (2002) | Pakhomov et al. (1972) | Abdulaev et al. (1975) | Weidelt (1970) | Abdulaev et al. (1975) | Weidelt, (1970) | | | | | | |
| Pbnm, Pmn2₁ | | | | | | | | Pakhomov et al. (1971) | | | | | | |
| ? [Tananaev et al., 1975] | | | | | | | | | Unbekannte Struktur | | | | | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |

Tabelle 3: In der Literatur bekannte SEB₃O₆-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

v-SEBO₃ (trikline Hochtemperaturmodifikation)

v-SEBO₃ trikline Hochtemperatur-Phasen existieren für die Elemente Ce, Pr, Nd, Sm, Eu [Levin et al., 1961; Meyer, 1972; Weidelt, 1970; Böhlhoff et al., 1971]. Speziell für Eu existiert außerdem eine Hochdruckphase, solche Hochdruckphasen sind auch für Gd, Tb, Dy bekannt [Meyer, 1972]. Alle diese Phasen sind bei Raumtemperatur metastabil, außer Sm-Borat, das von Raumtemperatur bis 1068 °C stabil ist [Roth et al., 1963, 1964]. v-SEBO₃ (SE=Eu-Dy) wurden aus μ-SEBO₃ bei 1000 °C und 10 kbar für Eu, Gd erhalten, für Tb waren bei 1000 °C Drücke von 20 kbar zur Züchtung notwendig und Dy braucht Züchtungsbedingungen von 1250 °C sowie 45 kbar [Meyer, 1972]. v-NdBO₃ entsteht bei 750 °C bei Abkühlen des H-NdBO₃ und transformiert sich bei 950 °C zurück zu H-NdBO₃ [Roth et al., 1963, 1964].

In Abbildung 1 ist der Stabilitätsbereich von SEBO₃ nach Levin et al. (1961a) und Roth et al. (1963) dargestellt.

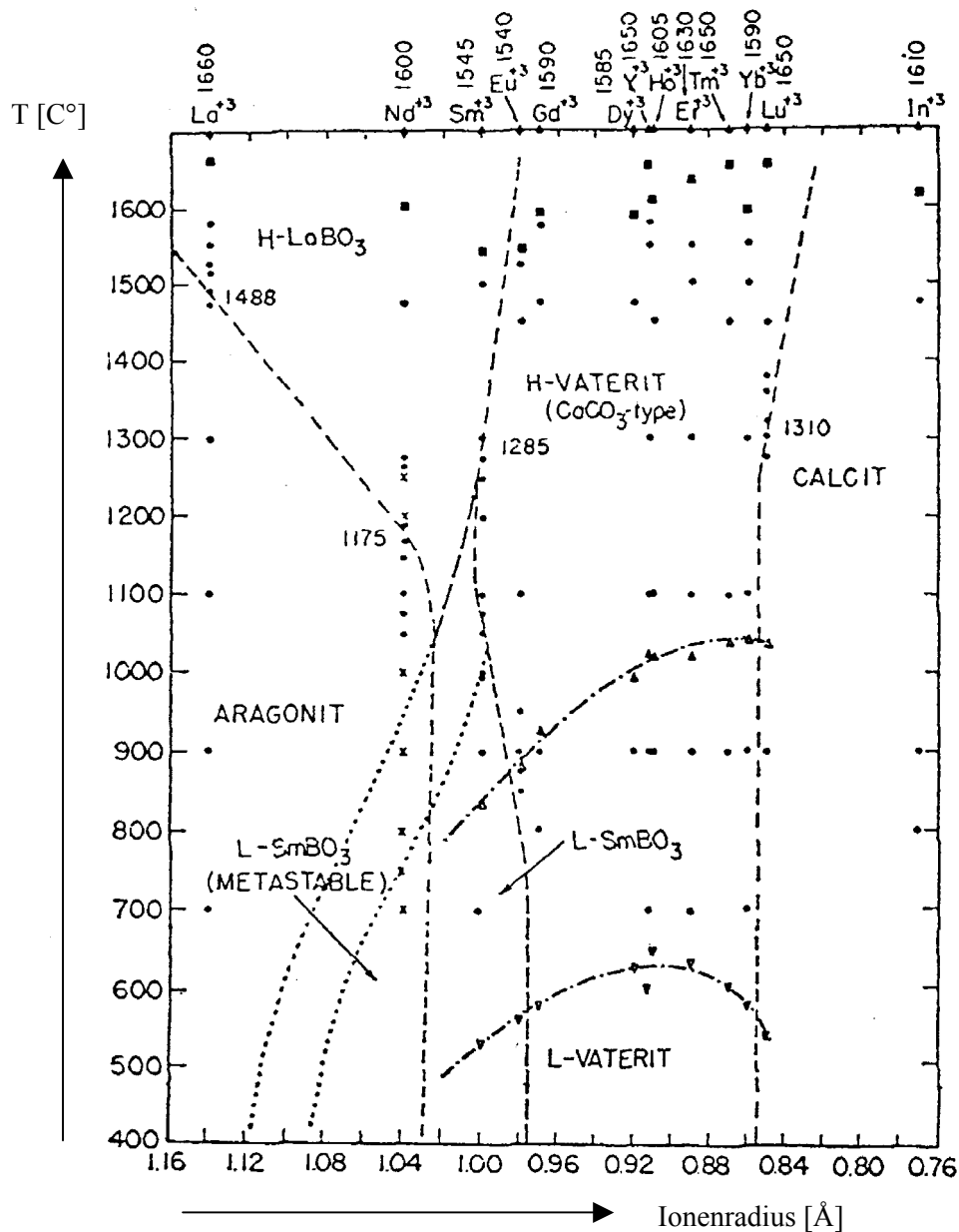


Abb. 1: Verwandtschaft der SEBO₃-Typen als die Funktion von Temperatur [C°] und Ionenradius der SE-Kationen [Å] nach Levin et al., 1961a und Roth et al. 1963. H-LaBO₃ entspricht dem H-SEBO₃-Typ. H-Vaterit entspricht dem Vaterit-Typ. L-Vaterit entspricht den „Pseudo-Vaterit“-Typ und L-SmBO₃ - v-SEBO₃

2.3.1.2 Strukturen der SEBO₃-Borate

Calcit-Struktur (β-SEBO₃)

Die Strukturanalyse wurde an Einkristallen von LuBO₃ [Abrahams et al., 1971] und im Jahr 2001 an Einkristallen von YbBO₃ [Huppertz, 2001] durchgeführt. Die Struktur weist die Symmetrie $R\bar{3}c$ auf und wurde zu einem R-Wert von 0,0258 (LuBO₃) und von

0,0311(YbBO_3) verfeinert. Die Struktur besteht aus oktaedrisch koordinierten Lu-Atomen und isolierten dreieckigen $[\text{BO}_3]$ -Gruppen (Abb. 2).

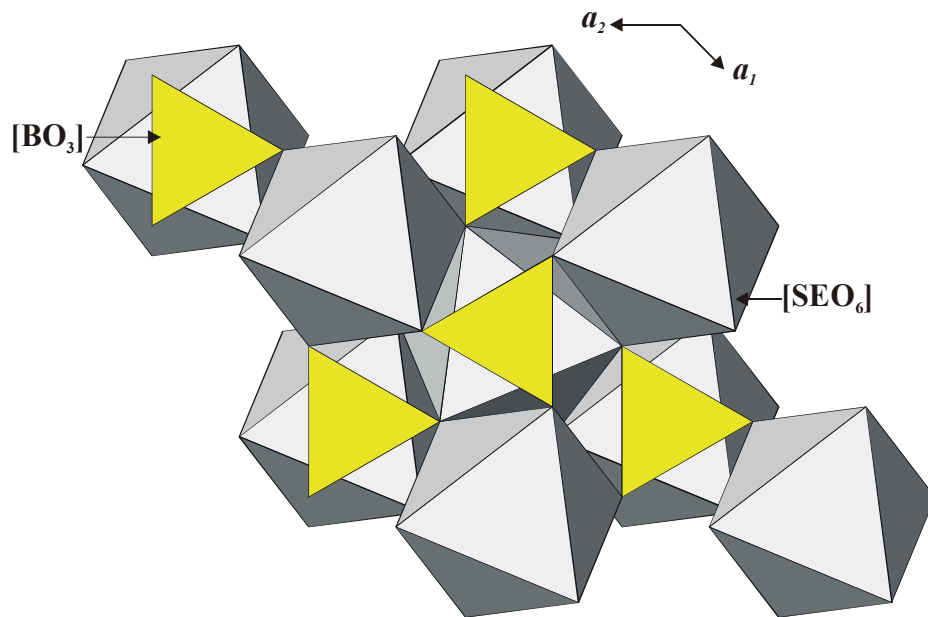
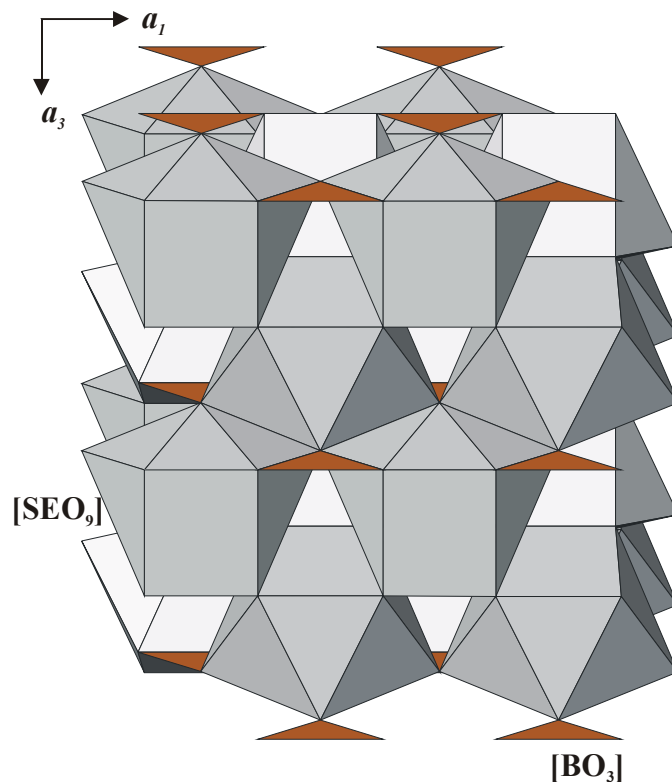


Abb. 2: Die Struktur von β -SEBO₃

Aragonit-Struktur (λ -SEBO₃)

Die λ -SEBO₃ mit SE=La-Nd kristallisieren in der Raumgruppe Pnma [Gmelin; Abdullaev et al. (1976), Dzhurinskii et al., 1982]. Das SE-Atom ist von neun Sauerstoffatomen koordiniert und das Bor-Atom liegt in isolierten trigonal-planaren Gruppen $[\text{BO}_3]$ vor. Die $[\text{SEO}_9]$ -Polyeder sind über drei Ecken und drei Kanten mit sechs $[\text{BO}_3]$ -Gruppen verbunden (Abb. 3).

Abb. 3: Die Struktur λ -SEBO₃

„Pseudo-Vaterit“-Struktur (π -SEBO₃)

Die Struktur der π -Phasen ist zur Zeit noch nicht vollständig geklärt. Die Struktur des TmBO₃ wurde 1963 von Newnham et al. (1963) anhand von Pulverdiffraktometrieaufnahmen analysiert. Die Verfeinerung des Modells erreichte jedoch nur einen R-Wert von 0,11. Newnham vermutete ein hexagonales Modell mit der Raumgruppe P6₃/mmc. In diesem strukturellen Modell liegen trigonale Borat-Gruppen parallel zur **c**-Achse und das SE-Atom ist achtfach koordiniert. Der dreifachen Koordination der Bor-Atome widersprechen die von Laperches et al. (1969) vorgenommenen IR-, NMR- und Raman- Analysen. Insbesondere letztere zeigen, dass in der Struktur sogar nur tetraedrische Gruppen [B₃O₉]⁹⁻ vorliegen könnten. Bradley (1966) beschrieb die Struktur des YbBO₃ mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometriedaten als der Raumgruppe P $\bar{6}$ c2 zugehörig. Die Struktur basiert auf einem Ring von drei Tetraedern [B₃O₉]⁹⁻, für die Yb-Atome gibt es zwei unterschiedliche Positionen, die eine ist oktaedrisch, die andere zwölfmal von Sauerstoffatomen umgeben. Es besteht Ähnlichkeit zur Struktur von Benitoit BaTiSi₃O₉ [Fischer, 1969], die aus [Si₃O₉]-Ringen und sechsfachkoordinierten Kationen besteht. Die Struktur der Raumtemperaturmodifikation von GdBO₃ wurde von Ren et al. (1999) in der Raumgruppe

R32 verfeinert (R-Wert von 0,12). Das Zentrum der $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ -Gruppen liegt jeweils in einer dreizähligen Achse (Abb. 4). Die Gd-Atome sitzen in allgemeiner Lage. Die Umgebung von Gd ist ein trigonales Prisma mit zwei zusätzlichen Sauerstoffatomen über trigonalen Flächen.

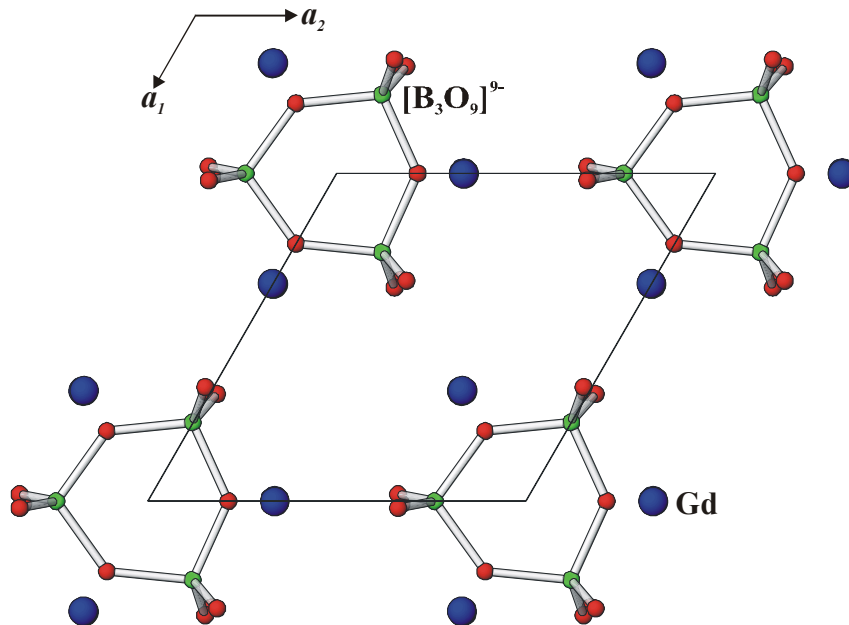


Abb. 4: Die Struktur von GdBO₃ (π-Typ) nach Ren et al. (1999)

Vaterit-Struktur (μ -SEBO₃)

Im Jahr 1966 unternahm Bradley die ersten Hochtemperaturröntgenuntersuchungen von μ -YbBO₃ an Pulver. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurde die Raumgruppe als P6₃22 bestimmt. Die Struktur besteht vermutlich aus dreieckigen planaren [BO₃]-Gruppen und Yb-Atomen, die oktaedrisch und zwölfmal von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Über 30 Jahre später im Jahr 1999 wurde die Hochtemperaturmodifikation von GdBO₃ pulverdiffraktometrisch bei 700 °C untersucht [Ren et al.]. Die reversible Phasenumwandlung π -GdBO₃ ↔ μ -GdBO₃ findet bei ca. 836°C (Aufheizen) und bei ca. 546°C (Abkühlen) statt. μ -GdBO₃ kristallisiert in der Raumgruppe P6₃/mmc. Die Struktur wurde mit Hilfe der direkten Methode gelöst und mittels der Rietveld-Prozedur zu einem R-Wert von 0,031 verfeinert. In der Struktur liegen planare [BO₃]-Gruppen senkrecht zur c-Achse. Die Gd-Atome sitzen zwischen [BO₃]-Gruppen in einem trigonalen Antiprisma - [GdO₆] (Abb. 5) Die große thermische Hysterese der Phasenumwandlung π -GdBO₃ ↔ μ -GdBO₃ ist möglicherweise bedingt durch den Umbau von [B₃O₉]⁹⁻ Ringen (π-GdBO₃) in isolierte [BO₃]³⁻ Gruppen (μ-GdBO₃).

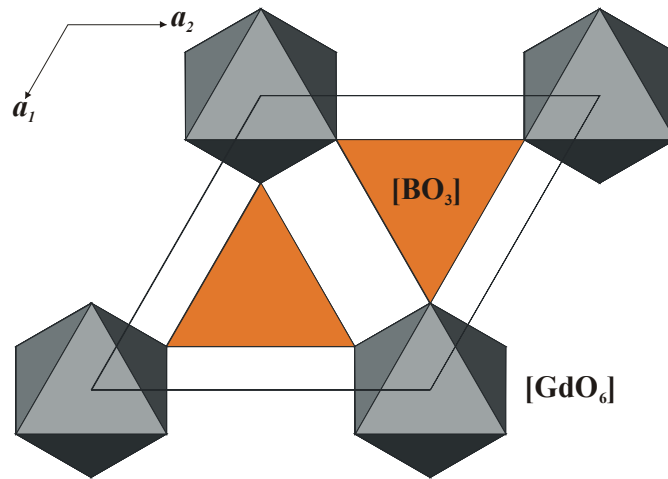


Abb. 5: Die Struktur von $\mu\text{-GdBO}_3$ nach Ren et al. (1999)

Monokline Hochtemperaturmodifikation H-SEBO₃

Die monoklinen Hochtemperaturphasen H-SEBO₃ (SE=La, Ce, Sm) kristallisieren in der Raumgruppe P2₁/m. Es bestehen auffallend enge Ähnlichkeiten zum Aragonit-Typ ($\lambda\text{-SEBO}_3$). In dieser Hochtemperaturstruktur liegen die planaren $[\text{BO}_3]$ -Gruppen senkrecht zu der Spiegelebene und das SE-Atom ist von neun Sauerstoffatomen, die zu sechs $[\text{BO}_3]$ -Gruppen gehören (drei Ecken und drei Kanten von $[\text{BO}_3]$ -Gruppen) umgeben [Böhlhoff et al., 1971] (Abb. 6).

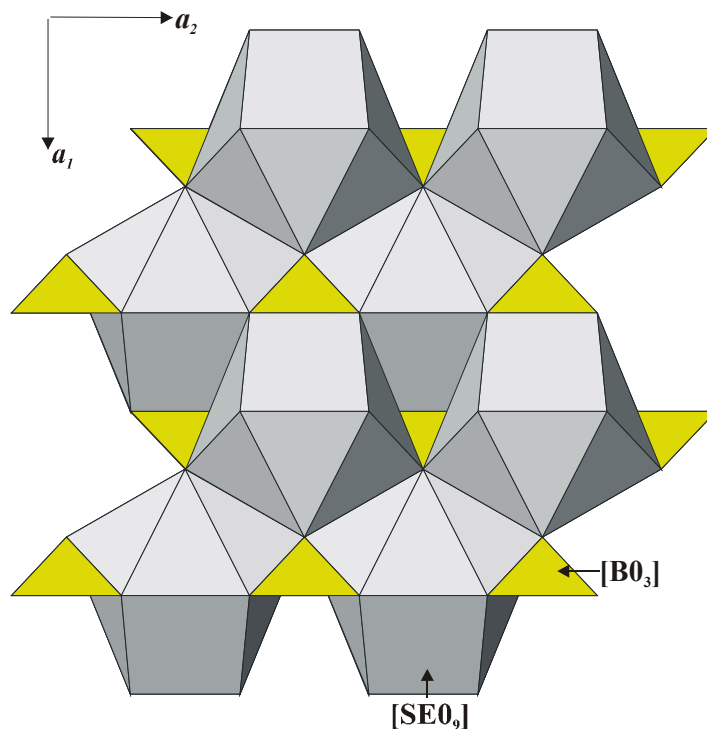


Abb. 6: Die Struktur der monoklinen Hochtemperaturmodifikation (H-Typ) nach Böhlhoff et al. (1971)

Trikline Hochtemperaturmodifikation ν -SEBO₃

Zum ersten Mal wurde dieser Strukturtyp 1976 an einem Einkristall von SmBO₃ analysiert (R-Wert: 0,069) [Palkina et al., 1976], dabei wurde die azentrische Raumgruppe P1 festgestellt. In dieser Struktur gibt es vier kristallographisch unabhängige Sm-Positionen. Im Jahr 1999 ist die Struktur von EuBO₃ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$ gelöst worden (R-Wert 0,025) [Corbel et al., 1999]. Die Lumineszenzanalyse [Corbel et al., 1999] von EuBO₃ bestätigte die Existenz von zwei Eu-Positionen Eu(1), Eu(2), dies ist in Übereinstimmung mit der kristallographischen Untersuchung, welche die zentrosymmetrische Raumgruppe P $\bar{1}$ zeigte. Die Struktur besteht aus isolierten planaren [BO₃]-Gruppen und [EuO₈]-Polyedern (Abb. 7). Die Eu-Polyeder stellen Dodekaeder dar. Die Eu-Polyeder sind nur über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft, während in der SmBO₃-Struktur von Palkina et al. (1976) die Sm-Polyeder auch über gemeinsame Kanten verbunden sind.

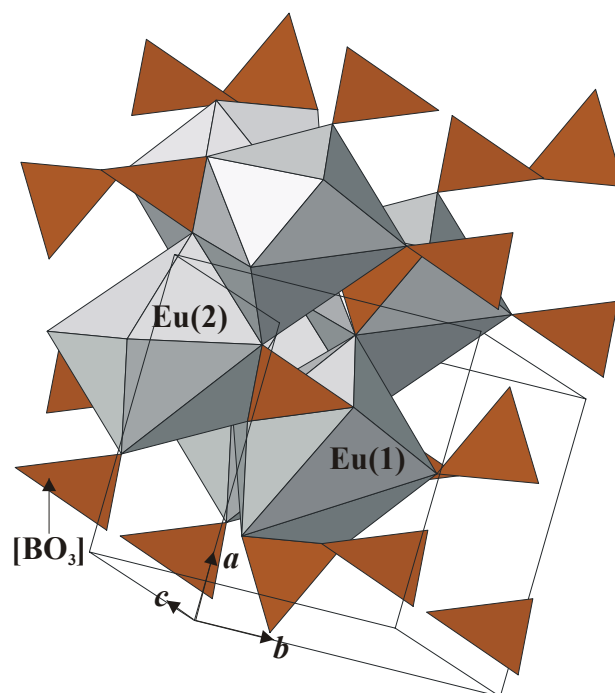


Abb. 7: Die Struktur der triklinen Hochtemperaturmodifikation ν -SEBO₃ am Beispiel EuBO₃

Hochdruckmodifikation χ -SEBO₃

χ -SEBO₃- (SE=Dy, Er) Modifikationen wurden unter Hochdruck bei 8 GPa und bei 1327 °C von Huppertz et al. im Jahre 2002 zum ersten Mal synthetisiert. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe P $\bar{1}$. In der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche, isolierte [B₃O₉]⁹⁻ Einheiten, die jedoch keinen Ring bilden. Beide Einheiten

bestehen aus einer dreieckigen $[\text{BO}_3]$ - und zwei tetraedrischen $[\text{BO}_4]$ -Gruppen (Abb. 8). Diese $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ -Einheit, die als 1D2T:D2T beschrieben werden kann, wurde zum ersten Mal von Huppertz et al. in ihrer Arbeit entdeckt. Sechs kristallographisch unterschiedliche SE-Kationen sind sieben-, acht- und neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert.

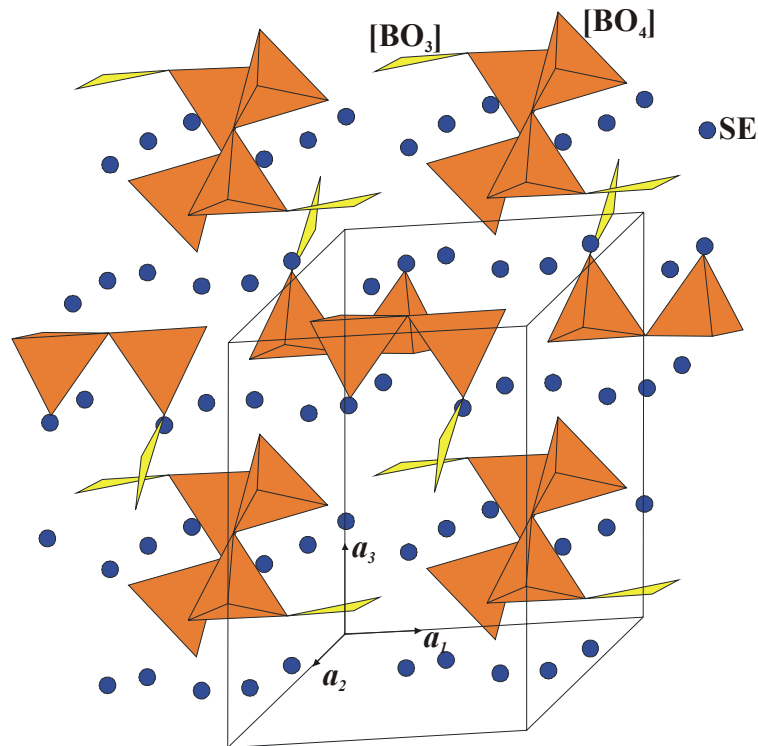


Abb. 8: Die Struktur von γ -SEBO₃ (SE=Dy, Er)

2.3.2 Dy₄B₆O₁₅

Die Struktur des neuen Borats von Dysprosium, das unter Hochdruck (bei 8 GPa) und bei 1000°C synthetisiert wurde, ist von Huppertz et al. im Jahre 2002 bestimmt worden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C 2/c. Huppertz et al. entdeckten an dieser Struktur, dass die $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder miteinander nicht nur über gemeinsame Ecken, sondern auch über gemeinsame Kanten verknüpft sein können (siehe Abbildung 9). Dy₄B₆O₁₅ ist das erste Beispiel eines Borates mit kantenverknüpften $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern. Die Struktur besteht aus Schichten von ecken- und kantenverknüpften $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern; Dy³⁺-Kationen liegen zwischen diesen Schichten. Die kantenverknüpften $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder formen Sechseringe mit zwei zusätzlichen eckenverknüpften $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern. Die Verknüpfung dieser Ringe durch die zusätzlichen eckenverknüpften $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder führt zu aus 10 $[\text{BO}_4]$ -Gruppen Ringen,

die Schichten bilden. Zwei kristallographisch unterschiedliche Dy-Atome sind jeweils von acht Sauerstoffatomen umgeben.

Über 700 °C und unter Normaldruck zersetzt sich $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ unter Bildung von π -„Pseudo-Vaterit“-Typ DyBO_3 , μ -Vaterit-Typ DyBO_3 und B_2O_3 . Weiterer Temperaturanstieg bis 1100 °C führt zu einer vollständigen Umwandlung des π - DyBO_3 in μ - DyBO_3 . Versuche die $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ -Phase unter Normaldruck zu synthetisieren, führten zu in einer Mischung von π - DyBO_3 und B_2O_3 [Huppertz, von der Eltz, 2002].

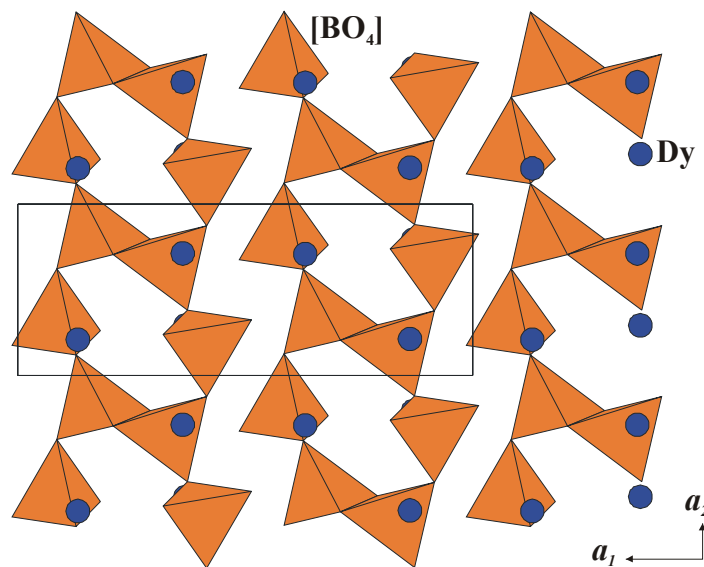


Abb. 9: Die Struktur von $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$

2.3.3 $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$

$\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ist ein weiteres Borat mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern, das unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen (bei 10 GPa und 1300°C) synthetisiert wurde [Emme und Huppertz, 2002]. Dieser Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder bauen eine dreidimensionale Raumnetzstruktur auf. In den resultierenden Hohlräumen sind die Gd^{3+} -Kationen lokalisiert.

2.3.4 Verbindungen des Typs SE_3BO_6

Für SE_3BO_6 existieren nach heutigem Kenntnisstand drei verschiedene monokline Modifikationen. Die Formel von SE_3BO_6 könnte auch als $(\text{SEO})_3\text{BO}_3$ geschrieben werden, um den strukturellen Verhältnissen Rechnung zu tragen.

Die SE_3BO_6 mit $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Einkristallstrukturanalyse am La-Borat zeigte, dass die genaue Stöchiometrie $\text{La}_{26}\text{B}_8\text{O}_{51}$ ist [Lin et al., 1997]. Die Struktur beinhaltet sieben unabhängige La-Positionen und zwei $[\text{BO}_3]$ -Gruppen (Abb. 10). Die La(1), La(4) und La(6) Atome besetzen die Positionen in Würfelzentren: La(1) ist von 4 Sauerstoffen zweier $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden O umgeben; La(4) ist von 2 Sauerstoffen einer $[\text{BO}_3]$ -Gruppe sowie sechs nicht zu Boratgruppen gehörenden O koordiniert; La(6) wird von 5 Sauerstoffen von drei $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O koordiniert. Die Koordination des SE(5)-Atoms stellt ein quadratisches Antiprisma mit vier Sauerstoffen von vier $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden O dar. Dagegen sind die La(2), La(3) und La(7)-Positionen siebenfach koordiniert, mit fünf nicht zu Boratgruppen gehörenden O und zwei Sauerstoffatomen von zwei Boratgruppen für La(2) und La(3) und mit drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O und vier Sauerstoffatomen von drei Boratgruppen für die Position La(7). Es besteht eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit der Fluorit-Struktur (CaF_2). Die La- und O-Atome formen in der Struktur von $\text{La}_{26}\text{B}_8\text{O}_{51}$ „Fluorit“-Typ-Schichten.

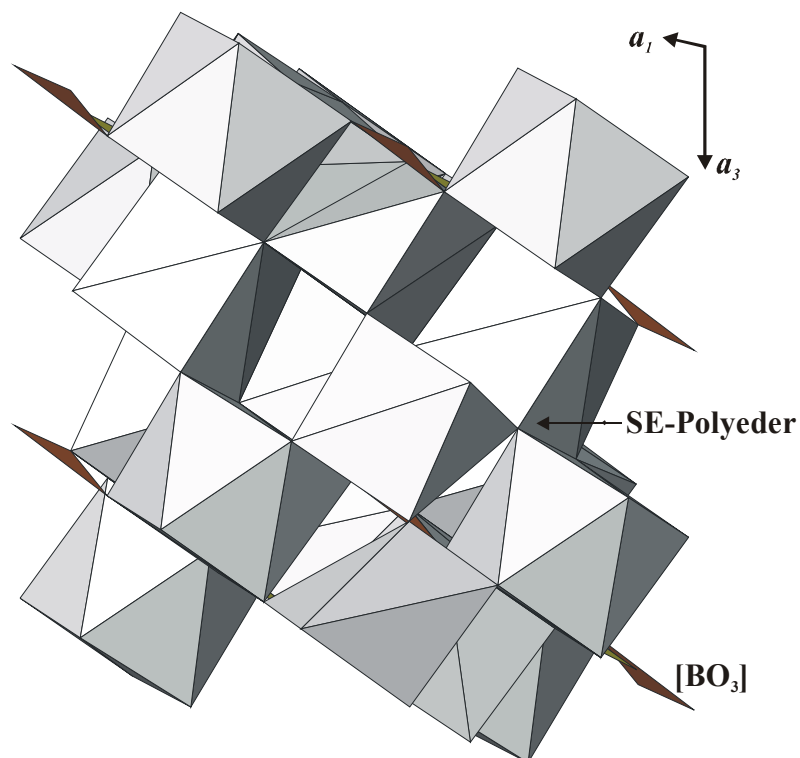


Abb. 10: Die Struktur von SE_3BO_6 (RG $P2_1/c$)

Die Verbindungen mit $\text{SE}=\text{Sm-Yb}$ kristallisieren in der Raumgruppe Cm . Die Struktur entspricht der Struktur von $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ [Lin et al., 1997]. In der Struktur liegen

alle Atome auf Spiegelebenen. Im Gegensatz zu $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$ enthält die Struktur von $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ bzw. der SE_3BO_6 (SE=Sm-Yb) zwei verschiedene Borat-Gruppen: $[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (Abb.11). Die Atome in der Struktur von $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ bzw. der SE_3BO_6 (SE=Sm-Yb) scheinen effizienter gepackt zu sein, als in der Struktur vom $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$. Y- bzw. SE-Atome sind irregulär sieben- und achtfach koordiniert.

Für Lu_3BO_6 ist die Raumgruppe noch nicht eindeutig festgestellt, sie könnte entweder $C2/m$ oder $C2$ und auch Cm sein [Bartram, 1963, 1964].

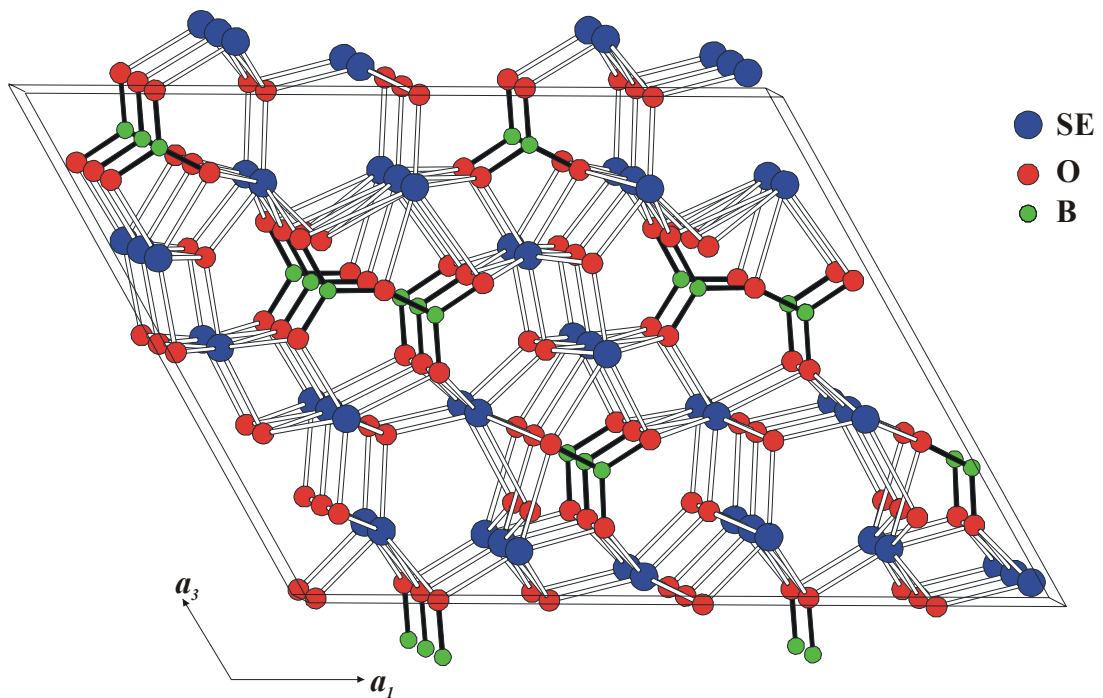


Abb. 11: Die Struktur von SE_3BO_6 (SE=Sm-Yb) (RG Cm)

2.3.5 Verbindungen des Typs SEB_3O_6

Für SEB_3O_6 sind derzeit nur die Verbindungen für SE=La-Tb bekannt, wobei in der Literatur für LaB_3O_6 , PrB_3O_6 , NdB_3O_6 , SmB_3O_6 und GdB_3O_6 Strukturanalysen vorliegen [Abdullaev et al., 1975, 1981; Sieke et al., 2002; Pakhomov et al., 1972]. Die Strukturbestimmungen weisen allerdings jeweils einen großen R-Wert (z.B. 13,4% für NdB_3O_6) auf. Für die Verbindungen CeB_3O_6 , EuB_3O_6 , TbB_3O_6 [Bambauer et al. 1969; Weidelt 1970; Pakhomov et al. (1971)] ist bislang lediglich die Metrik der Elementarzelle bekannt. Nach Pakhomov et al. (1971) sind die Borate von La bis Gd untereinander isostrukturell, dagegen zeigt nach Weidelt (1970) und Bambauer et al. (1969) auch das Tb-Borat die gleiche Struktur. Die Verbindungen weisen monokline Symmetrie auf und kristallisieren in der

Raumgruppe I2/a, Z=4. Die Struktur von PrB_3O_6 wurde in der Raumgruppe C2/c gelöst (siehe Sieke et al. 2002), (was der Standardaufstellung von I2/a entspricht). Die ersten Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen von TbB_3O_6 zeigten, daß Tb-Borat monoklin ist [Weidelt, 1970; Bambauer et al., 1969]. Die Strukturuntersuchung [Pakhomov et al., 1971] hingegen erbrachte eine orthorhombische Struktur von TbB_3O_6 mit doppelten Achsen \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 (Raumgruppe Pbnm oder Pbn2₁, Z=16). Die Strukturbestimmung des orthorhombischen TbB_3O_6 wurde unabhängig und nahezu gleichzeitig sowohl von Nikelski und Schleid (2002, eingereicht) als auch in dieser Arbeit vorgenommen. In dieser Struktur liegen B-Atome nur in Tetraedern $[\text{BO}_4]$ vor und die Tb-Kationen sind achtfach koordiniert (mehr Details siehe Kapitel 4.4.8.2).

In der monoklinen Struktur bilden vier trigonal-planare $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und zwei tetraedrische $[\text{BO}_4]$ -Gruppen ein anionisches Grundmotiv $4\text{D}2\text{T}:\text{D}<\text{DTDT}>\text{D}$, welches zu unendlichen Ketten $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ kondensiert ist (Abb. 12). Die Ketten verlaufen parallel der \mathbf{c} -Achse. In den Ketten ist jede tetraedrische Gruppe über gemeinsame O-Ecken mit vier trigonal-planaren Gruppen verknüpft und jede trigonal-planare Gruppe ist mit zwei tetraedrischen Gruppen über Sauerstoffatome verbunden. Die Ketten sind miteinander durch Seltenerd-Kationen verknüpft, diese sind zehnfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Koordinations-Polyeder sind miteinander durch Kanten verbunden und bilden unendliche Schichten parallel der $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3)$ Ebene.

Für SE=Dy-Lu können der Literatur außer einem Hinweis [Tananaev et al., 1975] auf ihre Existenz keine Informationen zu den Verbindungen SEB_3O_6 entnommen werden.

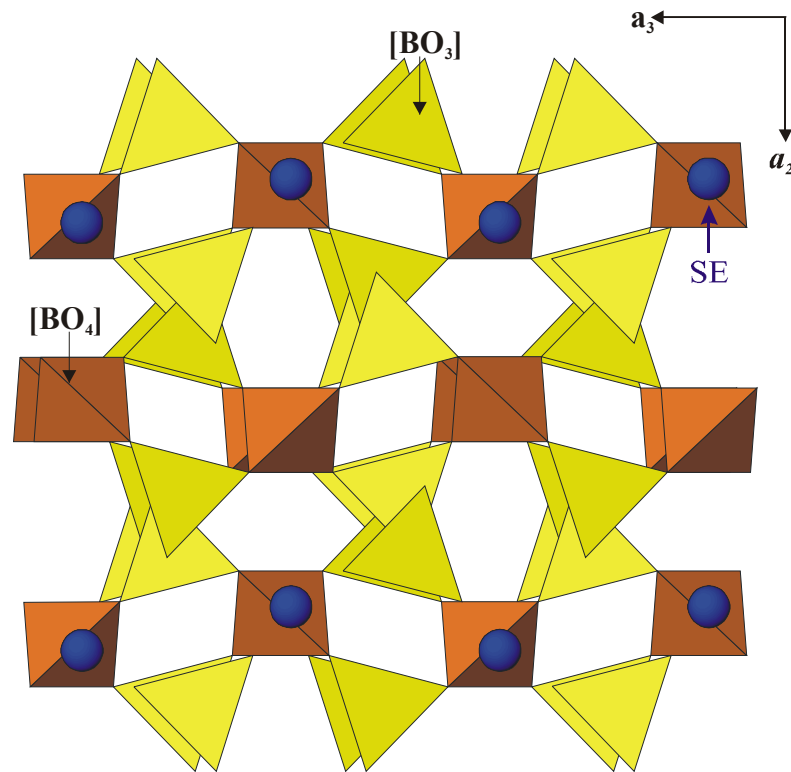


Abb. 12: Die Struktur von SEB_3O_6 für $\text{SE}=\text{La-Tb}$ (RG I 2/a)

2.3.6 $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$

Bei dieser neuen Verbindung $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ wurde nun formal eine weitere Einheit $-\text{B}_2\text{O}_3$ in das *meta*-Borat ($4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3$) eingebaut [Nikelski und Schleid, 2003]. Die Struktur von $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ (RG C2/c) ist aus einem Oxoborat-Raumnetz aufgebaut. Vier von sieben kristallographisch unterschiedlichen B-Atomen sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben; die übrigen drei Borate sind dreifach von Sauerstoff koordiniert. Je drei Tetraeder bilden, miteinander über Ecken verknüpft, $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ -Gruppen, die über $[\text{BO}_3]$ -Dreiecke zu Schichten vernetzt sind. Zwei Schichten sind mit $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern zu Doppelschichten verknüpft. Diese Doppelschichten werden zu einem Raumgitter vernetzt. In der Struktur gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche La^{3+} -Kationen. La(1) wird von zehn Sauerstoffen koordiniert und liegt innerhalb der Oxoborat-Doppelschichten. Die Koordination von La(2) kann als (9 + 1) beschrieben werden (La(2)-O Abstände liegen im Bereich von 2,34 bis 3,22 Å). Das La(2) Atom sitzt in Kanälen, die parallel zu (001) verlaufen. $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ ist das erste raumverknüpfte Oxoborat des Lanthans.

