Oxo-Selenate(IV/VI) der Selten-Erd-Elemente und ihre Derivate

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

vorgelegt von

Ina Krügermann
aus Köln

Köln 2002

Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. M. Wickleder
Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2002

Wo die Welt aufhört, Schauplatz des persönlichen Hoffens, Wünschens und Wollens zu sein, wo wir uns ihr als freie Geschöpfe bewundernd, fragend, schauend gegenüberstellen, da treten wir ins Reich der Kunst und Wissenschaft ein.
Wird das Geschaute und Erlebte in der Sprache der Logik nachgebildet, so treiben wir Wissenschaft, wird es durch Formen vermittelt, deren Zusammenhänge dem bewußten Denken unzugänglich, doch intuitiv als sinnvoll erkannt sind, so treiben wir Kunst.
Beiden gemeinsam ist die liebende Hingabe an das Überpersönliche, Willensferne...

Albert Einstein

Für meinen Vater

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2000 bis Juni 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Privat-Dozent Dr. M. Wickleder durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. Mathias S. Wickleder danke ich herzlich für seine Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Abstract

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Oxo-Selenate(IV/VI) der Selten-Erd-Elemente zu synthetisieren und, wo immer möglich, diese mittels Kristallstrukturanalyse, Thermoanalyse und Schwingungsspektroskopie zu charakterisieren. Aus wässriger H_2SeO_4 konnten, abhängig vom eingesetzten Selten-Erd-Oxid und von der Konzentration der verwendeten Säure, unterschiedliche Selenat-Hydrate erhalten werden. Aus 20%iger H_2SeO_4 bildeten sich die Pentahydrate **$M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ für M = La-Pr** (monoklin, $P2_1/n$). Mit M = Nd-Lu und Y kristallisierten dagegen die Oktahydrate **$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$**, welche in zwei Strukturtypen auftreten, die beide mit der monoklinen Raumgruppe C2/c beschrieben werden können. Bei der Verwendung von 50%iger H_2SeO_4 entsteht das trikline Tetrahydrat **$Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$**. Für Scandium konnten zwei verschiedene Formen von **$Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$** hergestellt werden, die beide triklin ($P\bar{1}$) kristallisieren. Diese bilden sich aus dem sauren Selenat **$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$** (monoklin, C2/m) bei längerem Stehen an Luft. Diese Verbindung wurde auch thermisch analysiert. Bei der Umsetzung von Gd_2O_3 mit 70%iger H_2SeO_4 bildet sich **$Gd(HSeO_4)(SeO_4)$** (orthorhombisch, Pbca). Durch Zusatz von Na_2SeO_4 können ternäre Selenate der Zusammensetzung **$NaM(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm),** aber auch, je nach molarem Verhältnis, **$Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$** synthetisiert werden. Bei hydrothermaler Umsetzung von Nd_2O_3 mit H_2SeO_3 bildet sich **$Nd(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$** (orthorhombisch, $P2_12_12_1$). Die festkörperchemische Umsetzung der Oxide M_2O_3 mit SeO_2 in einer NaCl-Schmelze führt zu den wasserfreien Seleniten **$M_2(SeO_3)_3$**, die in **vier verschiedenen Strukturtypen** kristallisieren. Für M = Pr, Nd konnte eine Phasenumwandlung bei 150 bzw. 325°C beobachtet werden. Die **Hochtemperaturmodifikation** dieser Verbindung konnte durch Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Alle vier Strukturtypen konnten anhand ihrer Kationengitter miteinander verglichen werden. Bei der Umsetzung von CeO_2 mit SeO_2 in einer NaCl-Schmelze entsteht neben $Ce_2(SeO_3)_3$, welches nur als Pulver anfällt, das Ce(IV)-Selenit **$Ce(SeO_3)_2$** in Form von tiefroten Einkristallen. Bei der Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ in einer LiF-Schmelze aber auch bei der direkten Umsetzung von MF_3, M_2O_3 und SeO_2 in einer NaCl-Schmelze entstehen Einkristalle der Zusammensetzung **$M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy)** (hexagonal, $P6_3mc$). Neben der thermischen Analyse der Verbindungen wurde die Azentrizität der Struktur durch die Detektion des SHG-Effektes bestätigt. Bei der Umsetzung von $Pr_2(SeO_4)_3$ mit LiF konnte mit **$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$** (monoklin, C2/c) das erste wasserfreie Selenit-Selenat der Selten-Erd-Elemente synthetisiert werden. Bei der Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 entstehen die natriumhaltigen Selenit-Selenate **$NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm)** (monoklin $P2_1/n$).

Abstract

The subject matter of this thesis was the synthesis of new Oxo-selenates (IV/VI) of the rare earth elements as well as the characterization of suitable products via X-ray crystal structure determination, thermal analysis and vibrational spectroscopy. It was possible to prepare different selenate-hydrates in an aqueous solution of selenic acid, depending on the specific rare earth oxide and the H_2SeO_4-concentration. From 20% H_2SeO_4 the pentahydrates **$M_2(SeO_4)_3$•$5H_2O$**, **M = La-Pr** (monoclinic, $P2_1/n$) could be obtained. The oxides of the elements **Nd-Lu** and **Y** led to octahydrates **$M_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$** which crystallize in two different structure types both of them belonging to the monoclinic space group C2/c. The reaction of Gd_2O_3 with 50% H_2SeO_4 gave the triclinic tetrahydrate **$Gd_2(SeO_4)_3$•$4H_2O$**. With Sc_2O_3 two different modifications of **$Sc_2(SeO_4)_3$•$5H_2O$** (triclinic, $P\bar{1}$) were synthesized. These could be obtained from the acidic selenate **$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$** (monclinic, C2/m) if the latter is exposed to room atmosphere for a long time. The compound $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ was also subject of a thermoanalytic analysis. The reaction of Gd_2O_3 in 70% H_2SeO_4 led to the formation of **$Gd(HSeO_4)(SeO_4)$** (orthorhombic, Pbca). Addition of Na_2SeO_4 led to the formation of ternary selenates, such as **$NaM(SeO_4)_2$•$2H_2O$ (M = La, Ce, Sm)** (monoclinic, $P2_1/c$) and **$Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$** (tetragonal, $I4_1/a$).
Single crystals of **$Nd(HSeO_3)(SeO_3)$•$2H_2O$** (orthorhombic, $P2_12_12_1$) were synthesized via the hydrothermal reaction of Nd_2O_3 and H_2SeO_3. The solid state reaction of the oxides M_2O_3 with SeO_2 in a NaCl flux led to the anhydrous selenites **$M_2(SeO_3)_3$**, which crystallize with four different structure types. For M = Pr, Nd a phase transformation was observed at 150 and 325°C, respectively. The high temperature modification was determined by X-ray high temperature crystal structure analysis. All structure types were compaired based on their cation lattice. The reaction of CeO_2 with SeO_2 in a NaCl flux yielded a powder of $Ce_2(SeO_3)_3$ and furthermore dark red crystals of **$Ce(SeO_3)_2$** (monoclinic, $P2_1/n$). The reaction of $M_2(SeO_4)_3$ in a LiF flux led to single crystals of **$M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy)** (hexagonal, $P6_3mc$). The product could also be synthesised by the reaction of MF_3, M_2O_3 and SeO_2 in a NaCl flux. Besides the thermal analysis, the detection of the SHG effect confirmed the non-centrosymmetric structure. Via the reaction of $Pr_2(SeO_4)_3$ with LiF the first anhydrous selenite-selenate of the rare-earth elements, **$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$** (monoclinic, C2/c), was synthesized. The reaction of $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) with Na_2SeO_3 and Na_2SeO_4 led to the sodium-containing selenite-selenate **$NaM(SeO_3)(SeO_4)$** (M = La, Sm) (monoclinic, $P2_1/n$).