2.3.7 Übersicht über die Koordinationssphäre der SE-Atome

In Abbildung 13 wurde graphisch die Zahl der Sauerstoffatome der Koordinationssphären der SE-Atome von allen bekannten dreiwertigen wasserfreien Boraten der Seltenen Erden zusammengefasst. Die Zahl der Sauerstoffliganden in den SE-Polyedern liegt im Bereich von sechs bis zwölf. Die Tendenz zeigt, wie zu erwarten ist, dass sich die Zahl der Liganden in den SE-Polyedern mit steigendem Ionenradius der SE-Atome erhöht. Das GdBO_3 („Pseudo-Vaterit“-Typ), welches von Ren et al. (1999) mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht wurde, weist nur ein sechsfach koordiniertes Gadolinium auf. Die hohe Koordinationszahl zwölf in $\mu\text{-YbBO}_3$ ist nicht gesichert: Bradley et al. (1966) schlagen diese Koordination in einem auf Pulveraufnahmen basierenden Strukturmodell lediglich vor.

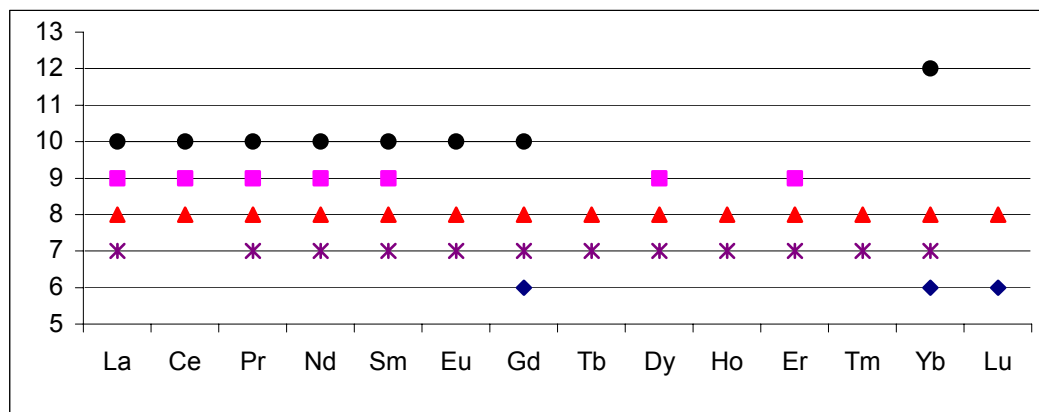


Abb. 13: Die Zahl der Sauerstoffliganden der Koordinationssphären von SE-Atomen (Y-Achse) in den bekannten SE-Boraten dreiwertiger Kationen

3 Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

3.1 Übersicht über bekannte Phasendiagramme

Für die Züchtung großer Einkristalle von Boraten der Seltenen Erden ist eine genaue Kenntnis der Phasensysteme von entscheidender Bedeutung (siehe Kapitel 3.2).

In den Kapiteln 3.3, 3.4 und 3.5 werden verschiedene Synthesewege sowohl in binären Systemen als auch in ternären Systemen beschrieben.

3.1.1 Binäre Phasendiagramme

Aus der Literatur ist ein vollständiges Phasendiagramm nur für das System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ bekannt [Levin, 1961a] (siehe Abbildung 14). Die Phasendiagramme $\text{SEBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für $\text{SE}=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ und Lu sind in Abbildungen 14 bis 16 und 17 bis 25 dargestellt [Levin, 1970]. Nur für das System $\text{NdBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ gibt es in der Literatur einen Hinweis auf die experimentellen Methoden, mittels derer das Phasendiagramm erstellt wurde. Im Jahr 2000 wurde das System $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse im Bereich von 20 Mol% bis 90 Mol% B_2O_3 von Cohen-Adad et al.(2000) untersucht (Abbildung. 17). Ihre Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Levin et al. (1970).

In dieser Arbeit wurden drei binäre Systeme $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{SE}=\text{La, Pr}$ und Nd) teilweise untersucht, die beiden Phasendiagramme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurden überprüft (nähere Ergebnisse und Vergleich mit Literatur Daten siehe Kapitel 3.2). Das Phasendiagramm $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurde in dieser Arbeit erstmalig untersucht (siehe Kapitel 3.2).

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

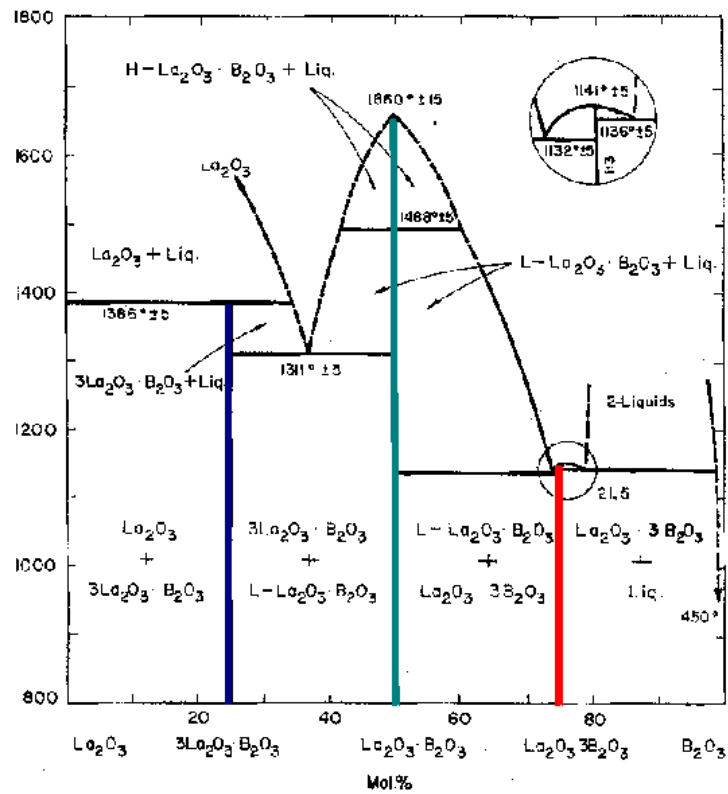


Abb. 14: Das System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1961a)

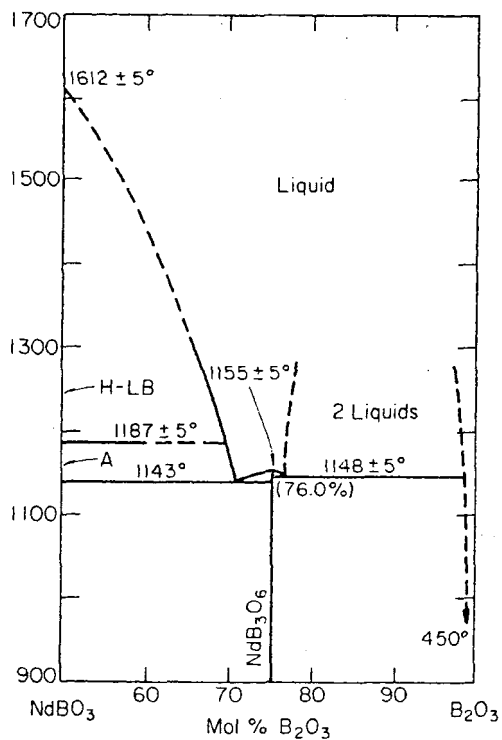


Abb. 15: Das System $\text{NdBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

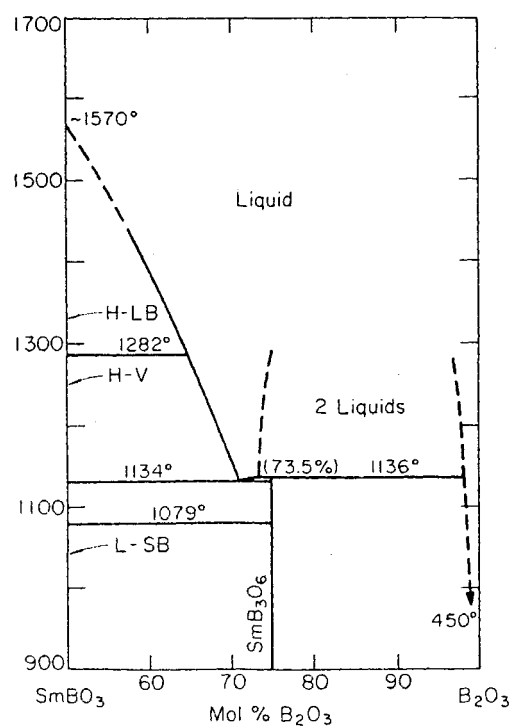


Abb. 16: Das System $\text{SmBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

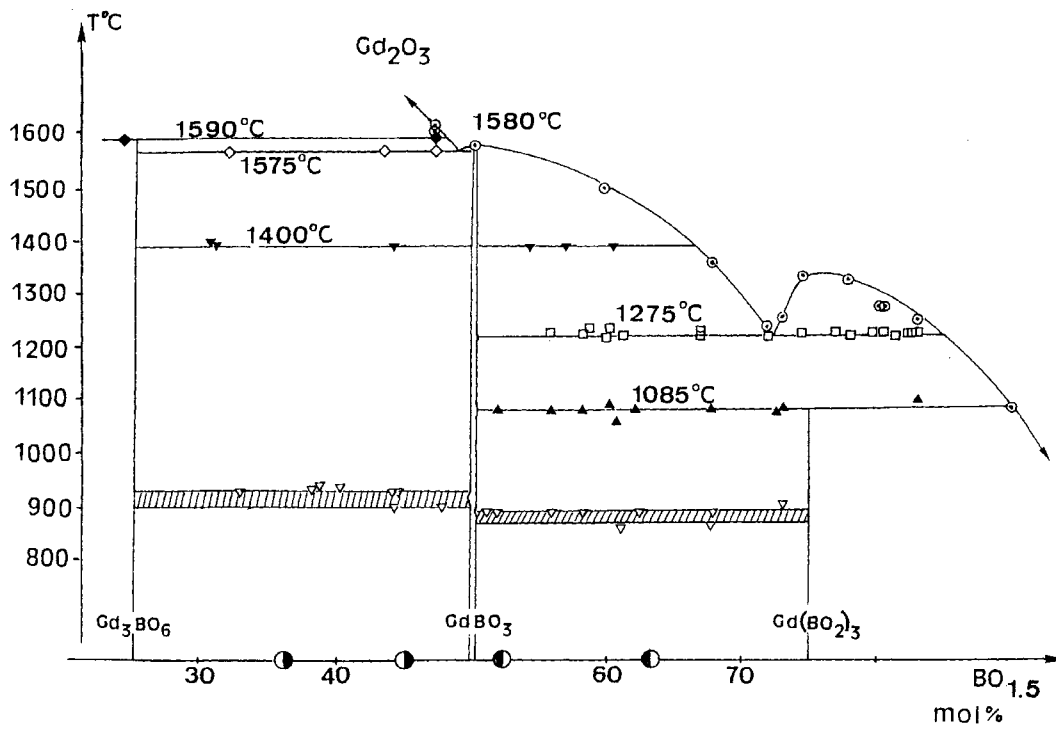


Abb. 17: Das System Gd_2O_3 - B_2O_3 nach Cohen-Adad et al. (2000)

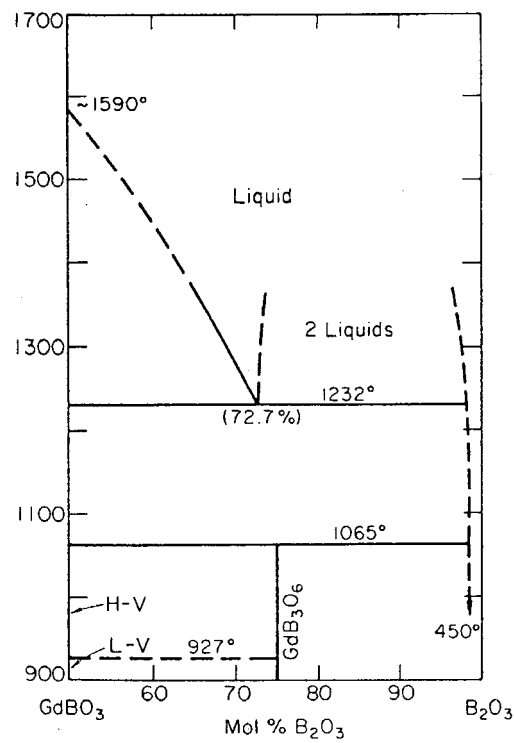


Abb. 18: Das System $GdBO_3$ - B_2O_3 nach Levin et al. (1970)

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

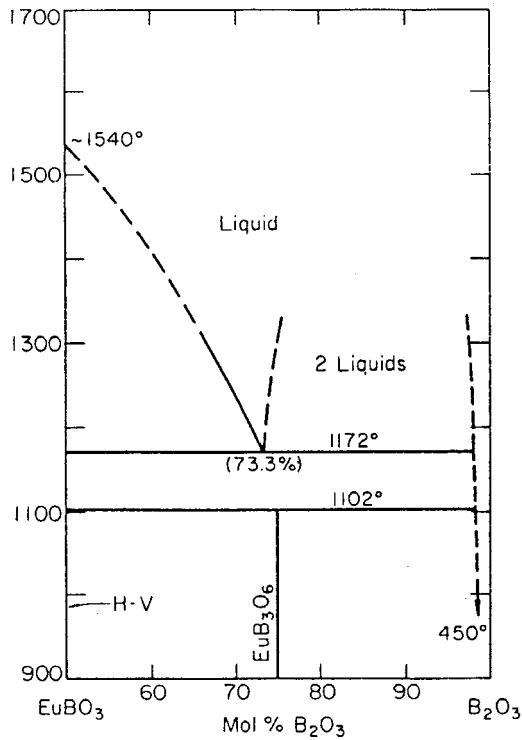


Abb. 19: Das System $\text{EuBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

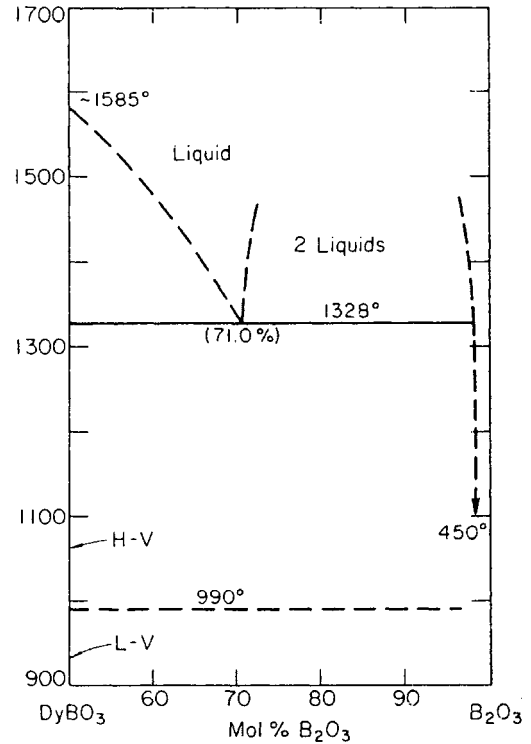


Abb. 20: Das System $\text{DyBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

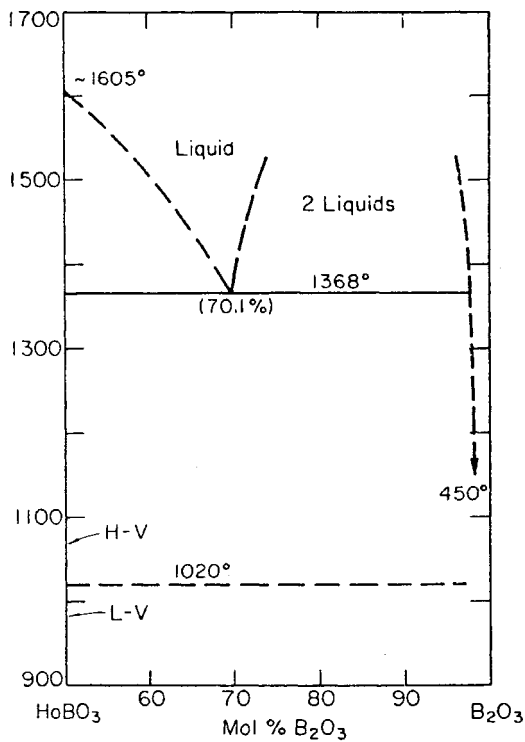


Abb. 21: Das System $\text{HoBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

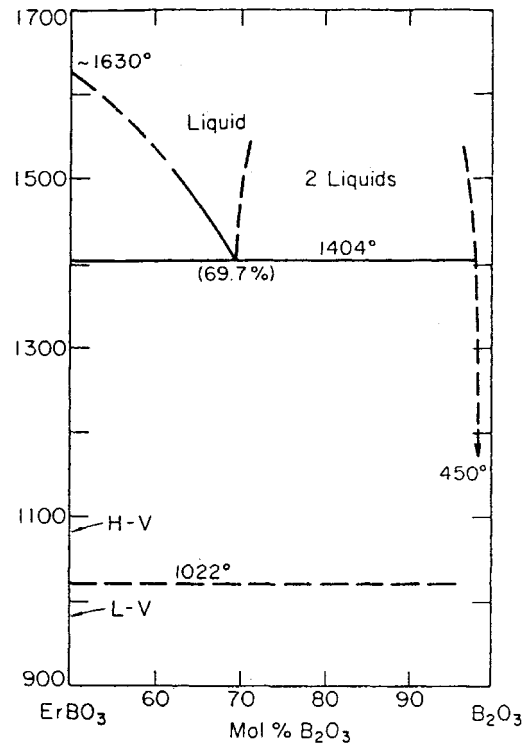


Abb. 22: Das System $\text{ErBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

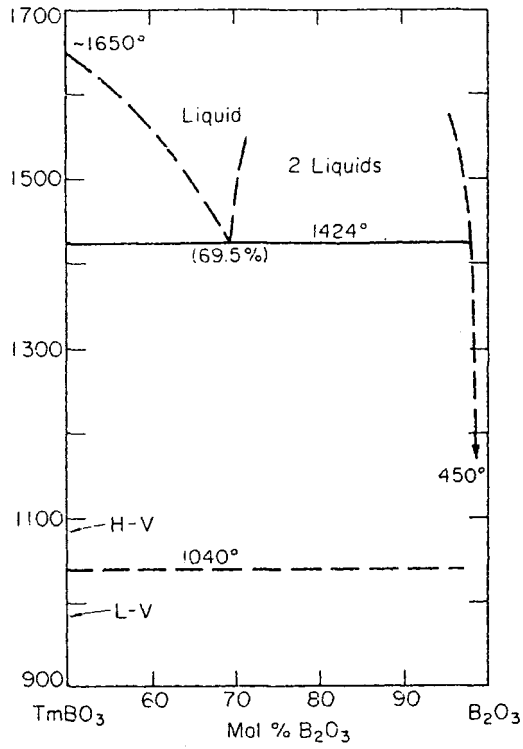


Abb. 23: Das System $\text{TmBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

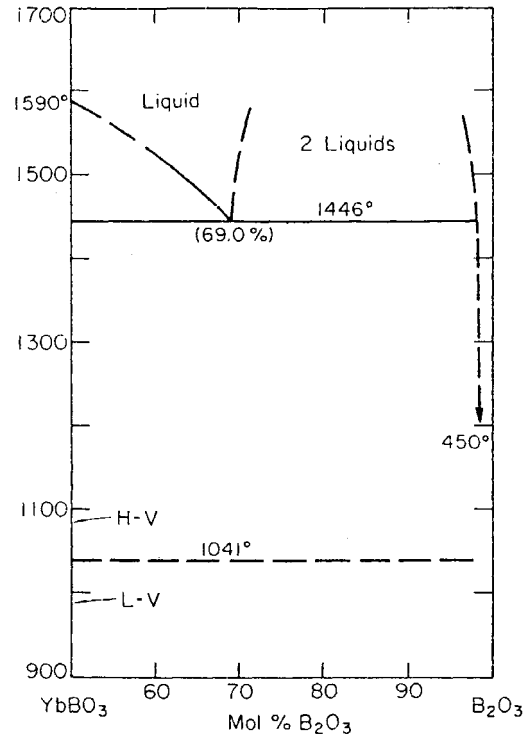


Abb. 24: Das System $\text{YbBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

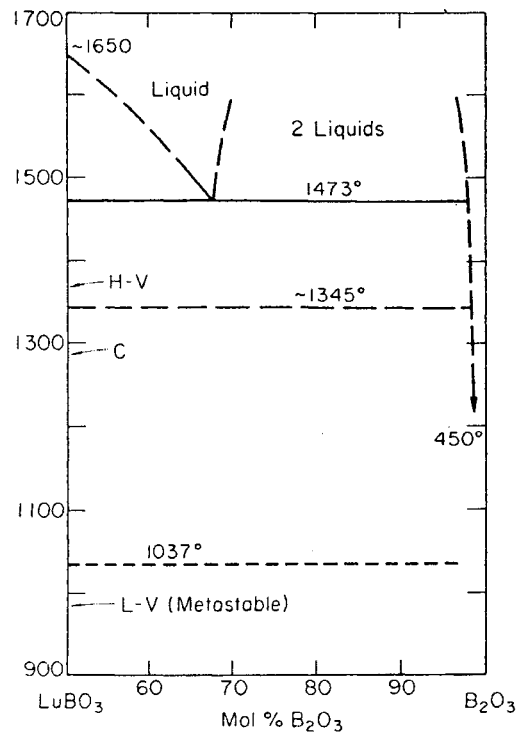


Abb. 25: Das System $\text{LuBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ nach Levin et al. (1970)

3.1.2 Ternäre Phasendiagramme

In der Literatur sind ternäre Phasendiagramme, die SE_2O_3 und B_2O_3 enthalten, nur mit Strontiumoxid als dritte Komponente bekannt. Dabei sind jedoch die Systeme $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SE}_2\text{O}_3$ nur für $\text{SE}=\text{Nd, Sm, Eu, Ho}$ und lediglich bei 1100°C z.T. vollständig ($\text{SE}=\text{Nd, Sm}$), z. T. unvollständig ($\text{SE}=\text{Eu, Ho}$) untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in den Abbildungen 26 bis 29 wiedergegeben.

Sowohl die binären als auch die ternären Phasendiagramme wurden in meiner Arbeit als Hilfsmittel verwendet, da man aus ihnen geeignete Züchtungsbedingungen (ungefähre Temperatur und Molverhältnisse der eingesetzten Ausgangskomponenten) entnehmen kann.

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

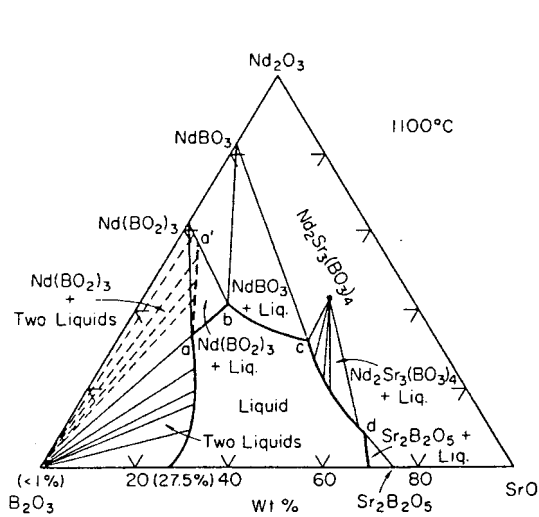


Abb. 26: Das System SrO-Nd₂O₃-B₂O₃ nach Levin et al. (1970)

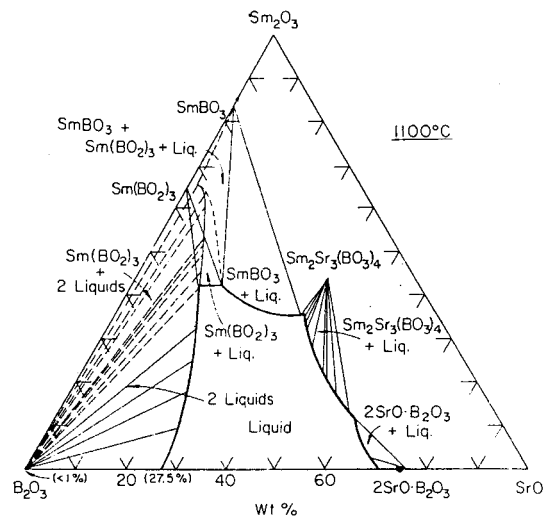


Abb. 27: Das System SrO-Sm₂O₃-B₂O₃ nach Levin et al. (1970)

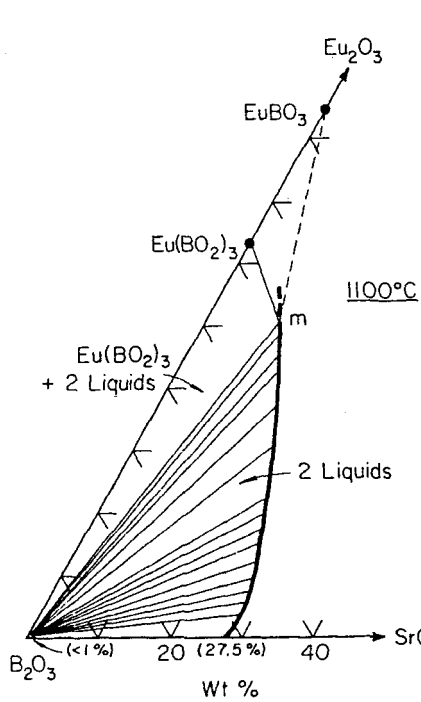


Abb. 28: Das System SrO-Eu₂O₃-B₂O₃ nach Levin et al. (1970)

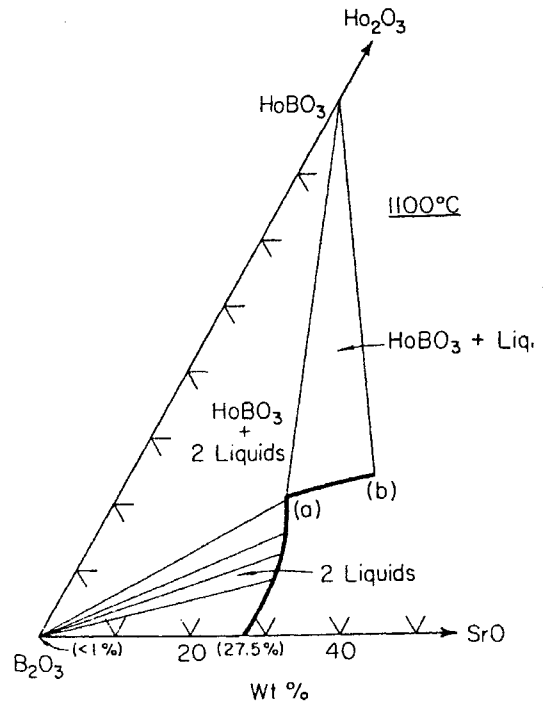


Abb. 29: Das System SrO-Ho₂O₃-B₂O₃ nach Levin et al. (1970)

3.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Phasensysteme $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (SE=La, Pr, Nd)

In diesem Kapitel werden die Phasenbeziehungen innerhalb der drei Systeme $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (SE=La, Pr, Nd) mit Hilfe der DTA untersucht.

Das Ziel dieser Untersuchung war es, geeignete Bedingungen für die Kristallzüchtung vor allem der Phasen SEB_3O_6 zu finden. Für die Züchtung großer Einkristalle ist eine genaue Kenntnis des Phasensystems, insbesondere die Lage des Peritektikums, Eutektikums und Monotektikums und der Verlauf der Liquiduslinie, von entscheidender Bedeutung.

Da die Ermittlung der Phasendiagramme der Vorbereitung der Einkristallzüchtung der SEB_3O_6 -Phasen diene, erfolgte die Bearbeitung dieser Systeme zunächst nur im züchtungsrelevanten Zusammensetzungsbereich.

Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen der zu messenden Probe und einer inerten Vergleichsprobe während des Ablaufs eines kontrollierten Temperatur-Zeit-Programmes erfasst. Mit Hilfe der DTA kann man Reaktions- und Phasenumwandlungstemperaturen bestimmen; damit ist eine halbquantitative Abschätzung der Reaktionswärme möglich. Im Falle einer Reaktion der Probe entsteht im einen zeitlichen Verlauf der Reaktion eine Temperaturdifferenz (positiv oder negativ, entsprechend exothermer oder endothermer Reaktion), welche in Form eines Peaks aufgezeichnet wird.

Alle Messungen wurden mit einer **DTA 7** der Firma **Perkin Elmer** durchgeführt.

Der Messaufbau stellt ein System mit freistehenden gleichartigen Tiegel, gefüllt mit Probenmaterial einerseits und Referenzmaterial (Aluminiumoxidpulver Al_2O_3) andererseits, dar. Bei diesem System wird die Temperaturdifferenz mit Thermoelementen gemessen, die jeweils mit den Böden der Tiegel in thermischem Kontakt stehen. Der Probenraum wird während der Messung mit Argon gespült, um eine Oxidation der Proben innerhalb des Probenraums zu verhindern. Die Ofentemperatur selbst wird mit einem dritten Thermoelement erfasst. Die Tiegel bestehen aus Platin. Für die Messung wird der Probentiegel mit reinem Probenmaterial gefüllt. Der Referenztiegel wird bis zur gleichen Füllhöhe nur mit Al_2O_3 gefüllt, um thermische Symmetrie anzunähern. Die Auswertung der Messung erfolgt mittels eines Computers.

Das System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, dessen Untersuchung bereits aus den 60er Jahren stammt, sowie das Phasendiagramm des Systems $\text{NdBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, das im Jahre 1970 von Levin zum ersten Mal untersucht worden war, wurden durch eigene DTA-Untersuchungen in dieser

Arbeit überprüft. Das Phasendiagramm $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurde hier erstmalig zumindest teilweise analysiert.

Hierzu wurden im Zusammensetzungsbereich von 69,7 bis 83,3 Mol % B_2O_3 für das System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, für $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (71,4-90,9 Mol % B_2O_3) und für $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (65,5-85,7 Mol % B_2O_3) Proben in einer Schrittweite von ca. 1 Mol % präpariert.

Die Ausgangskomponenten für die drei Systeme waren:

1. La_2O_3 (Heraeus 99,9%) und H_3BO_3 (Merck 99,8%)
2. Pr_6O_{11} (Alfa Aesar 99,9%) und H_3BO_3 (Merck 99,8%)
3. Nd_2O_3 (Alfa Aesar 99,9%) und H_3BO_3 (Merck 99,8%)

Die Pulvermischungen der Ausgangskomponenten für jedes System wurden in einem Achatmörser sorgfältig homogenisiert und in geschlossenen Platintiegeln in Muffelöfen aufgeheizt.

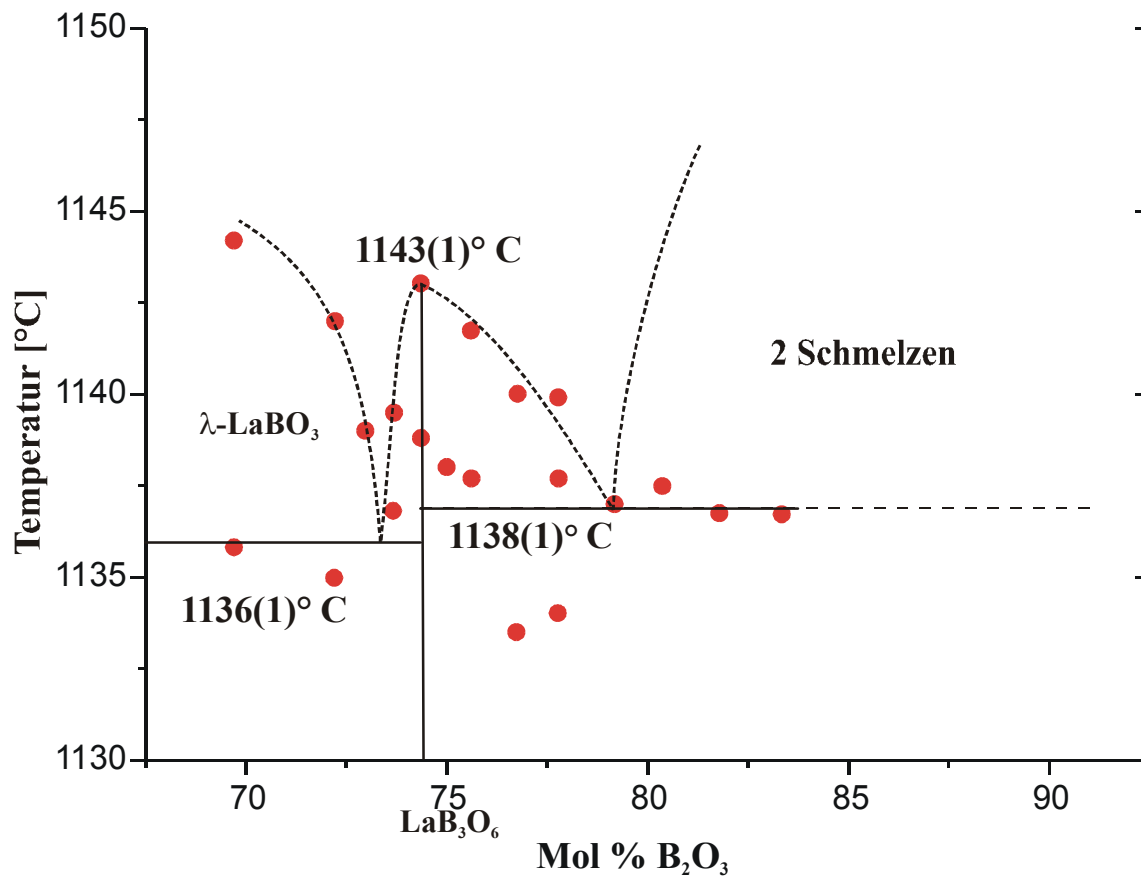
Für die Untersuchungen der Phasendiagramme wurden zwei verschiedene Präparationswege für die Proben getestet:

- Die Präparation von Sinterproben für die Systeme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.
- Die Präparation von Schmelzproben für das System $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Die Proben der $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Systeme wurden bei 1100°C über einen Zeitraum von 48 Stunden gesintert. Die Proben des $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Systems wurden bei 1250°C aufgeschmolzen und abgekühlt (ca. $20^\circ\text{C}/\text{h}$). Als Resultat dieses Schmelz- und Abkühlungsprozesses erhielt ich Glas und/oder die kristalline Phase (PrBO_3). Das erhaltene Glas wurde durch eine Temperatur-Oszillation zwischen 1000 und 1100°C teilweise rekristallisiert. Im Verlauf der Experimente zeigte sich die bessere Eignung der durch Sinterreaktion bei ca. 50°C unterhalb des jeweiligen Schmelzpunkts hergestellten Proben, da hier die einzelnen thermischen Effekte im Verlauf der Messungen deutlicher ausgeprägt zutage traten. Nach der Präparation wurden alle Proben pulverisiert und mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie überprüft. Die Pulverproben wurden mit einer konstanten Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ im Bereich von 1050 bis 1350°C gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen führten zu den Phasendiagrammen, welche in Abbildungen 30 bis 32 dargestellt sind.

Der Verlauf der Liquiduslinie ist bei allen drei Systemen schwer zu bestimmen. Die Wärmetönung des thermischen Effektes, welche der Liquiduslinie zugeordnet werden kann, ist gering. Dieses Signal ist nur schwer zu ermitteln, da es in dem untersuchten Konzentrationsbereich von einem starken Peak des Monotektikums (bzw. Eutektikums oder Peritektikums) überdeckt wird.

3.2.1 Das System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Abb. 30: Das Phasendiagramm des System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Der Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ gibt den Bereich zwischen 65 und 95 Mol % B_2O_3 wieder (siehe Abbildung 30).

Das Eutektikum zwischen LaBO_3 und LaB_3O_6 liegt bei ca. 1136°C . Das Monotektikum liegt bei 79,2 Mol % B_2O_3 und ca. 1138°C . Der Bereich der Nichtmischbarkeit der Schmelzen wurde experimentell bis 83,3 Mol % B_2O_3 verfolgt. LaB_3O_6 schmilzt kongruent, der gemessene kongruente Schmelzpunkt liegt jedoch nicht genau bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 75 Mol % B_2O_3 , 25 Mol % La_2O_3 sondern bei der Zusammensetzung von 74,36 Mol % B_2O_3 , 25,66 Mol % La_2O_3 . Ein möglicher Grund für diese geringe Abweichung könnte in Fehlern bei der Probenpräparation liegen. Vor allem kann es bei den La_2O_3 (Nd_2O_3 siehe Kapitel 3.2.3) zu Verlusten an dem eingewogenen Material kommen, da diese Ausgangskomponenten sehr feinkörnig sind. Damit besteht die erhöhte Gefahr, dass bei der Homogenisierung im Achat-Mörser kleinere Mengen von SE_2O_3 in Poren des Mörsers und des Achat-Pistills hängen bleiben. Eine vollkommene Homogenisierung ist praktisch auch unmöglich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterscheiden sich zum Teil von den Daten aus der Literatur [Levin, 1961a], die Liquiduskurve beispielsweise verläuft nach den Messwerten aus dieser Arbeit nicht so steil, wie sie von Levin bestimmt wurde. Die Temperatur des Eutektikums und des Monotektikums stimmen allerdings innerhalb der Fehler mit den Werten von Levin überein.

3.2.2 Das System $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

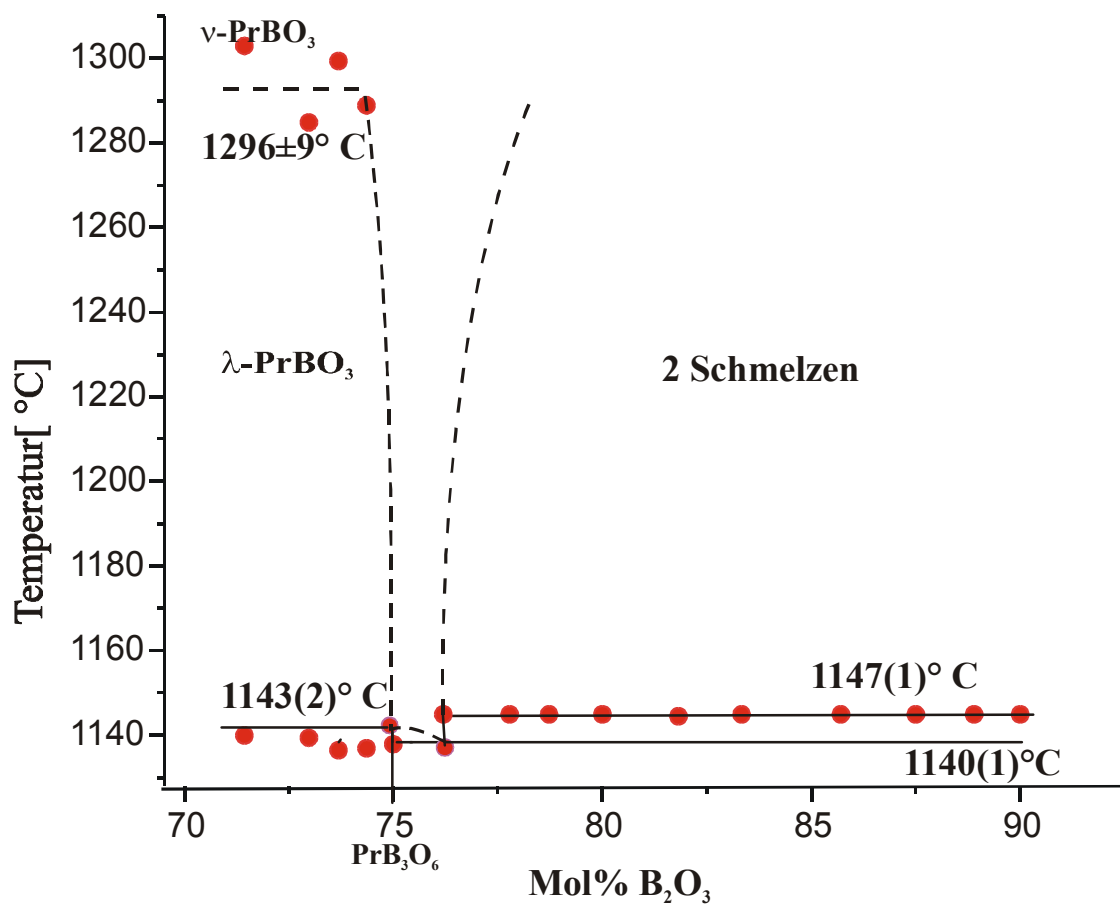
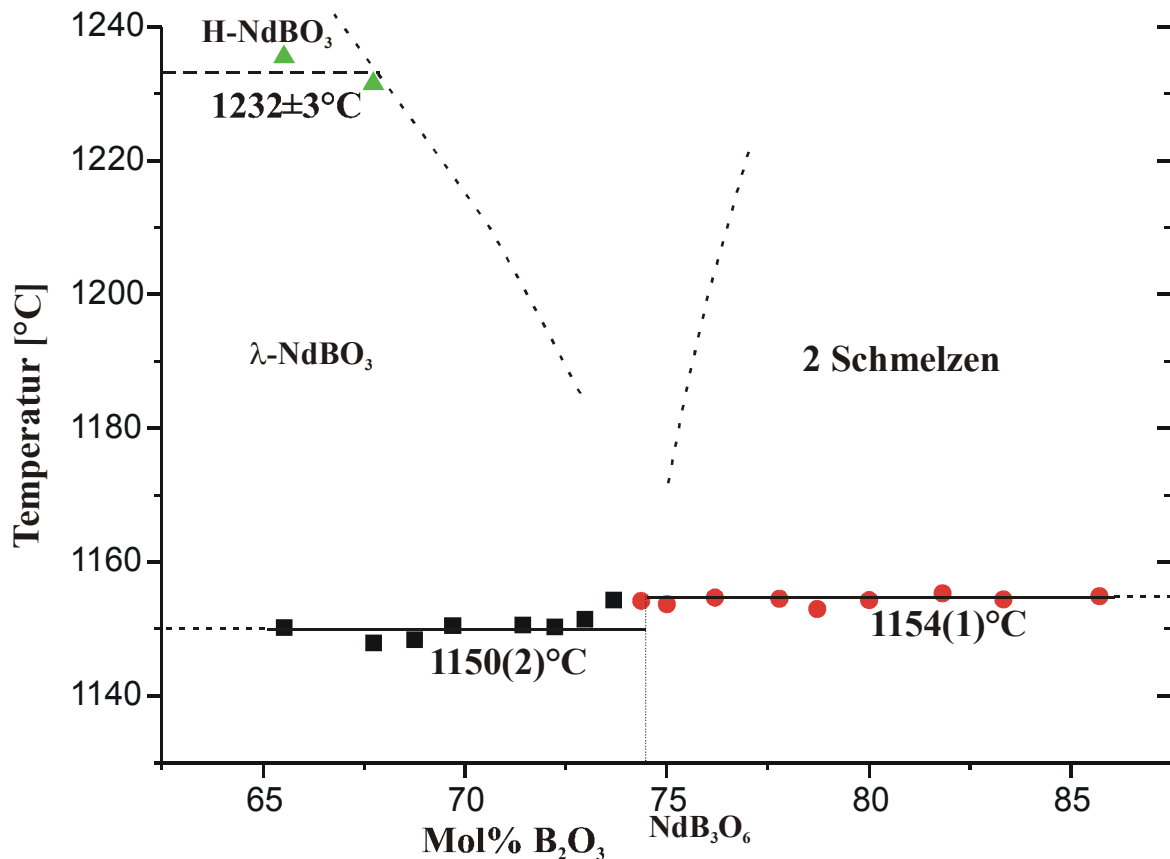


Abb. 31: Das Phasendiagramm des Systems $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Zu diesem System liegen in der Literatur keine Angaben vor.

Der bearbeitete Ausschnitt des Phasendiagramms $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ liegt im Bereich zwischen 68 und 95 Mol % B_2O_3 (siehe Abbildung. 31).

Das Phasendiagramm des $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}$ Systems weist ebenfalls einen Bereich von Nichtmischbarkeit von Schmelzen, der sich bis zu fast reinem B_2O_3 erstreckt, auf. Bei $1296 \pm 9^\circ \text{C}$ transformiert sich die trikline Hoch-Temperatur-Form von PrBO_3 in die Raumtemperatur-Form, welche die Aragonitstruktur aufweist. Das Peritektikum der Bildung von PrB_3O_6 liegt bei ca. 1143°C .

3.2.3 Das System $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Abb. 32: Das System $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Der bearbeitete Ausschnitt des Phasendiagramms $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ liegt im Bereich zwischen 60 und 90 Mol% B_2O_3 (Abbildung. 32).

Der Verlauf der Liquidus-Kurven ist bei diesem System besonders schwierig zu bestimmen. Die Lage des Eutektikums zwischen NdBO_3 und NdB_3O_6 und des Monotektikums ist mit Hilfe der DTA-Messungen nicht eindeutig zu ermitteln. Die Temperatur des Eutektikums und des Monotektikums entspricht innerhalb der Fehler mit den Werten von Levin (1970). Der Bereich der Nichtmischbarkeit von zwei Schmelzen erstreckt sich, genauso wie bei den $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Systemen bis zu fast reinem B_2O_3 . Bei $1232 \pm 3^\circ\text{C}$ transformiert sich die monokline Hochtemperaturform von NdBO_3 in die Form mit Aragonitstruktur. Die ermittelte Transformationstemperatur unterscheidet sich deutlich von den Literaturangaben (zum Vergleich: diese Phasenumwandlungstemperatur liegt bei $1187 \pm 5^\circ\text{C}$ nach Levin et al., 1970). Diese Abweichungen könnten sich durch unterschiedliche Präparation und Messmethoden erklären lassen.

3.3 Übersicht über bekannte Wege der Synthese von SE-Boraten

In der Literatur sind verschiedene Wege und Methoden für die Synthese von Boraten der Seltenen Erden beschrieben. Die wichtigsten von ihnen werden in diesem Kapitel nach Gmelin, (1991) zusammengefasst:

- Synthese aus $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen (siehe Kapitel 3.2, 3.4.1 und 3.5.1)
- Sinterung von Pulvermischung der Komponenten SE_2O_3 und B_2O_3 (siehe Kapitel 3.2)
- Rekristallisation von Gläsern (siehe Kapitel 3.5.1)
- Synthese aus $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen [Huppertz et al., 2002]
- Synthese aus ternären Systemen $\text{MO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit $\text{M}=\text{Sr}$, Ba , Pb , und $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.3) mit $\text{M}=\text{Na}$ (siehe Kapitel 3.4.2), sowie $\text{M}_2\text{O}_3\text{-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit $\text{M}=\text{Cr}$
- Synthese mit Hilfe von hydrothermalen Methoden
- Synthese von wasserhaltigen SE-Boraten im wässrigen Milieu, z. B. Fällung von „ $\text{SEBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ “ aus wässriger Lösung von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ durch eine ammoniakalische Lösung eines Ammoniumborates und ausschließende Entwässerung und Kristallisation bei hoher Temperatur
- Synthese durch Oxidation der Boride SEB_4 und SEB_6 an Luft bei hohen Temperaturen

3.4 Synthesen von SEBO_3

Um die Proben herzustellen wurden die Pulvermischungen der Ausgangskomponenten (siehe entsprechende Komponenten im Kapitel 3.4.1 und 3.4.2) in einem Achatmörser sorgfältig homogenisiert. Die homogenisierte Pulvermischung wurde in einem geschlossenen Platintiegel (das Tiegel-Volumen ist 10 ml) aufgeschmolzen und langsam abgekühlt. Die kristallinen Syntheseprodukte entstanden auf diesem Wege durch spontane Kristallisation. Eine genaue Liste aller Versuche findet sich im Anhang 2 und 3. Die erhaltenen kristallinen

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

Produkte wurden mittels HCl (ca. 1%) oder verdünnter Essigsäure vom Flussmittel separiert. Alle erhaltenen Phasen wurden mit Hilfe eines Röntgen-Pulverdiffraktometers PW1800 der Firma Philips bei Raumtemperatur überprüft. Die Liste der verwendeten Chemikalien ist in Anhang 1 angegeben.

3.4.1 Synthesen in binären Systemen SE_2O_3 - B_2O_3

Die $SEBO_3$ -Phasen (SE=La, Pr-Lu) entstanden bei der Reaktion von Oxiden der Seltenen Erden und H_3BO_3 . In Anhang 2 sind die Synthesewege für alle erhaltenen Verbindungen aus den Schmelzen bei 1250 °C für SE=La, Pr-Lu und bei 1500 °C für SE=Yb und Lu zusammengefasst. In Tabelle 4 ist die Übersicht über die erhaltenen $SEBO_3$ -Phasen dargestellt. Für SE=La, Pr, Nd entstanden Kristalle in Form von transparenten flachförmigen Nadeln (siehe Abbildungen 33, 34). Für SE=Sm-Lu wurden unter diesen Bedingungen nur sehr feinkristalline Materialien erhalten.

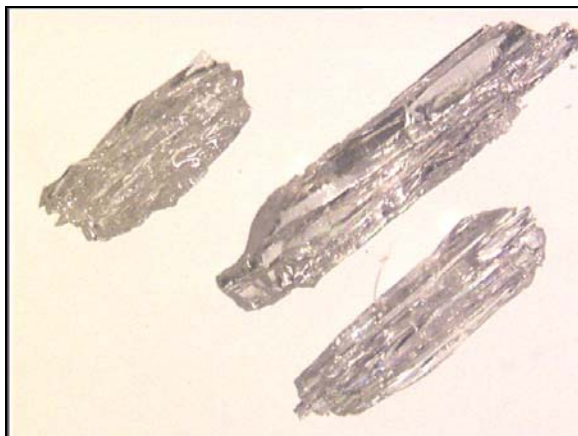


Abb. 33: Kristalle von $LaBO_3$ aus dem System La_2O_3 - B_2O_3 (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)



Abb. 34: Kristalle von $PrBO_3$ aus dem System Pr_2O_3 - B_2O_3 (Bildgröße 6,0 x 4,5 mm)

Bei Versuchen zur Darstellung von SEB_3O_6 aus binären Phasensystemen (siehe Kapitel 3.5) wurden nur die oben aufgeführten Monoborate $SEBO_3$ erhalten.

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

| Kation (SE) | Ausgangskomponenten | Erhaltene Phasen (bei RT) | Beschreibung der erhaltenen Phasen |
|-------------|--|--|---|
| La | La ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | LaBO ₃ Aragonit-Typ | farblose, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Pr | Pr ₆ O ₁₁ , H ₃ BO ₃ | PrBO ₃ Aragonit-Typ | grüne, klare, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Nd | Nd ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | NdBO ₃ Aragonit-Typ | rosafarbige, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Sm | Sm ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | SmBO ₃ v-Typ | sehr feinkristallines, leicht gelbes Material |
| Eu | Eu ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | EuBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ v-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Gd | Gd ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | GdBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Tb | Tb ₄ O ₇ , H ₃ BO ₃ | TbBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Dy | Dy ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | DyBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Ho | Ho ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | HoBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, rosafarbiges Material |
| Er | Er ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | ErBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, rosafarbiges Material |
| Tm | Tm ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | TmBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Yb | Yb ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | YbBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Lu | Lu ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | LuBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |

Tabelle 4: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den binären Systemen SE₂O₃-B₂O₃

3.4.2 Synthesen in ternären Systemen Na₂O-SE₂O₃-B₂O₃

Es ist bekannt, dass eine dritte Komponente z. B. Na₂O oder MO (M=Ba, Sr, Pb) (siehe Kapitel 3.3) die Temperatur der Reaktion zwischen SE₂O₃ und B₂O₃ reduzieren kann. Mit dieser Methode wurden Versuche durchgeführt, um größere Einkristalle von SEBO₃ sowie SEB₃O₆ (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.3) für Einkristallstrukturbestimmungen zu erhalten.

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

Die Phasen $SEBO_3$ (SE=La-Dy) wurden aus homogenisierten Pulvermischungen der Ausgangskomponenten (siehe Tabelle 5) im molaren Verhältnis von $SE_2O_3 : Na_2B_4O_7 = 0,213 : 0,787$ bei 1050 °C in Analogie zu Literaturangaben [Palkina et al, 1976] aus den Schmelzen synthetisiert. Der entsprechende Syntheseweg findet sich im Anhang 3. Für SE=Pr, Nd, Sm stellen die erhaltenen Phasen isometrische, durchsichtige und klare Einkristalle dar, die bis zu 0,2 mm groß wurden (Tabelle 5, Abbildungen 35 bis 39). Die Phasen $SEBO_3$ (SE=La, Ce, Eu-Dy) wurden nur als sehr feinkristalline Produkte synthetisiert (Tabelle 5). Die $SEBO_3$ für SE=La-Nd kristallisieren im Aragonit-Strukturtyp, während Sm und Eu in der triklinen Struktur vom v-Typ kristallisieren; die Struktur der Borate mit SE=Gd, Tb und Dy entspricht schließlich dem „Pseudo-Vaterit“-Typ.

| Kation (SE) | Ausgangskomponenten | Erhaltene Phasen (bei RT) | Beschreibung der erhaltenen Phasen |
|-------------|--|----------------------------------|---|
| La | $La_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $LaBO_3$ Aragonit-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Ce | $Ce_2(CO_3)_3 \times 5H_2O,$ $Na_2B_4O_7$ | $CeBO_3$ Aragonit-Typ | sehr feinkristallines, beigefarbenes Material |
| Pr | $Pr_6O_{11}, Na_2B_4O_7$ | $PrBO_3$ Aragonit-Typ | sowohl grüne, klare, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe als auch sehr feinkristallines, grünes Material |
| Nd | $Nd_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $NdBO_3$ Aragonit-Typ | sowohl rosafarbene, klare, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe als auch sehr feinkristallines, rosafarbenes Material |
| Sm | $Sm_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $SmBO_3$ v-Typ | sowohl gelbe, klare, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,15 mm Größe als auch sehr feinkristallines, gelbes Material |
| Eu | $Eu_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $SmBO_3$ v-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Gd | $Gd_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $GdBO_3$ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Tb | $Tb_4O_7, Na_2B_4O_7$ | $TbBO_3$ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Dy | $Dy_2O_3, Na_2B_4O_7$ | $DyBO_3$ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |

Tabelle 5: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den ternären Systemen $Na_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

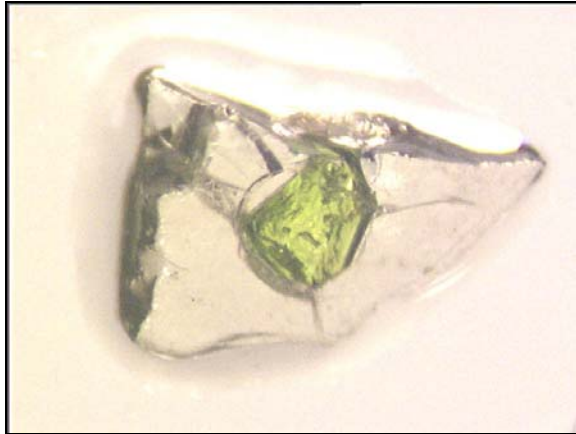


Abb. 35: Kristall von PrBO_3 aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ in Glas (Bildgröße 3,0 x 2,3 mm)



Abb. 36: Feinkristallines Material von PrBO_3 aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (Bildgröße 4,0 x 3,0 mm)

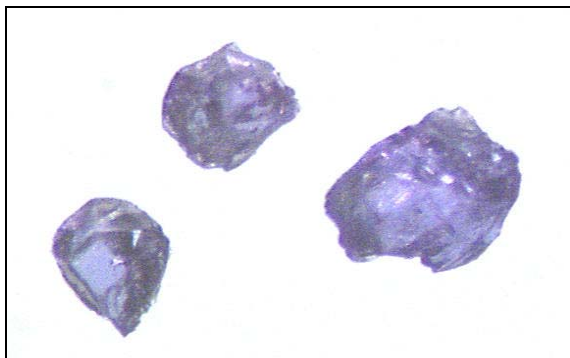


Abb. 37: Kristalle von NdBO_3 aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ im Glas (Bildgröße 3,0 x 2,0 mm)

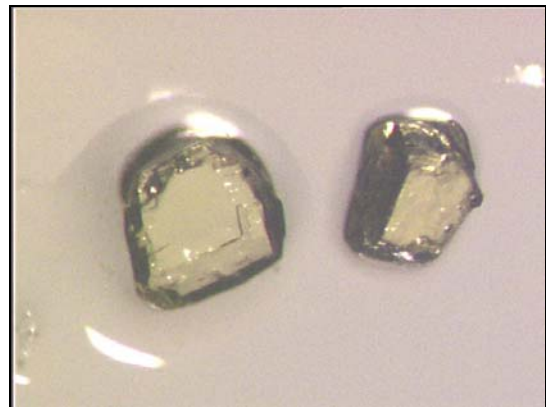


Abb. 38: Kristalle von SmBO_3 aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

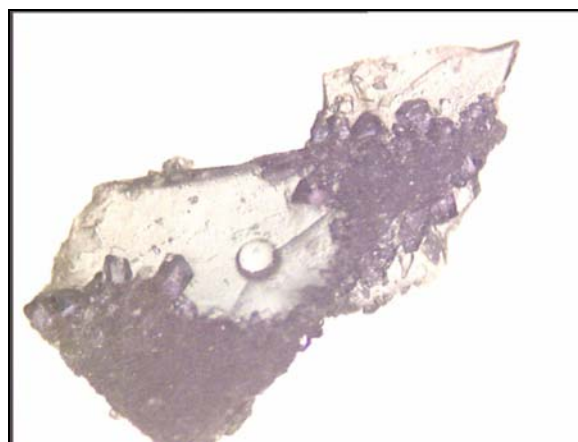


Abb. 39: Feinkristallite von NdBO_3 aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ in Glas (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)

3.5 Synthesen von SEB_3O_6

Die allgemeine Angabe der präparativen Arbeit wurde schon in Kapitel 3.4 beschrieben. In den folgenden Kapiteln wird nun näher auf detaillierte Verfahrensweisen zur Präparation in den verschiedenen Einzelfällen mit den erzielten Resultaten eingegangen werden. Dabei werden hauptsächlich die verschiedenen Ergebnisse, die durch Synthese im binären System gegenüber den Resultaten aus ternären Systemen dargestellt.

3.5.1 Synthesen in binären Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

SEB_3O_6 (SE=La, Nd, Pr) wurden aus homogenisierten Pulvermischungen der Komponenten (siehe Tabelle 6) bei langsamem Aufheizen in geschlossenen Pt-Tiegeln, Schmelzen und anschließendem langsamem Abkühlen synthetisiert (siehe Anhang 4). Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen transparenten Gläser in die monokline SEB_3O_6 -Phase (siehe Tabelle 6) durch eine Temperatur-Oszillation (siehe Anhang 5) zwischen 1000 und 1100 °C für einen Zeitraum von zwei Tagen in kristalline Form überführt. Die erreichte Größe der Einkristalle liegt dabei zwischen 1-3 mm (Abbildungen 40 bis 42).



Abb. 40: Kristalle von LaB_3O_6 aus dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)



Abb. 41: Kristall von PrB_3O_6 aus dem System $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)



Abb. 42: Kristalle von NdB_3O_6 aus dem System $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Bildgröße 2,5 x 1,8 mm)

Einige Versuche wurden durchgeführt, um SmB_3O_6 -, GdB_3O_6 - und TbB_3O_6 - Phasen aus den stöchiometrischen Mischungen SE_2O_3 und H_3BO_3 zu präparieren. Nach dem Abkühlen konnte jedoch nur sehr feinkristallines Material der SEBO_3 Phasen erhalten werden, welches für $\text{SE}=\text{Gd}$ und Tb der Raumtemperaturmodifikation mit der „Pseudo-Vaterit“-Struktur entspricht. Für $\text{SE}=\text{Sm}$ ergaben sich zwei Phasen, sowohl eine Raumtemperaturphase mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur als auch eine trikline Hochtemperaturmodifikation (ν -Typ), die auch bei Raumtemperatur vorlag. Feinkristallines Pulver der SEB_3O_6 Phasen für $\text{SE}=\text{Sm}$, Gd , Tb wurde durch teilweise Umwandlung der SEBO_3 mittels Temperatur-Oszillation zwischen 800 und 850°C (in Analogie zum Temperatur-Oszillationsprogramm in Anhang 6) innerhalb von vier Tagen präpariert (Tabelle 6).

Die Versuche, die SEB_3O_6 - Phasen ($\text{SE}=\text{Dy-Lu}$) aus binären Systemen zu präparieren, waren nicht erfolgreich. In allen Fällen resultieren stets nur SEBO_3 -Phasen (siehe Kapitel 3.4).

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

| Kation (SE) | Ausgangskomponenten | Zwischenprodukte | Erhaltene Phasen | Beschreibung der erhaltenen Phasen |
|-------------|--|---|---|---|
| La | La ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | transparente Gläser | LaB ₃ O ₆ | farblose, nadel- und tafelige, trübe Kristalle bis ca. 0,2 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Pr | Pr ₆ O ₁₁ , H ₃ BO ₃ | transparente Gläser | PrB ₃ O ₆ | grünfarbene, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,3 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Nd | Nd ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | transparente Gläser | NdB ₃ O ₆ | rosafarbene, leicht trübe, nadel- und tafelige, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,3 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Sm | Sm ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | SmBO ₃ „Pseudo“-Vaterit-Typ + v-Typ | SmB ₃ O ₆ und SmBO ₃ v-Typ | sehr feinkristallines, gelbfarbendes Material |
| Gd | Gd ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ | GdBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | GdB ₃ O ₆ und GdBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines, weißes Material |
| Tb | Tb ₄ O ₇ , H ₃ BO ₃ | TbBO ₃ „Pseudo“-Vaterit-Typ | TbB ₃ O ₆ und TbBO ₃ „Pseudo-Vaterit“-Typ | sehr feinkristallines weißes Material |

Tabelle 6: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den binären Systemen SE₂O₃-B₂O₃

3.5.2 Synthesen in ternären Systemen MO-SE₂O₃-B₂O₃ (M=Sr, Ba, Pb)

3.5.2.1 Synthesen in ternären Systemen SrO-SE₂O₃-B₂O₃

Pakhomov et al. (1969, 1971) präparierten SEB₃O₆ (SE=Pr, Nd, Sm, Eu und Gd) aus dem ternären Systemen SE₂O₃-B₂O₃-SrO. In Anlehnung an diese Arbeit wurden einige Versuche nach folgendem Muster durchgeführt: SEB₃O₆ (SE=La-Tb) wurden aus homogenisierten Pulvermischungen der Komponenten SE₂O₃ (für SE=La, Nd-Gd), bzw. Ce₂(CO₃)₃·5H₂O Pr₆O₁₁, Tb₄O₇ mit H₃BO₃ und SrCO₃ bei langsamer Aufheizung in geschlossenen Pt-Tiegeln aufgeschmolzen und anschließend langsam abgekühlt (siehe Anhang 7). Die Schmelze bestand aus zwei nichtmischbaren Phasen, die während der Abkühlung in zwei Schichten getrennt kristallisierten: Die untere Schicht bestand weitgehend aus Strontium-Borat (SrB₆O₁₀), die obere Schicht aus fast reinem B₂O₃. Das SE-Oxid war in der unteren Phase gelöst. Die Größe der Einkristalle von SEB₃O₆ (SE=La-Gd) erreichen 1-7 mm. (siehe Tabelle 7 und Abbildungen 43 bis 51). Alle Kristalle zeigen gute Spaltbarkeit. Im

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

Fälle von TbB_3O_6 entstand nur ein sehr feinkristallines Produkt. Alle erhaltenen Phasen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe I 2/a.

| Kation (SE) | Ausgangskomponenten | Erhaltene Phasen (bei RT) | Beschreibung der erhaltenen Phasen |
|-------------|--|---------------------------|---|
| La | La_2O_3 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | LaB_3O_6 (RG I2/a) | farblose, nadelförmige, trübe Kristalle bis ca. 0,4 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Ce | $Ce_2(CO_3)_3 \times 5H_2O$, H_3BO_3 , $SrCO_3$ | CeB_3O_6 (RG I2/a) | dunkelgrün- braunfarbige, nadel- und flachförmige, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,5 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Pr | Pr_6O_{11} , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | PrB_3O_6 (RG I2/a) | grüne, nadelförmige, durchsichtige Kristalle bis ca. 0,7 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Nd | Nd_2O_3 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | NdB_3O_6 (RG I2/a) | rosa, nadelförmige, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,6 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Sm | Sm_2O_3 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | SmB_3O_6 (RG I2/a) | gelbe, nadelförmige, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,5 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Eu | Eu_2O_3 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | EuB_3O_6 (RG I2/a) | farblose, nadelförmige, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,4 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Gd | Gd_2O_3 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | GdB_3O_6 (RG I2/a) | farblose, nadelförmige, leicht trübe Kristalle bis ca. 0,4 mm Größe, gute Spaltbarkeit |
| Tb | Tb_4O_7 , H_3BO_3 , $SrCO_3$ | TbB_3O_6 (RG I2/a) | sehr feinkristallines, weißes Material |

Tabelle 7: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den ternären Systemen SrO-SE₂O₃-B₂O₃

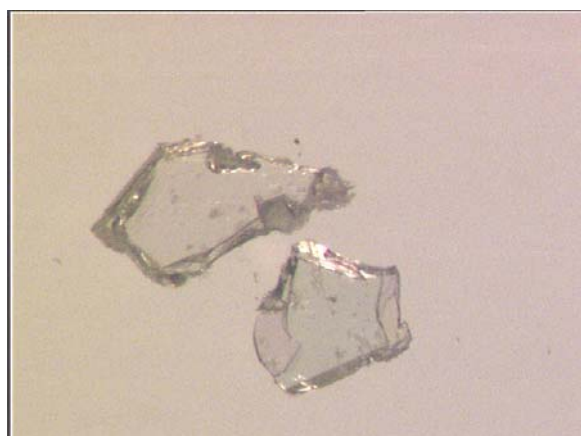


Abb. 43: Flache Kristalle von LaB_3O_6 aus dem System SrO- La_2O_3 -B₂O₃ (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)



Abb. 44: Dunkel-grüne, flache Kristalle von CeB_3O_6 aus dem System SrO-Ce₂O₃-B₂O₃ in braunem Glas (Bildgröße 10,0 x 7,5 mm)

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden



Abb. 45: Kristalle von PrB₃O₆ aus dem System SrO-Pr₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

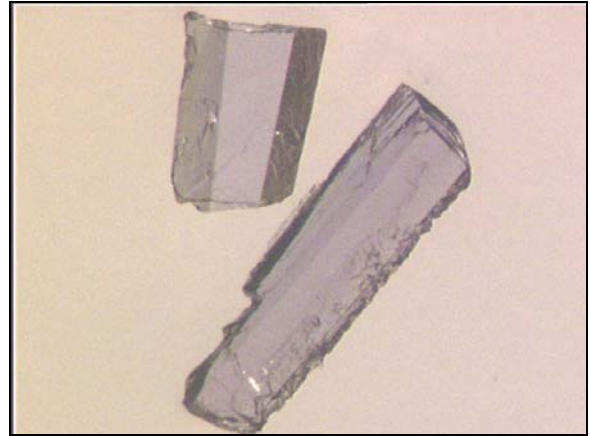


Abb. 46: Kristalle von NdB₃O₆ aus dem System SrO-Nd₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 2,5 x 1,8 mm)

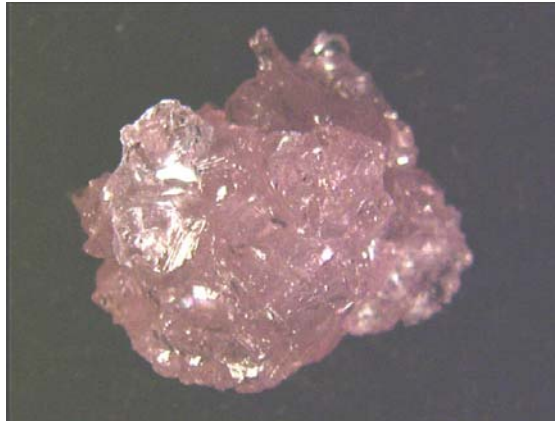


Abb. 47: Kristallines Aggregat von NdB₃O₆ aus dem System SrO-Nd₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 10,0 x 7,5 mm)

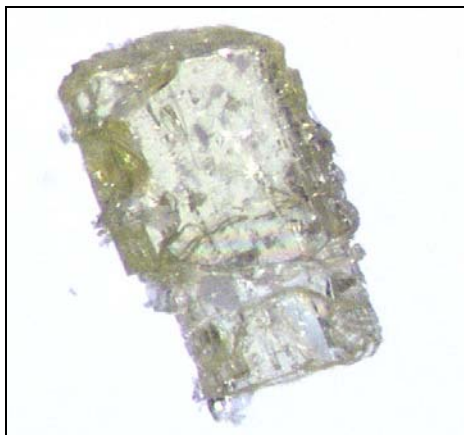


Abb. 48: Kristall von SmB₃O₆ aus dem System SrO-Sm₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 1,9 x 1,9 mm)



Abb. 49: Kristalle von EuB₃O₆ aus dem System SrO-Eu₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)



Abb. 50: Kristalle von GdB₃O₆ aus dem System SrO-Gd₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

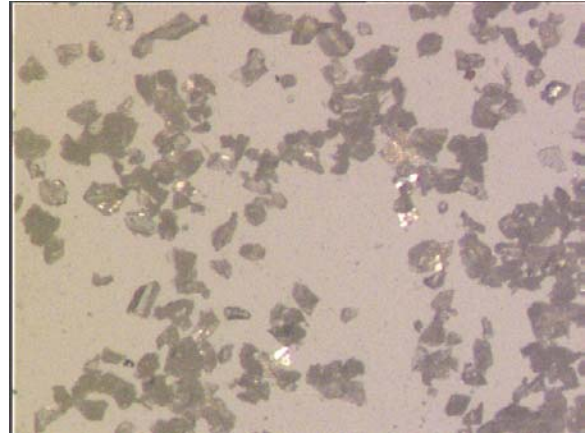


Abb. 51: Feine Kristallite von TbB₃O₆ aus dem System SrO-Tb₂O₃-B₂O₃ (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

In Analogie zu SE=La-Tb wurden ähnliche Synthesewege durchgeführt, um SEB₃O₆ für SE=Dy-Lu zu präparieren. Die Komponenten SE₂O₃ (SE=Dy-Lu), H₃BO₃, SrCO₃ im Molverhältnis SrO:SE₂O₃:B₂O₃ = 1,5:1:20 wurden bis 730 °C aufgeheizt. Dabei entstanden stets nur sehr kleine SEBO₃-Kristalle mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur sowie Strontium-Borat (SrB₆O₁₀).

3.5.2.2 Synthese im ternären System BaO-Tb₂O₃-B₂O₃

In Analogie zu der beschriebenen in Kapitel 3.5.3.1 Synthesemethode, wurde der Syntheseweg für TbB₃O₆ in dem ternären System BaO-SE₂O₃-B₂O₃ mit den Ausgangskomponenten Tb₄O₇, H₃BO₃ und BaCO₃ versucht, um geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung zu erhalten (siehe Anhang 8). Als Resultat der Synthese wurde die monokline TbB₃O₆-Phase als sehr feinkristallines Material erhalten.

3.5.2.3 Synthesen im ternären System PbO-Tb₂O₃-B₂O₃

Ein weiterer Versuch wurde aus Schmelzen mit Pb-Borat als Flussmittel durchgeführt, um geeignete Kristalle von TbB₃O₆ für die Einkristallstrukturbestimmung zu präparieren. Dieser Syntheseweg wird in der Literatur für SEB₃O₆-Phasen nicht erwähnt. Als Ausgangskomponenten wurden Tb₄O₇, H₃BO₃ und PbO verwendet. Die Proben mit den verschiedenen molaren Verhältnissen PbO:Tb₂O₃:B₂O₃ (siehe Anhang 9) sind bei ca. 940 °C aufgeschmolzen, und langsam (3,4-3,6 °C/h) abgekühlt worden. Dabei entstand die monokline TbB₃O₆ Phase (RG I 2/a). Geeignete Einkristalle für Kristallstrukturbestimmung wurden nur im Molverhältnis PbO: Tb₂O₃:B₂O₃ = 5:1:20 erhalten. Die so erhaltene Phase

kristallisiert in leicht trüben, farblosen, flachen Kristallen von bis zu 0,15 mm Größe (Abbildung 52).

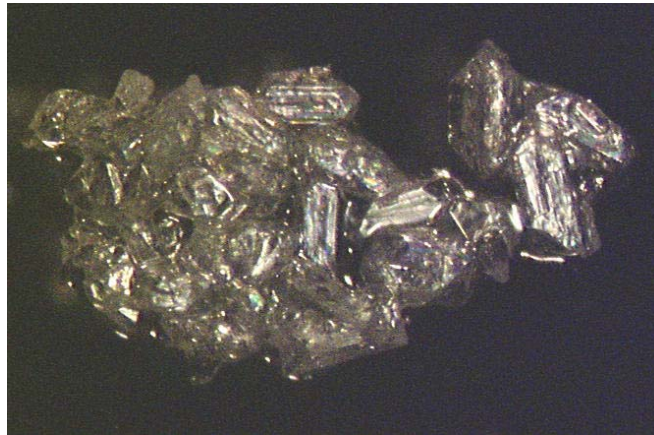


Abb. 52: Kristallines Aggregat von TbB_3O_6 (monokline Phase) aus dem System $PbO-Tb_2O_3-B_2O_3$ (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

3.5.3 Synthesen in ternären Systemen $M_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs)

In diesem Kapitel werden einige Syntheserversuche vor allem für SEB_3O_6 mit $SE=Tb, Dy-Lu$) aus der Schmelze mit Alkali-Boraten als Flussmittel beschrieben. In der Literatur werden nur Synthesen aus den ternären Systemen mit Na-Borat erwähnt (siehe Kapitel 3.3).

3.5.3.1 Synthesen in ternären Systemen $Li_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

Durchsichtige, nadelförmige, farblose TbB_3O_6 -Kristalle bis zu 5 mm Größe wurden aus Schmelzen mit Lithium-Borat als Flussmittel synthetisiert (Abbildung 53). Die homogenisierte Mischung der Ausgangskomponenten Tb_4O_7, H_3BO_3 und Li_2CO_3 wurde bei $900^\circ C$ aufgeschmolzen und langsam abgekühlt (siehe Anhang 10). Das Pulverdiagramm der erhaltenen Phase entspricht nicht dem bekannten Pulverdiffraktometrie-Datensatz des monoklinen TbB_3O_6 . Die Einkristallstrukturanalyse an diesem Kristall zeigte eine orthorhombische Symmetrie ($Pnma$) (siehe Kapitel 4.4.8.2)

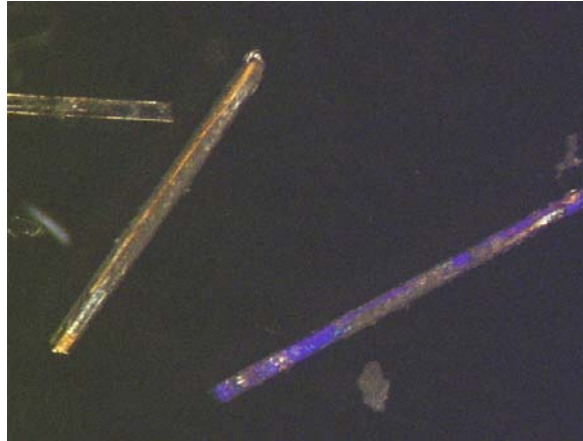


Abb. 53: Kristalle von TbB_3O_6 (orthorhombische Phase) aus dem System $Li_2O-Tb_2O_3-B_2O_3$ (Bildgröße 4,0 x 3,0 mm)

Versuche, DyB_3O_6 und ErB_3O_6 aus den Systemen $Li_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ zu präparieren, waren nicht erfolgreich. Als Ergebnis konnte nur feinkristallines $SEBO_3$ mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur erhalten werden.

3.5.3.2 Synthesen in ternären Systemen $Na_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

In der Literatur sind einige Synthesewege für SEB_3O_6 mit $SE=La-Lu$ bekannt [Pakomov 1971; Tananaev et al., 1966, 1975].

Die Umsetzung von Nd_2O_3 , Na_2CO_3 und H_3BO_3 erfolgte in verschiedenen Molverhältnissen (siehe Anhang 11). Sehr kleine rosafarbene isometrische Einkristalle von NdB_3O_6 erhielt man aus der Schmelze im molaren Verhältnis $Na_2O:Nd_2O_3:B_2O_3 = 1:1:17$.

Samarium-, Gadolinium- und Terbiumborate (SmB_3O_6 , GdB_3O_6 und TbB_3O_6) entstanden als feinkristallines Material bei der Reaktion von SE_2O_3 (für $SE=Sm$ und Gd) bzw. Tb_4O_7 , Na_2CO_3 und H_3BO_3 nach zwei Tagen bei $900^\circ C$ (Anhang 11).

In Analogie zu den Daten von Tananaev et al. (1975) wurden einige Versuche durchgeführt, um SEB_3O_6 mit Dy bis Lu zu synthetisieren. Die homogenisierten Pulvermischungen der Komponenten SE_2O_3 ($SE=Dy-Lu$), Na_2CO_3 und H_3BO_3 wurden auf $700^\circ C$ aufgeheizt und nach 2 Wochen für $SE=Dy$, Tm , Yb und Lu bzw. einem Monat für $SE=Ho$ und Er langsam ($2^\circ C/h$) bis $500^\circ C$ abgekühlt. In Abbildung 54 ist feinkristallines Material von Dy-Borat dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen der erhaltenen feinkristallinen Substanzen zeigten auf, dass die erhaltenen Phasen für Dy, Ho, Er keinem bekannten Diagramm der PDF-Datenbank zuzuordnen sind. Die Probe für Er erhält darüberhinaus $ErBO_3$ mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur als zweite Phase. Die Röntgenpulverdiffraktometrie-Aufnahmen dieser Phasen sind in Abbildungen 55, 56 und 57

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

dargestellt. Die gemessenen Pulverdiagramme der Phasen für Ho und Er sind dem Pulverdiagramm von orthorhombischem TbB_3O_6 ähnlich (zu Vergleichszwecken wurde ein aus Strukturdaten gerechnetes Pulverdiagramm von orthorhombischem TbB_3O_6 in Abbildung 60 dargestellt). Es gibt eine Ähnlichkeit zwischen dem Pulverdiagramm der für Dy erhaltenen Phase und dem Pulverdiagramm von LaB_3O_6 . Die Ergebnisse der Analysen der Röntgenpulverdiagramme dieser erhaltenen Dy und Ho-Borate werden in Kapitel 4.4.9 und 4.4.10 angegeben. Für SE=Tm, Yb und Lu erhielt man bei 700°C die Raumtemperaturphasen $SEBO_3$ („Pseudo-Vaterit“-Typ).



Abb. 54: Feinkristallines Material, vermutlich von DyB_3O_6 aus dem System $Na_2O-Dy_2O_3-B_2O_3$ (Bildgröße 10,0 x 7,5 mm)

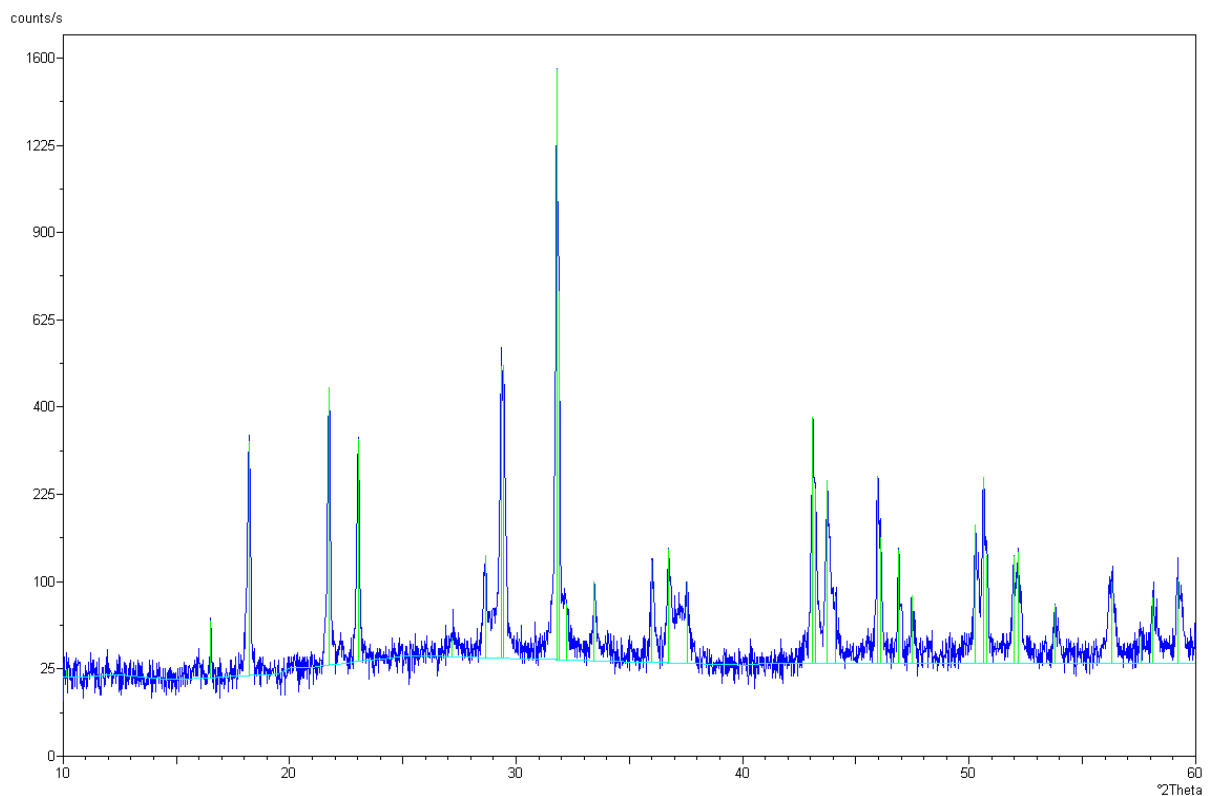


Abb. 55: Das Pulverdiagramm des erhaltenen Dy-Borats aus dem ternären System $Na_2O-Dy_2O_3-B_2O_3$

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

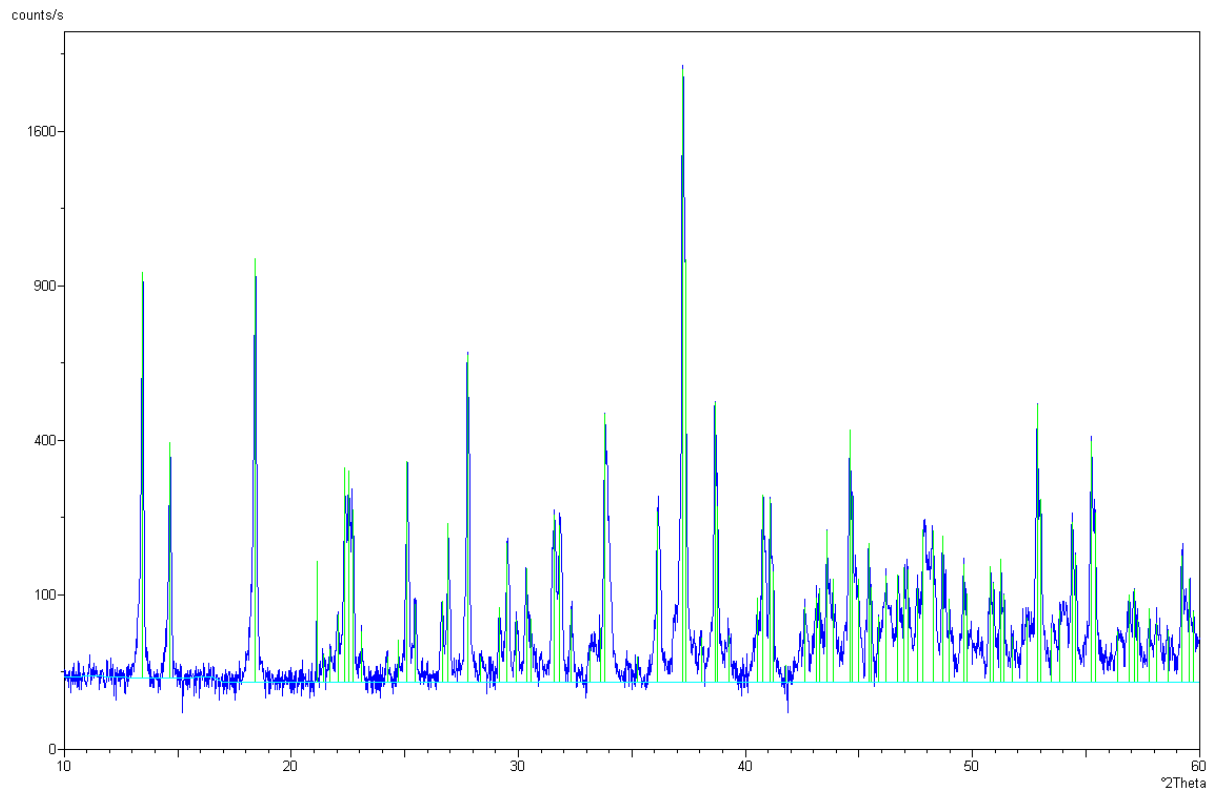


Abb. 56: Das Pulverdiagramm des erhaltenen Ho-Borats aus dem ternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

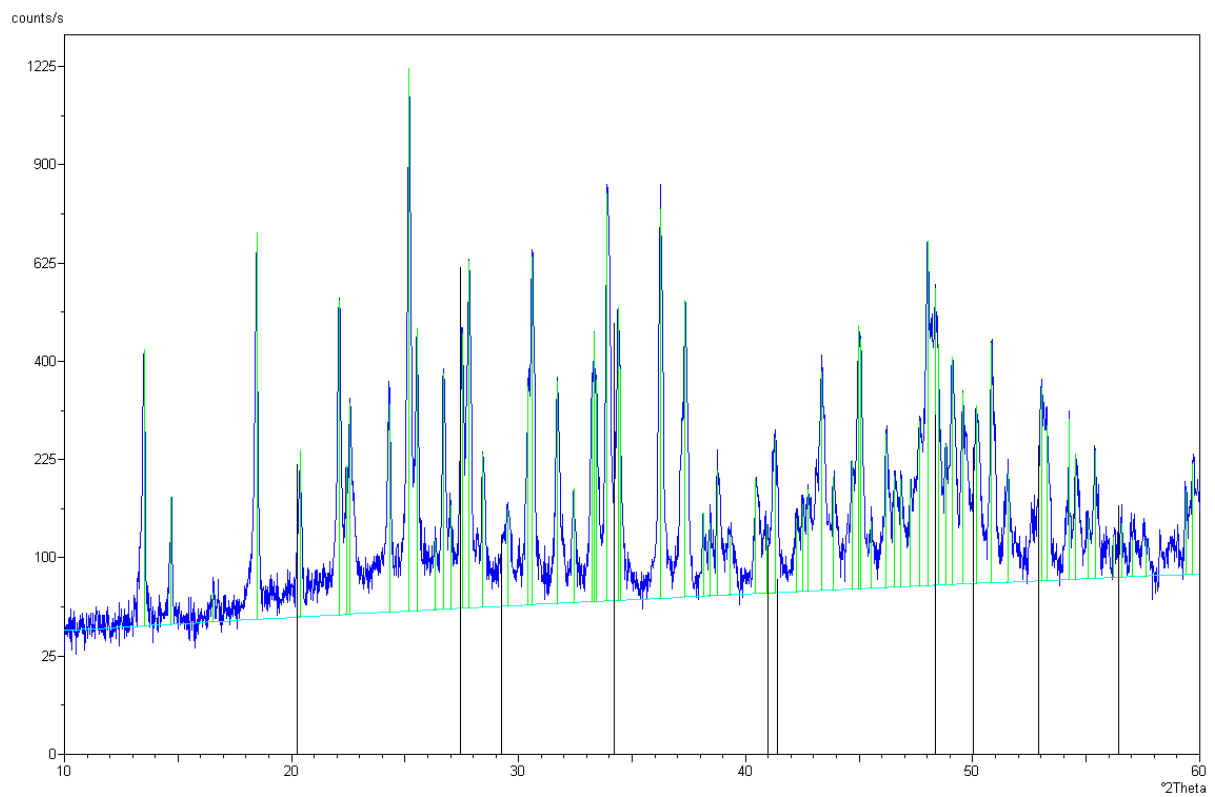


Abb. 57: Das Pulverdiagramm von vermutlichem ErB_3O_6 und ErBO_3 aus dem ternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Er}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (vertikale Linien zeigen die ErBO_3 Phase)

3.5.3.3 Synthesen in ternären Systemen $K_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

Parallel zu den Versuchen, große Kristalle von TbB_3O_6 aus den ternären Systemen $M_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ ($M=Li$ und Na) zu synthetisieren, wurde diese Phase aus dem System unter gleichen Bedingungen mit K_2O als Flussmittel präpariert (siehe Anhang 12). Leider konnte das monokline Tb-Borat hier nur als feinkristallines Material erhalten werden.