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung 1

II Allgemeiner Teil 3

1 Apparative Methoden 3

1.1 Die Zersetzungsanlage 3
1.2 Die Argon-Handschuhbox 4
1.3 Das Lichbogenschweißgerät 4
1.4 Verwendete Chemikalien und Geräte 5

2 Strukturbestimmung 7

2.1 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse 7
2.1.1 Röntgenstrahlung 7
2.1.2 Die Braggsche Beziehung 7
2.1.3 Die Ewaldsche Konstruktion 8
2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern 10
2.2.1 Das Pulverdiffraktometer 10
2.3 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 10
2.4 Einkristallstrukturanalyse 11

3 Methoden der Thermischen Analyse 13

3.1 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie 13
3.2 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie 13

4 Spektroskopische Methoden 14

4.1 Infrarot-Spektroskopie 14
4.2 Der SHG-Effekt 14

5 Verwendete Computerprogramme 15

6 Synthese verwendeter Edukte 16

6.1 Synthese von Selensäure 16
6.2 Synthese von Selten-Erd-Fluoriden 17

III Spezieller Teil 18

1 Selenate von Selten-Erd-Elementen 18

1.1 Selenat-Hydrate 18

1.1.1 Einleitung 18
1.1.2 $M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ (M = La - Pr) 19
1.1.2.1 Synthese 19
1.1.2.2 Kristallstruktur 19
1.1.3 $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Nd - Lu, Y) 31
1.1.3.1 Einleitung 31
1.1.3.2 Synthese 31
1.1.3.3 Kristallstruktur von β-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Nd - Tb) 31
1.1.3.4 Kristallstruktur von α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Dy-Er, Y) 40
1.1.4 $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$ 48
1.1.4.1 Synthese 48
1.1.4.2 Kristallstruktur 48
1.1.5 $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ 54
1.1.5.1 Synthese 54
1.1.5.2 Kristallstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I 54
1.1.5.3 Kristallstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II 60

1.2 Saure Selenate 68

1.2.1 Einleitung 68
1.2.2 $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ 68
1.2.2.1 Synthese 68
1.2.2.2 Kristallstruktur 69

1.2.3 $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ 72
1.2.3.1 Einleitung 72
1.2.3.2 Synthese 73
1.2.3.3 Kristallstruktur 73
1.2.3.4 Differenzthermoanalytische Untersuchungen an $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ 78
1.2.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur 79

1.3 Ternäre Selenate 82

1.3.1 Einleitung 82
1.3.2 $NaEr(HSeO_4)(SeO_4)•5H_2O$ 82
1.3.2.1 Synthese 82
1.3.2.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $NaEr(HSeO_4)(SeO_4)•5H_2O$ 83
1.3.3 $NaM(SeO_4)_2•5H_2O$ (M = La, Ce, Sm) 84
1.3.3.1 Synthese 84
1.3.3.2 Kristallstruktur 85
1.3.4 $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ 97
1.3.4.1 Einleitung 97
1.3.4.2 Synthese 97
1.3.4.3 Kristallstruktur 97
1.3.4.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung 102

2 Selenite von Selten-Erd-Elementen 103

2.1 Selenit-Hydrate 103

2.1.1 Einleitung 103
2.1.2 $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ 103
2.1.2.1 Synthese 103
2.1.2.2 Kristallstruktur 104
2.1.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung 108
2.1.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchung 108

2.2 Wasserfreie Selenite 109

2.2.1 Einleitung 109
2.2.2 Cerselenit 110
2.2.2.1 Synthese 110
2.2.2.2 Kristallstruktur von $Ce(SeO_3)_2$ 111
2.2.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung 114
2.2.3 $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) 115
2.2.3.1 Synthese 115
2.2.3.2 Kristallstruktur 115
2.2.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung 126
2.2.3.4 Differenzthermoanalytische Untersuchung 128
2.2.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Pr_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur 129
2.2.3.6 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Nd_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur 132
2.2.3.7 Kristallstruktur der Hochtemperatur-Form von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) 135
2.2.3.8 Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Modifikationen von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) 141
2.2.4 $Sm_2(SeO_3)_3$ 142
2.2.4.1 Synthese 142
2.2.4.2 Kristallstruktur 143
2.2.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung 148
2.2.5 $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y) 149
2.2.5.1 Synthese 149
2.2.5.2 Kristallstruktur 149
2.2.5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung 161
2.2.5.4 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie am Beispiel von $Gd_2(SeO_3)_3$ 163
2.2.6 Vergleich der Kristallstrukturen der Selten-Erd-Selenite $M_2(SeO_3)_3$ 166

2.3 Fluorid-Selenite 171

2.3.1 Einleitung 171
2.3.2 $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy) 171
2.3.2.1 Synthese 171
2.3.2.2 Kristallstruktur 173
2.3.2.3 Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten 177
2.3.2.4 Differenzthermoanalytische Untersuchungen an $Gd_3(SeO_3)_4F$ 180
2.3.2.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Gd_3(SeO_3)_4F$ in Abhängigkeit von der Temperatur 181
2.3.2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchung an $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Gd) 184

3 Selenit-Selenate von Selten-Erd-Elementen 186

3.1 Einleitung 186
3.2 $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ 186

3.2.1 Synthese 186
3.2.2 Kristallstruktur 187
3.2.3 Vergleich der Kristallstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ mit den Kristallstrukturen von $La_2(SeO_3)_3$ und $La(SeO_3)F$ 191

3.3 $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) 194

3.3.1 Synthese 194
3.3.2 Kristallstruktur 195
3.3.3 Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten 200

4 Zusammenfassung **201**

5 Ausblick **213**

IV Literatur **215**

V Anhang **218**

5.1 Kristallstruktur von $Na_2Ca(HSeO_4)_4$ 219
5.2 Kristallstruktur von $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$ 224

I Einleitung

Strukturchemie und Eigenschaften von Verbindungen der Selten-Erd-Elemente mit komplexen Anionen sind bisher vergleichsweise wenig untersucht worden [1]. Dies gilt insbesondere für wasser- oder generell solvensfreie Verbindungen. So sind beispielsweise die Kristallstrukturen von Nitraten, $SE(NO_3)_3$, oder Carbonaten, $SE_2(CO_3)_3$, bisher unbekannt und auch Perchlorate und Sulfate wurden erst kürzlich strukturell charakterisiert [2-10]. Entscheidender Hinderungsgrund für Strukturuntersuchungen ist die oftmals schwierige Züchtung geeigneter Einkristalle. Hier haben sich bisher vor allem zwei Methoden bewährt; zum einen die schonende Entwässerung geeigneter Hydrate, zum anderen die Züchtung aus geeigneten Schmelzen. Letzteres Verfahren setzt die thermische Beständigkeit der Verbindungen bei den Schmelztemperaturen der Flussmittel voraus. Für beide Methoden ist es also wichtig, die thermischen Eigenschaften aller eingesetzten Substanzen genau zu kennen.
Ziel der vorliegenden Arbeit war daher neben der Synthese und der röntgenographischen Charakterisierung auch die thermische Analyse der untersuchten Verbindungen. Zusätzlich wurde damit begonnen, physikalische Eigenschaften, wie den SHG-Effekt, an ausgewählten Verbindungen zu bestimmen sowie schwingungsspektroskopische Messungen durchzuführen. Aus der großen Anzahl möglicher komplexer Anionen wurden im Rahmen dieser Arbeit Selenat, SeO_4^{2-}, und Selenit, SeO_3^{2-}, ausgewählt.
In der bereits vorgelegten Diplomarbeit [11] wurden folgende Aspekte behandelt:

a) Verhalten sich die Selenate der Selten-Erd-Elemente kristallchemisch wie die entsprechenden Sulfate?

b) Gibt es Unterschiede im thermischen Verhalten von Selenaten und Seleniten [12-14]?

c) Können Einkristalle wasserfreier Selenite (im Unterschied zu den entsprechenden Sulfiten!) dargestellt werden, und welchen Einfluss hat das einsame Elektronenpaar der Selenit-Gruppe auf die Kristallstruktur?

Diese Fragen konnten damals in der beschränkten Zeit nicht vollständig beantwortet werden. Diese Arbeit führt die Untersuchungen deshalb nahtlos fort. Außerdem sollen im Rahmen der Systematisierung der Kristallchemie die bereits durchgeführten Synthesen auf die gesamten Selten-Erd-Elemente ausgedehnt werden. Zusätzlich sind weitere Arbeitsansätze in den Mittelpunkt gerückt, die sich zum Teil aus während der Diplomarbeit erhaltenen Ergebnissen ergeben haben.

In diesem Zusammenhang sind zu nennen:

a) Pseudo-ternäre Verbindungen, meist mit Na^+-Ionen als zweite Kationenspezies. Hier sind bisher nur wenige Verbindungen kristallchemisch untersucht, obwohl in Veröffentlichungen von der Existenz einer großen Bandbreite solcher Verbindungen berichtet wird [15-24].

b) Synthese und Existenzbereich der Phase $M_3(SeO_3)_4F$ sowie deren thermisches Verhalten und physikalische Eigenschaften.

c) Selten-Erd-Selenit-Selenate. Diese Verbindungsklasse war bisher nahezu gänzlich unbekannt.

Diese Arbeit gliedert sich in drei große Themenbereiche:

- Selenate von Selten-Erd-Elementen (Kapitel 1)
- Selenite von Selten-Erd-Elementen (Kapitel 2)
- Selenit-Selenate von Selten-Erd-Elementen (Kapitel 3)

II Allgemeiner Teil

1 Apparative Methoden

1.1 Die Zersetzungsanlage

Im Verlauf der Synthese ist es häufig notwendig, Edukte oder auch Zwischenprodukte zu entwässern. Zu diesem Zweck kann eine Zersetzungsanlage verwendet werden.
Die Anlage besteht aus einem Kieselglasrohr, welches durch einen Planschliff mit einer Kappe verschlossen wird. Durch ein in die Kappe eingeschmolzenes Einleitungsrohr sowie ein Auslassrohr am Kieselglasrohr ist es möglich, die Apparatur zu evakuieren oder aber mit Argon zu durchströmen. Die Substanz wird in einem Kieselglasschiffchen in das Rohr geschoben und die verschlossene Apparatur in einem Ofen befestigt, der dann über einen Regler einem Temperaturprogramm unterzogen wird. Nach Abschluss der Entwässerung ist es möglich, die gesamte Kieselglasapparatur in eine Argon-Handschuhbox zu überführen und dort zu öffnen. Dadurch wird die Einwirkung von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit verhindert. Durch geeignete Wahl des Temperaturprogrammes können unter Umständen sogar Einkristalle der wasserfreien Verbindungen erhalten werden.