Die erhaltene Er-Phase aus dem ternären System $K_2O-Er_2O_3-B_2O_3$ mit dem molaren Verhältnis $K_2O:Er_2O_3:B_2O_3 = 1:1:19$ (die Bedingungen der Synthese siehe in Anhang 12) entspricht der wahrscheinlichen neuen Phase ErB_3O_6 (Abbildung 58), die in Kapitel 3.5.3.2 erhalten wurde. Das Pulverdiagramm von Er-Borat ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Ergebnisse der Analysen der Röntgenpulverdiagramme dieses erhaltenen Er-Borats werden in Kapitel 4.4.11 angegeben.

Die Versuche SEB_3O_6 -Kristalle mit $SE=Dy, Ho, Tm-Lu$ aus diesen ternären Systemen (K_2O als Flussmittel) zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich

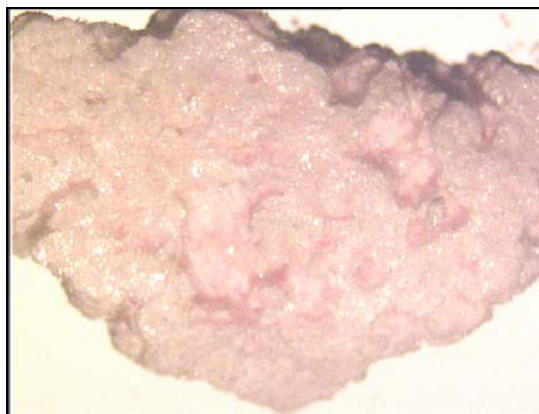


Abb. 58: Feinkristallines Aggregat, vermutlich von ErB_3O_6 aus dem System $K_2O-Er_2O_3-B_2O_3$ (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

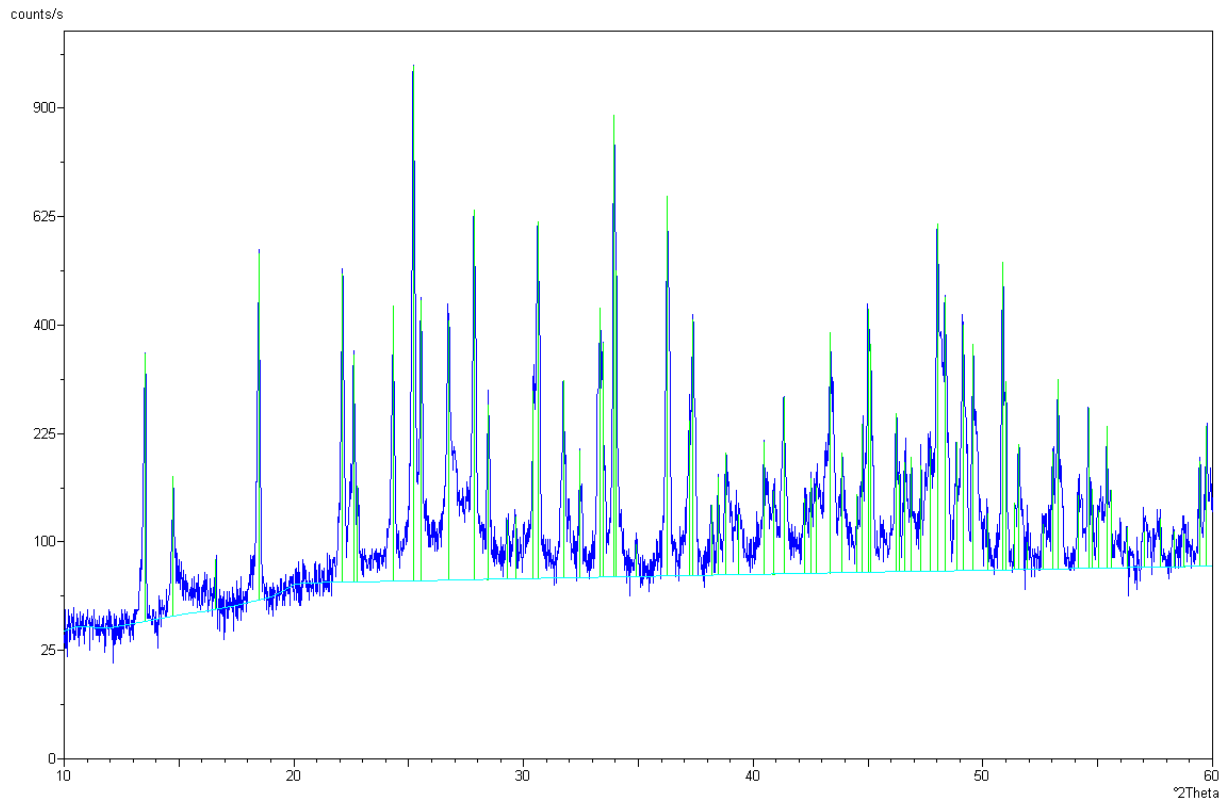


Abb. 59: Das Pulverdiagramm von wahrscheinlichen ErB_3O_6 -Phase aus dem ternären System $\text{K}_2\text{O}-\text{Er}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

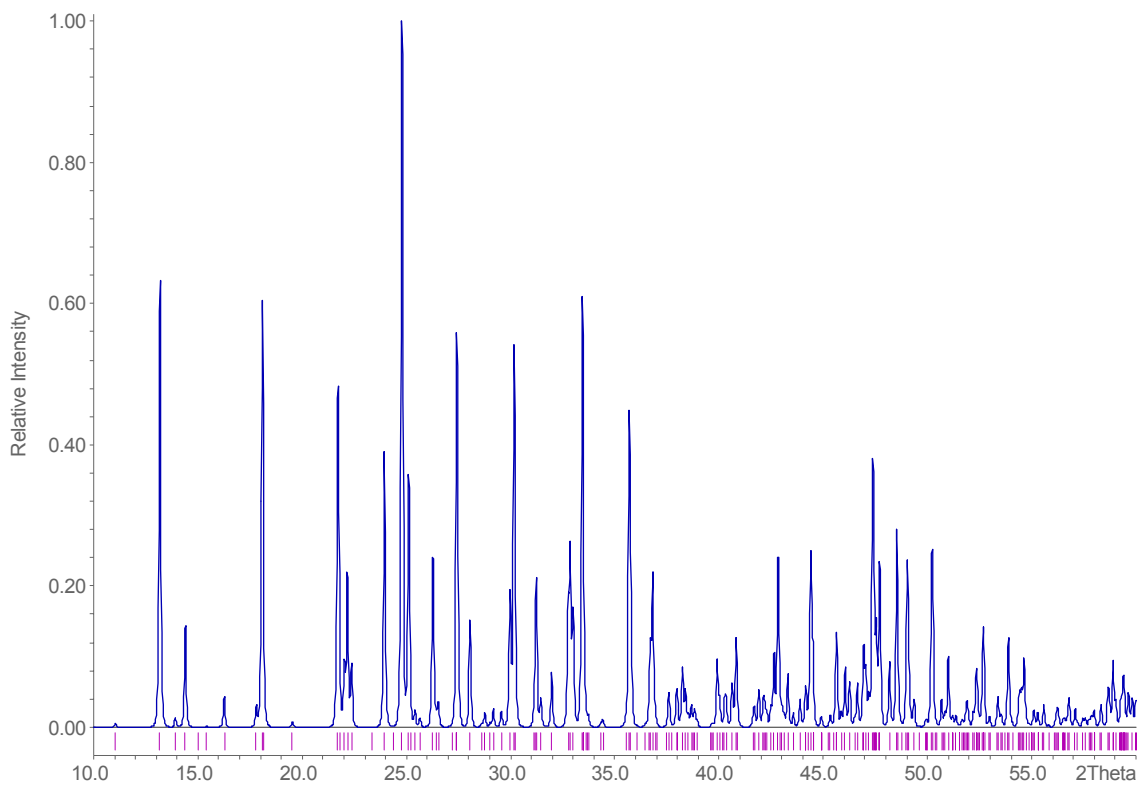


Abb. 60: Aus Strukturdaten gerechnetes Pulverdiagramm des orthorhombischen TbB_3O_6 .

3.5.3.4 *Synthese in ternären Systemen $M_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ ($M=Rb$ und Cs)*

Die Versuche SEB_3O_6 -Kristalle für $SE=Dy$ aus ternären Systemen $Rb_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ und für $SE=Dy, Er$ aus ternären Systemen $Cs_2O-SE_2O_3-B_2O_3$ zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Bei allen Versuchen wurde nur die $SEBO_3$ -Phase mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur erhalten. Eine Liste der durchgeführten Versuche ist in Anhang 13 und 14 angegeben.

3.6 Diskussion der Synthesen

Um $SEBO_3$ - und SEB_3O_6 -Phasen zu präparieren, wurden verschiedene Synthesewege sowohl aus binären, als auch aus ternären Systemen durchgeführt. Hier werden die Ergebnisse der Synthesen zusammengefasst.

Für $SE=La, Pr, Nd$ können sowohl die Phasen $SEBO_3$ als auch SEB_3O_6 in einkristalliner Form bereits aus den binären Systemen in einfacher Weise erhalten werden.

Seltenerd-Borate für Cer und Samarium bis Lutetium dagegen erfordern für ihre Synthese stets die Verwendung ternärer Systeme.

Für die Kristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle von SEB_3O_6 ($SE=La-Gd$) wurden aus den Systemen $SE_2O_3-B_2O_3-SrO$ präpariert. Für TbB_3O_6 dagegen waren die Kristallisationen aus den ternären Systemen $SE_2O_3-B_2O_3-PbO$ und $SE_2O_3-B_2O_3-Li_2O$ erfolgreich. Kleine isometrische Kristalle von $SEBO_3$ ($SE=Pr, Nd, Sm$) wurden aus den ternären Systemen mit Na-Borat als Flussmittel erfolgreich synthetisiert. Die Synthese von Einkristallen von Boraten der Seltenerden mit kleinen Ionenradien ($SE=Dy-Lu$) sind nicht gelungen, es konnten nur feinkristalline Produkte ($SEBO_3$ mit $SE=Dy-Lu$; sowie wahrscheinliche SEB_3O_6 mit $SE=Dy, Ho, Er$) erhalten werden.

4 Strukturelle Untersuchungen

An den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Seltenerd-Boraten wurden mittels Röntgenbeugungsmethoden strukturelle Untersuchungen vorgenommen. An den in Einkristallen vorliegenden Verbindungen wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, von den nur pulverförmig präparierten Verbindungen wurde versucht, die Metrik über Pulverdiffraktometriedaten zu ermitteln. In Kapitel 4.1 und 4.2 werden die Informationen über die Messungen an Einkristallen und an Pulver beschrieben. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen werden in Kapitel 4.4 und 4.5 wiedergegeben.

Die Verbindungen SEB_3O_6 (SE=La-Tb) wurden mittels DTA, DSC, Thermomikroskopie und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht, um Aussagen über mögliche Phasenumwandlungen dieser Verbindungen zu treffen. Für SEB_3O_6 können der Literatur keine Information zu Phasenumwandlungen entnommen werden. Die Messungen sind in Kapitel 4.2 und 4.3 dargestellt

4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturen der Verbindungen SEB_3O_6 (SE=La-Tb) und SEBO_3 (SE=La, Pr, Nd und Sm) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Strukturuntersuchungen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer MACH3 der Firma NONIUS oder mittels eines Imaging Plate Diffraction System IPDS der Firma STOE and Cie GmbH durchgeführt (MoK_α -Strahlung).

Der Gang einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse untergliedert sich in folgende Teilschritte:

- Vorbereitung des Kristalls für die automatische Datensammlung
- Automatische Sammlung der Messdaten
- Datenreduktion
- Ermittlung eines Strukturvorschlages
- Least-Squares-Verfeinerung der Kristallstruktur

Auswertung der Ergebnisse:

- Graphische Darstellung der Kristallstruktur

Probenpräparation

Auswahl und Präparation der Kristalle für eine erfolgreiche Strukturuntersuchung sind von entscheidender Bedeutung. Für alle untersuchten Substanzen konnte folgender Präparationsweg verwendet werden:

4. Strukturelle Untersuchungen

Die Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop begutachtet und optisch klare Einkristalle ausgewählt. Unter Paraffinöl wurden die ausgewählten Kristalle in ca. 0,2 mm x 0,2 mm x 0,2 mm bis zu 0,4 mm x 0,4 mm x 0,2 mm große Teile (siehe Anhang 15, 16, 17, 30, 34 und 40) gespalten. Die Probenkörper wurden an die Spitze einer Glaskapillare ($\varnothing = 0,1\text{--}0,5$ mm) geklebt.

Datenkollektion

Nach der optischen Zentrierung der Kristalle im Gerätemittelpunkt des Vierkreisdiffraktometers wurden mit einer Suchroutine 25 Orientierungsreflexe vermessen. Aus diesen Reflexen konnte eine angenäherte Metrik bestimmt werden. Die Sammlung der Intensitätsdaten wurde im $\omega/2\theta$ –Scan-Modus durchgeführt. Bei diesem Modus bewegen sich Detektor (2θ) und Kristall (ω) simultan. Während der Datenkollektion wurde nach je 100 vermessenen Reflexen die Kristallorientierung und die Änderung der Intensität anhand von drei benutzerdefinierten Reflexen kontrolliert.

GdB₃O₆, TbB₃O₆ (aus dem ternären System Tb₂O₃-B₂O₃-Li₂O) und SmBO₃ wurden mittels IPDS gemessen. Bei der IPDS-Methode werden die auftretenden Reflexe auf einer Bildplatte gespeichert. Ein weiteres Bild kann bei der Drehung des Kristalls um einen definierten Winkel aufgenommen werden. In Tabelle 8 sind die Messparameter von GdB₃O₆, TbB₃O₆ (RG Pnma) und SmBO₃ wiedergegeben.

| Verbindung | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ | SmBO ₃ |
|----------------------------------|--|--|--|
| Drehwinkel; φ -Inkrement | $0^\circ < \omega < 200^\circ$; 2° | $0^\circ < \omega < 200^\circ$; 2° | $0^\circ < \omega < 200^\circ$; 2° |
| Anzahl der Bilder | 100 | 100 | 100 |
| Belichtungszeit [min] | 5 | 5 | 4 |

Tabelle 8: Die Messparameter für GdB₃O₆, TbB₃O₆ (RG Pnma) und SmBO₃

Die Datenkollektion wurde bei allen Substanzen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Messparameter der einzelnen Messungen sind zusammen mit den Ergebnissen der Datenreduktion im Anhang 15, 16, 17, 30, 34 und 40 tabelliert.

Datenreduktion

An den gewonnenen Rohdaten wurden die üblichen Korrekturen des Untergrunds, des Lorentz- und Polarisationsfaktors vorgenommen. Es lässt sich anhand des zeitlichen Verlaufs der Intensitätskontrollreflexe entscheiden, ob Störeinflüsse eine entsprechende Korrektur erforderlich machen. Als mögliche Einflüsse gelten Schwankungen der Primärstrahlintensität

durch variable Röhrensparnungen infolge Netzspannung- und Kühlwasser-temperaturänderungen oder Schädigung des Kristalls.

Der lineare Absorptionskoeffizient (μ) stieg in Abhängigkeit vom Probendurchmesser von $\mu = 10,13 \text{ mm}^{-1}$ bei CeB_3O_6 bis $\mu = 24,56 \text{ mm}^{-1}$ bei SmBO_3 . Daher war eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten unerlässlich. Eine empirische Absorptionskorrektur für alle Kristalle, die am Vierkreisdiffraktometer MACH3 gemessen wurden, wurde anhand von ψ -scans durchgeführt. Für GdB_3O_6 und SmBO_3 wurde eine numerische Absorptionskorrektur verwendet (Programme X-RED und X_SHAPE der Firma STOE and Cie GmbH).

Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung

Kennt man alle Strukturaktoren (F_0) mit ihren Phasen, so kann die Elektronendichtefunktion (ρ) mit einer Fouriersynthese und somit die Kristallstruktur berechnet werden:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot (\cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)])$$

Für jeden Punkt (xyz) der Elementarzelle kann die Elektronendichte $\rho(x,y,z)$ ermittelt werden. Bei den Messungen geht die Information über Phasen verloren, weil lediglich Intensitäten (I) gemessen werden, die proportional zum Quadrat des Betrags der Strukturamplitude sind ($I_0(hkl) \sim |F_{hkl}|^2$). Um dieses Phasenproblem lösen zu können, müssen spezielle Methoden verwendet werden.

Die Strukturösungen von Seltenerd-Boraten wurden mit der Patterson-Methode durchgeführt. Patterson (1935) setzte an Stelle der Fourierkoeffizienten direkt die gemessenen Quadrate der Strukturamplitude (F_0^2) und führte folgende Funktion ein:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)],$$

wobei u, v, w die Koordinaten im sogenannten „Patterson-Raum“ sind. Die Patterson-Synthese trägt die Informationen über interatomare Abstandsvektoren.

Die Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung wurde mittels der Programme SHELX-86 und SHELX-97 [Sheldrick, 1990 und 1998] durchgeführt.

Nach Ermittlung der Atompositionen der schweren Seltenerd-Atome (Patterson-Methode) wurden die weiteren Atomlagen mit Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Dabei werden die berechneten mit den beobachteten Strukturaktoren verglichen und in mehreren Zyklen mit Hilfe der „Least-Squares“-Verfeinerung einander angenähert. Neben den

4. Strukturelle Untersuchungen

Ortsparametern der allgemeinen und speziellen Lagen der Atome wurden isotrope Temperaturfaktoren U_{iso} berechnet:

$$T_{\text{iso}} = \exp[-8\pi^2 \sin^2(\Theta/\lambda) \langle u \rangle^2]$$

Eine Auskunft über die Zuverlässigkeit des Modells erhält man aus der Berechnung der R- und R_w -Werte, die den Grad der Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wiedergeben:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$
$$R_w = \left[\frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w |F_0|^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

dabei ist F_0 : beobachteter Strukturfaktor;

F_c : berechneter Strukturfaktor;

w: Gewichtung der Strukturfaktoren F_0 mit der Standardabweichung $\sigma(F_0)$

Im nächsten Schritt wurde die Berechnung auf anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome erweitert:

$$T_{\text{ani}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h_1^2 \mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_1^* + \dots + 2U_{23}h_2h_3 \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_3^*)]$$

Jede einzelne Modellrechnung wurde auf die üblichen Gütefaktoren (R-Wert, Goodness of Fit etc.) geprüft und bewertet. Die Verfeinerungen konvergierten nach wenigen Zyklen auf ihren Endstand. Die Einführung einer 4σ -Schranke (Beschränkung auf Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$) erbrachte Verbesserungen im R-Wert.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchungen werden in Kapitel 4.4.1-4.4.8 und 4.5 beschrieben.

Die Kristalldaten und die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnungen für alle untersuchten Substanzen sind in Anhang 15, 16, 17, 30, 34 und 40 zusammengefasst. Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren der Atome von SeB_3O_6 sowie anisotrope thermische Parameter für die Atome werden im Anhang 18 bis 25; 31; 35 bis 37 und 41 aufgeführt. Für TbB_3O_6 (RG Pnma) wurde die Struktur isotrop mit einem R-Wert von 0,0426 verfeinert. Die anisotrope Strukturverfeinerung für SmBO_3 weist allerdings einen R-Wert von 0,0784 auf, dabei konnte die Lage von vier Sauerstoffatomen nicht positiv bestimmt werden, da die numerische Absorptionskorrektur nicht ausreichend war.

Für die Berechnung der Bindungslängen und –winkel wurde das Programm SHELX-97 [Sheldrick, 1998] verwendet. Die Strukturen wurden mit Hilfe des Computerprogrammes ATOMS [Dowty, 1996] dargestellt.

4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle in dieser Arbeit vorgestellten strukturellen Untersuchungen an Pulverproben wurden mittels eines STOE Pulverdiffraktometersystems STADIP-MP der Firma STOE & CIE durchgeführt (CuK_{α1} –Strahlung, Germanium-Monochromator). An diesem Diffraktometer kann man die Daten bei Raum- und Tieftemperatur messen. Mittels des STADIP-MP Diffraktometers wurden folgende Verbindungen analysiert: TbB₃O₆ bei Raumtemperatur und bei –173,2°C, DyB₃O₆ und HoB₃O₆ bei Raumtemperatur.

Die untersuchten Substanzen wurden pulverisiert und in einem Achatmörser mit einer Standardsubstanz (Si) sorgfältig homogenisiert. Es wurden verschiedene Mengen des Standards ausprobiert um ein geeignetes Verhältnis Probe-Standard für die Messungen zu erhalten.

Für die Messung wurden Kapillarproben und Transmissionsproben verwendet. Für Transmissionsproben wurden Pulverproben mit verdünntem Kleber gleichmäßig auf eine kreisförmige Mylar- Folie aufgebracht. Nachdem die Präparate getrocknet waren, wurden sie mit einer zweiten Folie und einer Metallmaske bedeckt. Für Kapillarproben wurden Glaskapillare (0,2-0,3 mm Ø) verwendet, die möglichst gleichmäßig mit Pulverproben inklusive Si-Standard gefüllt wurden.

Die Sammlung der Intensitätsdaten wurde im Transmission-Scan-Modus mit 2θ/ω Scan-Typ für Transmissionsproben und im Debye-Scherrer-Scan-Modus mit 2θ Scan-Typ durchgeführt.

Die Messparameter der einzelnen Messungen sind im Anhang 44 tabelliert.

Die Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen von TbB₃O₆, DyB₃O₆ und HoB₃O₆ werden in Kapitel 4.4.8, 4.4.9 und 4.4.10 wiedergegeben.

Die Auswertung der Messungen der Verbindungen SEB₃O₆ (SE=Tb, Dy und Ho) wurden durch ein schlechtes, auf das Auftreten der Fluoreszenzstrahlung bei Verwendung der Cu-K_α-Strahlung zurückzuführendes Signal-Untergrund Verhältnis erschwert.

4.3 Thermoanalytische Untersuchungen

4.3.1 DTA

Erhaltene kristalline Proben von SEB_3O_6 (SE=La-Tb) (siehe Kapitel 3.5) wurden in verdünnter HCl (ca. 1%) als auch in verdünnter Essigsäure (ca. 3%) gekocht, um die Kristalle von Glas abzutrennen. Alle Proben wurden pulverisiert und mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Alle Messungen wurden mit einer DTA 7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt (siehe auch Kapitel 3.2). Alle Proben wurden im Temperaturbereich zwischen 50 und 1100 °C mit Heizrate 15 °C/min gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Kapitel 4.4.1 bis 4.4.8 für jede Verbindung beschrieben.

4.3.2 DSC

Die Schmelztemperaturen der Seltenerd-Borate können nur mit DTA ermittelt werden, weil diese Temperaturen für eine Messung mit der DSC-Methode zu hoch liegen. (Der der DSC-Methode zugängliche Messbereich liegt in unserem Laboratorium zwischen -120°C und 550°C.) Die DTA-Methode ist aber andererseits häufig nicht empfindlich genug, um die Temperatur von vor allem Phasenumwandlungen mit geringer oder fehlender Wärmetönung detektieren zu können.

Alle DSC-Messungen wurden an einem dynamischen Leistungskompensations-DSC-Gerät von Perkin Elmer (DSC 7) durchgeführt.

Bei den DSC-Messungen nahm ein fest verschlossener Probenbehälter aus Aluminium mit planarem Boden die Probe auf. Als Vergleichsprobe diente ein identischer leerer Probenbehälter. Beide Probenbehälter befanden sich während der Messung in zwei voneinander getrennten, individuell heiz- und regelbaren, zylindrischen Platinöfen, deren planare Böden die Messpunkte zweier Thermoelemente darstellten. Beide Öfen wurden mit Stickstoffstrom gespült und mit einem Deckel versehen. Bei einer DSC-Messung wurden beide Öfen individuell so beheizt, dass die Proben- und Referenztemperatur gleich sind. Wenn eine Änderung des thermodynamischen Zustandes der Probe stattfindet, wird die Heizleistung des Probenofens zur Aufrechterhaltung von $\Delta T=0$ verändert. Diese Heizleistungsänderung ist das aufgezeichnete DSC-Signal.

Die Messergebnisse der DSC hängen von verschiedenen Faktoren ab: die Geschwindigkeit, mit der Proben geheizt/abgekühlt werden; die Probenbeschaffenheit; außerdem unterscheiden sich Messungen an Pulver und an Einkristallen.

Die DSC-Analyse wurde an den SEB_3O_6 (SE=La-Tb) Substanzen durchgeführt. In dieser Arbeit wurden die Messungen sowohl an Pulver als auch an Einkristallen vorgenommen.

Es wurde folgendes Messprogramm gewählt:

Die DSC-Messungen wurden bei allen Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 10 und 500 °C mit einer Abkühl- Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Nach Aufheizen auf 500 °C wurde diese Temperatur für fünf Minuten konstant gehalten und dann folgte das Abkühlen bis 10 °C.

Die Ergebnisse für jede Verbindung sind in Kapitel wiedergegeben.

4.3.3 Thermomikroskopische Messungen

Mit Hilfe der Thermomikroskopie kann man verschiedene physikalische und strukturelle Prozesse in Kristallen, die Änderungen der optischen Kristalleigenschaften zur Folge haben, beobachten, vor allem Phasenumwandlungen.

Mit Hilfe des Thermomikroskops wurden die Kristalle von SEB_3O_6 (SE=La-Tb) Substanzen untersucht.

Für die Untersuchung wurden möglichst planparallele Kristallplatten ausgesucht, die eine durch Oberflächeneffekte unbeeinflusste optische Beobachtung ermöglichen. Der gewählte Temperaturbereich für die Messungen lag zwischen –160 und 550 °C, die Heiz- und Abkühlraten betragen 10 bzw. 20 °C/min.

Die Ergebnisse der thermomikroskopischen Untersuchungen an diesen Substanzen sind für jede Verbindung in Kapitel 4.4.1 bis 4.4.8 beschrieben.

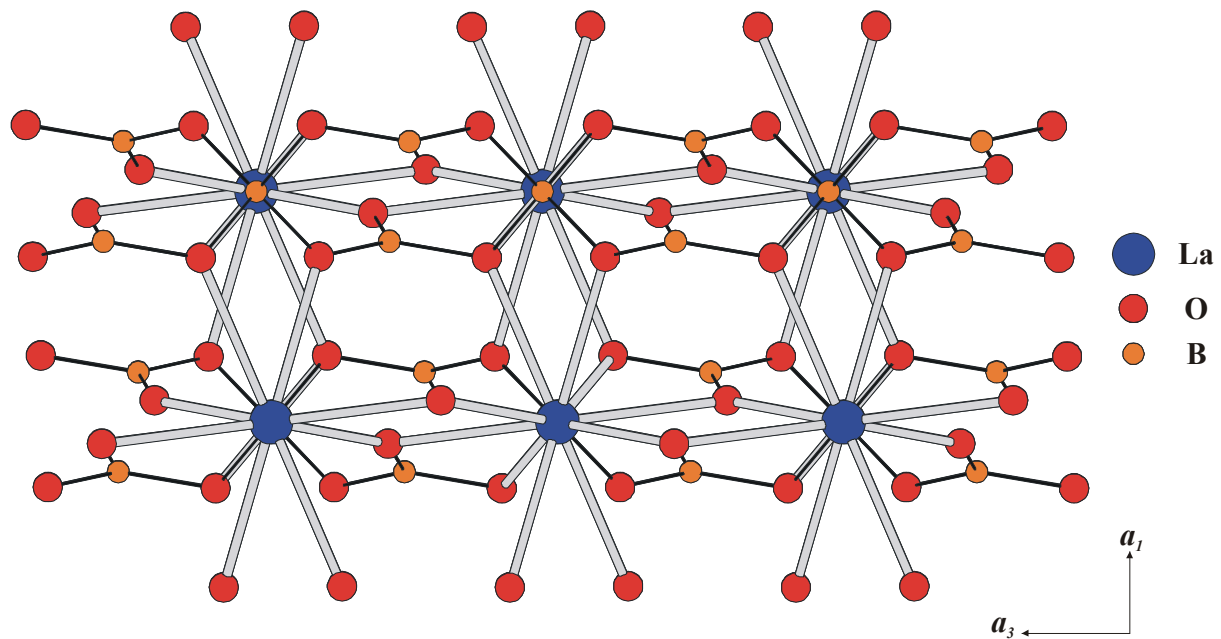
4.4 SEB_3O_6 -Verbindungen

In diesen Kapitel sind die Ergebnisse der strukturellen Arbeiten von SEB_3O_6 (SE=La-Er) und der thermoanalytischen Untersuchungen an SEB_3O_6 (SE=La-Tb) wiedergegeben.

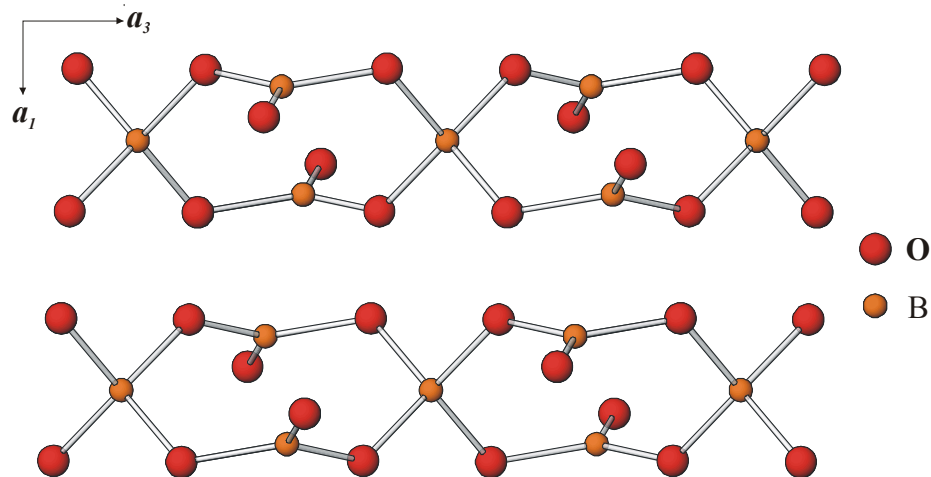
4.4.1 LaB_3O_6

LaB_3O_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I 2/a. Die gemessenen Gitterkonstanten der Elementarzelle sind: $a_1=6,4978(6)$, $a_2=8,1645(6)$, $a_3=7,9540(8)$ Å, α_2 93,663(12)°.

Die Struktur von LaB_3O_6 besteht aus unendlichen $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ -Ketten parallel der \mathbf{a}_3 -Achse und La^{3+} -Kationen, die von zehn Sauerstoffatomen koordiniert sind (Abbildung 61).

Abb. 61: Projektion der Struktur von LaB_3O_6 in die $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3)$ -Ebene **$[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ -Gruppen:**

In dieser Kette bilden vier dreieckige $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und zwei tetraedrische $[\text{BO}_4]$ -Gruppen das Grundmotiv $4\text{D}2\text{T}:\text{D}<\text{DTDT}>\text{D}$ (siehe Abbildung 62). In den Ketten ist jede tetraedrische Gruppe mit vier trigonal-planaren Gruppen verknüpft und jede trigonal-planare Gruppe mit zwei tetraedrischen Gruppen verbunden. Alle drei Sauerstoffatome O1, O2, O3 und B1 liegen in allgemeiner Lage, das B2-Atom liegt in der speziellen Lage $(0,75, y, 0,5)$ auf der zweizähligen Achse.

Abb. 62: Unendliche Ketten $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ in der Struktur von LaB_3O_6

Die B-O-Abstände in der $[\text{BO}_3]$ -Gruppe schwanken von $1,328(4)$ bis $1,419(4)$ Å, der mittlere Abstand liegt bei $1,377(4)$ Å (siehe Anhang 26). Die Bindungslänge zwischen

Nichtbrücken-Sauerstoffatomen O2 und B1 in der [BO₃]-Gruppe ist kürzer als die Bindungslängen zwischen Brücken-Sauerstoffatomen O1 bzw. O3 und B1. Der ideale Bindungswinkel in den [BO₃]-Gruppen von 120° ist verzerrt und nimmt Werte zwischen 116,6(3)° bis 125,9(3)° an (siehe Anhang 26). Innerhalb ihrer Standardabweichung können die [BO₃]-Gruppen als planar angesehen werden.

Die entsprechenden Abstände in den [BO₄]-Gruppen liegen zwischen von 1,452(3) Å und 1,489(4) Å, bei einem mittleren Abstand von 1,471(4) Å (Anhang 27). Abweichend von einer idealen tetraedrischen Umgebung mit einem O-B-O Winkel von 109,47° differieren die Bindungswinkel in der [BO₄]-Gruppe zwischen 103,9(1) ° und 111,1(1)° (Anhang 27). In Anhang 28 sind auch die B-O-B Winkel tabelliert.

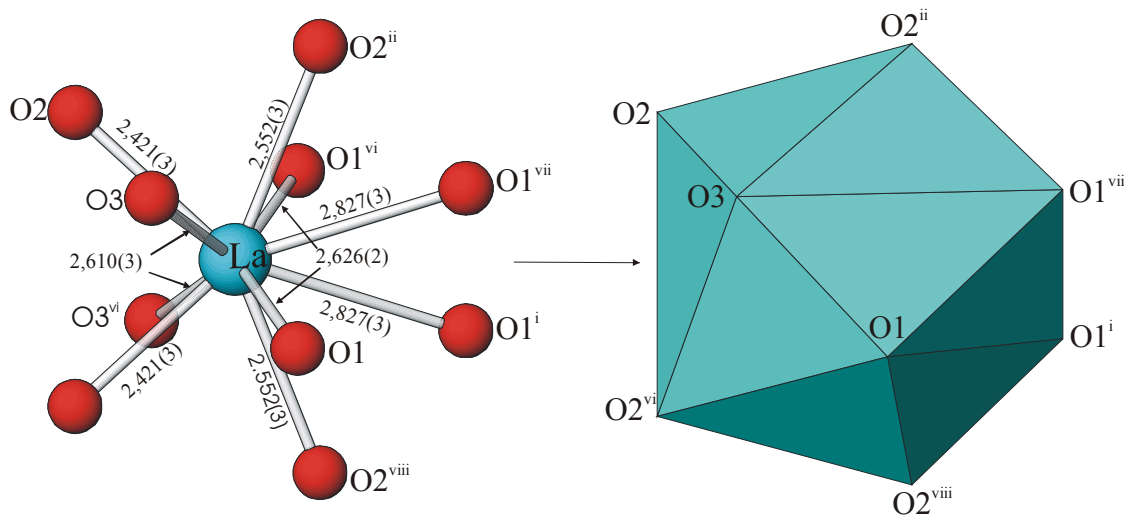
Die mittleren Bindungswinkel und Bindungslängen in den [BO₃]- und [BO₄]-Gruppen sind in guter Übereinstimmung mit den B-O -Abständen in ähnlichen bekannten Verbindungen.

Die Ketten sind in der Struktur miteinander durch Lanthan-Atome verknüpft.

[LaO₁₀]- Polyeder:

Das La-Atom liegt in spezieller Lage (0,25, y, 0,5) auf der zweizähligen Achse und wird von zehn Sauerstoffatomen in Form eines doppelt überkappten, quadratischen Antiprismas umgeben (Abbildung 63). Diese zehn Koordinations-Sauerstoffatome formen fünf Paare mit gleichen Abständen zum Zentralkation innerhalb jedes Paares (siehe Anhang 29). Die kürzesten La-O Abstände in [LaO₁₀] -Polyedern bestehen zwischen La und O2, den Nichtbrücken-Sauerstoffatomen in den [BO₃]-Gruppen. Die La-O Abstände betragen 2,4206(3) Å bis 2,827(2) Å mit einem mittlerem Wert von 2,607(3) Å (Anhang 29).

Die SE-Polyeder sind miteinander durch vier Sauerstoffkanten (O1-O1) und (O2-O2) zu einem dreidimensionalen Netz verbunden.

Abb. 63: $[\text{LaO}_{10}]$ -Polyeder in der Struktur von LaB_3O_6

Das O1 Sauerstoffatom wird tetraedrisch von B1, B2 und zwei La-Atomen koordiniert. Das O2-Atom ist von einem B1 und zwei La-Atomen umgeben, während das O3 Atom von B1, B2 und einem La-Atom koordiniert ist.

Die thermoanalytischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3) ergaben, dass LaB_3O_6 im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung erfährt.

4.4.2 CeB_3O_6

CeB_3O_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I\ 2/a$. Die gemessenen Gitterkonstanten der Elementarzelle sind: $a_1=6,4468(2)$, $a_2=8,1266(3)$, $a_3=7,9300(2)$ Å, $\alpha_2=93,639(6)^\circ$. Die Struktur von CeB_3O_6 ist zu der Struktur von LaB_3O_6 isotyp. Die allgemeine Charakterisierung des Strukturtyps ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben (siehe auch die Abbildungen 61, 62 und 63). Die Ortskoordinaten von CeB_3O_6 sind in Anhang 19 tabelliert. Für CeB_3O_6 betragen die B-O Abstände in den trigonal-planaren Gruppen $1,331(8)$ bis $1,409(8)$ Å, bei einem mittleren Abstand von $1,372(8)$ Å, dagegen liegen die entsprechenden Abstände in den tetraedrischen Gruppen bei $1,464(8)$ bis $1,481(8)$ Å, mit einem mittleren Abstand von $1,473(8)$ Å (siehe Anhang 27). Die Bindungswinkel in den $[\text{BO}_3]$ - und $[\text{BO}_4]$ -Gruppen schwanken von $117,0(6)^\circ$ bis $125,9(7)^\circ$ für die $[\text{BO}_3]$ -Gruppe und von $103,8(3)^\circ$ bis $117,8(9)^\circ$ für die $[\text{BO}_4]$ -Gruppe. Die Ce–O Abstände reichen von $2,400(5)$ bis $2,831(5)$ Å (mittlerer Abstand $2,590(5)$ Å) (siehe Anhang 29).

CeB_3O_6 zeigt im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C (Kapitel 4.3) keinen thermischen oder thermooptischen Effekt, der auf eine Phasenumwandlung hinweisen könnte.

4.4.3 PrB₃O₆

PrB₃O₆ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe I 2/a ($a_1=6,4117(3)$, $a_2=8,0988(3)$, $a_3=7,9083(2)$ Å, $\alpha_2=93,720(3)^\circ$). Die Struktur von PrB₃O₆ ist zu der Struktur von LaB₃O₆ isotyp (siehe Kapitel 4.4.1). Die Strukturbeschreibung dieses Strukturtyps findet sich in Kapitel 4.1 Die Ortsparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel in den [BO₃]- und [BO₄]-Gruppen sowie der [PrO₁₀]-Polyeder sind in Anhang 20 und 26 bis 29 wiedergegeben.

Die Thermoanalyse von PrB₃O₆ (siehe auch Kapitel 4.3) gibt keine Hinweise auf Phasenumwandlungen dieser Verbindung in Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C.