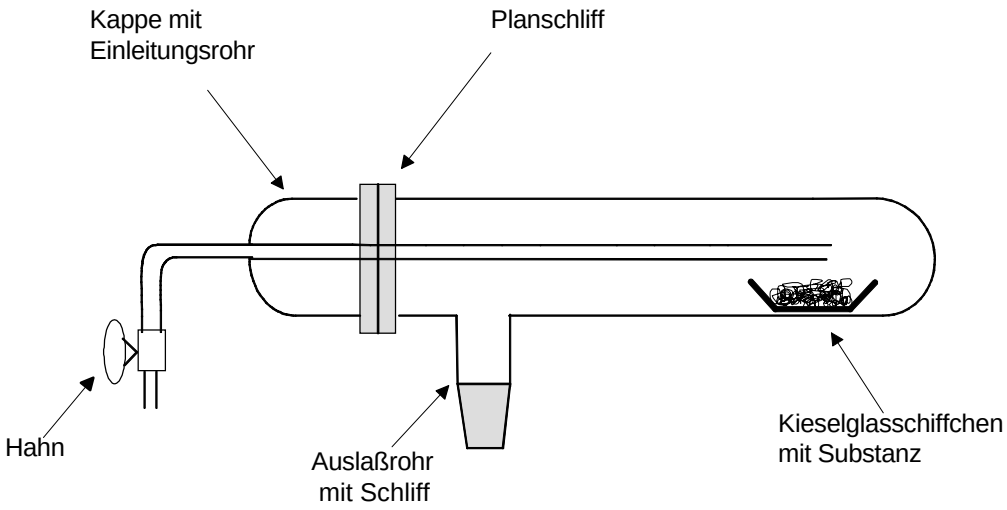


Abb. 1.1 Schematischer Aufbau der verwendeten Zersetzungsapparatur

1.2 Die Argon-Handschuhbox

Um die Handhabung von oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen zu ermöglichen, wird eine mit Argon gefüllte Handschuhbox verwendet.
Das Arbeiten erfolgt hierbei durch in die durchsichtige Frontscheibe eingelassene Gummihandschuhe. Substanzen und Arbeitsgeräte werden über Schleusen in die Box eingebracht. Die Schleusen werden je nach Größe 15 bis 45 Minuten evakuiert, um das Eindringen von Luft in die Box zu verhindern. Das Fluten der Schleusen erfolgt mit Argon, so dass anschließend die Geräte in die Box überführt werden können. In der Box ermöglichen Analysenwaage und Mikroskop das Einwiegen von Substanzen sowie die Auswahl von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse. Wasser- und Sauerstoffgehalt werden mit Hilfe von Analysatoren kontrolliert. Der Innendruck der Box kann durch ein Bedienelement sowie Fußpedale geregelt werden.

1.3 Das Lichtbogenschweißgerät

Umsetzungen bei hohen Temperaturen, bei denen Substanzen eingesetzt werden, die in der Lage sind, Kieselglas anzugreifen, werden in Metallampullen durchgeführt. Dazu werden die Substanzen in der Argon-Handschuhbox eingewogen und in ein an einer Seite verschweißtes Metallrohr gefüllt. Das Metallrohr wird mit einer Kombizange luftdicht verschlossen. Die Naht wird dann im Lichtbogenschweißgerät verschlossen. Das Gerät besteht aus einem zylindrischen Stahlgehäuse, in welches an einem Ende Ventile eingelassen sind, über die evakuiert sowie Schutzgas eingefüllt werden kann. Das andere Ende wird mit einem Deckel verschlossen, in den eine verschiebbare Elektrode eingelassen ist, an deren Ende sich eine Halterung für die Metallampullen befindet. In diese Halterung werden die Metallampullen eingespannt, und das Gehäuse wird mit dem Deckel verschlossen. In die Mitte des Stahlgehäuses ist die zweite, ebenfalls bewegliche Elektrode eingelassen. Beide Elektroden bestehen aus Wolfram. Der Schweißvorgang kann durch ein Sichtfenster, das sich auf Höhe der Elektrode in dem Stahlzylinder befindet, beobachtet werden. Um Augenschäden durch das helle Schweißlicht vorzubeugen, wird dieses mit einem Schutzfilter verschlossen. Vor dem eigentlichen Schweißvorgang wird das Gehäuse zunächst etwa 15 Minuten evakuiert und anschließend mit etwa 700-750 mbar Helium gefüllt. Helium trägt den Lichtbogen und sorgt zusätzlich durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit für die schnelle Abfuhr der entstehenden Wärme. Der Arbeitsstrom für Goldampullen beträgt etwa 8 A.

1.4 Verwendete Chemikalien und Geräte

Chemikalien

Goldmetallrohr		Firma Degussa, Hanau / D
Scandiumoxid	99,99%	Firma Rhône Progil S.A La Rochelle / F
Yttriumoxid	99,99%	Firma Rhône Progil S.A La Rochelle / F
Lanthanoxid	99,99%	Firma Rhône Progil S.A La Rochelle / F
Cer(IV)oxid	>99%	Firma Fluka, Buchs / CH
Praseodymoxid	99,9%	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Neodymoxid	99,9%	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Samariumoxid	99,9%	Firma Fluka, Buchs / CH
Europiumoxid	99,99%	Firma Strem Chemicals, Newburyport / USA
Gadoliniumoxid	99,9%	Firma Rhône Progil S.A La Rochelle / F
Terbiumoxid	99,9%	Firma Aldrich Chem. / USA
Dysprosiumoxid	99,9%	Firma Fluka, Buchs / CH
Holmiumoxid	99,9%	Firma Fluka, Buchs / CH
Erbiumoxid	99,9%	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Thuliumoxid	99,9%	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Ytterbiumoxid	99,9%	Firma Strem Chemicals, Newburyport / USA
Luthetiumoxid	99,9%	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Lithiumfluorid	p.a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Natriumhydroxid	p.a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Natriumchlorid	p.a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Natriumselenit	min. 99%	Firma Alfa Aesar, Karlsruhe / D
Natriumselenat	min. 99,8%	Firma Alfa Aesar, Karlsruhe / D
Selendioxid	>98%	Firma Merck, Darmstadt / D
		Firma Acros Organics, Geel / B
Hydrogenperoxid	30%ig	Firma Merck, Darmstadt / D
Argon	Reinheit 4.8	Firma Linde AG, Hannover / D
Selensäure	ca. 80%	eigene Herstellung
Neodymfluorid		eigene Herstellung
Praseodymfluorid		eigene Herstellung

Geräte

Image-Plate-Diffraction-System	IPDS I, IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	θ/ 2θ, STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	θ / θ	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	G645	Huber, Rimsting / D
Reaktions-Kammer	HDK 2.4	Bühler, Hechingen / D
Generatoren und Röntgenröhren	versch. Typen	Philips, Eindhoven / NL Seifert, Hamburg / D
Argon-Handschuh-Box	versch. Typen	Braun, Garching / D
Lichtbogenschweißgerät		Eigenbau / Univ. Gießen
DTA / DSC / TG	STA 409	Fa. Netzsch- Gerätebau GmbH, Selb / D
Thermoanalyser für DTA/TG	TA1	Mettler-Instrumente AG/CH
IR-Spektrometer	IFS 66v/S	Bruker, Karsruhe /D
Raman-Spektrometer	FRA 106/S	Bruker, Karsruhe /D
Nd:YAG-Laser	GCR11	Spectra Physics

2 Strukturbestimmung [25-27]

2.1 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

2.1.1 Röntgenstrahlung

Wird im Inneren einer evakuierten Röntgenröhre ein stark gebündelter Elektronenstrahl durch eine angelegte Spannung von 30 bis 60 kV auf eine Anode, die aus Kupfer, Molybdän oder Wolfram besteht, gelenkt, so wird Röntgenstrahlung erzeugt. Die Elektronen werden beim Durchdringen der Materie im elektrischen Feld der Atomkerne abgebremst, wodurch sie einen Teil ihrer kinetischen Energie in Form von Strahlung der Wellenlänge 1 pm bis zu 1 nm abgeben. Diese Strahlung wird als Bremsstrahlung bezeichnet. Dieses Spektrum ist von einem Linienspektrum überlagert, welches für das jeweilige Anodenmaterial charakteristisch ist. Es kommt dadurch zustande, dass durch die hochbeschleunigten Elektronen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome des Anodenmaterials herausgeschlagen werden. Durch den Übergang von Elektronen äußerer Schalen auf innere Schalen wird Röntgenstrahlung emittiert, wobei die Wellenlänge dieser Strahlung durch den Abstand der Energieniveaus des Anodenmaterials gegeben ist. Die Bezeichnung dieser Linien erfolgt hierbei durch Angabe des Energieniveaus, das durch das Elektron gefüllt wird (K, L, M,...) sowie des Energieniveaus, in dem es sich vor dem Übergang befand (α, β, γ,...). Für röntgenographische Untersuchungen wird im Allgemeinen die K_α-Linie verwendet, da diese die größte Intensität besitzt. Zu diesem Zweck wird die restliche Röntgenstrahlung durch einen geeigneten Monochromator entfernt. Aufgrund der vergleichbaren Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und der interatomaren Abstände im Kristall ist es möglich, den Aufbau kristalliner Feststoffe mit Röntgenstrahlung zu untersuchen.