4.4.4 NdB₃O₆

Die Struktur von NdB₃O₆ ist isotyp zu der Struktur von LaB₃O₆ (RG I 2/a). Dieser Strukturtyp ist in Kapitel 4.4.1 am Beispiel des LaB₃O₆ beschrieben. Die gemessenen Parameter der Elementarzelle von NdB₃O₆ sind $a_1=6,3702(5)$, $a_2=8,0816(5)$, $a_3=7,8903(4)$ Å, $\alpha_2=93,736(6)^\circ$ (Anhang 16). Die strukturelle Charakterisierung von NdB₃O₆ (die Ortsparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel) sind in Anhang 21, 26 bis 29 tabelliert.

Die thermischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3) ergaben, dass NdB₃O₆ im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung durchläuft.

4.4.5 SmB₃O₆

SmB₃O₆ kristallisiert monoklin im Strukturtyp von LaB₃O₆ (RG I 2/a) mit folgenden Gitterparametern: $a_1=6,3142(5)$, $a_2=8,0548(6)$, $a_3=7,8607(8)$ Å, $\alpha_2=93,69(1)^\circ$. Die allgemeine Beschreibung des Strukturtyps findet sich in Kapitel 4.4.1. Anhänge 22, 26 bis 29 informieren über die Ortskoordinaten, die interatomaren Abstände und Winkel in der Struktur von SmB₃O₆.

Auch für SmB₃O₆ konnte mittels thermoanalytischer Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung detektiert werden. (siehe auch Kapitel 4.3).

4.4.6 EuB₃O₆

EuB₃O₆ kristallisiert in der Raumgruppe I 2/a ($a_1=6,2830(9)$, $a_2=8,0331(6)$, $a_3=7,8406(7)$ Å, $\alpha_2=93,70(1)^\circ$). Die Struktur von EuB₃O₆ ist zur Struktur von LaB₃O₆ isotyp und ist am Beispiel des La-Borats in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Die Ortsparameter und die

Charakterisierung der $[\text{BO}_3]$ -, $[\text{BO}_4]$ - und $[\text{EuO}_{10}]$ - Polyeder sind in Anhang 23 und 26 bis 29 wiedergegeben.

Das Eu-Borat zeigt anhand thermischer Untersuchungen keine Hinweise auf Phasenumwandlungen im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C . (siehe auch Kapitel 4.3).

4.4.7 GdB_3O_6

Die Kristallstruktur von GdB_3O_6 (RG I 2/a; $a_1=6,2472(10)$, $a_2=8,0232(17)$, $a_3=7,8274(12)$ Å, $\alpha_2=93,648(13)$) ist zu der von LaB_3O_6 isotyp. Der Strukturtyp ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Die Ortsparameter, die Bindungslängen und Bindungswinkel in den $[\text{BO}_3]$ - und $[\text{BO}_4]$ -Gruppen sowie in den $[\text{GdO}_{10}]$ -Polyedern sind in Anhang 24 und 26 bis 29 tabelliert.

Die thermoanalytischen Untersuchungen (siehe auch Kapitel 4.3) ergaben, dass GdB_3O_6 zumindest in Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung durchläuft.

4.4.8 TbB_3O_6

Zwei unterschiedliche Phasen für Terbium-Borat der Zusammensetzung TbB_3O_6 wurden während der Syntheseveruche erhalten: ein monoklines Tb-Borat aus dem ternären System $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (siehe Kapitel 3.5.2.3) und ein orthorhombisches Tb-Borat aus dem ternären System $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (siehe Kapitel 3.5.3.1).

4.4.8.1 *Monoklines TbB_3O_6*

TbB_3O_6 , das in der Raumgruppe RG I 2/a kristallisiert, beendet die Reihe der isostrukturellen monoklinen Borate SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$ (siehe auch Kapitel 4.4.1-4.4.7). Die gemessenen Gitterkonstanten betragen $a_1=6,2147(4)$, $a_2=8,0225(5)$, $a_3=7,8111(7)$ Å, $\alpha_2=93,44(1)^\circ$. Die Strukturbeschreibung findet sich am Beispiel des La-Borats in Kapitel 4.4.1. Die Atomkoordinaten, die Bindungslängen und Bindungswinkel für die Struktur von TbB_3O_6 sind in Anhang 25 bis 29 tabellarisch wiedergegeben.

Bei einer DTA-Untersuchung wurde für diese Verbindung ein thermischer Effekt bei ca. 920°C beobachtet, der in der DTA-Kurve als ein schwacher Peak zu erkennen ist (Abbildung 64). Der Schmelzpeak selbst ist nicht auf der Abbildung zu sehen und liegt bei ca. 970°C . Nach Abkühlen auf 50°C wurde die gleiche Probe noch einmal mit der Heizrate 15°C

gemessen und dieser thermische Effekt wies gute Reproduzierbarkeit auf. Dieser thermische Effekt zeugt möglicherweise von einer Phasenumwandlung.

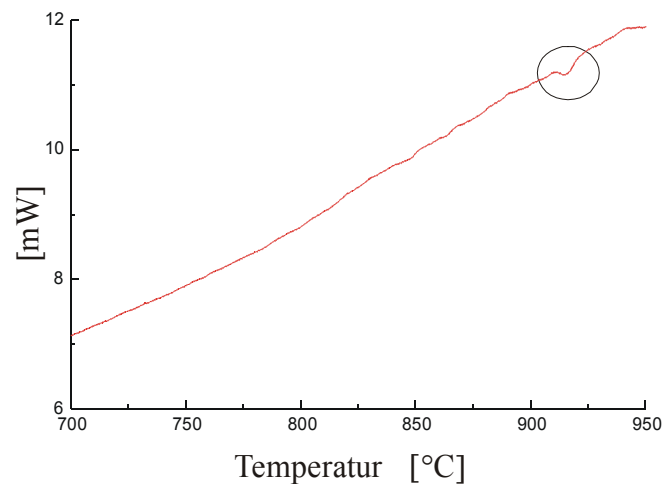


Abb. 64: Die DTA-Kurve von Tb₃O₆ (RG I2/a)

Temperaturabhängige polarisationsoptische Untersuchungen an Tb₃O₆ (siehe Kapitel 4.3.3) zeigten, dass im Temperaturbereich von ca. -120° bis -140° C eine diskontinuierliche Änderung der Interferenzfarben der Kristalle auftritt, bei der die Kristalle schlagartig ihre Transparenz verlieren. Außerdem entluden sich die inneren Spannungen so plötzlich und stark, dass die Kristalle während der Messungen hüpfen. Diesem Effekt konnte man entgegenwirken, in dem man eine Glasplatte über die Kristalle auflegte. Bei Raumtemperatur waren die ursprünglichen Interferenzfarben wieder zu sehen. Die Qualität der Kristalle hatte jedoch deutlich gelitten, sie waren mehr oder weniger stark in Einzelstücke zerrissen. Das deutet auf eine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich hin. Diese Problematik wurde mit Hilfe temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie näher analysiert.

Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen wurden an Tb₃O₆ sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $-173,2^{\circ}$ C durchgeführt (siehe Kapitel 4.2). Die Röntgenpulveraufnahmen sind in Abbildung 65 dargestellt und belegen das Auftreten struktureller Veränderungen von Tb₃O₆ bei der Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen -120° und -140° C.

Anhand der gemessenen Pulverdaten wurde die Metrik der Tieftemperaturmodifikation von Tb₃O₆ bestimmt. Mit Hilfe des Peakanalyseprogramms Win XPOW wurde für jeden Reflex Winkellage (2θ), Intensität und Halbwertsbreite berechnet. Die Positionen von Standardreflexen wurden überprüft und damit eine 2θ -Nullpunktkorrektur vorgenommen. Diese Methode wurden auch für die Verbindungen DyB₃O₆, HoB₃O₆ und ErB₃O₆ verwendet (siehe Kapitel 4.4.9, 4.4.10, 4.4.11). Für Tb₃O₆ bei $-173,2^{\circ}$ C konnte das entsprechend vorbereitete Pulverdiagramm nach dem TREOR-Verfahren mit einer orthorhombischen

4. Strukturelle Untersuchungen

Elementarzelle und den Metrikparametern $a_1=6,141(3)$, $a_2=8,213(3)$, $a_3=7,780(8)$ Å (FOM 4,3) vollständig indiziert werden. Im Vergleich mit der Metrik des orthorhombischen Tb-Borats (RG Pnma) (siehe Kapitel 4.4.8.2) können die Gitterkonstanten von TbB_3O_6 bei $-173,2^\circ\text{C}$ folgendermaßen beschrieben werden: $a_1 \approx \frac{1}{2} a_3$; $a_2 \approx \frac{1}{2} a_1$; $a_3 \approx a_2$, wobei a_1 , a_2 , a_3 die Metrik von TbB_3O_6 (RG Pnma) ist.

4. Strukturelle Untersuchungen

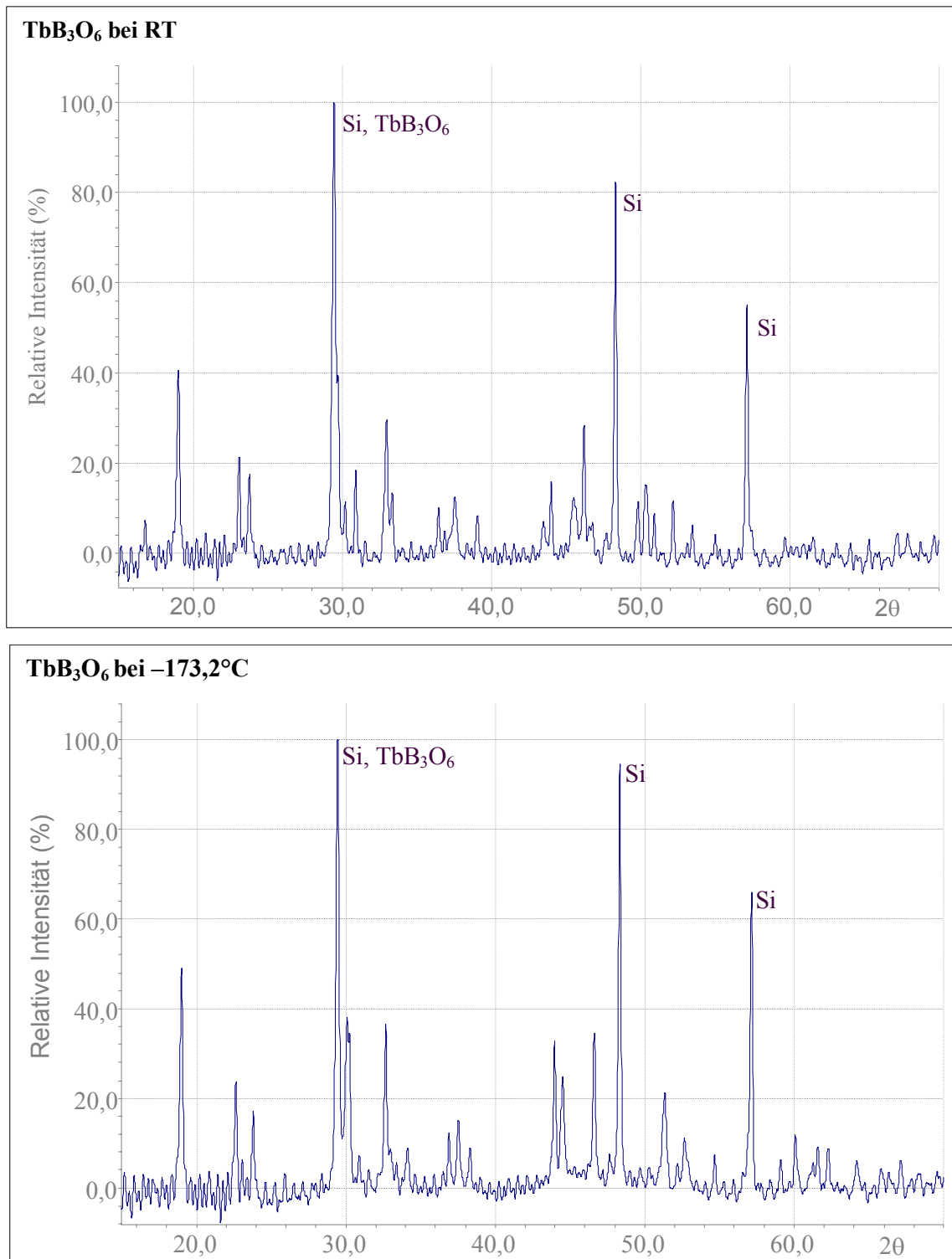


Abb. 65: Ausschnitte aus den Röntgenpulverdiagrammen der Raum- und Tieftemperaturphase (bei -173,2°C) von TbB₃O₆. In den Diagrammen sind die Peaks von Si (Standard) bezeichnet

4.4.8.2 Orthorhombisches TbB_3O_6

Das orthorhombische Terbium-Borat kristallisiert in der Raumgruppe Pnma. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle ($a_1=16,028(3)$, $a_2=7,4264(8)$, $a_3=12,299(2)$ Å) stimmen gut mit den Werten aus der Literatur [Pakhomov et al. 1971; Nikelski und Schleid, 2002] überein.

Unabhängig von dieser Arbeit wurde erst kürzlich die Struktur des orthorhombischen Terbium-Borats von Nikelski und Schleid vollständig strukturell untersucht. Die Ortsparameter sind im Anhang 31 wiedergegeben.

Die orthorhombische Struktur ist aus Boratgruppe $[B_6O_{16}]$ und vier kristallographisch unterschiedlichen $[TbO_8]$ -Polyedern aufgebaut (Abbildung 66).

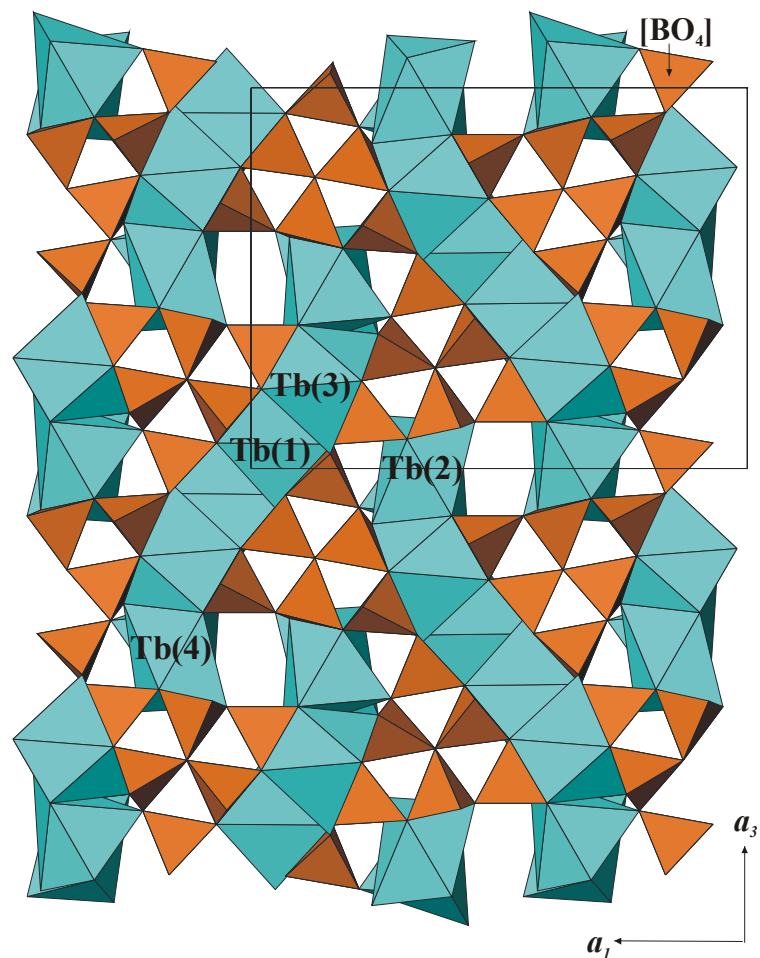


Abb. 66: Die Struktur des orthorhombischen TbB_3O_6 entlang $[010]$

Die Boratgruppe $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$:

Die sechs kristallographisch unterschiedlichen B-Atome (Anhang 31) sind nahezu ideal tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Diese sechs Tetraeder sind miteinander über Sauerstoffatome zu einer Gruppe $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ verknüpft (Abbildung 67).

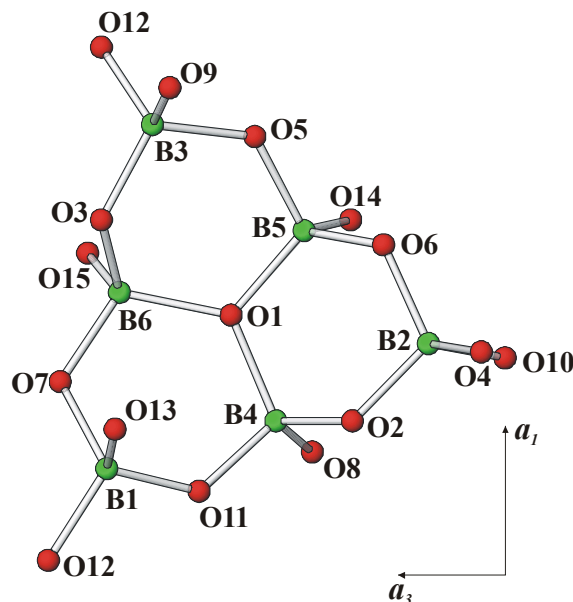


Abb. 67: $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ -Gruppe in der Struktur des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma)

Dabei sind die drei Tetraeder der Boratome B4, B5 und B6 über das gemeinsame Sauerstoffatom O1 miteinander verbunden. Dieses Sauerstoffatom befindet sich im Zentrum des insgesamt dreieckigen Borat-Baumotivs $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$; es ist trigonal-planar von drei Bor-Atomen koordiniert. Diese dreifache B-Koordination eines Sauerstoffatoms $[\text{OB}_3]$ ist in Boraten nicht häufig anzutreffen. In der Literatur ist das dreifach koordinierten Sauerstoffatom nur für wasserhaltige Verbindungen bekannt (z. B. Tunellit $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Burns und Hawthorne, 1994], Strontioborit $\text{SrB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$ [Brovkin et al., 1975], Nobleit $\text{CaB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Clark et al., 1964], Aristarainit $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Ghose und Wan, 1977], Aksait $\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Dal Negro und Ungaretti, 1971], Rivadavit $\text{Na}_6\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [Dal Negro und Ungaretti, 1973] und Macalisterit $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [Dal Negro et al., 1969]).

Die $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ -Gruppen sind über das gemeinsame Sauerstoffatom O10 untereinander verknüpft und bilden unendliche Ketten in Richtung der \mathbf{a}_3 -Achse (Abbildung 66). Je zwei $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder kristallographisch äquivalenter Bor-Atome sind über eine Ecke zu Tetraederdoppeln $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ verbunden, so dass die Ketten zu stark gewellten Schichten

$[(BO_2)]_{\infty}$ über sechs Sauerstoffatome (O4, O8, O9, O13, O14, O15) parallel (100) verknüpft sind (Abbildung 68).

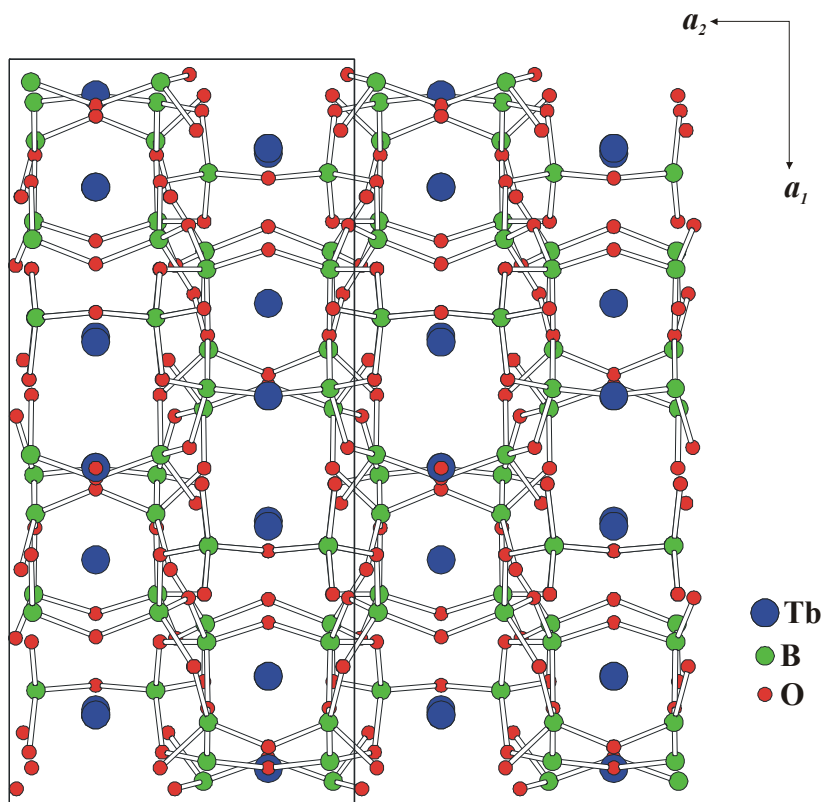


Abb. 68: Die Struktur des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma) entlang [001]

Die B-O-Abstände in den $[BO_4]$ -Gruppen des orthorhombischen TbB_3O_6 variieren stark von 1,43(1) bis 1,54(2) Å (Anhang 32) im Vergleich zu denen des monoklinen Terbium-Borats (1,440(5)- 1,489(6) Å), die Mittelwerte sind aber in guter Übereinstimmung mit jenen in anderen Boraten dreiwertiger Lanthanide mit tetraedrisch koordiniertem Bor. Die O-B-O Winkel liegen in Bereich von $102,2(8)^\circ$ bis $114,3(8)^\circ$ (Anhang 32) und streuen sogar etwas weniger stark als jene in der $[BO_4]$ -Gruppe des monoklinen TbB_3O_6 ($102,3(2)^\circ$ - $117,9(6)^\circ$).

$[TbO_8]$ -Polyeder:

Die Koordinationspolyeder um die Tb-Kationen sind nicht regulär ausgebildet, sie können viel mehr als verzerrte quadratische Antiprismen oder doppelt überkappte trigonale Prismen (Abbildung 69) angesehen werden. Die Tb-O-Bindungslängen innerhalb der $[TbO_8]$ -Polyeder überstreichen mit 2,266(7) bis 2,878(10) Å ein relativ breites Intervall vor allem für das Tb4 Atom (siehe Anhang 33).

Die Tb-Polyeder sind sowohl über Ecken als auch über gemeinsame Kanten und Flächen miteinander ebenfalls zu stark gewellten Schichten der Zusammensetzung $[(\text{Tb}_2\text{O}_{11})^{16-}]_{\infty}$ parallel (001) verknüpft. Diese Schichten verbinden untereinander die Oxoborat-Schichten $[(\text{BO}_2)]_{\infty}$.

Die fünfzehn kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatome haben Koordinationszahlen drei und vier, dabei wird O1 nur von drei B-Kationen koordiniert, neun Sauerstoffatome sind von zwei B-Atomen und einem Tb-Atom koordiniert, vier Sauerstoffatome haben eine Koordinationsumgebung von zwei B- und zwei Tb- Atomen und schließlich bildet O12 die terminale Ecke der Oxoborat-Baugruppen und koordiniert als einziges Sauerstoffatom nur ein B-Kation, dafür jedoch drei Tb-Kationen.

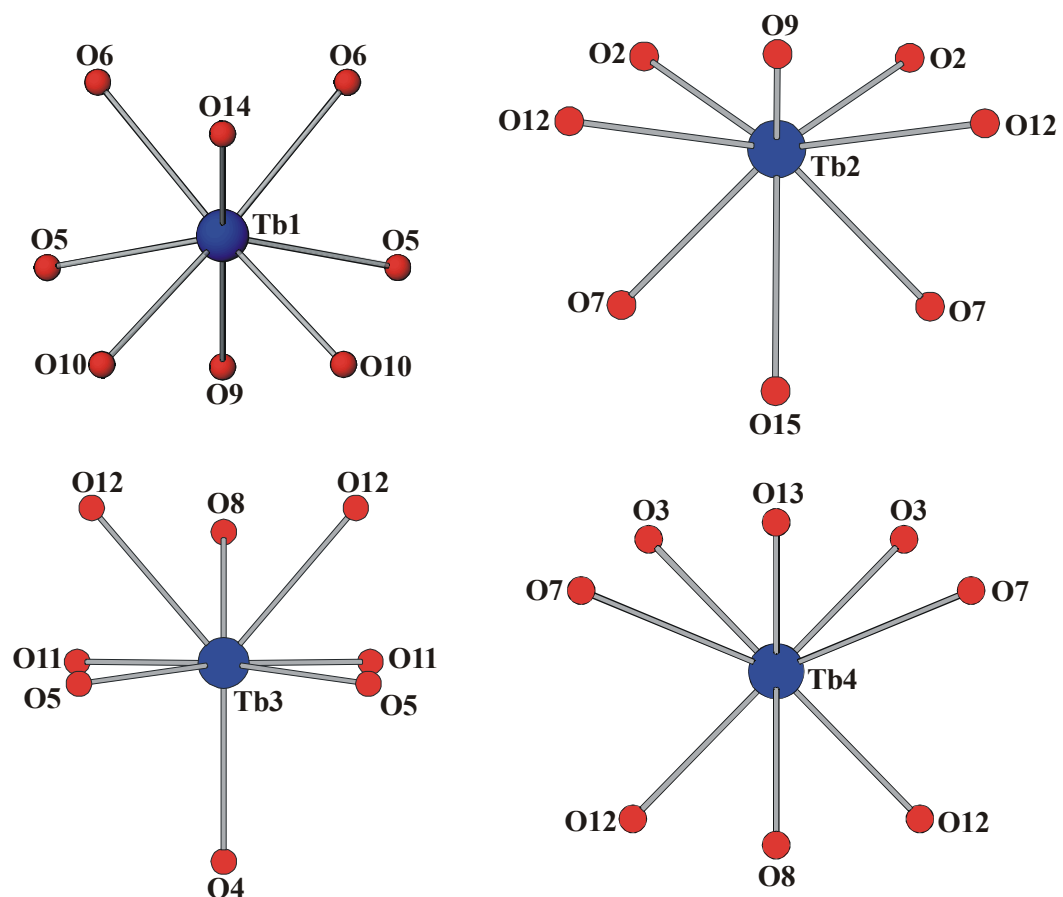


Abb. 69: $[\text{TbO}_8]$ -Polyeder in der Struktur von orthorhombischem TbB_3O_6 (RG Pnma)

4.4.9 „ DyB_3O_6 “

Dysprosium-Borat wurde an einem Röntgenpulverdiffraktometer STADIP-MP gemessen (siehe auch Kapitel 4.2). Die Röntgenpulverdiagramme der Dy-Boratphase und der Tieftemperaturform von TbB_3O_6 sind einander ähnlich, so dass angenommen werden kann,

4. Strukturelle Untersuchungen

dass es sich um DyB_3O_6 handelt (siehe Abbildungen 70 und 65). Die Metrik der Elementarzelle wurde in Analogie zum Tieftemperaturform von TbB_3O_6 (siehe Kapitel 4.4.8.1) mittels des DICVOL-Verfahrens (Louer's Algorithmus) in orthorhombischer Symmetrie bestimmt: $a_1=6,117(7) \text{ \AA}$, $a_2=8,223(8)$, $a_3=7,764(17)$, (FOM 5,7).

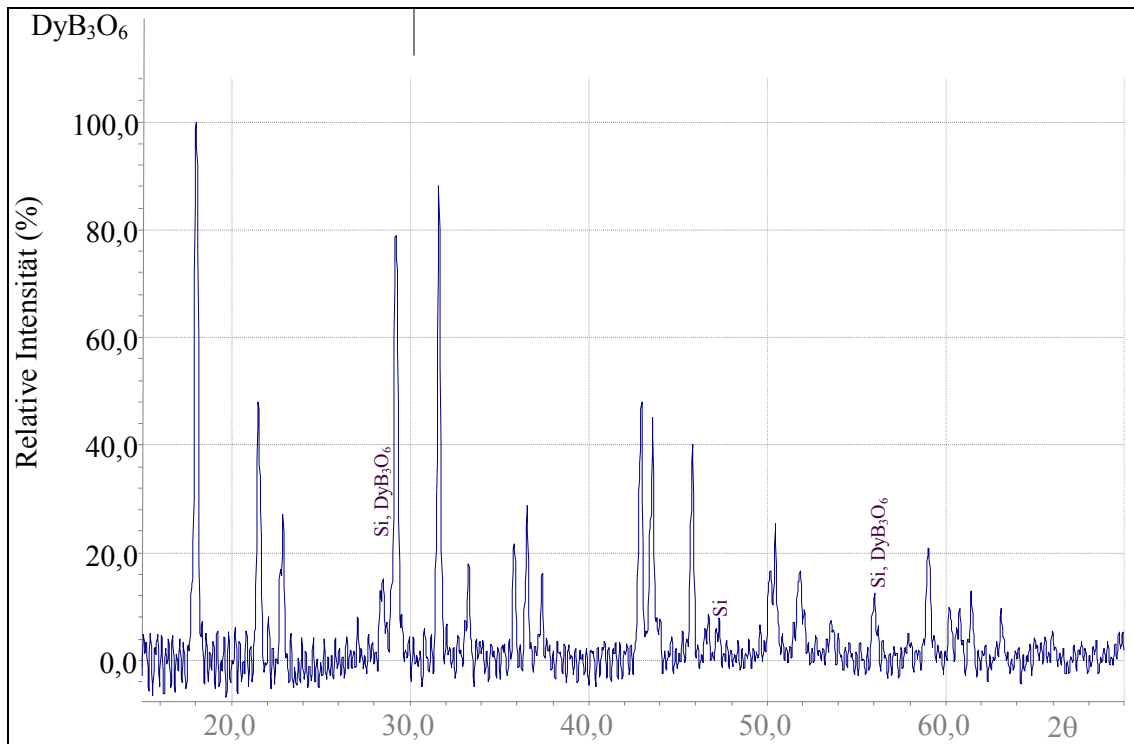


Abb. 70: Das Röntgenpulverdiagramm von „ DyB_3O_6 “ (STADIP-MP Diffraktometer). Im Diagramm sind die Peaks des Si-Standards gekennzeichnet

4.4.10 „ HoB_3O_6 “

Mit Hilfe der Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen am STADIP-MP Diffraktometer (siehe Kapitel 4.2) wird das erhaltene Pulverdiagramm für Ho-Borat analysiert und die Metrik der Elementarzelle mittels des TREOR- und des DICVOL-Verfahrens bestimmt: $a_1=15,9318$, $a_2=7,4006$, $a_3=12,9318 \text{ \AA}$ (FOM 3,6) (nach TREOR-Verfahren) und $a_1=15,927(8)$, $a_2=7,392(9)$, $a_3=12,233(8) \text{ \AA}$ (FOM 5,3) (nach DICVOL-Verfahren). Die Gitterkonstanten wurden in der Raumgruppe $Pnma$ verfeinert: $a_1=15,927(8)$, $a_2=7,392(9)$, $a_3=12,233(8) \text{ \AA}$. Diese Gitterkonstanten der Elementarzelle sind vergleichbar mit denen des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG $Pnma$) (siehe auch Kapitel 4.4.8.2).

4.4.11 „ErB₃O₆“

Die Metrik von Er-Borat wurde anhand von an einem Röntgen-Pulverdiffraktometer PW1800 (PHILIPS) gemessenen Daten nach dem TREOR-Verfahren bestimmt und in der Raumgruppe Pnma verfeinert: $a_1=15,875(4)$, $a_2=7,3818(19)$, $a_3=12,1972(23)$ Å (FOM 1,2). Auch für Er-Borat ist die Metrik sehr ähnlich der des orthorhombischen TbB₃O₆ (RG Pnma) (siehe Kapitel 4.4.8.2).

4.5 SEBO₃ (SE=La, Pr, Nd und Sm)

4.5.1 LaBO₃

Die Struktur des untersuchten La-Borats entspricht dem orthorhombischen Aragonit-Typ. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Pnma. Die ermittelten Gitterkonstanten der Elementarzelle haben folgende Werte: $a_1=5,1091(1)$, $a_2=5,8739(2)$, $a_3=8,2593(2)$ Å. Die Ortsparameter, die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind in Anhang 34, 35, 38, 39 wiedergegeben.

In der Struktur liegen zwei Sauerstoffatome einer [BO₃]-Gruppe parallel zu der Achse a_1 ; außerdem liegt eine Spiegelebene senkrecht zur [BO₃]-Gruppe (Abbildung 71). Innerhalb ihrer Standardabweichung können die [BO₃]-Gruppen als planar angesehen werden.

Die B-O Abstände liegen im Bereich von 1,369(3) Å bis 1,385(5) Å mit einem mittleren Wert von 1,374(4) Å. Das La-Atom wird von neun Sauerstoffatomen koordiniert (Abbildung 72). Die La-O Abstände reichen von 2,454(3) Å bis 2,722(1) Å mit einem mittleren Wert von 2,594(2) Å.

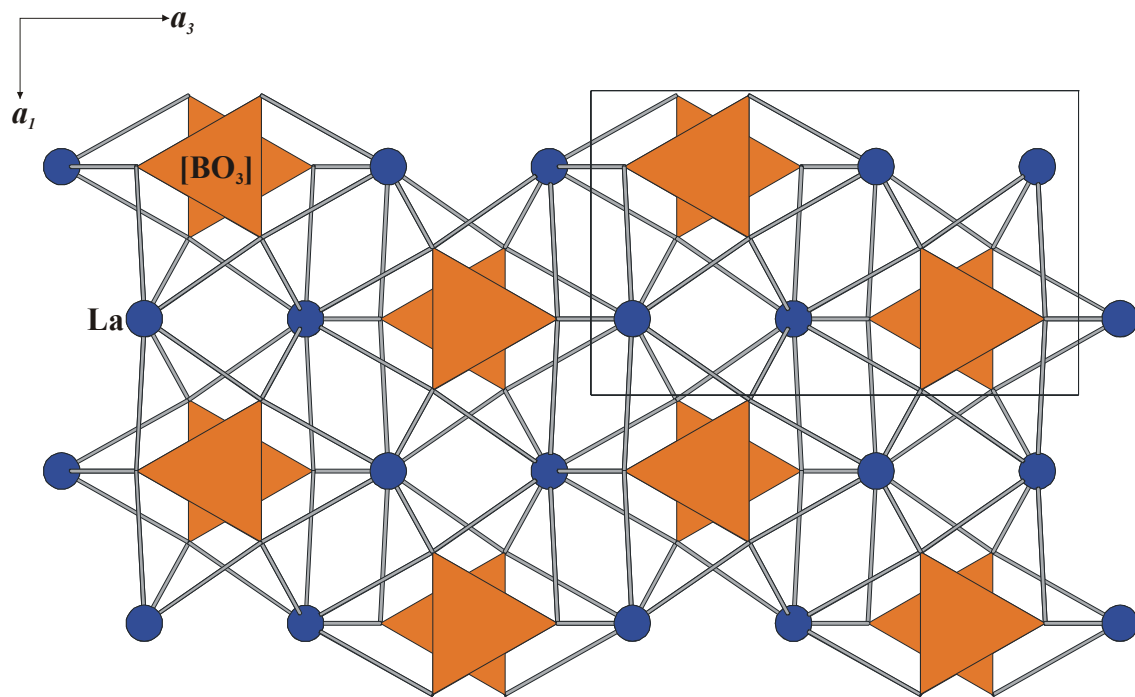


Abb.71: Projektion der Struktur von LaBO_3 (Aragonit-Typ) parallel $[010]$

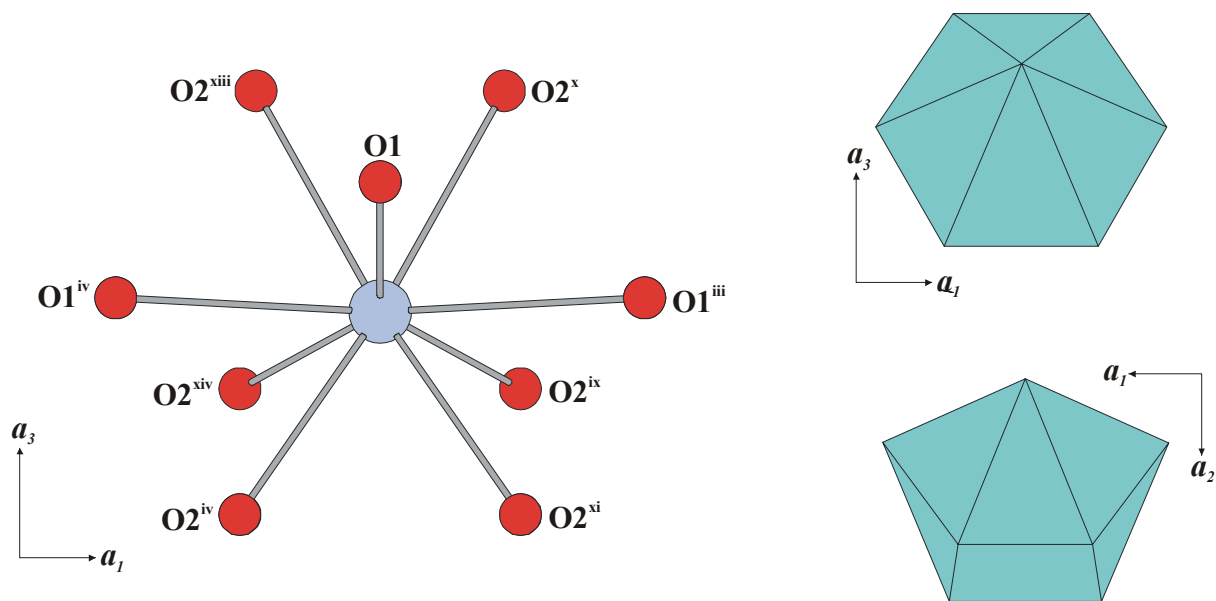


Abb. 72: Koordinationspolyeder um das La-Atom in der Struktur von LaBO_3 (Aragonit-Typ)

4.5.2 PrBO₃

Die Struktur von PrBO₃ ist zu der Struktur von LaBO₃ isotyp. (RG Pnma; $a_1=5,0623(2)$, $a_2=5,7671(2)$, $a_3=8,1305(3)$ Å). Die Strukturbeschreibung findet sich in 4.5.1.

Die Strukturparameter für PrBO₃ sind in Anhang 36, 38, 39 tabelliert.

4.5.3 NdBO₃

Das Nd-Borat ist zum La-Borat isostrukturell (RG Pnma; $a_1=5,0436(2)$, $a_2=5,7308(4)$, $a_3=8,0812(4)$ Å). Dieser (Aragonit)-Strukturtyp wird in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die Ortsparameter und die Charakterisierung der Geometrie der [BO₃]- und der [NdO₉]- Polyeder sind in Anhang 37, 38 und 39 wiedergegeben.

4.5.4 SmBO₃

Das erhaltene Sm-Borat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Gitterkonstanten der Elementarzelle: $a_1=6,243(2)$, $a_2=6,5067(9)$, $a_3=6,5067(8)$ Å, $\alpha_1=93,369(9)$, $\alpha_2=107,78(5)$, $\alpha_3=107,83(5)^\circ$. Die Messdaten und die Atomkoordinaten sind in Anhang 40 und 41 tabelliert. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch unterschiedlichen isolierten planaren [BO₃]-Gruppen und zwei unterschiedlichen [SmO₈]-Polyedern (siehe Abbildungen 73 und 74). Die Sm-Polyeder sind miteinander über gemeinsamen Ecken und Kanten verknüpft.

Die B-O Abstände liegen im Bereich von 1,35(3) bis 1,41(3) Å mit einem mittleren Wert von 1,38(3) Å für B1 und von 1,33(3) bis 1,44(2) Å mit einem mittleren Wert von 1,38(2) Å für B2. Der ideale Bindungswinkel in den [BO₃]-Gruppen ist verzerrt (siehe Anhang 42). Die SE-O Abstände reichen von 2,29(2) Å bis 2,61(1) Å mit einem mittleren Wert von 2,44(2) Å für Sm1 und von 2,30(3) bis 2,68(2) Å mit einem mittleren Wert von 2,47(2) Å für Sm2.

Die Strukturparameter von SmBO₃ sind in Anhang 41 bis 43 tabelliert.

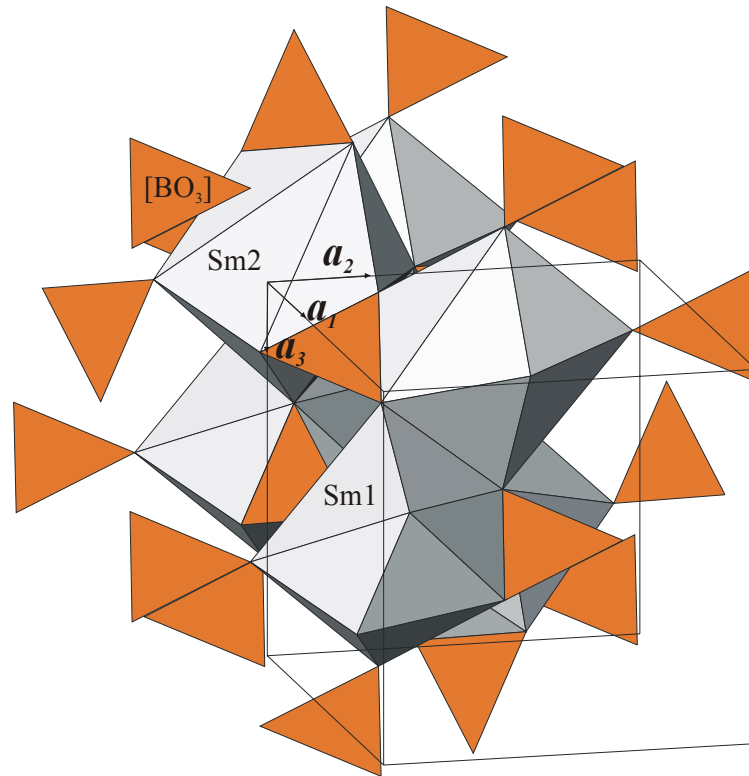


Abb. 73: Die Struktur von SmBO₃ (RG $P\bar{1}$)

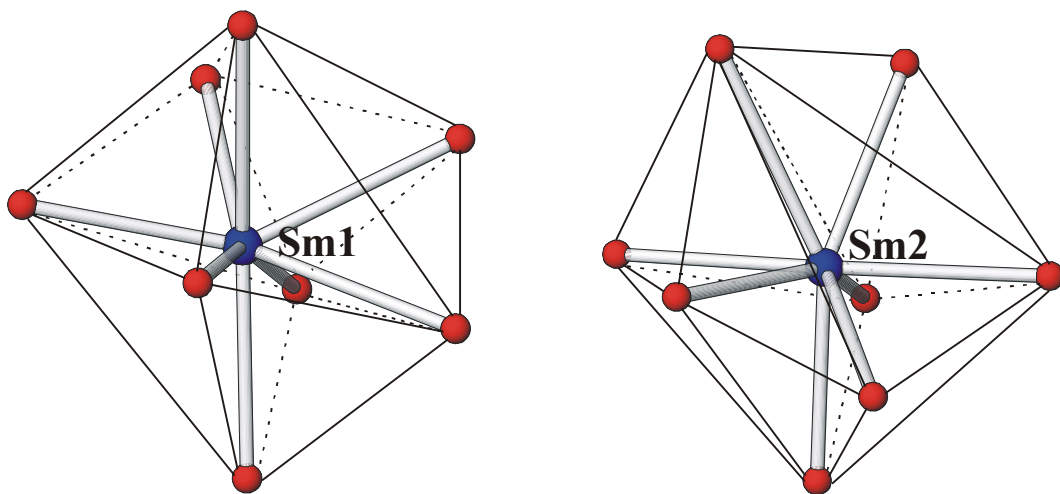


Abb. 74: Die [SmO₈]-Polyeder in der Struktur von SmBO₃ (RG $P\bar{1}$)

4.6 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen

Die Strukturen der monoklinen SEB_3O_6 (SE=La-Tb), des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma) und von SEBO_3 (SE=La, Pr-Sm) wurden in dieser Arbeit vollständig untersucht. Für die Tieftemperaturmodifikation von TbB_3O_6 und für die Dy-, Ho-, Er-Borate vom Typ SEB_3O_6 wurde die Metrik bestimmt.

Tabelle 9 gibt sowohl die in dieser Arbeit aus den Einkristallstrukturanalysen als auch aus den Röntgenpulveranalysen bestimmten Gitterkonstanten (farbig hervorgehoben) und die Gitterkonstanten aus der Literatur wieder.

Die Strukturen der monoklinen SEB_3O_6 (SE=La-Tb) sind isotyp. Alle Verbindungen in der Reihe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe I 2/a. Die Gitterkonstanten a_1 , a_2 , a_3 und das Volumen der Elementarzelle nehmen, wie erwartet, mit steigendem SE-Radius zu. Dies kann man deutlich in den Abbildungen 75 und 76 beobachten.

Die Tieftemperaturmodifikation von TbB_3O_6 und Raumtemperaturmodifikation von DyB_3O_6 sind wahrscheinlich isostrukturell. Die beiden Verbindungen haben eine ähnliche Metrik, sie besitzen Gitterkonstanten a_1 , a_2 , a_3 , deren Werte vergleichbar sind mit denen der monoklinen SEB_3O_6 (SE=La-Tb) (siehe Tabelle 9 und Abbildung 75), sie weisen jedoch orthorhombische Symmetrie auf.

Zwei Gitterkonstanten (a_1 , a_3) der Elementarzelle der orthorhombischen, wahrscheinlich isotypen Borate für SE=Tb, Ho, Er sind etwa doppelt so groß wie die der monoklinen Elementarzelle. Die dritte Konstante a_2 ist in ihrer Dimension sehr ähnlich, daraus folgt, dass das Volumen der Elementarzelle der orthorhombischen Borate in etwa vier mal größer ist als das der monoklinen Borate (siehe Abbildung 75).

4. Strukturelle Untersuchungen

| SEB ₃ O ₆ | RG | a ₁ [Å] | a ₂ [Å] | A ₃ [Å] | α ₂ [°] | V[Å ³] | |
|-------------------------------------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| LaB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,4978(6) | 8,1645(6) | 7,9540(8) | 93,663(12) | 421,11 | |
| | | 6,509(8) | 8,172(5) | 7,983(4) | 93,43(7) | | Abdulaev et al. (1981) |
| CeB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,4468(2) | 8,1266(3) | 7,9300(2) | 93,639(6) | 414,62 | |
| | | 6,343(2) | 8,069(1) | 7,875(1) | 93,58(2) | | Weidelt (1970) |
| PrB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,4117(3) | 8,0988(3) | 7,9083(2) | 93,720(3) | 409,79 | |
| | | 6,415(2) | 8,101(2) | 7,907(2) | 93,68(2) | | Weidelt (1970) |
| NdB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,3702(5) | 8,0816(5) | 7,8903(4) | 93,736(6) | 405,34 | |
| | | 6,364(2) | 8,079(2) | 7,883(1) | 93,69(2) | | Weidelt (1970) |
| SmB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,3142(5) | 8,0548(6) | 7,8607(8) | 93,69(1) | 398,96 | |
| | | 6,312(3) | 8,049(1) | 7,853(1) | 93,68(3) | | Weidelt (1970) |
| EuB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,2830(9) | 8,0331(6) | 7,8406(7) | 93,70(1) | 394,91 | |
| | | 6,300(4) | 8,033(4) | 7,832(8) | 93,70(1) | | Weidelt (1970) |
| GdB ₃ O ₆ | I 2/a | 6,2472(10) | 8,0232(17) | 7,8274(12) | 93,648(13) | 391,53 | |
| | | 6,296(5) | 8,027(5) | 7,803(9) | 93,38(1) | | Weidelt (1970) |
| TbB ₃ O ₆ * | I 2/a | 6,2147(4) | 8,0225(5) | 7,8111(7) | 93,44(1) | 388,74 | |
| | | 6,296(6) | 8,014(5) | 7,808(4) | 93,64(6) | | Weidelt (1970) |
| TbB ₃ O ₆ ** | | 6,141(3) | 8,213(3) | 7,780(8) | 90 | 392,39 | |
| DyB ₃ O ₆ | | 6,117(7) | 8,223(8) | 7,764(9) | 90 | 390,49 | |
| TbB ₃ O ₆ *** | Pbnm | 12,299(2) | 16,028(2) | 7,4264(8) | 90 | 1463,95 | |
| | | 12,39(2) | 16,06(2) | 7,37(1) | 90 | | Pakhomov et al. (1971) |
| HoB ₃ O ₆ | Pbnm (?) | 12,233(8) | 15,927(8) | 7,392(9) | 90 | 1440,4 | |
| ErB ₃ O ₆ | Pbnm (?) | 12,197(2) | 15,875(4) | 7,382(2) | 90 | 1429,4 | |

Tabelle 9: Die gemessene Metrik von SEB₃O₆ (SE=La-Er) ist den Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt. * TbB₃O₆ aus dem ternären System PbO-Tb₂O₃-B₂O₃; *** TbB₃O₆ aus dem ternären System Li₂O-Tb₂O₃-B₂O₃; ** Tieftemperaturmodifikation von TbB₃O₆. Die Metrik der orthorhombischen SEB₃O₆ (SE=Tb, Ho, Er) wird in der RG Pbnm beschrieben

4. Strukturelle Untersuchungen

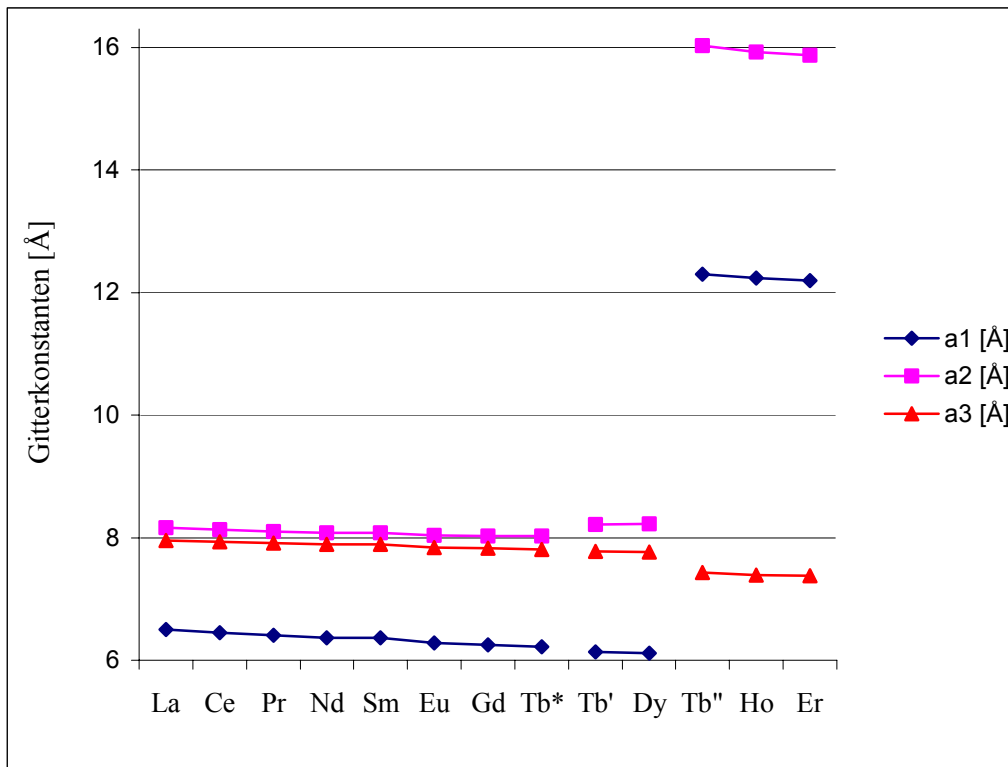


Abb. 75: Grafische Darstellung der Gitterkonstanten der Elementarzellen von SEB_3O_6 (SE=La-Er), wobei Tb* für TbB_3O_6 (RG I2/a) aus dem ternären System $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und Tb' für TbB_3O_6 (RG Pnma) aus dem ternären System $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ steht; Tb'' stellt die Tieftemperaturmodifikation von TbB_3O_6 dar

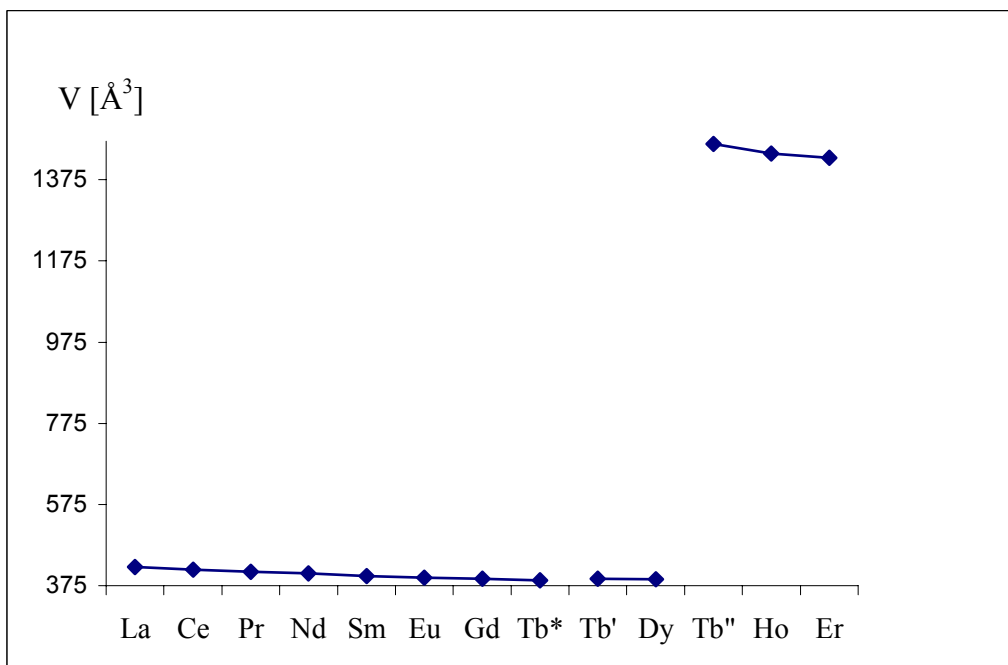


Abb. 76: Grafische Darstellung des Volumens der Elementarzellen von SEB_3O_6 (SE=La-Er), wobei Tb* für TbB_3O_6 (RG I2/a) aus dem ternären System $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und Tb' für TbB_3O_6 (RG Pnma) aus dem ternären System $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ steht; Tb'' stellt die Tieftemperaturmodifikation von TbB_3O_6 dar

4. Strukturelle Untersuchungen

In der Struktur der monoklinen SEB_3O_6 ($SE=La-Tb$) schwanken die B-O Abstände in den $[BO_3]$ -Gruppen in den acht Strukturen von 1,311(6) Å bis 1,419(4) Å, die mittleren Abstände liegen für die jeweilige Struktur bei 1,370(5) Å bis 1,377(4) Å. Die entsprechenden Abstände in den $[BO_4]$ -Gruppen betragen von 1,440(5) Å bis 1,489(9) Å, bei mittleren Abständen von 1,461(7) Å bis 1,473(8) Å (Anhang 26 und 27). In Abbildung 77 sind Bindungslängen B-O der Untersuchungsobjekte grafisch aufgetragen. Die Bindungswinkel und Bindungslängen in den $[BO_3]$ - und $[BO_4]$ -Gruppen sind in guter Übereinstimmung mit den B-O -Abständen in ähnlichen bekannten Verbindungen.

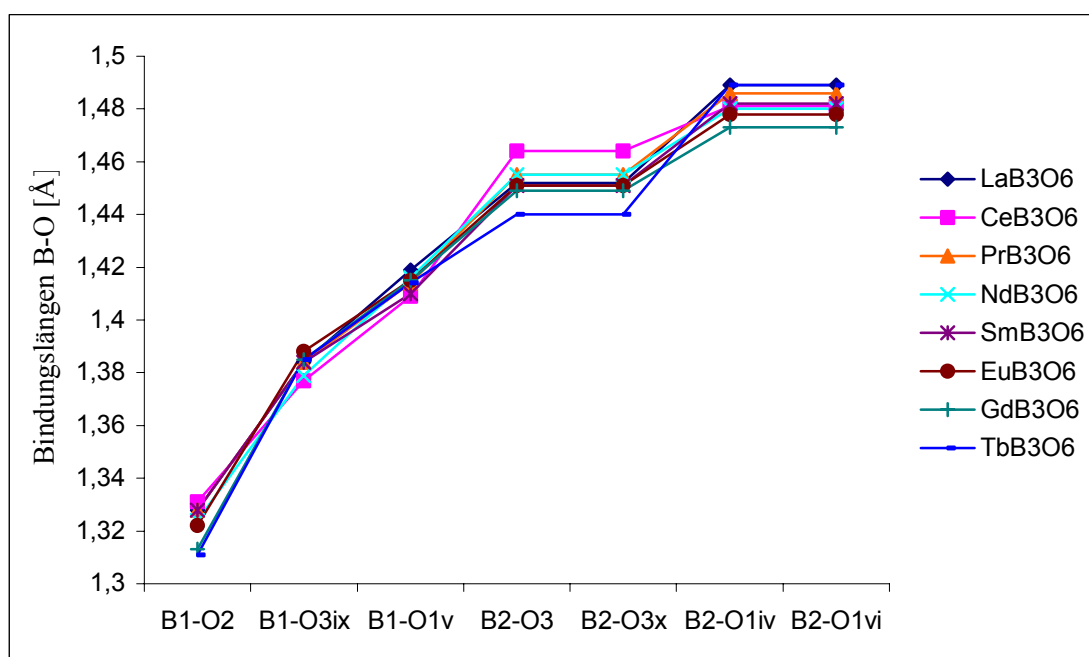


Abb. 77: Vergleich der ermittelten Abstände B-O [Å], innerhalb der $[B_6O_{12}]_n^{6-}$ -Gruppe in der Reihe von SEB_3O_6 ($SE=La-Tb$)

Die Entwicklung der Bindungslängen SE-O in den $[SEO_{10}]$ -Polyedern in allen acht Strukturen der monoklinen SEB_3O_6 ($SE=La-Tb$) ist sehr ähnlich (Abbildung 78). Alle Abstandverläufe steigen un stetig an mit zwei deutlichen Sprüngen, einem $O2^{vi}$ und $O2^{viii}$ sowie $O1$ und $O1^{vii}$. Für La, Ce und Pr gibt es noch einen kleinen Sprung zwischen dem zweiten $O2^{ii}$ und dritten $O3^{vi}$. Alle SE-O Abstände steigen mit steigendem SE-Radius mit Ausnahme der Ce-O1 und Tb-O1 Abstände ($SE-O1^{viii}$ bzw. $SE-O1^i$) und betragen 2,323(3) Å bis 2,831(5) Å mit mittleren Werten von 2,514(3) Å (TbB_3O_6) bis 2,607(3) Å (LaB_3O_6) (Anhang 29). Überraschenderweise ist die Bindungslänge Tb-O1 (2,827(2) Å) fast von gleicher Größe wie die entsprechenden Abstände La-O1 (2,827(2) Å) and Ce-O1 (2,831(5) Å). Die Größe des zweiten Sprungs steigt mit steigendem SE-Radius und beträgt 0,339(4) Å

4. Strukturelle Untersuchungen

bei TbB_3O_6 . Zur Überprüfung der Koordination des Tb-Atoms wurde eine *Bond-Valence* Berechnung durchgeführt. Das Ergebnis der Berechnung spricht unbedingt für eine zehnfache Koordination des Tb-Atoms.

Orthorhombisches TbB_3O_6 (RG $Pnma$) hat ein völlig anderes Baumotiv als das entsprechende monokline Tb-Borat (siehe Kapitel 4.4.8.2). In der Abbildung 79 sind die Abstände Tb-O in Tb-Polyedern sowohl von orthorhombischem Tb-Borat als auch von monoklinem Tb-Borat vergleichend dargestellt.

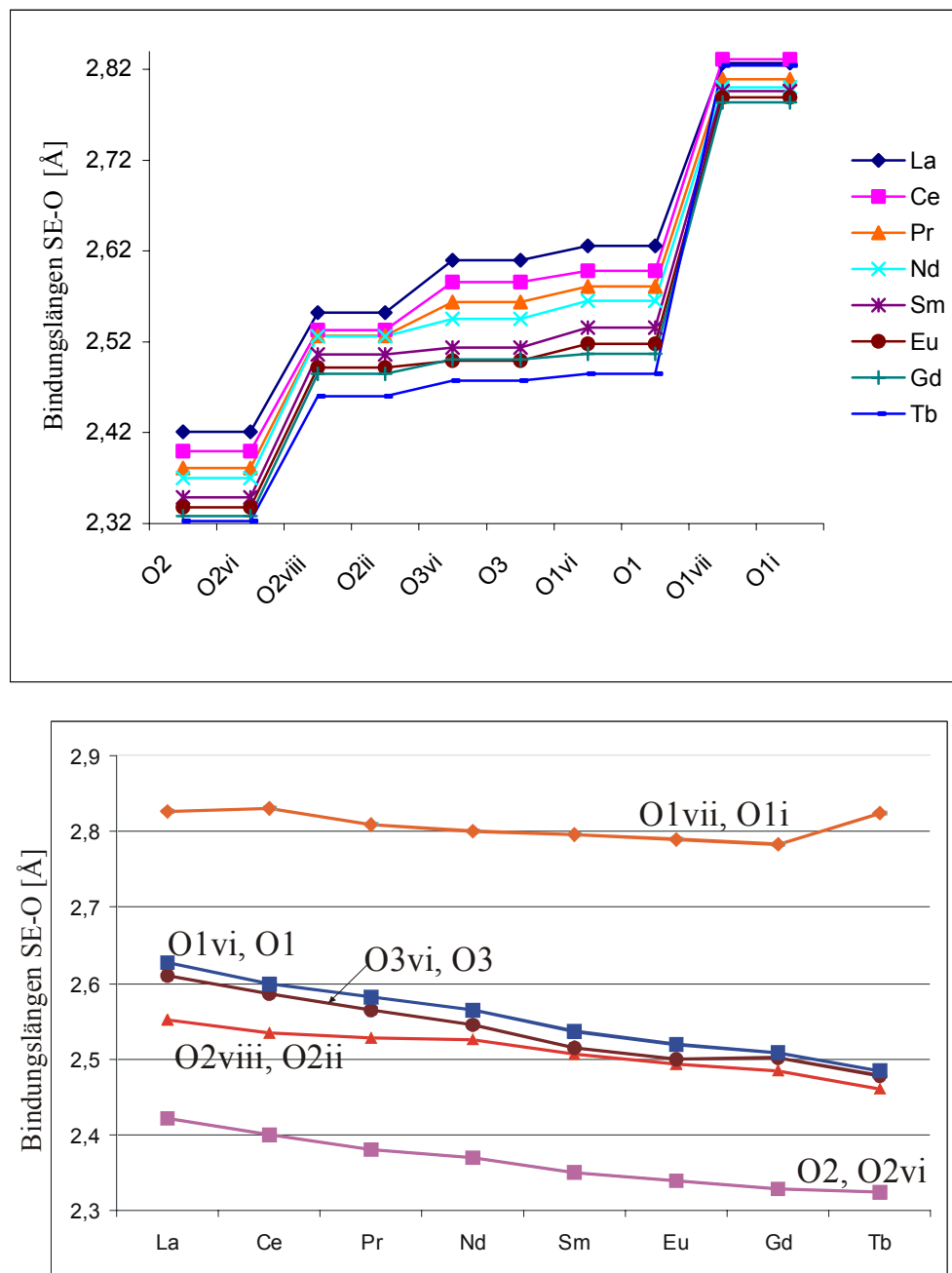


Abb. 78: Grafische Darstellungen der Bindungslängen SE-O [Å] in den $[SEO_{10}]$ -Polyeder, mit SE=La-Tb

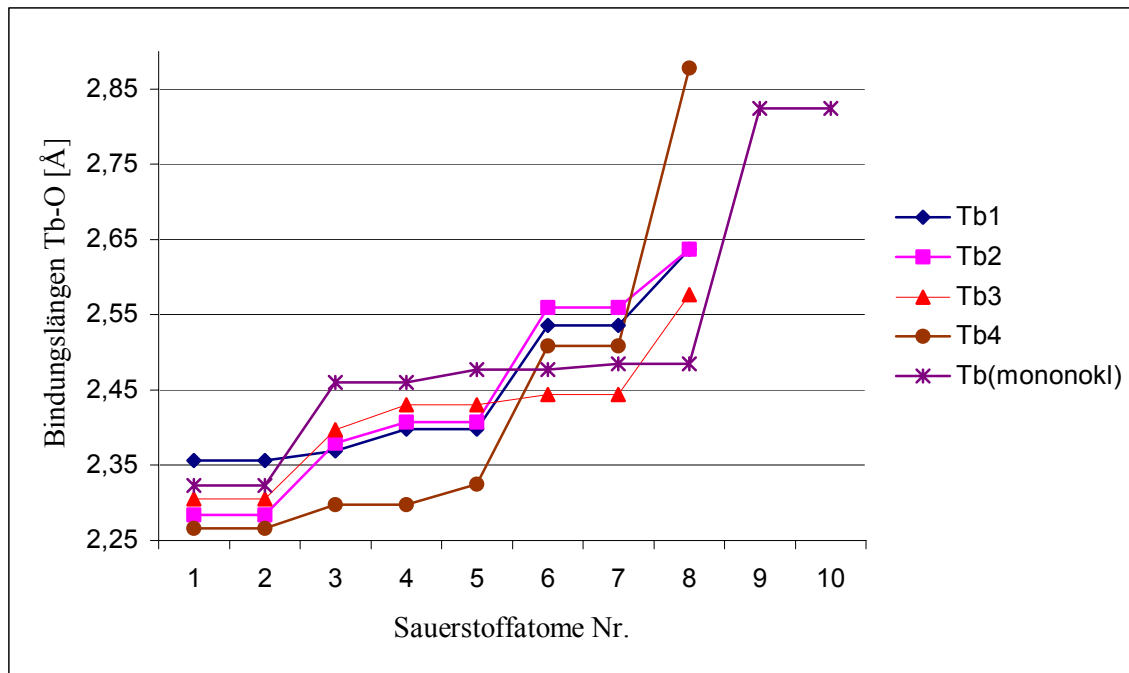


Abb.79: Vergleich der ermittelten Tb-O Abstände [Å], innerhalb der $[\text{TbO}_8]$ -Polyeder des orthorhombischen TbB_3O_6 und der entsprechenden Abstände in dem $[\text{TbO}_{10}]$ -Polyeder des monoklinen TbB_3O_6

Die strukturellen Untersuchungen von SEB_3O_6 (SE=La-Er) zeigten, dass TbB_3O_6 eine wichtige Rolle in der Reihe von SEB_3O_6 mit SE=La-Lu spielt. Einerseits ist das monokline Tb-Borat das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit SE=La-Tb, andererseits könnte TbB_3O_6 den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die „ B_3O_6 -Borate“ der kleinen Seltenerd- Elemente darstellen.

Die Verbindungen SEBO_3 (SE=La, Pr und Nd) bilden eine isostrukturelle Reihe mit Aragonit-Strukturtyp. Tabelle 10 gibt die ermittelten Gitterkonstanten der Elementarzelle (farbig hervorgehoben) zusammen mit den Gitterkonstanten aus der Literatur wieder. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle und SE-O Abstände (siehe Abbildung 80) steigen wie schon bei der SE-Umgebung in der Struktur von SEB_3O_6 mit steigendem SE-Radius.

4. Strukturelle Untersuchungen

| SEBO ₃ | RG | a ₁ [Å] | a ₂ [Å] | a ₃ [Å] | V[Å ³] | |
|-------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| LaBO ₃ | Pnma | 5,1091(1) | 5,8739(2) | 8,2593(2) | 247,86 | |
| | | 5,107 | 5,872 | 8,257 | | Abdulaev et al. (1976)] |
| PrBO ₃ | Pnma | 5,0623(2) | 5,7671(2) | 8,1305(3) | 237,37 | |
| | | 5,061(1) | 5,769(1) | 8,129(1) | | Meyer (1969) |
| NdBO ₃ | Pnma | 5,0436(2) | 5,7308(4) | 8,0812(4) | 233,58 | |
| | | 5,041 | 5,729 | 8,080 | | Levin et al. (1961) |

Tabelle 10: Die gemessene Metrik von SEBO₃ (SE=La, Pr und Nd) ist den Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt

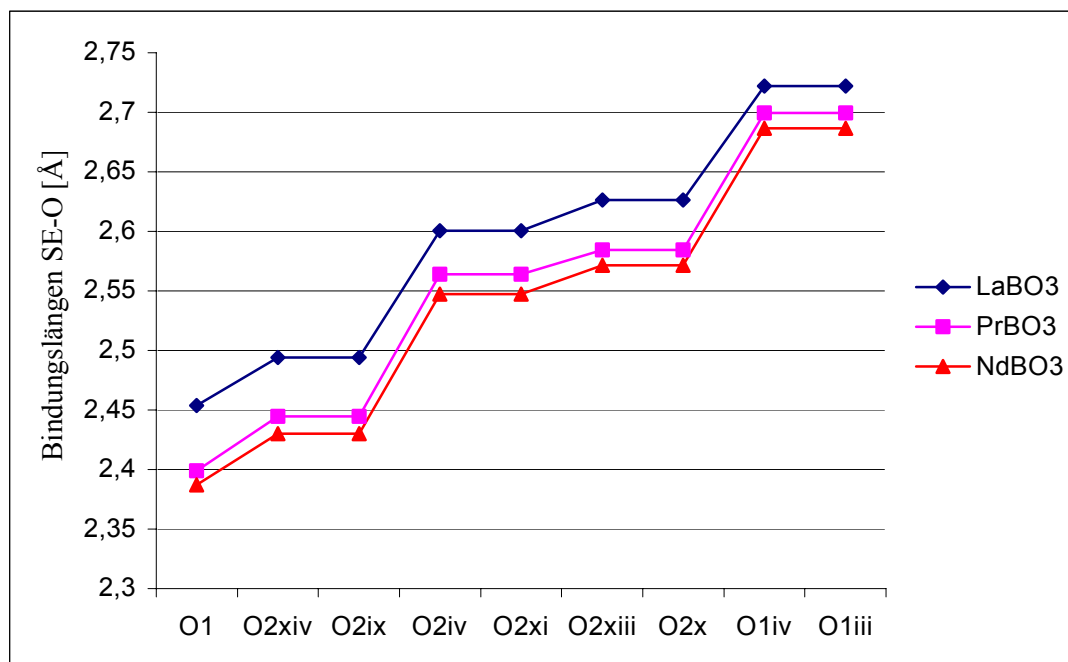


Abb. 80: Grafische Darstellungen der Bindungslängen SE-O [Å] in den [SEO₉]-Polyedern in der Struktur von SEBO₃ (SE=La, Pr, Nd) (Aragonit-Typ)

SmBO₃ kristallisiert triklin in der Hochtemperaturmodifikation vom v-Typ, die die stabile Phase von SmBO₃ bei Raumtemperatur ist.

5 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Substanzfamilien von Boraten der Seltenen Erden mit den Zusammensetzungen SEB_3O_6 und SEBO_3 untersucht. Alle bearbeiteten Boratverbindungen wurden durch Festkörperreaktion und/oder aus Schmelzlösungen oder Schmelzen synthetisiert.

Um SEBO_3 - und SEB_3O_6 -Phasen mit $\text{SE}=\text{La-Lu}$ zu präparieren, wurden verschiedene Synthesewege experimentell ausgelotet, denen sowohl binäre, als auch ternäre Phasensysteme zugrunde liegen. Insbesondere für die Züchtung geeigneter Einkristalle für die Kristallstrukturbestimmung wurden die folgenden ternären Systeme herangezogen: $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{La-Tb}$); $\text{BaO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für TbB_3O_6 ; $\text{PbO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für TbB_3O_6 ; $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{Tb-Er}$); $\text{Na}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{Nd, Sm-Lu}$) und für SEBO_3 ($\text{SE}=\text{La-Dy}$); $\text{K}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{Tb-Lu}$); $\text{Rb}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für DyB_3O_6 und $\text{Cs}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ für SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{Dy}$ und Er). Kristalline SEBO_3 -Phasen konnten für alle SE-Kationen präpariert werden. Im Falle von SEB_3O_6 ist es gelungen, die entsprechende Phase für $\text{SE}=\text{La}$ bis Tb und vermutlich auch für $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$ und Er zu synthetisieren. Die ternären Systeme mit SrO erweisen sich als besonders geeignet für die Züchtung größerer Kristalle von SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Gd . Für TbB_3O_6 zeigten die Syntheseveruche aus den ternären Systemen $\text{PbO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ die besten Ergebnisse bezüglich Kristallgröße und Kristallqualität. Für $\text{SE}=\text{Dy}$ bis Er konnte nur sehr feinkristallines Material von nach röntgenographischen Untersuchungen vermutlich SEB_3O_6 -Phasen aus den ternären Systemen mit Alkalioxiden (M_2O) mit $\text{M}=\text{Na}$ für $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$ und Er und $\text{M}=\text{K}$ für Er erhalten werden. Die Versuche, SEB_3O_6 -Phasen für $\text{SE}=\text{Tm-Lu}$ zu synthetisieren, waren erfolglos.

SEBO_3 -Phasen wurden in dieser Arbeit für die Seltenerd-Kationen La bis Lu aus den binären Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ synthetisiert, wobei nur für $\text{SE}=\text{La, Pr}$ und Nd Einkristalle erhalten wurden, während die anderen SEBO_3 -Phasen nur pulverförmig synthetisiert werden konnten. Für SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ und Sm waren auch Synthesewege aus ternären Systemen mit Na_2O erfolgreich, um größere Kristalle zu präparieren.

Mit dem Ziel einer Aufklärung der Phasenbeziehungen in den Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ speziell im Zusammensetzungsbereich nahe der Phasen SEB_3O_6 über den Literatur-Kennntnisstand (siehe Kapitel 3.1) hinaus, wurden Versuche zur thermoanalytischen Untersuchung der Systeme mittels DTA (Differential-Thermoanalyse) unternommen.

Orientierende Untersuchungen an den bereits gut bekannten Systemen $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ im Bereich von 69,7 bis 83,3 Mol % B_2O_3 und $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ im Bereich von 65,5 bis 85,7 Mol % B_2O_3 zeigten jedoch, dass die Messungen an die Grenze der Leistungsfähigkeit des zur Verfügung stehenden Messgerätes stoßen. Die erzielten Ergebnisse sind zwar qualitativ richtig, bieten jedoch, ebenso wie die des darüber hinaus bearbeiteten Systems $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ keine qualitative Verbesserung der bekannten Daten. Von einer Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere SE-Boratsysteme wurde daher abgesehen.

In dieser Arbeit wurden die Strukturen der SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$ vollständig bestimmt. Die monoklinen Phasen von CeB_3O_6 , EuB_3O_6 und TbB_3O_6 wurden erstmalig in dieser Arbeit strukturell untersucht. Alle Verbindungen weisen monokline Symmetrie auf. Von TbB_3O_6 konnte im ternären System $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ darüber hinaus eine orthorhombische Modifikation gezüchtet werden, deren Struktur hier ebenfalls bestimmt wurde. Für SEBO_3 konnten Strukturanalysen für $\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$ durchgeführt werden. An den nur pulverförmig synthetisierten Dy-, Ho-, Er-Boraten vom Typ „ SEB_3O_6 “ wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie die Metrik bestimmt.

SEB_3O_6 -Verbindungen mit $\text{SE}=\text{La bis Tb}$ bilden eine isotype Reihe und kristallisieren in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I 2/a$. Die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzelle steigen, wie zu erwarten ist, mit steigendem SE-Ionradius. Die Struktur des monoklinen SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$ besteht aus $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ -unendlichen Ketten mit dem Grundmotiv $4\text{D}2\text{T}:\text{D}<\text{DTDT}>\text{D}$ parallel der \mathbf{a}_3 -Achse und SE^{3+} -Kationen, die von zehn Sauerstoffatomen koordiniert sind. Die Struktur des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma) weist ein völlig anderes Baumotiv als das entsprechende monokline Tb-Borat auf, obwohl die Gitterkonstanten der jeweiligen Elementarzelle eine strukturelle Beziehungen suggerieren:

$$a_1^{\text{mon.}} \approx \frac{1}{2} a_3^{\text{orth.}}; a_2^{\text{mon.}} \approx \frac{1}{2} a_1^{\text{orth.}}; a_3^{\text{mon.}} \approx a_2^{\text{orth.}}$$

Die orthorhombische Struktur von TbB_3O_6 basiert auf gewellten Schichten $[(\text{BO}_2)^-]_{\infty}$, die aus tetraedrischen Gruppen $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ bestehen, und vier kristallographisch unterschiedlichen achtfach koordinierten Tb-Kationen.

Die Ho und Er-Borate vom Typ SEB_3O_6 weisen eine ähnliche Metrik auf wie die Metrik des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma). Diese drei Verbindungen bilden vermutlich eine isotype Reihe in der Raumgruppe Pnma.

Dagegen reiht sich das ebenfalls orthorhombische Dy-Borat vom Typ SEB_3O_6 bezüglich seiner Metrik Werte nicht in diese Gruppe ein.

Die Verbindungen SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Tb wurden im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C thermoanalytisch (DTA, DSC) und thermooptisch (temperaturabhängige Polarisationsmikroskopie) auf strukturelle Phasenumwandlungen hin untersucht. Für die Verbindungen mit $\text{SE}=\text{La-Gd}$ konnten im genannten Temperaturbereich keinerlei Modifikationswechsel detektiert werden. Dagegen zeigt monoklines TbB_3O_6 im untersuchten Temperaturbereich von -160°C bis 1100°C zwei thermische Effekte, die möglicherweise von Phasenumwandlungen zeugen. Ein vermutlicher Phasenübergang findet bei ca. 970°C statt. Thermoanalytisch ist dieser Phasenübergang von einer geringen Wärmetönung bei DTA-Messungen begleitet. Die zweite Phasenumwandlung von TbB_3O_6 wurde im Bereich zwischen ca. -120° und -140°C thermomikroskopisch festgestellt. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen in diesem Temperaturbereich ergaben, dass sich die monokline Phase in eine orthorhombische Phase von TbB_3O_6 transformiert, die jedoch metrisch mit der bereits beschriebenen orthorhombischen Modifikation nicht übereinstimmt. Die Gitterkonstanten dieser Tieftemperatur-Modifikation sind nahezu identisch mit denen des monoklinen TbB_3O_6 . Das oben erwähnte Dy-Borat vom Typ von SEB_3O_6 zeigt eine zu dieser Tieftemperaturmodifikation des von TbB_3O_6 sehr ähnliche Metrik, was die Vermutung enger struktureller Verwandtschaft, eventuell sogar von Isotypie, nahe legt.

Die strukturellen Untersuchungen von SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{La-Er}$) zeigen, dass TbB_3O_6 eine wichtige Rolle in der Reihe der SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Er}$ spielt. Einerseits ist das monokline Tb-Borat das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$ (RG I 2/a), andererseits könnte TbB_3O_6 den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die „ B_3O_6 -Borate“ der kleinen Seltenerd-Elemente ($\text{SE}=\text{Dy-Lu}$) darstellen.

An den erhaltenen Kristallen von Typ SEBO_3 -Phasen wurden für $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ und Sm Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Verbindungen für $\text{SE}=\text{Ce, Eu bis Lu}$ wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Metrik hier untersucht. Die SEBO_3 -Phasen ($\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$) kristallisieren, wie erwartet, im Aragonit-Typ (RG Pnma). Die Struktur von SEBO_3 für $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ basiert auf isolierten $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen und SE^{3+} -Kationen, die von neun Sauerstoffatomen koordiniert sind. Die Struktur von SmBO_3 wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (ν -Typ) gelöst. Diese Struktur besteht aus zwei kristallographisch unterschiedlichen isolierten planaren $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen und zwei unterschiedlichen $[\text{SmO}_8]$ -Polyedern. Die Röntgenpulveraufnahme des erhaltenen CeBO_3 entspricht dem Aragonit-Typ, die des EuBO_3 dem ν -Typ und die der SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{Gd bis Lu}$ dem „Pseudo-Vaterit“-Typ.

Alle in dieser Arbeit bestimmten Strukturen von SEB_3O_6 (SE=La-Tb) und $SEBO_3$ (SE=La, Pr, Nd und Sm) sowie die vermutlichen HoB_3O_6 - und ErB_3O_6 -Phasen sind zentrosymmetrisch.

6 Anhang

Anhang 1: Verwendete Chemikalien

BaCO₃ Merck 98%

Ce₂(CO₃)₃·5H₂O Alfa Aesar 99,9%

Cs₂CO₃ Alfa Aesar 99,9%

Dy₂O₃ Ventron 99,9%

Er₂O₃ Meldform metals 99,9%

Eu₂O₃ Meldform metals 99,9%

Gd₂O₃ Meldform metals 99,9%

H₃BO₃ Merck 99,9%

Ho₂O₃ Morton Thiokol 99,9%

K₂CO₃ Alfa Aesar 99,9%

La₂O₃ Heraeus 99,9%

Li₂CO₃ Alfa Aesar 99,9%

Li₂CO₃ Fluka 98%

Lu₂O₃ Alfa Aesar 99,9%

Na₂B₄O₇ Merck 85%

Nd₂O₃ Alfa Aesar 99,9%

PbO Riedel-deHaën 99%

Pr₆O₁₁ Alfa Aesar 99,9%

Rb₂CO₃ Alfa Aesar 99,9%

Sm₂O₃ Ventron 99,9%

SrCO₃ Merck 98%

Tb₄O₇ Alfa Aesar 99,9%

Tm₂O₃ Alfa Aesar 99,9%

Yb₂O₃ Morton Thiokol 99,9%

6. Anhang

Anhang 2: Durchgeführte Synthesen für SEBO_3 (SE=La-Lu) aus den binären Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

| Kation SE | Molverhältnis $\text{SE}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|---|--|
| La | 1:3 | 1250 | 950 | ca. 5 | ca. 40 |
| Pr | 1:3 | 1250 | 950 | ca. 5 | ca. 40 |
| Nd | 1:2,7 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Sm | 1:3 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Eu | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Gd | 1:2,7 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Tb | 1:2,7 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Dy | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Ho | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Er | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Tm | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| Yb | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| | 1:1,08 | 1500 | 1360 | 2,0 | ca. 40 |
| Lu | 1:2,6 | 1250 | 900 | ca. 5 | ca. 40 |
| | 1:1,08 | 1500 | 1360 | 2,0 | ca. 40 |

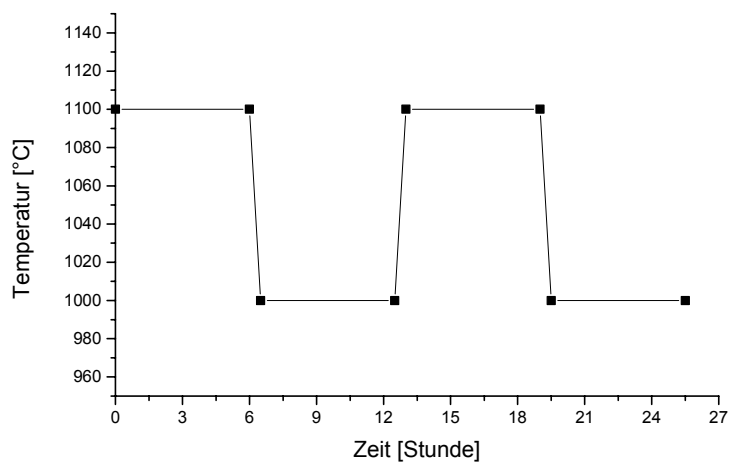
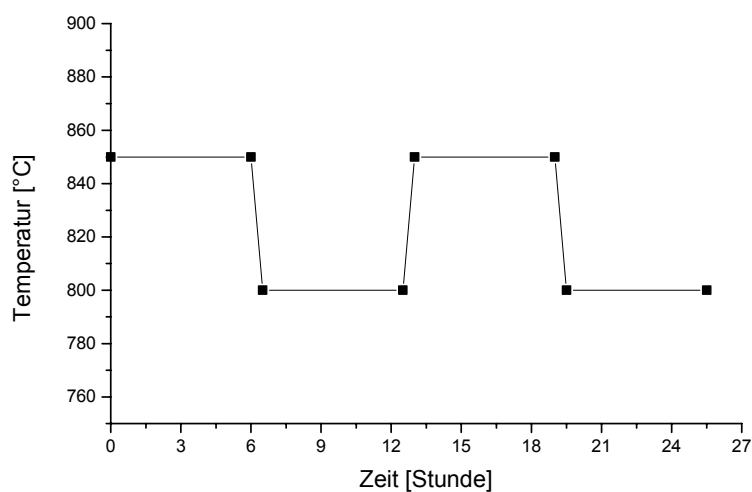
Für diese und alle nachfolgenden Tabellen gilt, dass zwischen T_1 (maximale Temperatur) und T_2 der Temperaturbereich der Synthese liegt.