2.1.2 Die Braggsche Beziehung

Beugungseffekte an Kristallen können mit Hilfe der Braggschen Beziehung erklärt werden. Dabei wird formal von einer Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenenscharen ausgegangen. Konstruktive Interferenz resultiert, wenn der Gangunterschied zweier paralleler Röntgenstrahlen nach der Reflexion einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht:

$$n \bullet \lambda = 2d \bullet \sin \Theta$$

Dabei charakterisiert n die Ordnung der Interferenz, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d den Abstand der beugenden Netzebenen und Θ den Beugungswinkel. Abbildung 2.1 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Die Wegdifferenz der beiden Strahlen A und B entspricht dabei zweimal der Wegstrecke x. Mit x = d sinΘ folgt hieraus die Braggsche Beziehung.

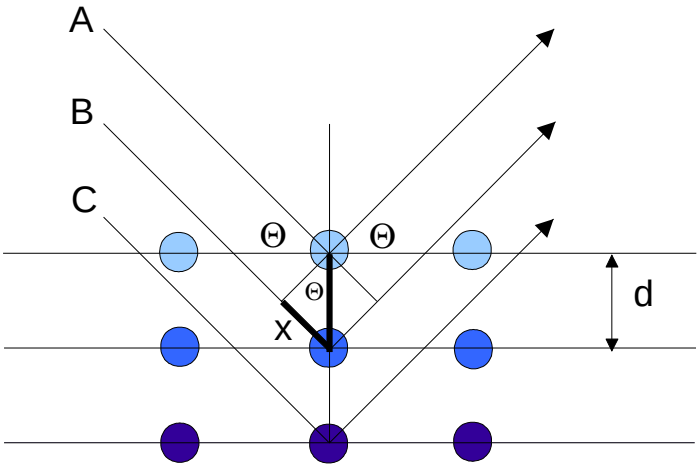


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Braggschen Beziehung

2.1.3 Die Ewaldsche Konstruktion

Eine Netzebenenschar kann durch einen Vektor d beschrieben werden, der in Richtung der Flächennormalen zeigt und die Länge des Abstandes zweier Netzebenen d besitzt. Die Richtung dieser Vektoren ist nicht leicht zu konstruieren, da sie durch die Achsenabschnitte a/h, b/k und c/l reziprok mit den Indices hkl der Netzebenenschar verknüpft ist. Zur Vereinfachung werden statt der Größen d, a, b, c des realen Gitters reziproke Einheiten verwendet. Man erhält aufgrund der ganzzahligen Indizes hkl erneut ein echtes Gitter, welches durch Aneinanderreihen der reziproken Basisvektoren a*, b* und c* entsteht. Dieses Gitter wird als *reziprokes Gitter* bezeichnet. Während sich die Größen a*, b* und c* bei orthogonalen Systemen aus den Kehrwerten der entsprechenden realen Größen ergeben, gilt für schiefwinklige Achsensysteme folgender Zusammenhang:

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

Jeder Punkt im reziproken Gitter gibt einen möglichen Reflex hkl an.
Die Ewaldsche Konstruktion ermöglicht nun die Beschreibung der praktischen Durchführung von Beugungsexperimenten (Abbildung 2.2). Hierzu wird auf der linken Seite die Reflexion im realen Gitter an einer Netzebene skizziert. Ist die Braggsche Bedingung erfüllt, so erfolgt bei einem Winkel Θ Reflexion, und im Winkel 2Θ zum einfallenden Strahl kann ein Reflex

beobachtet werden. Auf der rechten Seite wird dieser Vorgang im reziproken Raum beobachtet und mit Hilfe von d* dargestellt. Die d*- Vektoren werden Streuvektoren genannt. Zieht man um den Kristall K einen Kreis mit dem Radius 1/λ, so bildet d* eine Sekante an diesem Kreis, und der Strahl vom Kristall zum Endpunkt des Vektors d* gibt die Reflexionsrichtung an. Deutlich wird dies, wenn man die Braggsche Beziehung in folgender Weise umformt:

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

Die Braggsche Beziehung ist nur dann erfüllt, wenn der Endpunkt des d*-Vektors auf dem Kreis mit dem Radius 1/λ liegt. Dieser Kreis wird als Ewald-Kreis bzw. im dreidimensionalen Raum als Ewald-Kugel bezeichnet. Will man eine andere Netzebenenschar in Reflexionsstellung bringen, so muss man den Kristall K drehen. Dabei dreht man gleichzeitig um den Punkt O, der dem Ursprung des reziproken Gitters entspricht. Befindet sich der Endpunkt des Vektors d* auf dem Kreis, so beobachtet man einen Reflex.

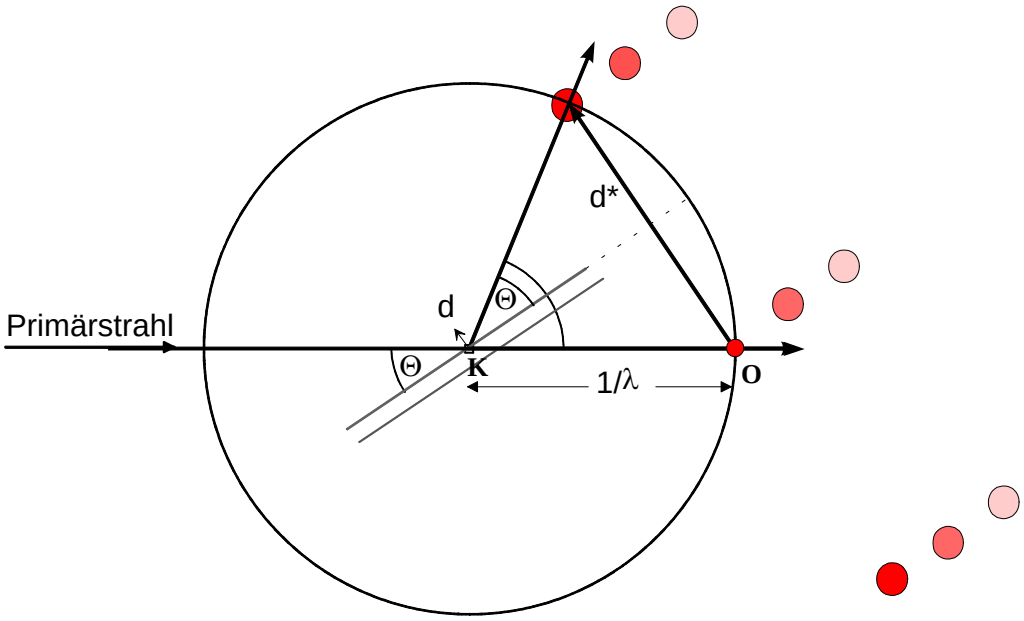


Abb. 2.2 Die Ewaldsche Konstruktion

2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Besteht eine Substanz aus kristallinem Pulver, so ist eine röntgenographische Untersuchung möglich. Da die Kristallite im Pulver statistisch verteilt vorliegen, ist die Braggsche Beziehung im Prinzip für jede Netzebenenschar erfüllt. Jede Substanz erzeugt dabei ein für sie charakteristisches Beugungsbild. Dadurch ist es zum einen möglich, durch Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen die Zusammensetzung und gegebenenfalls die Kristallstruktur der Verbindung zu bestimmen, zum anderen kann die Reinheit von Edukten sowie Produkten auf diesem Wege geprüft werden. Bei Verbindungen, die nicht einkristallin erhalten werden können und die Isotypie zu bereits charakterisierten Verbindungen aufweisen, kann durch genaue Indizierung eine Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen werden. Im Folgenden wird ein Verfahren zur Pulverdiffraktometrie kurz vorgestellt, mit dem im Rahmen dieser Arbeit gearbeitet wurde.