Anhang 3: Durchgeführte Synthesen für SEBO_3 (SE=La-Dy) aus den ternären Systemen $\text{Na}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

| Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O:SE}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|--|------------|------------|---|--|
| 0,262: 0,213 : 0,525 | 1050 | 750 | 3,1 – 4,1 | ca. 40 |

Anhang 4: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 (SE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) aus den binären Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

| Kation SE | Molverhältnis $\text{SE}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|---|--|
| La | 1:4 | 1250 | 950 | 6 | ca. 40 |
| Pr | 1:1,45 | 1250 | 950 | 6 | ca. 40 |
| Nd | 1:3 | 1200 | 900 | 6 | ca. 40 |
| Sm | 1:3 | 1250 | 950 | 6 | ca. 40 |
| Gd | 1:3 | 1250 | 950 | 6 | ca. 40 |
| Tb | 1:3 | 1250 | 950 | 6 | ca. 40 |

Anhang 5: Das Temperatur-Oszillationsprogramm für SEB_3O_6 (SE=La, Pr, Nd)Anhang 6: Das Temperatur-Oszillationsprogramm für SEB_3O_6 (SE=Sm, Gd)Anhang 7: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 (SE=La-Tb) aus den ternären Systemen $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

| Kation SE | Molverhältnis $\text{SrO}:\text{SE}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|--|------------|------------|--|--|
| La | 1,49:3:20 | 1080 | 900 | 1,9 | ca. 40 |
| Ce | 1,49:1:20 | 1100 | 900 | 2,0 | ca. 40 |
| Pr | 1,49:1:20 | 1100 | 900 | 2,0 | ca. 40 |
| Nd | 1,49:1:20 | 1100 | 900 | 2,0 | ca. 40 |
| Sm | 1,49:1:20 | 1100 | 900 | 2,0 | ca. 40 |
| Eu | 1,49:1:20 | 1100 | 900 | 2,0 | ca. 40 |
| Gd | 1,49:1:20 | 1050 | 850 | 2,0 | ca. 40 |
| Tb | 1,49:1:20 | 950 | 750 | 2,5 | ca. 40 |
| | 1,49:0,5:20 | 950 | 750 | 2,5 | ca. 40 |

6. Anhang

Anhang 8: Durchgeführte Synthese für TbB_3O_6 aus dem ternären System $BaO-Tb_2O_3-B_2O_3$

| Molverhältnis $BaO:SE_2O_3:B_2O_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|---------------------------------------|------------|------------|---|--|
| 1,39:0,5:20 | 970 | 720 | 5 | ca. 30 |

Anhang 9: Durchgeführte Synthesen für TbB_3O_6 aus dem ternären System $PbO-Tb_2O_3-B_2O_3$

| Molverhältnis $PbO:SE_2O_3:B_2O_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|---------------------------------------|------------|------------|--|--|
| 30:1:20 | 930 | 580 | 3,6 | ca. 30 |
| 15:1:20 | 940 | 670 | 3,4 | ca. 30 |
| 10:1:20 | 940 | 670 | 3,4 | ca. 30 |
| 5:1:20 | 940 | 670 | 3,4 | ca. 30 |

Anhang 10: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 ($SE=Tb, Dy, Er$) aus den ternären Systemen $Li_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

| Kation SE | Molverhältnis $Li_2O:SE_2O_3:B_2O_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|--|---|
| Tb | 1:0,5:17 | 900 | 700 | 2,01 | ca. 30 |
| Dy | 1:1:19 | 700 | 500 | 3,0 | ca. 40 |
| Er | 1:1:19 | 700 | 500 | 3,0 | ca. 40 |
| | 2:1:7 | 700 | 500 | 3,0 | ca. 40 |
| | 1:1:8 | 700 | 500 | 3,0 | ca. 40 |

6. Anhang

Anhang 11: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 (SE=Nd, Sm, Gd- Lu) aus den ternären Systemen $Na_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

| Kation SE | Molverhältnis $Na_2O:SE_2O_3:B_2O_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlraten [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|--|--|
| Nd | 1:1:17 | 900 | 700 | 1,9 | ca. 40 |
| | 1:1:12 | | | | |
| | 1:1:10 | | | | |
| Sm | 1:1:8 | 900 | 700 | 2,0 | ca. 40 |
| | 11:3:86 | | | | |
| Gd | 3:1:16 | 900 | 700 | 2,0 | ca. 40 |
| | 11:3:86 | | | | |
| Tb | 1:0,5:17 | 900 | 700 | 2,7 | ca. 40 |
| | 1:1:17 | 900 | 700 | 2,7 | ca. 40 |
| | 2:1:20 | 900 | 700 | 2,7 | ca. 40 |
| | 1:0,5:12 | 900 | 700 | 2,7 | ca. 40 |
| Dy | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 1:0,51:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Ho | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Er | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Tm | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Yb | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Lu | 1:1,05:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |

Anhang 12: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 (SE=Tb-Lu) aus den ternären Systemen $K_2O-SE_2O_3-B_2O_3$

| Kation SE | Molverhältnis $K_2O:SE_2O_3:B_2O_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|--|------------|------------|---|---|
| Tb | 1:0,5:17 | 900 | 700 | 2,7 | ca. 40 |
| | 1:1:17 | 900 | 900 | 2,7 | ca. 40 |
| Dy | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Ho | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Er | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 2:1:7 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 1:1:8 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Tm | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Yb | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Lu | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,5 | ca. 40 |

6. Anhang

Anhang 13: Durchgeführte Synthese für DyB_3O_6 aus dem ternären System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

| Kation SE | Molverhältnis $\text{Rb}_2\text{O}:\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|---|---|
| Dy | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |

Anhang 14: Durchgeführte Synthesen für SEB_3O_6 (SE=Dy, Er) aus den ternären Systemen $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

| Kation SE | Molverhältnis $\text{Cs}_2\text{O}:\text{SE}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ | T_1 [°C] | T_2 [°C] | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_1 und T_2 | Abkühlrate [°C/h] zwischen T_2 und RT |
|-----------|---|------------|------------|---|---|
| Dy | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| Er | 1:1:19 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 1:1:16 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 3:1:18 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |
| | 6:1:15 | 700 | 500 | 2,0 | ca. 40 |

Anhang 15: Messdaten für SEB_3O_6 (SE=La-Pr)

| Verbindung | LaB_3O_6 | CeB_3O_6 | PrB_3O_6 |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Kristalldaten | | | |
| a_1 [Å] | 6,4978(6) | 6,4468(2) | 6,4117(3) |
| a_2 [Å] | 8,1645(6) | 8,1266(3) | 8,0988(3) |
| a_3 [Å] | 7,9540(8) | 7,9300(2) | 7,9083(2) |
| α_2 [°] | 93,663(12) | 93,639(6) | 93,720(3) |
| V [Å ³] | 421,11 | 414,62 | 409,79 |
| M [g/mol] | 267,34 | 268,55 | 269,34 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| RG | I 2/a | I 2/a | I 2/a |
| Größe [mm] | 0,3 x 0,2 x 0,2 | 0,2 x 0,2 x 0,1 | 0,2 x 0,2 x 0,1 |
| D_x [Mg/m ³] | 4,217 | 4,302 | 4,366 |
| μ [mm ⁻¹] | 18,13 | 10,13 | 11,83 |
| Datensammlung | | | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) | 293(2) | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK α_1 ; $\lambda = 0,7107$ Å | MoK α_1 ; $\lambda = 0,7107$ Å | MoK α_1 ; $\lambda = 0,7107$ Å |
| Gerätstyp | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 |
| Scanmodus | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ |
| Standardreflexe | 3 | 3 | 3 |
| Standardintervalle [s] | 60 | 60 | 60 |
| Anzahl gemessene Reflexe | 5877 | 1200 | 3050 |
| R_{int} | 0,0741 | 0,0225 | 0,0537 |
| hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$ | -13/11 | -9/9 | -9/9 |
| $k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$ | -17/14 | 0/11 | -11/11 |
| $l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$ | -17/15 | 0/11 | -11/11 |
| $2\theta_{\text{max}}$ [°] | 99,8 | 60,79 | 60,8 |
| Absorptionskorrektur | | | |
| Typ | psi-scan | psi-scan | psi-scan |
| T_{min} | 0,7187 | 0,4706 | 0,4421 |
| T_{max} | 0,9962 | 0,9952 | 0,9965 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Programm | SHELX97 | SHELX97 | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F^2 | F^2 | F^2 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 48 | 48 | 48 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 2200 | 423 | 620 |
| Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe | 2075 | 415 | 609 |
| $R[F^2]$ | 0,0504 | 0,0353 | 0,0257 |
| $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ | 0,0462 | 0,0346 | 0,0251 |
| $WR[F^2]$ | 0,1218 | 0,0961 | 0,0606 |
| S | 1,082 | 1,225 | 1,089 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å ³] | 8,173 | 1,207 | 2,937 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å ³] | -9,185 | -1,484 | 2,434 |
| w_1 | 0,072 | 0,0553 | 0,0323 |
| w_2 | 7,72234 | 8,151803 | 5,337801 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 16: Messdaten für SEB_3O_6 (SE=Nd-Eu)

| Verbindung | NdB_3O_6 | SmB_3O_6 | EuB_3O_6 |
|--|--|--|--|
| Kristalldaten | | | |
| a_1 [Å] | 6,3702(5) | 6,3142(5) | 6,2830(9) |
| a_2 [Å] | 8,0816(5) | 8,0548(6) | 8,0331(6) |
| a_3 [Å] | 7,8903(4) | 7,8607(8) | 7,8406(7) |
| α_2 [°] | 93,736(6) | 93,69(1) | 93,70(1) |
| V [Å ³] | 405,34 | 398,96 | 394,91 |
| M [g/mol] | 272,67 | 278,79 | 280,39 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| RG | I 2/a | I 2/a | I 2/a |
| Größe [mm] | 0,2 x 0,2 x 0,1 | 0,2 x 0,2 x 0,2 | 0,2 x 0,2 x 0,2 |
| D_x [Mg/m ³] | 4,468 | 4,641 | 4,716 |
| μ [mm ⁻¹] | 12,74 | 14,65 | 15,82 |
| Datensammlung | | | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) | 293(2) | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK_α ; $\lambda = 0,7107$ Å | MoK_α ; $\lambda = 0,7107$ Å | MoK_α ; $\lambda = 0,7107$ Å |
| Gerätstyp | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 |
| Scanmodus | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ |
| Standardreflexe | 3 | 3 | 3 |
| Standardintervalle [s] | 60 | 60 | 60 |
| Anzahl gemessene Reflexe | 3085 | 6399 | 4564 |
| R_{int} | 0,0380 | 0,0427 | 0,1096 |
| hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$ | -9/4 | -11/11 | -11/11 |
| $k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$ | -11/11 | -14/14 | -14/14 |
| $l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$ | -11/11 | -14/14 | -14/14 |
| $2\theta_{\text{max}}$ [°] | 60,8 | 79,89 | 79,88 |
| Absorptionskorrektur | | | |
| Typ | psi-scan | psi-scan | psi-scan |
| T_{min} | 0,5851 | 0,4348 | 0,5308 |
| T_{max} | 0,9966 | 0,9979 | 0,9985 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Programm | SHELX97 | SHELX97 | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F^2 | F^2 | F^2 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 48 | 48 | 48 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 551 | 1224 | 1222 |
| Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe | 544 | 1170 | 1140 |
| $R[F^2]$ | 0,0244 | 0,0281 | 0,0497 |
| $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ | 0,0239 | 0,0266 | 0,0463 |
| $WR[F^2]$ | 0,0624 | 0,0690 | 0,1065 |
| S | 1,29 | 1,21 | 1,109 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å ³] | 0,962 | 3,603 | 9,152 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å ³] | -1,025 | -3,597 | -10,420 |
| w_1 | 0,0292 | 0,0396 | 0,0606 |
| w_2 | 3,3239 | 1,5961 | 3,5865 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 17: Messdaten für SEB_3O_6 (SE=Gd, Tb)

| Verbindung | GdB_3O_6 | TbB_3O_6 |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Kristalldaten | | |
| a_1 [Å] | 6,2472(10) | 6,2147(4) |
| a_2 [Å] | 8,0232(17) | 8,0225(5) |
| a_3 [Å] | 7,8274(12) | 7,8111(7) |
| α_2 [°] | 93,648(13) | 93,44(1) |
| V [Å ³] | 391,53 | 388,74 |
| M [g/mol] | 285,68 | 287,36 |
| Z | 4 | 4 |
| RG | I 2/a | I 2/a |
| Größe [mm] | 0,4 x 0,3 x 0,2 | 0,3 x 0,2 x 0,2 |
| D_x [Mg/m ³] | 4,846 | 4,91 |
| μ [mm ⁻¹] | 16,87 | 18,13 |
| Datensammlung | | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK α_1 ; $\lambda = 0,7107$ Å | MoK α_1 ; $\lambda = 0,7107$ Å |
| Gerätstyp | IPDS | Nonius MACH 3 |
| Skscanmodus | Oszillation | $\omega/2\theta$ |
| Standardreflexe | - | 3 |
| Standardintervalle [s] | - | 60 |
| Anzahl gemessene Reflexe | 9544 | 5874 |
| R_{int} | 0,0796 | 0,1836 |
| hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$ | -9/9 | -12/12 |
| $k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$ | -11/11 | -15/15 |
| $l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$ | -11/11 | -15/15 |
| $2\theta_{\text{max}}$ [°] | 64,09 | 89,87 |
| Absorptionskorrektur | | |
| Typ | numerisch | psi-scan |
| T_{min} | 0,0452 | 0,7493 |
| T_{max} | 0,1584 | 0,9951 |
| Strukturverfeinerung | | |
| Programm | SHELX97 | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F^2 | F^2 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 48 | 48 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 690 | 1602 |
| Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe | 689 | 1321 |
| $R[F^2]$ | 0,0307 | 0,0630 |
| $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ | 0,0306 | 0,0356 |
| $WR[F^2]$ | 0,0775 | 0,0823 |
| S | 1,323 | 1,07 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å ³] | 4,330 | 4,905 |
| $(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å ³] | -2,906 | -2,946 |
| w_1 | 0,0354 | 0,0215 |
| w_2 | 6,2349 | 2,4096 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 18: Strukturparameter von LaB_3O_6

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| La | 0,25 | 0,3008(1) | 0,5 | 0,0045(1) |
| O1 | -0,1094(3) | 0,3858(3) | 0,6057(3) | 0,0068(3) |
| O2 | 0,2943(5) | 0,0837(3) | 0,2982(3) | 0,0106(3) |
| O3 | 0,6122(4) | 0,1877(3) | 0,6027(3) | 0,0074(3) |
| B1 | 0,3543(5) | -0,0695(4) | 0,2737(4) | 0,0056(4) |
| B2 | 0,75 | 0,2781(6) | 0,5 | 0,0061(5) |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| La | 0,0033(1) | 0,0043(1) | 0,0058(1) | 0 | -0,0003(1) | 0 |
| O1 | 0,0059(6) | 0,0080(6) | 0,0064(6) | -0,0019(5) | 0,0004(5) | -0,0019(5) |
| O2 | 0,0165(10) | 0,0059(7) | 0,0093(7) | -0,0006(6) | 0,0001(7) | 0,0045(6) |
| O3 | 0,0053(7) | 0,0089(7) | 0,0090(7) | 0,0036(5) | 0,0002(5) | 0,0002(5) |
| B1 | 0,0062(9) | 0,0051(8) | 0,0053(9) | 0,0001(7) | -0,0002(7) | -0,0006(7) |
| B2 | 0,0051(13) | 0,0045(11) | 0,0087(14) | 0 | -0,0002(10) | 0 |

Anhang 19: Strukturparameter von CeB_3O_6

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Ce | 0,25 | 0,2996(1) | 0,5 | 0,0072(3) |
| O1 | -0,1075(7) | 0,3852(6) | 0,6062(6) | 0,0101(8) |
| O2 | 0,2956(8) | 0,0857(6) | 0,2971(6) | 0,0132(9) |
| O3 | 0,6108(9) | 0,1863(6) | 0,6034(9) | 0,0103(10) |
| B1 | 0,3564(10) | -0,0686(8) | 0,2731(9) | 0,0072(11) |
| B2 | 0,75 | 0,2794(13) | 0,5 | 0,0073(17) |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Ce | 0,0052(3) | 0,0066(4) | 0,0099(4) | 0 | 0,0002(2) | 0 |
| O1 | 0,0093(19) | 0,0107(20) | 0,0102(18) | -0,0002(15) | 0,0006(15) | -0,0029(15) |
| O2 | 0,0173(22) | 0,0088(21) | 0,0136(22) | -0,0015(18) | 0,0014(17) | 0,0048(17) |
| O3 | 0,0059(22) | 0,0120(23) | 0,0130(28) | 0,0055(16) | -0,0004(18) | 0,0012(14) |
| B1 | 0,0048(25) | 0,0062(25) | 0,0106(27) | 0,0017(21) | -0,0007(20) | -0,0007(19) |
| B2 | 0,0021(37) | 0,0106(35) | 0,0093(45) | 0 | 0,0019(31) | 0 |

Anhang 20: Strukturparameter von PrB₃O₆

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Pr | 0,25 | 0,3001(0) | 0,50 | 0,0046(2) |
| O1 | -0,1065(5) | 0,3865(4) | 0,6057(4) | 0,0080(6) |
| O2 | 0,2967(6) | 0,0874(4) | 0,2981(4) | 0,0109(6) |
| O3 | 0,6095(6) | 0,1863(4) | 0,6021(4) | 0,0078(6) |
| B1 | 0,3571(7) | -0,0671(6) | 0,2736(5) | 0,0059(8) |
| B2 | 0,75 | 0,2787(8) | 0,5 | 0,0049(11) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Pr | 0,0040(2) | 0,0058(2) | 0,0042(2) | 0 | 0,0007(1) | 0 |
| O1 | 0,0080(14) | 0,0098(13) | 0,0063(11) | -0,0024(10) | 0,0015(9) | -0,0019(12) |
| O2 | 0,0115(16) | 0,0085(14) | 0,0087(12) | -0,0010(11) | 0,0020(11) | 0,0043(13) |
| O3 | 0,0057(16) | 0,0092(14) | 0,0088(14) | 0,0028(10) | -0,0018(11) | 0,0001(11) |
| B1 | 0,0043(19) | 0,0077(18) | 0,0060(16) | 0,0004(14) | 0,0003(13) | -0,0013(15) |
| B2 | 0,0053(29) | 0,0044(21) | 0,0049(23) | 0 | -0,0012(20) | 0 |

Anhang 21: Strukturparameter von NdB₃O₆

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Nd | 0,25 | 0,2999(0) | 0,5 | 0,0049(2) |
| O1 | -0,1062(5) | 0,3869(4) | 0,6053(4) | 0,0077(6) |
| O2 | 0,2982(6) | 0,0878(4) | 0,2987(4) | 0,0103(6) |
| O3 | 0,6089(6) | 0,1870(4) | 0,6030(6) | 0,0074(7) |
| B1 | 0,3596(8) | -0,0664(6) | 0,2743(6) | 0,0060(8) |
| B2 | 0,75 | 0,2791(8) | 0,5 | 0,0046(11) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Nd | 0,0032(2) | 0,0047(2) | 0,0068(2) | 0 | 0,0007(1) | 0 |
| O1 | 0,0071(13) | 0,0074(13) | 0,0087(13) | -0,0022(11) | 0,0012(11) | -0,0017(11) |
| O2 | 0,0122(15) | 0,0061(13) | 0,0125(14) | -0,0027(11) | 0,0002(11) | 0,0035(12) |
| O3 | 0,0043(16) | 0,0081(14) | 0,0099(17) | 0,0043(10) | 0,0012(13) | 0,00004(100) |
| B1 | 0,0044(18) | 0,0048(17) | 0,0090(18) | 0,0020(14) | 0,0001(15) | -0,0001(14) |
| B2 | 0,0019(26) | 0,0065(22) | 0,0054(27) | 0 | -0,0006(22) | 0 |

Anhang 22: Strukturparameter von SmB₃O₆

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Sm | 0,25 | 0,2987(0) | 0,5 | 0,0054(1) |
| O1 | -0,1041(3) | 0,3876(3) | 0,6049(3) | 0,0085(3) |
| O2 | 0,3008(4) | 0,0903(3) | 0,2976(3) | 0,0103(3) |
| O3 | 0,6072(4) | 0,1856(3) | 0,6014(3) | 0,0084(3) |
| B1 | 0,3601(4) | -0,0657(4) | 0,2735(4) | 0,0062(4) |
| B2 | 0,75 | 0,2789(5) | 0,5 | 0,005785) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sm | 0,0038(1) | 0,0052(1) | 0,007181) | 0 | 0,0001(1) | 0 |
| O1 | 0,0079(7) | 0,0089(7) | 0,0087(7) | -0,0019(6) | 0,0007(5) | -0,0022(6) |
| O2 | 0,0135(8) | 0,006(7) | 0,0110(7) | -0,0011(6) | 0,0007(6) | 0,0037(6) |
| O3 | 0,0062(7) | 0,0085(7) | 0,0104(8) | 0,0040(6) | 0,0003(6) | -0,0006(5) |
| B1 | 0,0055(9) | 0,0051(8) | 0,0079(9) | -0,0002(7) | -0,0001(7) | -0,0005(7) |
| B2 | 0,0037(13) | 0,0068(12) | 0,0064(12) | 0 | 0,0003(11) | 0 |

Anhang 23: Strukturparameter von EuB₃O₆

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Eu | 0,25 | 0,2983(0) | 0,5 | 0,0046(1) |
| O1 | -0,1029(5) | 0,3880(5) | 0,6045(4) | 0,0078(5) |
| O2 | 0,3010(6) | 0,0908(4) | 0,2976(4) | 0,0095(6) |
| O3 | 0,6058(7) | 0,1862(5) | 0,6010(5) | 0,6010(4) |
| B1 | 0,3613(8) | -0,0648(6) | 0,2741(5) | 0,0055(7) |
| B2 | 0,75 | 0,2797(8) | 0,5 | 0,0043(10) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Eu | 0,0055(2) | 0,0051(2) | 0,0033(1) | 0 | 0,0005(1) | 0 |
| O1 | 0,0083(14) | 0,0105(13) | 0,0048(9) | -0,0025(9) | 0,0011(8) | -0,0024(12) |
| O2 | 0,0169(16) | 0,0052(12) | 0,0065(10) | -0,0006(9) | 0,0012(9) | 0,0035(12) |
| O3 | 0,0081(16) | 0,0085(12) | 0,0067(10) | 0,0051(9) | 0,0012(9) | 0,0010(11) |
| B1 | 0,0082(19) | 0,0055(15) | 0,0027(12) | -0,0001(10) | 0,0006(11) | 0,0004(14) |
| B2 | 0,0081(29) | 0,0029(19) | 0,0020(17) | 0 | 0,0007(15) | 0 |

Anhang 24: Strukturparameter von GdB_3O_6

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Gd | 0,25 | 0,2977(0) | 0,5 | 0,0055(2) |
| O1 | -0,1027(6) | 0,3887(6) | 0,6045(5) | 0,0094(7) |
| O2 | 0,3030(7) | 0,0912(5) | 0,2982(5) | 0,0118(7) |
| O3 | 0,6068(7) | 0,1861(5) | 0,6016(6) | 0,0093(7) |
| B1 | 0,3627(9) | -0,0636(7) | 0,2746(7) | 0,0068(9) |
| B2 | 0,75 | 0,2808(12) | 0,5 | 0,0083(14) |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Gd | 0,0022(2) | 0,0063(3) | 0,0080(2) | 0 | 0,0001(1) | 0 |
| O1 | 0,0054(15) | 0,0126(17) | 0,0103(14) | -0,0019(14) | 0,0009(11) | -0,0024(14) |
| O2 | 0,0115(17) | 0,0109(18) | 0,0130(17) | -0,0020(15) | 0,0002(13) | 0,0043(15) |
| O3 | 0,0037(16) | 0,0109(18) | 0,0133(18) | 0,0046(13) | 0,0009(13) | 0,0006(12) |
| B1 | 0,004(2) | 0,0079(23) | 0,0085(21) | 0,0004(17) | -0,0003(16) | -0,0003(17) |
| B2 | 0,0024(31) | 0,0155(36) | 0,0071(32) | 0 | 0,0019(25) | 0 |

Anhang 25: Strukturparameter von TbB_3O_6 (RG I 2/a)

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|-----------|------------------|
| Tb | 0,25 | 0,2947(1) | 0,5 | 0,0055(1) |
| O1 | -0,1011(4) | 0,3864(5) | 0,6040(3) | 0,0095(4) |
| O2 | 0,3039(5) | 0,0921(5) | 0,2944(4) | 0,0108(5) |
| O3 | 0,6040(4) | 0,1829(4) | 0,6002(4) | 0,0083(4) |
| B1 | 0,3633(6) | -0,0630(6) | 0,2733(5) | 0,0060(5) |
| B2 | 0,75 | 0,2756(10) | 0,5 | 0,0093(10) |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Tb | 0,0059(1) | 0,0045(1) | 0,0061(1) | 0 | 0,0008(1) | 0 |
| O1 | 0,0120(8) | 0,0101(13) | 0,0064(8) | -0,0025(10) | 0,0008(7) | -0,0032(10) |
| O2 | 0,0148(9) | 0,0049(13) | 0,0128(11) | -0,0002(10) | 0,0010(8) | 0,0034(9) |
| O3 | 0,0059(6) | 0,0091(12) | 0,0102(9) | 0,0060(9) | 0,0019(7) | 0,0016(7) |
| B1 | 0,0063(9) | 0,0051(15) | 0,0064(11) | 0,0000(11) | -0,0009(9) | 0,0012(10) |
| B2 | 0,0065(14) | 0,0149(31) | 0,0069(17) | 0 | 0,0022(13) | 0 |

Anhang 26: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO₃]- Gruppen von SEB₃O₆ (RG I 2/a)

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| B1-O2 | 1,328(4) | 1,331(8) | 1,328(5) | 1,324(5) | 1,328(4) | 1,322(6) | 1,313(7) | 1,311(6) |
| B1-O3 ^{IX} | 1,384(4) | 1,377(9) | 1,384(5) | 1,379(6) | 1,384(4) | 1,388(6) | 1,385(7) | 1,385(5) |
| B1-O1 ^V | 1,419(4) | 1,409(8) | 1,414(5) | 1,416(6) | 1,410(4) | 1,415(5) | 1,415(7) | 1,414(5) |
| Mittler Wert | 1,377(4) | 1,372(8) | 1,375(5) | 1,373(6) | 1,374(4) | 1,375(6) | 1,371(7) | 1,370(5) |

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| O1 ^V -B1-O2 | 116,6(3) | 117,0(6) | 117,0(4) | 116,9(4) |
| O1 ^V -B1-O3 ^{IX} | 117,5(3) | 117,1(6) | 117,0(4) | 116,7(4) |
| O2-B1-O3 ^{IX} | 125,9(3) | 125,9(7) | 126,0(4) | 126,4(4) |

| | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| O1 ^V -B1-O2 | 116,8(3) | 116,7(4) | 116,7(5) | 116,8(4) |
| O1 ^V -B1-O3 ^{IX} | 117,1(2) | 116,7(4) | 116,4(5) | 116,3(4) |
| O2-B1-O3 ^{IX} | 126,1(3) | 126,7(4) | 126,9(5) | 126,9(4) |

Anhang 27: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO₄]- Gruppen von SEB₃O₆ (RG I 2/a)

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| B2-O3 | 1,452(3) | 1,464(8) | 1,455(5) | 1,455(5) | 1,451(3) | 1,451(5) | 1,449(6) | 1,440(5) |
| B2-O3 ^X | 1,452(3) | 1,464(8) | 1,455(5) | 1,455(5) | 1,451(3) | 1,451(5) | 1,449(6) | 1,440(5) |
| B2-O1 ^{IV} | 1,489(4) | 1,481(8) | 1,486(5) | 1,480(5) | 1,482(3) | 1,478(5) | 1,473(7) | 1,489(6) |
| B2-O1 ^{VI} | 1,489(4) | 1,481(8) | 1,486(5) | 1,480(5) | 1,482(3) | 1,478(5) | 1,473(7) | 1,489(6) |
| Mittler Wert | 1,471(4) | 1,473(8) | 1,471(5) | 1,468(5) | 1,467(3) | 1,465(5) | 1,461(7) | 1,465(6) |

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| O1 ^{IV} -B2-O1 ^{VI} | 107,6(4) | 109,1(8) | 108,0(5) | 107,9(5) |
| O1 ^{IV} -B2-O3 | 111,1(1) | 111,2(3) | 111,9(2) | 111,7(2) |
| O1 ^{IV} -B2-O3 ^X | 103,9(1) | 103,76(28) | 103,38(19) | 103,44(20) |
| O3-B2-O3 ^X | 118,9(4) | 117,77(86) | 118,13(51) | 118,45(55) |
| O3-B2-O1 ^{VI} | 103,9(1) | 103,8(3) | 103,4(2) | 103,4(2) |
| O1 ^{VI} -B2-O3 ^X | 111,1(1) | 111,2(3) | 111,9(2) | 111,7(2) |

| | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| O1 ^{IV} -B2-O1 ^{VI} | 107,6(3) | 107,9(5) | 108,0(7) | 106,7(6) |
| O1 ^{IV} -B2-O3 | 112,7(1) | 113,1(2) | 112,9(2) | 113,8(2) |
| O1 ^{IV} -B2-O3 ^X | 103,1(1) | 102,5(2) | 103,1(2) | 102,3(2) |
| O3-B2-O3 ^X | 117,6(3) | 117,6(5) | 116,8(7) | 117,9(6) |
| O3-B2-O1 ^{VI} | 103,1(1) | 102,5(2) | 103,1(2) | 102,3(2) |
| O1 ^{VI} -B2-O3 ^X | 112,7(1) | 113,1(2) | 112,9(2) | 113,8(2) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ -x, -y+1, -z+1; ⁽ⁱⁱ⁾ -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1/2, -y+1/2, -z+1,5; ^(iv) x+1, y, z; ^(v) x+1/2, y-1/2, z-1/2; ^(vi) -x+1/2, y, -z+1; ^(vii) x+1/2, -y+1, z; ^(viii) x, -y+1/2, z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) -x+1,5, y, -z+1; ^(xi) x-1/2, y+1/2, z+1/2; ^(xii) x-1, y, z,

Anhang 28: Winkel (°) B1-O1(O3)-B2 in $[B_6O_{12}]_n^{6-}$ -Ketten

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| B1-O1-B2 | 123,4(2) | 123,7(4) | 123,4(3) | 123,9(3) |
| B1-O3-B2 | 132,8(2) | 133,3(6) | 132,8(4) | 133,4(4) |

| | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| B1-O1-B2 | 123,3(2) | 123,2(3) | 123,7(4) | 123,7(3) |
| B1-O3-B2 | 133,0(2) | 132,8(4) | 133,9(4) | 132,6(3) |

Anhang 29: Bindungslängen [Å] in [SEO₁₀]-Polyeder

| | LaB ₃ O ₆ | CeB ₃ O ₆ | PrB ₃ O ₆ | NdB ₃ O ₆ | SmB ₃ O ₆ | EuB ₃ O ₆ | GdB ₃ O ₆ | TbB ₃ O ₆ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SE -O2 | 2,421(3) | 2,400(5) | 2,381(3) | 2,370(3) | 2,349(2) | 2,338(3) | 2,328(4) | 2,323(3) |
| -O2 ^{vi} | 2,421(3) | 2,400(5) | 2,381(3) | 2,370(3) | 2,349(2) | 2,338(3) | 2,328(4) | 2,323(3) |
| -O2 ^{viii} | 2,552(3) | 2,533(5) | 2,527(3) | 2,526(3) | 2,506(2) | 2,492(4) | 2,485(4) | 2,460(3) |
| -O2 ⁱⁱ | 2,552(3) | 2,533(5) | 2,527(3) | 2,526(3) | 2,506(2) | 2,492(4) | 2,485(4) | 2,460(3) |
| -O3 ^{vi} | 2,610(3) | 2,586(6) | 2,564(4) | 2,545(4) | 2,514(2) | 2,499(4) | 2,501(4) | 2,477(3) |
| -O3 | 2,610(3) | 2,586(6) | 2,564(4) | 2,545(4) | 2,514(2) | 2,499(4) | 2,501(4) | 2,477(3) |
| -O1 ^{vi} | 2,626(2) | 2,598(5) | 2,581(3) | 2,565(3) | 2,536(2) | 2,518(4) | 2,507(4) | 2,485(3) |
| -O1 | 2,626(2) | 2,598(5) | 2,581(3) | 2,565(3) | 2,536(2) | 2,518(4) | 2,507(4) | 2,485(3) |
| -O1 ^{vii} | 2,827(2) | 2,831(5) | 2,809(3) | 2,800(4) | 2,796(2) | 2,789(4) | 2,784(5) | 2,824(4) |
| -O1 ⁱ | 2,827(2) | 2,831(5) | 2,809(3) | 2,800(4) | 2,796(2) | 2,789(4) | 2,784(5) | 2,824(4) |
| Mittler Wert | 2,607(3) | 2,590(5) | 2,572(3) | 2,561(3) | 2,540(2) | 2,527(4) | 2,521(4) | 2,514(3) |

Symmetriecode : ⁽ⁱ⁾ -x, -y+1, -z+1; ⁽ⁱⁱ⁾ -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1/2, -y+1/2, -z+1,5; ^(iv) x+1, y, z; ^(v) x+1/2, y-1/2, z-1/2; ^(vi) -x+1/2, y, -z+1; ^(vii) x+1/2, -y+1, z; ^(viii) x, -y+1/2, z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) -x+1,5, y, -z+1; ^(xi) x-1/2, y+1/2, z+1/2; ^(xii) x-1, y, z,

Anhang 30: Messdaten für TbB₃O₆ (RG Pnma)

| | |
|---|---------------------------------|
| Verbindung | TbB ₃ O ₆ |
| Kristalldaten | |
| a ₁ [Å] | 16,0276(23) |
| a ₂ [Å] | 7,4264(8) |
| a ₃ [Å] | 12,2993(15) |
| V [Å ³] | 1463,95 |
| M [g/mol] | 1146,9 |
| Z | 16 |
| RG | Pnma |
| Größe [mm] | 0,2 x 0,2 x 0,1 |
| D _x [Mg/m ³] | 5,215 |
| μ [mm ⁻¹] | 19,25 |
| Datensammlung | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK _α ; λ = 0,7107 Å |
| Gerätstyp | IPDS |
| Skannmodus | Oztilation |
| Standardreflexe | - |
| Standardintervalle [s] | - |
| Anzahl gemessene Reflexe | 13425 |
| R _{int} | 0,0942 |
| hkl Limit h _{min} /h _{max} | -21/21 |
| k _{min} /k _{max} | -9/9 |
| l _{min} /l _{max} | -16/16 |
| 2θ _{max} [°] | 56,13 |
| Strukturverfeinerung | |
| Programm | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F ² |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 91 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 1903 |
| Anzahl R[F ² >4σ(F ²)] Reflexe | 1593 |
| R[F ²] | 0,0539 |
| R[F ² >4σ(F ²)] | 0,0426 |
| wR[F ²] | 0,1390 |
| S | 0,589 |
| (Δ/ρ) _{max} [e/Å ³] | 2,027 |
| (Δ/ρ) _{min} [e/Å ³] | -2.633 |
| w ₁ | 0,0717 |
| w ₂ | 0 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 31: Strukturparameter von TbB₃O₆ (RG Pnma)

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|------------|-------------|-------------|------------------|
| Tb1 | 0,45183(4) | 0,25 | 0,41230(5) | 0,0033(2) |
| Tb2 | 0,32835(4) | 0,25 | 0,06715(6) | 0,0031(2) |
| Tb3 | 0,37267(4) | -0,25 | 0,27092(6) | 0,0030(2) |
| Tb4 | 0,37978(4) | -0,25 | -0,00712(6) | 0,0028(2) |
| O1 | 0,3711(4) | 0,0733(10) | -0,2650(6) | 0,0002(13) |
| O2 | 0,2182(4) | 0,0636(9) | 0,1020(5) | 0,0015(13) |
| O3 | 0,4515(4) | -0,0633(10) | -0,1231(6) | 0,0028(14) |
| O4 | 0,3405(6) | -0,25 | 0,4612(8) | 0,0028(19) |
| O5 | 0,4794(5) | -0,0202(10) | 0,2914(5) | 0,0038(13) |
| O6 | 0,5707(5) | 0,0569(10) | 0,4324(6) | 0,0052(14) |
| O7 | 0,3151(5) | 0,0344(10) | -0,0779(6) | 0,0040(14) |
| O8 | 0,2438(6) | -0,25 | 0,1457(8) | 0,0026(19) |
| O9 | 0,4371(7) | 0,25 | 0,1988(8) | 0,0063(20) |
| O10 | 0,3345(4) | 0,0626(10) | 0,4352(6) | 0,0028(14) |
| O11 | 0,2773(4) | -0,0179(9) | 0,2700(5) | 0,0025(14) |
| O12 | 0,4032(5) | -0,0401(10) | 0,1231(6) | 0,0047(14) |
| O13 | 0,2759(7) | -0,25 | -0,1390(8) | 0,0044(20) |
| O14 | 0,4512(7) | 0,25 | 0,6049(9) | 0,0066(21) |
| O15 | 0,4233(7) | 0,25 | -0,1080(9) | 0,0057(19) |
| B1 | 0,2421(7) | -0,0674(15) | -0,1288(9) | 0,0022(19) |
| B2 | 0,1537(7) | 0,0764(16) | 0,0185(9) | 0,0030(20) |
| B3 | 0,4688(7) | 0,0633(15) | 0,1793(9) | 0,0024(19) |
| B4 | 0,2178(6) | -0,0708(14) | 0,1865(8) | 0,0004(18) |
| B5 | 0,5585(7) | -0,0723(15) | 0,34450(8) | 0,0017(19) |
| B6 | 0,3905(11) | 0,0765(24) | -0,1421(13) | 0,0103(33) |

Anhang 32: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO₄]- Gruppen
von TbB₃O₆ (RG Pnma)

| [B1O ₄] | | | [B2O ₄] | | |
|---------------------|---------------------|---------|---------------------|---------------------|---------|
| B1 | -O11 ^{vii} | 1,43(2) | B2 | -O2 | 1,46(1) |
| | -O10 ^{vii} | 1,46(1) | | -O10 ^{vii} | 1,47(1) |
| | -O13 | 1,47(1) | | -O4 ^{vii} | 1,47(1) |
| | -O7 | 1,53(1) | | -O6 ^{viii} | 1,47(1) |
| | Mittelwert | 1,47(1) | | Mittelwert | 1,47(1) |
| [B3O ₄] | | | [B4O ₄] | | |
| B3 | -O3 ⁱⁱⁱ | 1,45(1) | B4 | -O2 | 1,44(1) |
| | -O12 | 1,47(1) | | -O11 | 1,46(1) |
| | -O9 | 1,50(1) | | -O8 | 1,48(1) |
| | -O5 | 1,52(1) | | -O1 ^{iv} | 1,55(1) |
| | Mittelwert | 1,49(1) | | Mittelwert | 1,48(1) |
| [B5O ₄] | | | [B6O ₄] | | |
| B5 | -O6 | 1,46(1) | B6 | -O7 | 1,48(2) |
| | -O14 ^{ix} | 1,47(1) | | -O15 | 1,45(2) |
| | -O5 | 1,48(1) | | -O3 | 1,45(2) |
| | -O1 ⁱⁱⁱ | 1,50(1) | | -O1 | 1,54(2) |
| | Mittelwert | 1,47(1) | | Mittelwert | 1,48(2) |

| [B1O ₄] | | [B2O ₄] | |
|---|----------|---|------------|
| O11 ^{vii} -B1-O10 ^{vii} | 106,0(8) | O2-B2- O10 ^{vii} | 110,8(8) |
| O11 ^{vii} -B1-O13 | 114,5(9) | O2-B2-O4 ^{vii} | 110,5(9) |
| O11 ^{vii} -B1-O7 | 107,7(8) | O2-B2-O6 ^{viii} | 110,2(8) |
| O10 ^{vii} -B1-O13 | 112,3(9) | O10 ^{vii} -B2-O4 ^{vii} | 105,9(8) |
| O10 ^{vii} -B1-O7 | 114,3(8) | O10 ^{vii} -B2-O6 ^{viii} | 109,5(8) |
| O13-B1-O7 | 102,2(8) | O4 ^{vii} -B2-O6 ^{viii} | 109,9(9) |
| Mittler Wert | 109,5(8) | Mittler Wert | 109,5(8) |
| [B3O ₄] | | [B4O ₄] | |
| O3 ⁱⁱⁱ -B3-O12 | 113,9(8) | O2-B4-O11 | 108,7(8) |
| O3 ⁱⁱⁱ -B3-O9 | 112,0(9) | O2-B4-O8 | 112,1(8) |
| O3 ⁱⁱⁱ -B3-O5 | 109,4(8) | O2-B4-O1 ^{iv} | 106,9(8) |
| O12-B3-O9 | 108,4(8) | O11-B4-O8 | 107,3(8) |
| O12-B3-O5 | 107,0(8) | O11-B4-O1 ^{iv} | 109,6(7) |
| O9-B3-O5 | 105,7(8) | O8-B4-O1 ^{iv} | 112,3(8) |
| Mittler Wert | 109,4(8) | Mittler Wert | 109,5(8) |
| [B5O ₄] | | [B6O ₄] | |
| O6-B5-O14 ^{ix} | 107,3(8) | O7-B6-O15 | 109,3(1,2) |
| O6-B5-O5 | 105,8(8) | O7-B6-O3 | 108,4(1,2) |
| O6-B5-O1 ⁱⁱⁱ | 112,8(8) | O7-B6-O1 | 110,8(1,1) |
| O14 ^{ix} -B5-O5 | 109,4(9) | O15-B6-O3 | 110,2(1,2) |
| O14 ^{ix} -B5-O1 ⁱⁱⁱ | 110,6(9) | O15-B6-O1 | 111,6(1,2) |
| O5-B5-O1 ⁱⁱⁱ | 110,8(7) | O3-B6-O1 | 106,5(1,1) |
| Mittler Wert | 109,4(8) | Mittler Wert | 109,5(1,2) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ x, y-1, z; ⁽ⁱⁱ⁾ x, y+1, z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1, -y, -z; ^(iv) -x+1/2, -y, z+1/2; ^(v) x, -y+1/2, z; ^(vi) x, -y-1/2, z; ^(vii) -x+1/2, -y, z-1/2; ^(viii) x-1/2, y, -z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) x+1/2, y, -z+1/2; ^(xi) -x+1/2, y-1/2, z+1/2; ^(xii) -x+1, y+1/2, -z+1.