2.2.1 Das Pulverdiffraktometer

Während die Intensitäten der Peaks bei den klassischen Film-Methoden lediglich an der Schwärzung des Filmes abgelesen werden können, ist es mit digitaler Technik möglich, die Intensität genau zu bestimmen. Dies geschieht mit einem Pulverdiffraktometer. Die Funktion des Filmes wird hierbei von einem Zählrohr übernommen. Die Daten können direkt mit einem Computer bearbeitet werden. Selbst eng nebeneinander liegende Peaks können mit dieser Methode einzeln erfasst werden. Die Pulverprobe wird hierzu in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,3 mm etwa 3 cm hoch eingefüllt und luftdicht abgeschmolzen. Auch die Untersuchung von luftempfindlichen Proben ist somit einfach möglich.

2.3 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Um die Struktur einer unbekannten Verbindung zu bestimmen, ist ein Einkristall nötig. Dieser wird unter dem Mikroskop ausgewählt und mit Hilfe eines Glasfadens in ein Markröhrchen mit 0,1 bis 0,3 mm Durchmesser geschoben. Nach Abschmelzen des Markröhrchens ist der Kristall vor Lufteinwirkung geschützt und kann auf einem Goniometerkopf befestigt werden. Vor der Vermessung des Kristalls mit einem Einkristalldiffraktometer muss dieser justiert werden. Die Einkristalle, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden mit Hilfe eines IPDS (Image Plate Diffraction System) vermessen.
Bei dieser Methode wird der Kristall mit einem fokussierten Mo-Kα-Strahl bestrahlt. Die auftretenden Reflexe werden auf einer Bildplatte gespeichert. Diese besteht aus mit Eu^{2+} dotiertem BaFBr. Nach Ablauf der Belichtungszeit fährt ein Laser die Bildplatte ab und ein

Photomultiplier liest die gespeicherten Reflexe aus. Die Speicherung der Reflexe und ihrer Intensitäten wird durch die Dotierung mit Eu^{2+} ermöglicht. Nachdem die Daten auf den angeschlossenen Computer übertragen wurden, wird die Bildplatte durch eine Lampe gelöscht. Es kann nun ein weiteres Bild aufgenommen werden. Dazu wird der Kristall um einen definierten Winkel gedreht. Da die Belichtungszeit pro Bild jeweils nur etwa 5 Minuten beträgt, ist es möglich, innerhalb weniger Stunden einen kompletten Datensatz zu erstellen.

2.4 Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen wird dadurch ermöglicht, dass die komplexe Elektronendichtefunktion mit Hilfe einer Fouriertransformation in Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt werden kann. Kennt man umgekehrt alle Strukturfaktoren F_0 mit ihren Phasen, so kann mit einer Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ϱ und somit die Kristallstruktur berechnet werden:

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{\cos[2\pi(hX+kY+lZ)] + i\sin[2\pi(hX+kY+lZ)]\}$$

Somit kann für jeden Punkt XYZ innerhalb der Elementarzelle die Elektronendichte ϱ_{XYZ} ermittelt werden. Da jedoch bei den Messungen lediglich Intensitäten gemessen werden, die proportional zum Quadrat des Betrages der Stukturamplitude sind, ist die Phaseninformation verloren gegangen.

$$I_0(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Um trotz dieser als *Phasenproblem* bekannten Schwierigkeit eine Kristallstruktur berechnen zu können, müssen spezielle Rechenmethoden angewendet werden.
Ein möglicher Weg ist die Patterson-Methode. Hierbei wird ähnlich wie bei der „normalen“ Fourier-Synthese vorgegangen; An Stelle der Fourierkoeffizienten werden jedoch direkt die gemessenen F_0^2-Werte eingesetzt. Für die Koordinaten im „Patterson-Raum“ werden die Symbole u, v, w gewählt.

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

Da die F_0^2-Werte keine Phaseninformation enthalten, kommt in der Patterson-Synthese lediglich die über interatomare Abstandsvektoren gegebene Strukturinformation zum Tragen. Der Ursprung des Patterson-Raumes wird im Allgemeinen in den größten Peak gelegt. Die angegebenen Lagen im Raum sagen somit noch nichts über die tatsächlichen Atomlagen aus. Diese werden erst im Nachhinein durch Verknüpfung mit den Symmetrieoperationen der Raumgruppe berechnet.
Die Patterson-Methode ist lediglich bei Kristallstrukturen mit einem oder zumindest wenigen ähnlich schweren Atomen geeignet.

Eine weitere mögliche Lösung liefern die direkten Methoden. Hierbei werden über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices hkl bestimmt. Das Phasenproblem wird hierbei bereits berücksichtigt. Man erhält weitere Strukturfaktoren, durch die man dann mit Hilfe einer Fouriersynthese zu den Lageparametern gelangt.
Der Residual- oder R-Wert zeigt dabei die Güte der gefundenen Lösung an. Er beinhaltet die Abweichung der beobachteten Strukturfaktoren relativ zu den für die gefundene Lösung berechneten Strukturfaktoren:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_C| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

F_0: beobachteter Strukturfaktor
F_C: berechneter Strukturfaktor

Nach Ermittlung der Atomlagen der schweren Atome können die weiteren Atomlagen mit Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Dabei werden die berechneten mit den beobachteten Strukturfaktoren verglichen und in mehreren Zyklen („least-squares“-Verfeinerung) einander angenähert. Der R-Wert gibt dabei den Erfolg der Verfeinerung wieder.
Weitere Verfeinerungen werden durch die Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren, Durchführung einer Absorptionskorrektur sowie Einführung einer Wichtungsfunktion vorgenommen.

3 Methoden der Thermischen Analyse [28]

Die Thermische Analyse gibt Aufschluss über das Zersetzungsverhalten der untersuchten Substanzen. Mit ihrer Hilfe ist es z.B. möglich, geeignete Temperaturen für die Synthese wasserfreier Verbindungen zu ermitteln. Durch Bestimmung der Zersetzungstemperatur der Edukte können Fehler bei der Durchführung von Festkörperreaktionen direkt vermieden werden.

3.1 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie

Die temperaturabhängige Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen erfolgt auf einem Θ/Θ-Diffraktometer (Cu-Kα-Strahlung, Graphit-Sekundärmonochromator bei Verwendung des Szintillationszählrohrs; Hochtemperaturkammer HDK 2.41). Die Pulverprobe wird auf einem Platin-Flächenträger in einer Schichtdicke von etwa 0,3 mm aufgebracht. Die Steuerung des Temperaturprogramms erfolgt über einen angeschlossenen Computer. Durch die bei den unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Diffraktogramme ist durch Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen eine Aussage über das thermische Verhalten der Substanz möglich.

3.2 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Bei der Differenzthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz gemessen, während beide in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen werden. Findet in der Probe zum Beispiel ein exothermer Prozess statt, so steigt die Temperatur im Vergleich zur Referenz an. Mit Hilfe dieser Messmethode ist es möglich, Phasenumwandlungen sowie Festkörperreaktionen und Schmelztemperaturen zu beobachten. Die Probe befindet sich in einem Korundtiegel, es werden etwa 20 bis 30 mg eingewogen. Die Referenz besteht aus einem leeren Korundtiegel. Beide stehen auf einem Wägearm. Mit der als Thermogravimetrie bezeichneten Methode wird das Gewicht der Probe während der Messung registriert. Es ist möglich, die auftretenden Gewichtsverluste zu interpretieren, indem man den prozentualen Anteil des Verlustes am molaren Gewicht der eingesetzten Probe bestimmt. Damit die flüchtigen Bestandteile der Probe entweichen können, darf das System nicht abgeschlossen sein. Um Reaktionen an der Luft zu vermeiden, wird die Probenkammer vor der Messung evakuiert. Während der Messung sorgt dann ein konstanter Argonstrom für den Abtransport der entweichenden Substanzen. Die kombinierte Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung von thermischen Zersetzungen und zur Charakterisierung der entstehenden Zwischenprodukte.

4 Spektroskopische Methoden

4.1 Infrarot-Spektroskopie [90,91]

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie können funktionelle Gruppen in einer Verbindung charakterisiert werden. Durch Absorption von elektromagnetischer Stahlung im IR-Bereich werden Schwingungen angeregt. Dabei können die für die unterschiedlichen Bindungen charakteristischen Schwingungsbanden detektiert werden. Diejenigen Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment ändert, sind IR-aktiv. Die Anzahl der Normalschwingungen eines Moleküls berechnet sich für lineare Moleküle nach 3N-5, für nichtlineare Moleküle nach 3N-6. 5 bzw. 6 sind die Summe der Rotations- und Translationsfreiheitsgrade des Moleküls. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle können diesen Normalschwingungen symmetrische und asymmtrische Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Wegen der strukturellen Einbindungen der Moleküle oder allgemeiner Baugruppen innerhalb des Festkörpers ergeben sich Verschiebungen der charakteristischen Banden.

4.2 Der SHG-Effekt

Der SHG- (*S*econd *H*armonic *G*eneration)Effekt ist ein nichtlinearer Effekt zweiter Ordnung. Er wird ausschließlich durch azentrische Substanzen verursacht. Dabei wird das Fehlen eines Inversionszentrums dadurch nachgewiesen, dass durch Wechselwirkung mit Strahlung der Frequenzen ν_1 und ν_2 Photonen der Summenfrequenz $\nu_1 + \nu_2$ sowie der Differenzfrequenz $\nu_1 - \nu_2$ gebildet werden. Dieses Phänomen findet bei harmonischen Oszillatoren oder bei Frequenzverdopplerkristallen für Laserstrahlung eine Anwendung. Es ist aber auch möglich, die durch die Röntgenstrukturanalyse gefundene Raumgruppe damit zu überprüfen. Dazu strahlt man zweckmäßig infrarotes Licht nur einer Wellenlänge ν_1 ein und kann bei Frequenzverdopplung grünes Licht der Frequenz $2\nu_1$ beobachten. Die Differenzfrequenz ist in diesem Falle 0. Zur Messung des nichtlinearen Effektes benötigt man einen leistungsstarken Laser.
Zur Messung des SHG-Effektes wurde die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG-Lasers (GCR 11, Spectra Physics, 1064 nm, 10 Hz, 8ns Pulslänge, 100 mJ/Puls) verwendet. Bei Einbringen einer Probe einer azentrischen Substanz in den Laserstrahl kann man grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachten. Die Intensität dieser Strahlung lässt auf die Effizienz des Prozesses schließen.

5 Verwendete Computerprogramme

Folgende Computerprogramme kamen in dieser Arbeit zum Einsatz:

- LAZY-PULVERIX [29]
  Simulation eines Pulverdiffraktogrammes mit Hilfe von Einkristalldaten.

- STOE VISUAL X-POW [30]
  Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

- SHELXS-86/ -97 [31]
  Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Diffraktometerdaten unter Verwendung von Patterson- oder direkten Methoden.

- SHELXL-93/ -97 [32]
  Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese, „least-squares“-Berechnung, Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und -winkeln.

- STOE X-SHAPE [33], STOE X-RED [34]
  Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender numerischer Absorptionskorrektur.

- DIFABS [35]
  Programm zur rechnerischen Absorptionskorrektur.

- DIAMOND 2.1 [36]
  Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen.

6 Synthese verwendeter Edukte

6.1 Synthese von Selensäure [37]

In einem 1l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler werden 150g reines SeO_2 in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Über einen Tropftrichter werden langsam 500g 30%iges Hydrogenperoxid zugesetzt. Die Mischung wird unter Durchleiten von Sauerstoff zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erfolgte Umsetzung der Edukte wurde durch die Aufnahme eines Infrarot-Spektrums überprüft (Abb. 6.1). Die auftretenden Banden sind in Tabelle 6.1 angegeben. Es zeigt sich, dass sich der Hauptteil des Selendioxides umgesetzt hat. Die Lage der Banden entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten für Schwingungen der SeO_4^{2-}-Gruppe [38]. Zur Konzentrierung der Selensäure wird im Membranpumpen-Vakuum die Hauptmenge Wasser abdestilliert. Nach Literaturangaben ist die so erhaltene Lösung 80-90%ig.

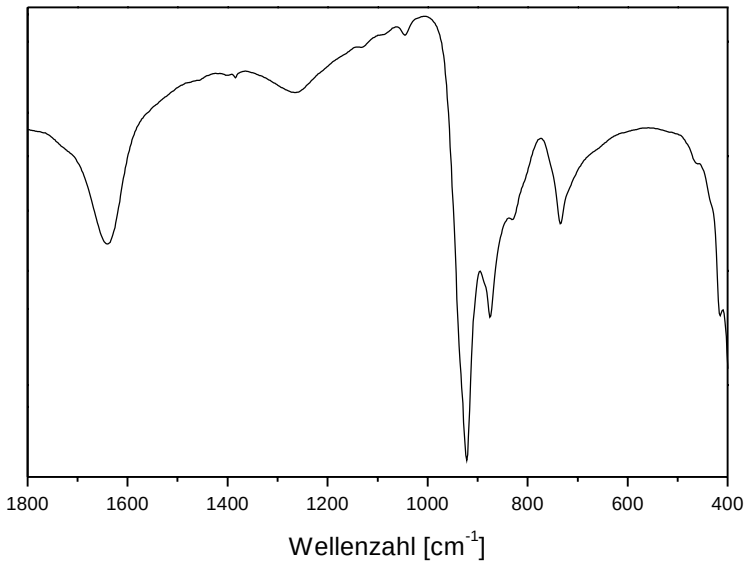


Abb. 6.1 Infrarot-Spektrum von 20%iger Selensäure

Tabelle 6.1 IR- Banden von 20%iger Selensäure

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung [38]	Literatur [91]
415,1	schwach	$\delta(Se\text{-}O_2)$, $\delta(OSe(OH))$	391
734,2	mittel	$\nu_s(Se\text{-}(OH))$	759
874,9	mittel	$\nu_s(Se\text{-}O)$	899
921,9	stark	$\nu_{as}(Se\text{-}O)$	984
1045,4	schwach	CO_3^{2-} (Verunreinigung im Wasser)	
1264,7	mittel, breit	$HSeO_4^-$	
1640,4	stark, breit	H_2O	

6.2 Synthese von Selten-Erd-Fluoriden [39]

Zur Synthese von Selten-Erd-Fluoriden wird zunächst das Oxid (etwa 0,01 mol) in 36 ml 2molarer Salzsäure aufgelöst. Bei Pr_6O_{11} reduziert zusätzlich zugegebenes Wasserstoffperoxid die enthaltenen vierwertigen Praseodym-Ionen. Das Selten-Erd-Fluorid wird anschließend mit 3 ml 40%iger HF in der Wärme gefällt und abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 250 ml eines Gemisches aus Wasser, 40%iger Flusssäure und Ethanol (Volumenverhältnis 200/20/30) gewaschen und über Nacht im Filter getrocknet. Danach wird der Niederschlag in einem Porzellanmörser mit der 6fachen Menge (8g) Ammoniumhydrogenfluorid (NH_4HF_2) verrieben und im Platintiegel solange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann. Abschließend wird das Produkt über Nacht auf einem Quarzschiffchen in der Zersetzungsanlage bei 400°C getrocknet und anschließend unter Schutzgas aufbewahrt. Die Umsetzung wird durch die Aufnahme eines Pulverdiffraktogrammes überprüft. Der Vergleich mit den Literaturdaten [40,41] zeigt, dass sich die Produkte phasenrein bilden.

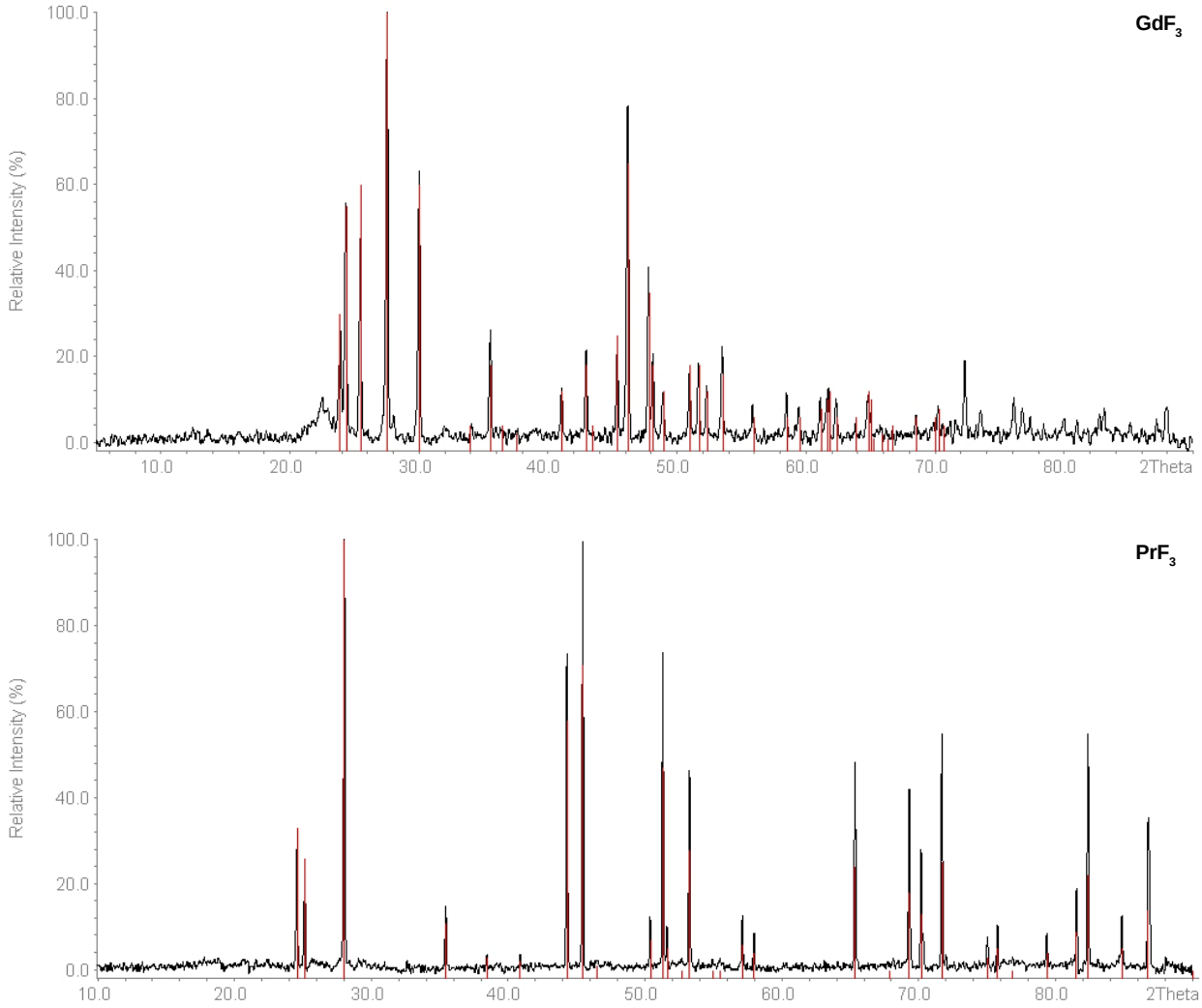


Abb. 6.2 Pulverdiffraktogramme von GdF_3 (oben) und PrF_3 (unten); die eingezeichneten Peaks entsprechen den in der Pulverdatenbank enthaltenen Literaturdaten