Anhang 33: Bindungslängen [Å] in [TbO₈]- Polyeder von TbB₃O₆ (RG Pnma)

| [Tb1O ₈] | | [Tb2O ₈] | |
|----------------------|-----------|------------------------|------------|
| Tb1 -O10 | 2,356(7) | Tb2 -O2 ^v | 2,284(7) |
| -O10 ^v | 2,356(7) | -O2 | 2,284(7) |
| -O14 | 2,369(11) | -O9 | 2,379(11) |
| -O6 | 2,398(7) | -O7 | 2,407(7) |
| -O6 ^v | 2,398(8) | -O7 ^v | 2,407(7) |
| -O5 ^v | 2,536(7) | -O12 ^v | 2,560(7) |
| -O5 | 2,536(7) | -O12 | 2,560(7) |
| -O9 | 2,637(10) | -O15 | 2,6372(11) |
| Mittelwert | 2,448(8) | Mittelwert | 2,4399(8) |
| [Tb3O ₈] | | [Tb4O ₈] | |
| Tb3 -O11 | 2,305(7) | Tb4 -O12 ^{vi} | 2,266(7) |
| -O11 ^{vi} | 2,305(7) | -O12 | 2,267(7) |
| -O4 | 2,397(10) | -O3 ^{vi} | 2,298(7) |
| -O5 | 2,430(7) | -O3 | 2,298(7) |
| -O5 ^{vi} | 2,430(7) | -O13 | 2,325(10) |
| -O12 | 2,444(7) | -O7 | 2,509(7) |
| -O12 ^{vi} | 2,444(7) | -O7 ^{vi} | 2,509(7) |
| -O8 | 2,577(10) | -O8 | 2,878(10) |
| Mittelwert | 2,416(8) | Mittelwert | 2,419(8) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ x, y-1, z; ⁽ⁱⁱ⁾ x, y+1, z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1, -y, -z; ^(iv) -x+1/2, -y, z+1/2; ^(v) x, -y+1/2, z; ^(vi) x, -y-1/2, z; ^(vii) -x+1/2, -y, z-1/2; ^(viii) x-1/2, y, -z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) x+1/2, y, -z+1/2; ^(xi) -x+1/2, y-1/2, z+1/2; ^(xii) -x+1, y+1/2, -z+1.

Anhang 34: Messdaten für SEBO₃ (SE=La-Nd)

| Verbindung | LaBO ₃ | PrBO ₃ | NdBO ₃ |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Kristalldaten | | | |
| a ₁ [Å] | 5,1091(1) | 5,0623(2) | 5,0436(2) |
| a ₂ [Å] | 5,8739(2) | 5,7671(2) | 5,7308(4) |
| a ₃ [Å] | 8,2593(2) | 8,1305(3) | 8,0812(4) |
| V [Å ³] | 247,86 | 237,37 | 233,58 |
| M [g/mol] | 197,72 | 199,72 | 203,05 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| RG | Pnma | Pnma | Pnma |
| Größe [mm] | 0,2 x 0,2 x 0,1 | 0,2 x 0,2 x 0,3 | 0,2 x 0,2 x 0,3 |
| D _x [Mg/m ³] | 5,298 | 5,589 | 5,774 |
| μ [mm ⁻¹] | 16,95 | 20,23 | 21,93 |
| Datensammlung | | | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) | 293(2) | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK _α ; λ = 0,7107 Å | MoK _α ; λ = 0,7107 Å | MoK _α ; λ = 0,7107 Å |
| Gerätstyp | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 | Nonius MACH 3 |
| Scanmodus | ω/2θ | ω/2θ | ω/2θ |
| Standardreflexe | 3 | 3 | 3 |
| Standardintervalle [s] | 60 | 60 | 60 |
| Anzahl gemessene Reflexe | 5675 | 2729 | 4073 |
| R _{int} | 0,072 | 0,0696 | 0,0917 |
| hkl Limit h _{min} /h _{max} | -9/9 | -7/7 | -9/9 |
| k _{min} /k _{max} | -10/10 | -8/8 | -10/10 |
| l _{min} /l _{max} | -14/14 | -11/11 | -14/11 |
| 2θ _{max} [°] | 79,90 | 60,70 | 79,88 |
| Absorptionskorrektur | | | |
| Typ | psi-scan | psi-scan | Psi-scan |
| T _{min} | 0,7016 | 0,5738 | 0,5883 |
| T _{max} | 0,9997 | 0,9980 | 0,9918 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Programm | SHELX97 | SHELX97 | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F ² | F ² | F ² |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 29 | 29 | 29 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 826 | 391 | 773 |
| Anzahl R[F ² >4σ(F ²)] Reflexe | 656 | 376 | 679 |
| R[F ²] | 0,0372 | 0,0322 | 0,0372 |
| R[F ² >4σ(F ²)] | 0,0263 | 0,0313 | 0,0325 |
| wR[F ²] | 0,0762 | 0,0614 | 0,0864 |
| S | 1,189 | 1,39 | 1,09 |
| (Δρ) _{max} [e/Å ³] | 3,780 | 2,567 | 4,995 |
| (Δρ) _{min} [e/Å ³] | -3,033 | -2,429 | -5,646 |
| w ₁ | 0,0387 | 0,0394 | 0,0506 |
| w ₂ | 0,2958 | 1,8901 | 0,5787 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 35: Strukturparameter von LaBO₃

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|-----------|------------|------------|------------------|
| La | 0,75 | 0,24319(3) | 0,08441(3) | 0,0054(1) |
| O1 | 0,75 | 0,5976(5) | -0,0729(3) | 0,0094(5) |
| O2 | 0,9818(5) | 0,5870(4) | -0,3232(2) | 0,0085(4) |
| B | 0,75 | 0,5827(7) | -0,2402(5) | 0,0074(7) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| La | 0,0065(1) | 0,0054(1) | 0,0045(1) | 0,0003(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0,0134(16) | 0,010(11) | 0,0047(9) | 0,0014(9) | 0 | 0 |
| O2 | 0,0073(9) | 0,0100(8) | 0,0080(7) | -0,0013(6) | 0,0023(7) | 0,0001(7) |
| B | 0,0081(18) | 0,0060(12) | 0,0079(14) | -0,0006(11) | 0 | 0 |

Anhang 36: Strukturparameter von PrBO₃

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|-----------|------------|------------|------------------|
| Pr | 0,75 | 0,24209(7) | 0,08472(6) | 0,0039(3) |
| O1 | 0,75 | 0,5968(10) | -0,0694(7) | 0,0076(11) |
| O2 | 0,9840(7) | 0,5876(7) | -0,3243(4) | 0,0067(8) |
| B | 0,75 | 0,5822(14) | -0,2373(9) | 0,0043(13) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Pr | 0,0016(4) | 0,0070(4) | 0,0031(4) | 0,0005(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0,0048(24) | 0,0124(27) | 0,0055(22) | 0,0025(20) | 0 | 0 |
| O2 | 0,0026(15) | 0,0100(17) | 0,0076(15) | -0,0012(13) | 0,0009(14) | 0,0007(14) |
| B | 0,0028(30) | 0,0055(37) | 0,0046(30) | 0,0005(27) | 0 | 0 |

Anhang 37: Strukturparameter von NdBO₃

| Atom | x | y | z | U _{iso} |
|------|-----------|------------|------------|------------------|
| Nd | 0,75 | 0,24198(4) | 0,08479(3) | 0,0028(1) |
| O1 | 0,75 | 0,5981(5) | -0,0684(4) | 0,0064(5) |
| O2 | 0,9846(4) | 0,5878(4) | -0,3242(3) | 0,0056(4) |
| B | 0,75 | 0,5824(7) | -0,2386(6) | 0,0044(6) |

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Nd | 0,0006(2) | 0,0038(2) | 0,0031(4) | 0,0040(2) | 0 | 0 |
| O1 | 0,0069(12) | 0,0067(11) | 0,0055(11) | 0,0012(8) | 0 | 0 |
| O2 | 0,0011(7) | 0,0078(8) | 0,0078(8) | -0,0003(6) | 0,0019(7) | 0,0004(5) |
| B | 0,0020(13) | 0,0036(13) | 0,0076(16) | 0,0009(12) | 0 | 0 |

Anhang 38: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO₃]- Gruppen
von SEBO₃ (SE=La, Pr und Nd) (RG Pnma)

| | LaBO ₃ | PrBO ₃ | NdBO ₃ |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| B -O2 ^{xii} | 1,369(3) | 1,380(5) | 1,371(3) |
| -O2 | 1,369(3) | 1,380(5) | 1,371(3) |
| -O1 | 1,385(5) | 1,368(9) | 1,378(6) |
| Mittelwert | 1,374(4) | 1,376(7) | 1,374(4) |

| | LaBO ₃ | PrBO ₃ | NdBO ₃ |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| O2-B-O2 ^{xii} | 119,8(4) | 118,3(6) | 119,3(4) |
| O1-B-O2 | 119,9(2) | 120,7(3) | 120,2(2) |
| O1-B-O2 ^{xii} | 119,9(2) | 120,7(3) | 120,2(2) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ -x+1, -y, -z; ⁽ⁱⁱ⁾ -x+2, -y, -z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1, -y+1, -z; ^(iv) -x+2, -y+1, -z; ^(v) -x+2, -y+1/2, z-1/2; ^(vi) x, y+1/2, -z-1/2; ^(vii) x, y-1/2, -z+1/2; ^(viii) x, y+1/2, -z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) x, y-1/2, -z-1/2; ^(xi) x-1/2, -y+1, -z; ^(xii) -x+3/2, y, z; ^(xiii) -x+3/2, y-1/2, -z-1/2; ^(xiv) x-1/2, -y+1/2, z+1/2.

Anhang 39: Bindungslängen [Å] in [SEO₉]- Polyeder von SEBO₃ (SE=La, Pr und Nd) (RG Pnma)

| | LaBO ₃ | PrBO ₃ | NdBO ₃ |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| SE -O1 | 2,454(3) | 2,399(6) | 2,387(3) |
| -O2 ^{xiv} | 2,494(2) | 2,444(4) | 2,430(2) |
| -O2 ^{ix} | 2,494(2) | 2,444(4) | 2,430(2) |
| -O2 ^{iv} | 2,601(2) | 2,5640(4) | 2,547(2) |
| -O2 ^{xi} | 2,601(2) | 2,5640(4) | 2,547(2) |
| -O2 ^{xiii} | 2,627(2) | 2,585(4) | 2,572(2) |
| -O2 ^x | 2,627(2) | 2,585(4) | 2,572(2) |
| -O1 ^{iv} | 2,722(1) | 2,699(2) | 2,686(1) |
| -O1 ⁱⁱⁱ | 2,722(1) | 2,699(2) | 2,686(1) |
| Mittelwert | 2,594(2) | 2,554(4) | 2,540(2) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ -x+1, -y, -z; ⁽ⁱⁱ⁾ -x+2, -y, -z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x+1, -y+1, -z; ^(iv) -x+2, -y+1, -z; ^(v) -x+2, -y+1/2, z-1/2; ^(vi) x, y+1/2, -z-1/2; ^(vii) x, y-1/2, -z+1/2; ^(viii) x, y+1/2, -z+1/2; ^(ix) -x+1, -y, -z+1; ^(x) x, y-1/2, -z-1/2; ^(xi) x-1/2, -y+1, -z; ^(xii) -x+3/2, y, z; ^(xiii) -x+3/2, y-1/2, -z-1/2; ^(xiv) x-1/2, -y+1/2, z+1/2.

Anhang 40: Messdaten für SmBO₃

| | |
|--|------------------------------------|
| Verbindung | SmBO ₃ |
| Kristalldaten | |
| a ₁ [Å] | 6,243(2) |
| a ₂ [Å] | 6,5067(9) |
| a ₃ [Å] | 6,5067(8) |
| α ₁ [°] | 93,369(9) |
| α ₂ [°] | 107,78(5) |
| α ₂ [°] | 107,83(5) |
| V [Å ³] | 236,2 |
| M [g/mol] | |
| Z | 4 |
| RG | P $\bar{1}$ |
| Größe [mm] | 0,2 x 0,2 x 0,1 |
| D _x [Mg/m ³] | 5,882 |
| μ [mm ⁻¹] | 24,56 |
| Datensammlung | |
| Messtemperatur [K] | 293(2) |
| Wellenlänge | MoK _α ; λ = 0,7107 Å |
| Gerätstyp | IPDS |
| Skannmodus | Oztilation |
| Anzahl gemessene Reflexe | 2250 |
| R _{int} | 0,0942 |
| hkl Limit | h _{min} /h _{max} |
| | k _{min} /k _{max} |
| | l _{min} /l _{max} |
| | -8/7 |
| | -8/8 |
| | 0/8 |
| 2θ _{max} [°] | 56,13 |
| Absorptionskorrektur | |
| Typ | numerisch |
| T _{min} | 0,0444 |
| T _{max} | 0,0682 |
| Strukturverfeinerung | |
| Programm | SHELX97 |
| Verfeinerungskriterium | F ² |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 92 |
| Anzahl unabhängige Reflexe | 1048 |
| Anzahl R[F ² >4σ (F ²)] | 882 |
| Reflexe | |
| R[F ²] | 0,0789 |
| R[F ² >4σ (F ²)] | 0,0734 |
| WR[F ²] | 0,1814 |
| S | 1,524 |
| (Δρ) _{max} [e/Å ³] | 9,443 |
| (Δρ) _{min} [e/Å ³] | -7,857 |
| w ₁ | 0,1667 |
| w ₂ | 0 |

Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Anhang 41: Strukturparameter von SmBO₃ (RG P $\bar{1}$)

| Atom | X | y | z | U _{iso} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Sm1 | 0,5613(2) | 0,1885(2) | 0,7829(2) | 0,0086(5) |
| Sm2 | 0,0598(2) | 0,2714(2) | 0,3465(2) | 0,0091(5) |
| O1 | 0,374(3) | 0,127(2) | 0,380(2) | 0,008(3) |
| O2 | 0,628(3) | 0,205(3) | 1,165(3) | 0,014(3) |
| O3 | 0,087(3) | 0,644(2) | 0,363(2) | 0,009(3) |
| O4 | 0,971(3) | 0,230(3) | 0,973(3) | 0,016(3) |
| O5 | 0,152(3) | 0,132(3) | 0,718(3) | 0,015(3) |
| O6 | 0,536(3) | 0,527(3) | 0,731(3) | 0,016(3) |
| B1 | 1,025(5) | 0,241(4) | 0,788(5) | 0,014(5) |
| B2 | 0,504(4) | 0,720(4) | 0,730(4) | 0,012(5) |

Anhang 42: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in [BO₄]- Gruppen von SmBO₃ (RG P $\bar{1}$)

| [B1O ₃] | | [B2O ₃] | |
|---------------------|---------|---------------------|---------|
| B -O4 | 1,35(3) | B -O4 | 1,33(3) |
| -O5 | 1,37(3) | -O5 | 1,39(2) |
| -O7 | 1,41(3) | -O7 | 1,42(2) |
| Mittelwert | 1,38(3) | Mittelwert | 1,38(2) |

| [B1O ₃] | | [B2O ₃] | |
|---------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| O4-B1-O5 ^{vii} | 127,35(9) | O6-B2-O2 ^x | 126,44(9) |
| O4-B1-O3 ^v | 115,68(9) | O6-B2-O1 ^v | 117,91(9) |
| O5 ^{vii} -B1-O3 ^v | 116,41(8) | O2 ^x -B2-O1 ^v | 115,57(8) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ x-1, y, z-1; ⁽ⁱⁱ⁾ x, y+1, z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ -x, -y, -z+1; ^(iv) -x+1, -y, -z+1; ^(v) -x+1, -y+1, -z+1; ^(vi) -x+1, -y, -z+2; ^(vii) x+1, y, z; ^(viii) x+1, y, z+1; ^(ix) -x, -y+1, -z+1; ^(x) -x+1, -y+1, -z+2; ^(xi) x-1, y, z; ^(xii) x, y-1, z.

Anhang 43: Bindungslängen [\AA] in $[\text{SmO}_8]$ - Polyeder von SmBO_3

| $[\text{Sm1O}_8]$ | | $[\text{Sm2O}_8]$ | |
|-------------------|---------|----------------------|---------|
| Sm1 -O6 | 2,29(2) | Sm2 -O4 ⁱ | 2,30(3) |
| -O5 | 2,36(2) | -O3 | 2,37(2) |
| -O2 | 2,38(2) | -O1 | 2,38(1) |
| -O4 | 2,39(2) | -O3 ^{ix} | 2,44(2) |
| -O1 ^{iv} | 2,46(2) | -O2 ⁱ | 2,48(2) |
| -O1 | 2,47(2) | -O5 ⁱⁱⁱ | 2,49(3) |
| -O2 ^{vi} | 2,56(2) | -O5 | 2,59(2) |
| -O3 ^v | 2,61(1) | -O6 ^s | 2,68(2) |
| Mittelwert | 2,44(2) | Mittelwert | 2,47(2) |

Symmetriecode: ⁽ⁱ⁾ $x-1, y, z-1$; ⁽ⁱⁱ⁾ $x, y+1, z$; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-x, -y, -z+1$; ^(iv) $-x+1, -y, -z+1$; ^(v) $-x+1, -y+1, -z+1$; ^(vi) $-x+1, -y, -z+2$; ^(vii) $x+1, y, z$; ^(viii) $x+1, y, z+1$; ^(ix) $-x, -y+1, -z+1$; ^(x) $-x+1, -y+1, -z+2$; ^(xi) $x-1, y, z$; ^(xii) $x, y-1, z$.

Anhang 44: Die Messparameter der Messungen an Pulver mittels STADIP-MP Diffraktometer.

| Verbindung | TbB_3O_6 | | DyB_3O_6 | HoB_3O_6 |
|--------------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| Messtemperatur | RT | -173,2°C | RT | RT |
| Standart | Si (30 wt%) | Si (30 wt%) | Si (6 wt%) | Si (6 wt%) |
| Diffraktometer | Transmission | Transmission | Transmission | Transmission |
| Detektor | Image Plate | Image Plate | Image Plate | Image Plate |
| Meßgeometrie | Debye-Scherrer | Debye-Scherrer | Transmission | Transmission |
| Scan-Typ | 2θ | 2θ | $2\theta/\omega$ | $2\theta/\omega$ |
| $2\theta_{\min}$ | -10,2 | -10,2 | -10,035 | -10,035 |
| $2\theta_{\max}$ | 134,8 | 134,8 | 134,765 | 134,765 |
| $\Delta\theta$ | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| $2\omega_{\min}$ | 0 | 0 | 28,04 | 28,04 |
| $2\omega_{\max}$ | 0 | 0 | 64,24 | 64,24 |
| $\Delta\omega$ | 0 | 0 | 0,005 | 0,005 |
| Zeit der Messung | 1800 sec. | 1800 sec. | 57600 sec. | 57600 sec. |
| Anzahl der gemessenen Winkelbereiche | 8 | 8 | 8 | 8 |

7 Literaturverzeichnis

Abdullaev G. K., Dzhafarov G. G., Mamedov K. S.: Crystal structure of lanthanum orthoborate. *Azerb. Khim. Zh.* (1976), 117-120.

Abdullaev G. K., Mamedov K. S., Dzhafarov G. G.: Crystal structures of the metaborates $\text{Sm}(\text{BO}_2)_3$ and $\text{Gd}(\text{BO}_2)_3$. *Kristallografiya* **20** (1975), 265-269.

Abdullaev G. K., Mamedov K. S., Dzhafarov G. G.: The refined crystal structure of lanthanum metaborate $\text{La}(\text{BO}_2)_3$. *Kristallografiya* **26** (1981), 837-840.

Abrahams S.C., Bernstein J.L. and Keve E.T.: Application of Normal Probability Plot Analysis to Lutetium Orthoborate Structure Factors and Parameters. *J. Appl. Cryst.* **4** (1971), 284-289.

Bambauer H.U., Weidelt L und Ysker J.-St.: Röntgenographische und optische Untersuchungen an Boraten Seltener Erden. *Z. Kristallogr.* **130** (1969), 207-213.

Bartram S.F.: On Rare Earth Borates of Composition $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.*, Clearwater, Fla. **3** (1963[1964]), 165-180.

Becker P., Held P.: Crystal growth and basic characterisation of the bismuth borate $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$. *Cryst. Res. Technol.* **36** (2001), 1353-1356.

Becker P.: A contribution to borate crystal chemistry: Rules for the occurrence of polyborate anion types. *Z. Kristallogr.* **216** (2001), 523-533.

Böhlhoff R., Bambauer H. U., Hoffmann W.: Lanthanum borate - high-temperature phase. *Z. Kristallogr.* **133** (1971) 386.

Bradley W. F., Graf D.L. and Roth R.S.: The Vaterite-Type ABO_3 Rare-Earth Borates. *Acta Cryst.* **20** (1966) 283

Brovkin A. A., Zayakina N. V., Brovkina V. S.: Crystal structure of strontiorite $\text{Sr}(\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4)$. *Kristallografiya.* **20** (1975), 911-916.

Burianek M., Held P., Mühlberg M.: Improved Single Crystal Growth of the Boron Sillenine "Bi₂₄B₂₀O₃₉" and Investigation of the Crystal Structure". *Cryst. Res. Technol.* **37** (2002), 785.

Burns P. C., Hawthorne F. C.: Hydrogen bonding in tunellite. *Can Mineral.* **32** (1994), 895-902.

Burns P.C., Grice J.D. and Hawthorne F. C.: Boron Minerals I. Polyhedral clusters and FBBs. *Can. Mineral.* **33** (1995), 1205-1214.

Chadeyron G., El-Ghozzi M., Mahiou R., Arbus A., Cousseins J. C.: Revised structure of the orthoborate YBO_3 . *J. Solid State Chem.* **128** (1997), 261-266.

Christ C.L., Clark J.R.: A Crystal-Chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates. *Phys. Chem. Miner.* **2** (1977), 59-87.

Clark J.R., Appleman D.E., Christ C.L.: Crystal chemistry and structural refinement of five hydrated calcium borates. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **26** (1964), 73-95.

Cohen-Adad M. Th., Aloui-Lebbou O., Goutaudier C., Panczer G., Dujardin C., Pedrini C., Florian P., Massiot D., Gerard F. and Kappenstein Ch.: Gadolinium and Yttrium Borates: Thermal Behavior and Structural Considerations. *J. Solid State Chem.* **154** (2000), 204-213.

Corbel G., Leblanc M., Abtic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Krupa J.C.: Luminescence analysis and subsequent revision of the crystal structure of triclinic L-EuBO₃. *J of Alloys and Compounds.* **287** (1999), 71-78.

Cox J.R., Keszler D.A.: InBO₃. *Acta Cryst.* **C50** (1994), 1857-1859.

Dal Negro A., Sabelli C., Ungaretti L.: The crystal structure of macalisterite, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂·9H₂O. *Accad. Naz dei lincei, classe di Sci fiz mat E nat.* **8** (1969), 353-364.

Dal Negro A., Ungaretti L.: Crystal structure of rivadavite. *Naturwissenschaft.* **60** (1973), 350.

Dal Negro A., Ungaretti L.: The crystal structure of aksaite. *Am Mineral.* **56** (1971), 1553-1566.

Diehl R., Brandt G.: Refinement of the crystal structure of Fe₃BO₆. *Acta Cryst.* **B31** (1975), 1662-1665.

Diehl R.: Crystal structure refinement of ferric borate, FeBO₃. *Solid State Comm.* **17** (1975), 743-793.

Dowty, E.: ATOMS V4.1. Kingsport, Tennessee, USA (1996).

Dzhurinskii B.F., Gokhman L.Z., Osiko A.V., Zorina L.N. and Soshchin N.N.: Synthesis and luminescent properties of solid solutions Tb_xCe_{1-x}BO₃. *Inorg. Materials.* **18** (1982), 1494-1997.

Emme H., Huppertz. H.: Gd₂B₄O₉: Ein weiteres Oxoborat mit kanten-verknüpften BO₄-Tetraedern. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002), 2165.

Fischer K.: Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit BaTi(Si₃O₉). *Z. Kristallogr.* **129** (1969), 222-243.

Fröhlich R., Bohaty L., Liebertz J.: Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB₃O₆. *Acta Cryst.* **40** (1984), 343-344.

Ghose S., Wan C.: Aristarainite: Na₂Mg(B₆O₈(OH)₄)₂(H₂O)₄: a sheet structure with chains of hexaborate polyanions. *Am Mineral.* **62** (1977), 979-989.

Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, System Nr. 39: C 11b, *Springer-Verlag*, Berlin (1991).

Hellwig, H., Liebertz, J., Bohatý, L.: Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB₃O₆. *J. Appl. Phys.* **88** (2000), 240-244.

Hellwing H. et al: Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO). *Solid State Comm.* **109** (1999), 249.

Henry J-Y.: Etude des conditions de formation par voie hydrothermale des borates de terres rares TbO_3 pseudo-vaterite. *Mater. Res. Bull.* **11** (1976), 577-584.

Huber M., Deiseroth H. J.: Crystal structure of titanium(III) borate, TiBO_3 . *Z. Kristallogr.* **210** (1995), 685.

Huppertz H. and von der Eltz B.: Multianvil High-Pressure Synthesis of $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$: The First Oxoborate with Edge-Sharing BO_4 Tetraedra. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002), 9376-9377.

Huppertz H., von der Eltz B., Hoffmann R.-D., and Piotrowski H.: Multianvil High Pressure Syntheses and Crystal Structures of the New Rare-Earth Oxoborates χ - DyBO_3 and χ - ErBO_3 . *J. Solid State Chem.* **166** (2002), 203-211.

Huppertz H.: Multianvil pressure synthesis and crystal structure of β -(YbBO_3). *Z. Naturforsch.* **56** (2001), 697-703.

Hyman A., Perloff A.: The crystal structure of bismuth (2:1) borate, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.* **28** (1972), 2007-2011.

Ihara M., Imai K., Fukunaga J., Yoshida N.: Crystal structure of Boroaluminate, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_9(\text{B}_2\text{O}_3)_2$. *J. Ceramic Assoc. of Jpn.* **88** (1980), 877-884.

Kamhi S.R.: On the Structure of Vaterite, CaCO_3 . *Acta Cryst.* **16** (1963), 772-770.

Keszler D.A., Sun H.: Structure of ScBO_3 . *Acta Cryst.* **C44** (1988), 1505-1507.

Levin E.M. Phase Diagrams. Vol. **3** *Academic Press Inc. New York* (1970), 180.

Levin E.M., Robbins C.R., Waring J.L.: Immiscibility and the System Lanthanum Oxide-Boric Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961a), 87-91.

Levin E.M., Roth R.S. and Martin J.B.: Polymorphism of ABO_3 type rare earth borates. *Am. Mineral.* **46** (1961), 1030-1055.

Lin J. H., Zhou S., Yang L. Q., Yao G. Q., Su M. Z., You L. P.: Structure and luminescent properties of $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$. *J. Solid State Chem.* **134** (1997), 158-163.

Lin J.H., Su Z.: The Structure of $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$: A Structure with a Distorted Fluorite Type Arrangement of Atoms. *J Solid State Chem.* **126** (1996), 287.

Machida K., Adachi G., Hata H., Shiokawa J.: The Crystal Structure and Magnetic Property of Europium(II) Orthoborate. *Chem Soc. Jpn.* **54** (1981), 1052-1055.

Machida K., Adachi G., Shiokawa J.: Structure of Divalent-Europium Metaborate. *Acta Cryst.* **B35** (1979a), 149-151.

Machida K., Adachi G., Shiokawa J.: Structure of Europium(II) Tetraborate. *Acta Cryst.* **B36** (1980), 2008-2011.

- Machida K., Adachi G., Shiokawa J.: Syntheses and magnetik properties of $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$. *Mat. Res. Bull.* **12** (1977), 811-814.
- Machida K., Hata H., Okuno K., Adachi G., Shiokawa J.: Synthesis and characterization of divalent-europium (Eu^{2+}) compounds, EuB_4O_7 , EuB_2O_4 and $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$. *J. inorg. Nucl. Chem.* **42** (1979b), 1425-1430.
- Markgraf S. A., Reeder R. J.: High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am. Mineral.* **70** (1985), 590-600.
- Mazza D., Vallino M., Busca G.: Mullite-type structures in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (Me= Na, K) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceramic. Soc.* **75** (1992), 1929-1934.
- McConnell J.D.C.: Vaterite from Ballycraigy, Larne, Northern Ireland. *Min. Mag.* Vol. **32** (1960), 535-544.
- Meyer H.J. und Skokan A.: Ytterbiumborat mit Calcit-Struktur. *Naturwissenschaften* **58** (1971), 566.
- Meyer H.J.: Orthoborate der Seltenen Erden mit Aragonit-Struktur. *Naturwissenschaften* **56** (1969), 458-459.
- Meyer H.J.: Triklone Orthoborate der Seltenen Erden. *Naturwissenschaften* **59** (1972), 215.
- Mishra K. C., DeBoer B. G., Schmidt P. C., Osterloh I., Stephan M., Eyert V., Johnson K. H.: Electronic structures and nature of host excitation in borates. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.* **102** (1998), 1772-1782.
- Morgan P. E. D., Carroll P. J., Lange F. F.: Crystal structure of YSiO_2N and a reappraisal of the "vaterite" type, YBO_3 . *Mat. Res. Bull.* **12** (1977), 251-260.
- Newnham R.E., Redman M.J. and Santoro R.P.: Crystal Structure of Yttrium and Other Rare-Earth Borates. *J. of American Ceramic Society.* Vol. **46** (1963), 253-256.
- Nikelski T., Schleid T.: $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$: Das Erste raumverknüpfte Oxoborat des Lanthans. *11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK)* Berlin (2003), 145.
- Pakhomov V. I., Sil'nitskaya G. B., Medvedev A. V., Dzhurinskii B. F.: The crystal structure of neodymium metaborate. *Inorg. Materials.* **8** (1972), 1107-1110.
- Pakhomov V.I., Sil'nitskaya G.B. and Dzhurinskii B.F.: Structure of Gd and Tb metaborates. *Inorg. Materials.* **7** (1971), 476-477.
- Pakhomov V.I., Sil'nitskaya G. B., Medvedev A. V., Dzhurinskii B. F.: Structure of rare earth metaborates. *Inorg. Materials.* **5** (1969), 1409-1410.
- Palkina K.K., Kuznetsov V.G., Butman L.A., Dzhurinskii B.F.: Crystal structure of L-SmBO_3 . *Soviet J. Coord Chem.* **2** (1976), 215-217.
- Patterson A. L.: A Direct method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals *Z. Kristallogr.* **90** (1935), 517.

Ren M., Lin J. H., Dong Y., Yang L.Q., Su M.Z.: Structure and Phase Transition of GdBO₃. *Chem. Mater.* **11** (1999), 1576-1580.

Roth R.S., Waring J.L., Livin E.M.; Polymorphism of ABO₃-Type rare Earth Borate Solid Solutions. *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.*, Clearwater, Fla. (1963, 1964), 153-163.

Schmid H.: X-Ray evidence for CrBO₃, VBO₃ and TiBO₃ with calcite structure. *Acta Cryst.* **17** (1964), 1080-1081.

Sheldrick, G.M.: SHELXL-86. *Acta Cryst.* **A46** (1990), 467-473.

Sheldrick, G.M.: SHELXL-97, a program for refining crystal structures. University of Göttingen (1998).

Sieke C., Nikelski T., Schleid T.: Pr(BO₂)₃ und PrCl(BO₂)₂: Zwei meta-Borate des Praseodyms im Vergleich. *Z. anorg. allg. Chem.* **628** (2002), No. 4, 819-823.

Sokolova E. V., Azizov A. V., Simonov N. A., Leonjuk N. I., Belov N. V.: The crystal structure of the synthetic ortho-tri-borate Al₅(BO₃)O₆. *Doklady Akademii Nauk SSSR.* **243** (1978), 655-658.

STOE and Cie GmbH: WinPOW. Software manual Version **1.2** Darmstadt (2001).

STOE and Cie GmbH: X-RED. Data Reduction Program. Revision **1.08a**. Darmstadt (1996).

STOE and Cie GmbH: X-SHAPE. Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction. Revision **1.02**. Darmstadt (1996, 1997).

Tananaev I.V., Dzhurinskii B.F., Chistova V.I.: Synthesis of Dy-Lu and Y metaborates. *Inorg. Materials.* **11** (1975), 69-72.

Vegas A., Cano F. H., Garcia-Blanco S.: Crystal structure of (Bi₂O₃)₃(B₂O₃)₅. A new type of polyborate-anion (B₅O₁₁)⁻. *J. Solid State Chem.* **17** (1976), 151-155.

Vegas A., Cano F.H., Garcia-Blanco S.: Refinement of Aluminium Borate. *Acta Cryst.* **33** (1977), 3607-3609.

Weidelt J.: Die Verbindungen SE(BO₂)₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **374** (1970), 26-34.

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. L. Bohatý für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft ganz herzlich bedanken.

Frau Priv.-Doz. Dr. P. Becker danke ich für die ständige Unterstützung während der vergangenen drei Jahre, für die Ratschläge zur Präparation und die vielen anregenden Diskussionen der Ergebnisse.

Bei Herrn Dr. P. Held bedanke ich mich insbesondere für die Datensammlung /-reduktion und seine Hilfe im Bereich der Strukturanalyse sowie bei Computerfragen.

Herrn Dr. M. Wickleder aus dem Institut für Anorganische Chemie möchte ich für die Durchführung der Einkristallmessungen danken.

Dank schulde ich Herrn Dr. M. Esser für seine Anleitung im Gebrauch der digitalen Kameras und seine Hilfe beim Mikroskopieren.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. D. Wolf für das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau S. Seidel danke ich herzlich für ihre Unterstützung bei der Literaturrecherche.

Bei Frau MSc. N. Machianova, Herrn Dipl. Min. B. Hinrichsen und Herrn Dipl. Min. R. Emmerich möchte ich mich für angenehme Arbeitsklima im Technikum herzlich bedanken.

Ohne die selbstlose Unterstützung meiner Eltern wäre es mir nicht möglich gewesen, die hier vorliegende Arbeit zu Ende zu führen, ich schulde ihnen für ihre Hilfe einen außerordentlich großen Dank.

Zuletzt bedanke ich mich an dieser Stelle bei allen Angehörigen des Instituts für Kristallographie, die zur Fertigstellung dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. L. Bohatý betreut worden.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'T. P. J.', written in a cursive style.

Keine Teilpublikationen

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs *Azentrische Kristalle* gefördert wurde, wurden die Borate der Seltenen Erden mit den Zusammensetzungen SEB_3O_6 und SEBO_3 untersucht. SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{La-Lu}$ und SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$ (und vermutlich bis Er) wurden aus den Schmelzen synthetisiert. Aus den binären Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wurden die SEBO_3 -Phasen für $\text{SE}=\text{La, Pr}$ und Nd als Einkristalle erhalten, während die SEBO_3 -Phasen ($\text{SE}=\text{Ce, Sm-Lu}$) nur als feinkristallines Material synthetisiert werden konnte. Für SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ und Sm waren die Synthesewege aus ternären Systemen mit Na_2O erfolgreich. Die ternären Systeme $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ waren besonders geeignet für die Züchtung von SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Gd . Für TbB_3O_6 zeigten die Synthesewege aus den ternären Systemen $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ die besten Ergebnisse bezüglich Kristallgröße und Kristallqualität. Für $\text{SE}=\text{Dy}$ bis Er konnte nur sehr feinkristallines Material von vermutlichen SEB_3O_6 -Phasen aus den ternären Systemen $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mit $\text{M}=\text{Na}$ für $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$ und Er und $\text{M}=\text{K}$ für Er erhalten werden.

Die Kristallstrukturen der monoklinen SEB_3O_6 ($\text{SE}=\text{La-Tb}$), des orthorhombischen TbB_3O_6 (RG Pnma), das aus dem ternären System $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ synthetisiert wurde, und der SEBO_3 ($\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$) wurden hier vollständig mittels Einkristallstrukturanalysen untersucht. Die monoklinen Phasen von CeB_3O_6 , EuB_3O_6 und TbB_3O_6 wurden erstmalig in dieser Arbeit strukturell untersucht. Die Verbindungen SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Tb bilden eine isotype Reihe in der Raumgruppe I 2/a. Die Struktur der orthorhombischen Modifikation von TbB_3O_6 weist ein völlig anderes Baumotiv als das entsprechende monokline Tb -Borat auf, obwohl die zwei Gitterkonstanten der Elementarzelle des orthorhombischen Borats etwa doppelt so groß wie die der monoklinen Elementarzelle sind, während die dritte Konstante in ihrer Dimension dagegen sehr ähnlich ist.

Die Ho und Er -Borate vom Typ SEB_3O_6 weisen eine ähnliche Metrik auf wie die Metrik des orthorhombischen TbB_3O_6 . Vermutlich bilden diese drei Verbindungen eine isotype Reihe in der Raumgruppe Pnma.

Für die Verbindungen SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La}$ bis Gd konnte mittels thermoanalytischen und thermooptischen Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung festgestellt werden. Für das monokline TbB_3O_6 findet vermutlich ein Phasenübergang bei ca. 920°C statt. Im Bereich von ca. -120° bis -140°C transformiert sich die monokline TbB_3O_6 -Phase in eine zweite orthorhombische Phase, wobei sich die Gitterkonstanten der Elementarzelle nicht allzu deutlich ändern. Diese Tieftemperaturmodifikation von TbB_3O_6 und das erhaltene orthorhombische Dy -Borat vom Typ SEB_3O_6 sind wahrscheinlich isostrukturell.

TbB_3O_6 spielt eine wichtige Rolle in der Reihe der SEB_3O_6 mit $\text{SE}=\text{La-Er}$. Einerseits ist das Tb -Borat das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit $\text{SE}=\text{La-Tb}$, andererseits könnte TbB_3O_6 den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die SEB_3O_6 -Borate der kleinen Seltenerd-Elemente ($\text{SE}=\text{Dy-Lu}$) darstellen.

Die SEBO_3 -Phasen ($\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$) kristallisieren, wie erwartet, im Aragonit-Typ (RG Pnma). Die Struktur von SmBO_3 wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (ν -Typ) gelöst. Die Röntgenpulveraufnahme des erhaltenen CeBO_3 entspricht dem Aragonit-Typ, die des EuBO_3 dem ν -Typ, die entsprechenden Aufnahmen der SEBO_3 mit $\text{SE}=\text{Gd}$ bis Lu gehören zum „Pseudo“-Vaterit-Typ.

Abstract

In this work which was supported by the Graduiertenkolleg *Azentrische Kristalle*, rare earth borates of the different stoichiometries, REB_3O_6 and REBO_3 , were investigated. REBO_3 with $\text{RE}=\text{La-Lu}$ and REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{La-Tb}$ (and presumably to Er) were obtained from melts or melts of solution. Single crystals of REBO_3 with $\text{RE}=\text{La, Pr and Nd}$ were prepared from binary systems $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, while REBO_3 -phases ($\text{RE}=\text{Ce, Sm-Lu}$) were obtained only as microcrystalline powders. For the preparation of crystals of REBO_3 with $\text{RE}=\text{La, Pr, Nd}$ and Sm, synthesis from RE_2O_3 -containing sodium borate melts was successful. The ternary systems $\text{SrO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ with SrO were well-suited for growing of REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{La-Gd}$. The best results, concerning size and quality of crystals, for preparing TbB_3O_6 were achieved from the ternary systems $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Microcrystalline powders of presumably REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{Dy-Er}$ were obtained from the ternary systems with $\text{M}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ with $\text{M}=\text{Na}$ for Dy, Ho and Er and $\text{M}=\text{K}$ for Er.

The crystal structures of monoclinic REB_3O_6 ($\text{SE}=\text{La-Tb}$), of orthorhombic TbB_3O_6 (SG Pnma) from the ternary system $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ grown and of REBO_3 ($\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$) were investigated completely using single crystals. The monoclinic phases of CeB_3O_6 , EuB_3O_6 and TbB_3O_6 were studied in this work for the first time. The compounds of REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{La}$ to Tb form an isostructural monoclinic series of REB_3O_6 with the space group I 2/a. It was shown that the orthorhombic modification of TbB_3O_6 has completely different structural features than the corresponding monoclinic Tb-borate, although two lattice constants of the orthorhombic borate have doubled values and the third constant is very similar in comparison to the monoclinic borate.

The cell dimensions of the analysed Ho- and Er-borates of the type REB_3O_6 are very similar to those of the orthorhombic TbB_3O_6 . Presumably, these three compounds form a structural series with space group Pnma.

By means of thermoanalytical and thermo-optical investigations, no hints for structural phase transitions within the temperature range -160° to $+1100^\circ$ C were found for REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{La-Gd}$. For monoclinic TbB_3O_6 an assumed phase transition occurs at about 970° C. Furthermore, the monoclinic TbB_3O_6 transforms in the range between -120° to -140° C into a second orthorhombic phase with pronounced change of lattice constants. This low-temperature phase of TbB_3O_6 and the Dy-borate of type SEB_3O_6 are probably isostructural.

TbB_3O_6 seems to play the role of a transient point within the series of REB_3O_6 with $\text{RE}=\text{La-Er}$. TbB_3O_6 is on one hand the terminal member of the isostructural monoclinic series of REB_3O_6 with $\text{RE} = \text{La} - \text{Tb}$, on the other it is presumably the starting point of two orthorhombic series of borates of the smaller lanthanides Dy – Lu.

REBO_3 -phases ($\text{RE}=\text{La, Pr and Nd}$) crystallise, as expected, in the Aragonite-type (Pnma). The structure of SmBO_3 was refined in the centrosymmetric space group $\text{P}\bar{1}$ (v-type). X-ray powder diffraction shows that CeBO_3 crystallises in Aragonite-type; EuBO_3 in v-type and REBO_3 with $\text{RE}=\text{Gd to Lu}$ in "Pseudo"-Vaterite-type.

Lebenslauf

Name: Aleksandra Goryunova

Geburtsdatum: 26.02.1975

Geburtsort: Moskau

Schulbildung:

1982-1992 Allg. Schule/Moskau

Hochschulbildung:

1992-1997 Studium der Geologie und Geochemie an der Lomonossow-Universität in Moskau

Jan.-Juni 1997 Diplomarbeit bei Dr. E. Belokoneva mit dem Thema:
„Elektronendichte und chemische Bindung in dem natürlichen Borsilicat Datolit“.

Sept.1997-Dez. 1998 Diplomstudium für Referenten und Übersetzer für Englisch und Spanisch an der allrussischen Akademie für Außenhandel.

Berufstätigkeit:

März.1999-März.2000 Beschäftigt beim russischen Patentamt im Bereich der Erstellung von Expertisen

Seit März 2000 bin ich Stipendiatin des Graduiertenskollegs „Azentrische Kristalle“ im Institut für Kristallographie an der Universität zu Köln und arbeite bei Prof. Dr. L. Bohatý an der vorliegenden Dissertation.