III. Spezieller Teil

1 Selenate von Selten-Erd-Elementen

1.1 Selenat-Hydrate

1.1.1 Einleitung

In früheren Arbeiten konnte bereits die Kristallstruktur einiger Selten-Erd-Selenat-Hydrate aufgeklärt werden [42-47]. Dabei zeigte sich in weiten Teilen eine Analogie der Kristallstrukturen zu denen der entsprechenden Sulfate [8,48-59]. Zusätzlich treten jedoch auch noch weitere Phasen auf, die bei den Sulfaten nicht bekannt sind. So ist für die Selenat-Oktahydrate neben der Sulfat-analogen α-Form eine β-Form bekannt [11, 42]. Die Verbindung $Ce_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ [46] ist in ihren Strukturmotiven dem entsprechenden Sulfat sehr ähnlich, die Kristallstruktur lässt sich jedoch nur in der primitiven Raumgruppe $P2_1/c$ beschreiben, während die Sulfate in der C-zentrierten Raumgruppe C2/c kristallisieren [49]. Des Weiteren findet sich in der Literatur eine Verbindung der Zusammensetzung $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$, deren Kristallstruktur fälschlicherweise in der triklinen Raumgruppe P1 beschrieben wurde [47].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten folgende Selenat-Hydrate synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden:

$M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ (M = La-Pr)	**Kapitel 1.1.2**
$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (β-Form) (M = Nd-Tb)	**Kapitel 1.1.3.3**
$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (α-Form) (M = Dy-Er, Y)	**Kapitel 1.1.3.4**
$Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$	**Kapitel 1.1.4**
$Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I	**Kapitel 1.1.5.2**
$Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II	**Kapitel 1.1.5.3**

Zur Synthese aller Hydrate wird im Allgemeinen 20%ige Selensäure auf 50°C erhitzt und solange mit SE_2O_3 versetzt, bis sich dieses nicht mehr löst. Aus den Lösungen kristallisieren die oben aufgeführten Verbindungen. Nur im Falle des Scandiums erhält man zunächst das saure Selenat $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$, welches sich im Laufe mehrerer Monate in das Pentahydrat umwandelt. Die Verbindung $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ wird in Kapitel 1.2.3 beschrieben.
Erhöht man die Konzentration der Selensäure, erhält man niedere Hydrate, wie das Beispiel des Gadoliniumselenat-Tetrahydrats zeigt, welches bei einer Selensäurekonzentration von 50% erhalten wurde. Verwendet man schließlich hochkonzentrierte Säure, so kristallisieren saure Selenate (Kapitel 1.2).

1.1.2 $M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (M = La - Pr)

1.1.2.1 Synthese

Farblose Kristalle der Zusammensetzung $M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ (M = La - Pr) konnten durch Umsetzung von La_2O_3 , $Ce_2(CO_3)_3$ bzw. Pr_6O_{11} mit etwa 20%iger Selensäure erhalten werden. Dazu werden 20 ml der Säure auf etwa 50°C erhitzt und unter Rühren wird bis zur Sättigung Lanthanoxid, Cercarbonat bzw. Praseodymoxid zugesetzt. Nach Abkühlen der Lösung wird der unlösliche Rückstand abfiltriert und die Lösung offen stehen gelassen. Nach einer Woche bilden sich farblose Kristalle der obigen Zusammensetzung. Es konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle ausgewählt und in einem Markröhrchen fixiert werden.

1.1.2.2 Kristallstruktur

$M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ (M = La - Pr) kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die isotype Cerverbindung ist bereits 1973 von L. A. Aslanov et. al. beschrieben worden [47]. Die kristallographischen Daten sowie ihre Bestimmung sind in Tabelle 1.1 angegeben. In der Struktur sind zwei kristallographisch unterschiedliche M^{3+}-Ionen enthalten, von denen das eine (M1) verzerrt dreifach-überkappt trigonal-prismatisch von sechs SeO_4^{2-}-Gruppen und zwei Wassermolekülen umgeben ist (Abb. 1.1a). Dabei greift eine SeO_4^{2-}-Gruppe chelatisierend an. Die beiden Wassermoleküle und ein Sauerstoffatom der chelatisierend angreifenden SeO_4^{2-}-Gruppe bilden die Kappen des trigonalen Prismas. Die Abstände M-O liegen im Bereich von 236 bis 260 pm, lediglich die Metall-Sauerstoff-Abstände der chelatisierenden SeO_4^{2-}-Gruppe sind mit 263 bis 270 pm deutlich länger (Tabelle 1.4).
Das andere M^{3+}-Ion (M2) ist verzerrt zweifach-überkappt trigonal-prismatisch von sechs SeO_4^{2-}-Gruppen und zwei Wassermolekülen umgeben, wobei die Sauerstoffatome der Wassermoleküle die Kappen des Prismas bilden (Abb. 1.1b). Ein Sauerstoffatom eines Wassermoleküles (O2) ist mit einem Metall-Sauerstoff-Abstand von 263 bis 270 pm je nach Selten-Erd-Ion deutlich weiter vom M^{3+}-Ion entfernt als die Sauerstoffatome der restlichen koordinierten Gruppen. Deren Abstände liegen im Bereich von 239 bis 258 pm. Im Abstand von etwa 336 bis 340 pm findet sich ein weiterer Metall-Sauerstoff-Abstand einer bereits koordinierten SeO_4^{2-}-Gruppe. Die SeO_4^{2-}-Ionen verknüpfen jeweils über alle Sauerstoffatome M^{3+}-Ionen miteinander. Lediglich die chelatisierend angreifende SeO_4^{2-}-Gruppe verbindet insgesamt fünf M^{3+}-Ionen. Der oben angegebene lange Metall-Sauerstoff-Abstand zu $M(2)^{3+}$ gehört auch zu dieser SeO_4^{2-}-Gruppe, so dass sich für diese SeO_4^{2-}-Gruppe eine 5+1 Koordination ergibt. Entlang [100] bilden sich Doppelketten aus (Abb. 1.3), die untereinander in der Weise verknüpft sind, dass sich Kanäle bilden, in die die

Wassermoleküle hineinragen (Abb. 1.2). In diesen Kanälen befindet sich ein zusätzliches Kristallwasser-Molekül (M5). Dieses ist auf zwei möglichen Lagen so verteilt, dass sich jeweils eine Halbbesetzung ergibt (Tabelle 1.2). Es wird nur durch Wasserstoffbrücken-bindungen in der Struktur gebunden. Die Abstände zu potentiellen Donoren liegen im Bereich von 290 pm. Wichtige Abstände sind in Tabelle 1.4 aufgeführt.
Die Struktur zeigt im Aufbau Ähnlichkeiten zum entsprechenden Sulfat-Pentahydrat, welches 1999 für Cer von P. C. Junk et al. beschrieben wurde und in der Raumgruppe C2/c kristallisiert [48]. Das Ce^{3+}-Ion ist in dieser Verbindung ähnlich wie das $M(1)^{3+}$-Ion der Selenat-Verbindung dreifach-überkappt trigonal-prismatisch von 6 SO_4^{2-}-Gruppen und zwei Wassermolekülen umgeben. Die Abstände liegen bei 242 bis 261 pm mit einem zusätzlichen Abstand bei 280 pm, der zu einem Sauerstoffatom der chelatisierend angreifenden SO_4^{2-}-Gruppe gehört. Blickt man auf die Gesamtstruktur entlang [001], so erkennt man Doppelketten und Kanäle analog zur Selenat-Verbindung. Die Verkippung der einzelnen Gruppen im Selenat führt zum Verlust der Spiegelebene und damit zum Symmetrieabbau (Abb. 1.2 a und b).

a

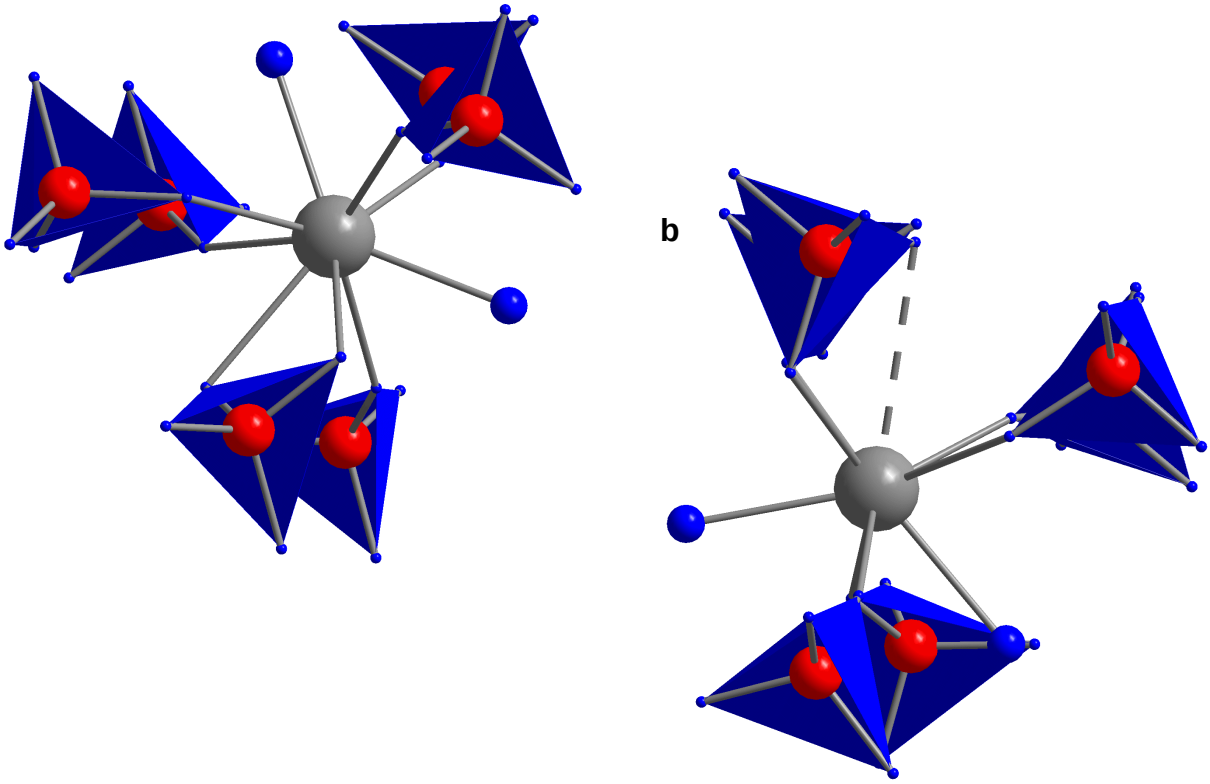


Abb. 1.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (M = La-Pr)
a dreifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung von $M(1)^{3+}$
b zweifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung von $M(2)^{3+}$; die gestrichelte Bindung entspricht dem 335 bis 341 pm langen M^{3+}-O-Abstand

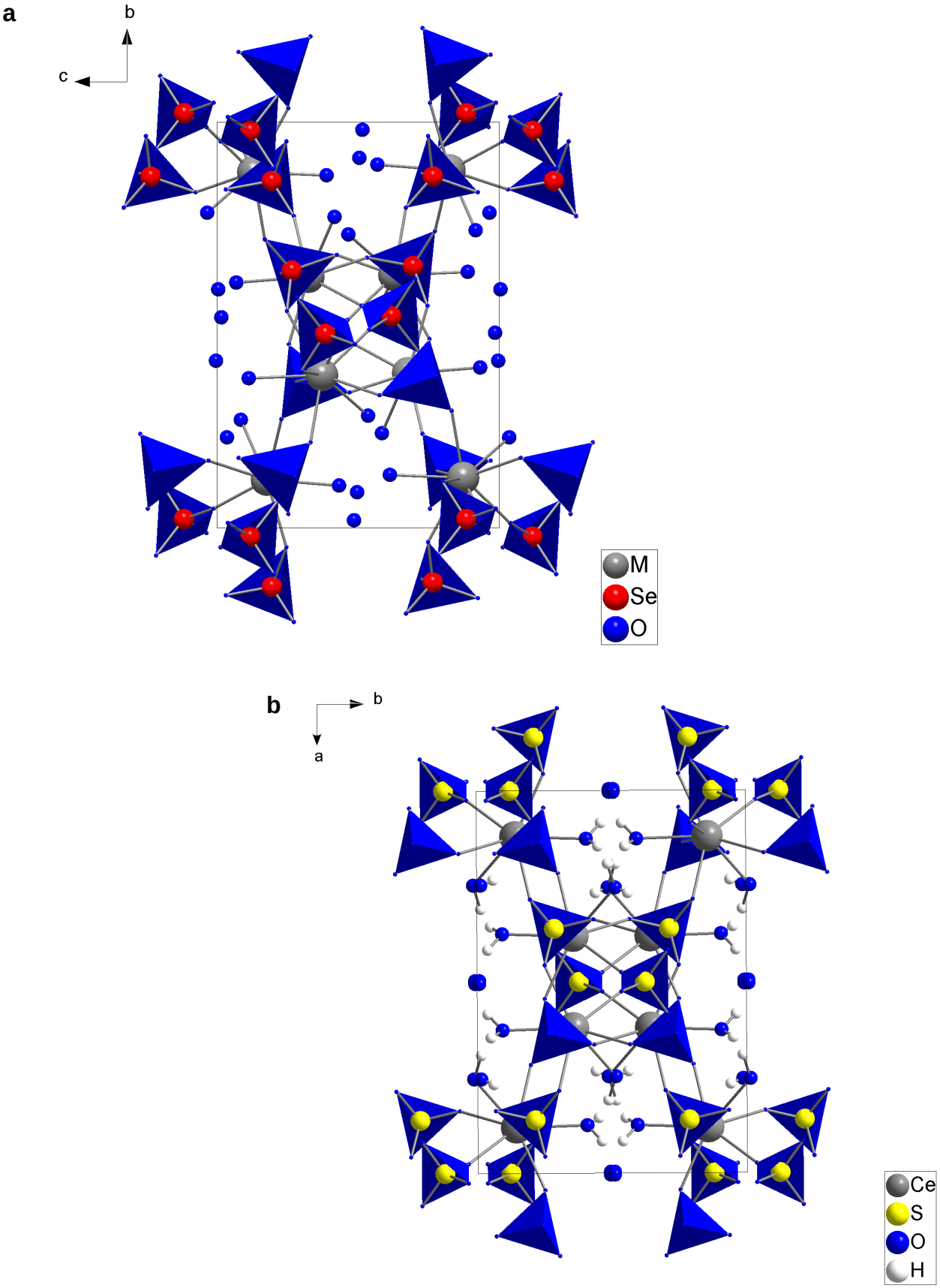


Abb. 1.2 Vergleich der Kristallstrukturen von $M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ und $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$

a Projektion der Gesamtstruktur von $M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (M = La - Pr) auf (100)

b Projektion der Gesamtstruktur von $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ auf (001) [49]

Tabelle 1.1 Kristallographische Daten von $M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ (M = La - Pr) und ihre Bestimmung

Verbindung	$La_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$	$Ce_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$	$Pr_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$
Molmasse [g/mol]	796,76	799,19	800,78
Gitterkonstanten	a = 1076,1(2) pm	a = 1071,5(1) pm	a = 1065,9(2) pm
	b = 1419,9(4) pm	b = 1411,2(2) pm	b = 1404,6(2) pm
	c = 987,9(2) pm	c = 986,5(1) pm	c = 985,1(2) pm
	β = 92,78(3)°	β = 93,15(2)°	β = 93,02(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	226,97(9)	224,22(6)	221,72(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		P 2_1/c (Nr. 14)	
Messgerät		Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung		Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur		293 K	
Messbereich	6° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-12≤ h≤ 12	-12 ≤ h≤ 12	-12 ≤ h≤ 12
	-16 ≤ k≤ 16	-18 ≤ k≤ 18	-16 ≤ k≤ 17
	-7 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ l ≤ 12
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 250°; 2°	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100	125	100
Belichtungszeit [min]	5	4	5
Detektorabstand [mm]		60	
Absorptionskorrektur		nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	12,954	13,453	14,039
Gemessene Reflexe	3767	14404	11561
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1294	2710	2798
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	537	2526	1239
R_{int}	0,1351	0,0325	0,1931
Strukturbestimmung		SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren		nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,614	1,247	0,797
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0409; 0,0653	0,0261; 0,0659	0,0537; 0,0813
R1; wR2 (alle Daten)	0,1262; 0,0847	0,0289; 0,0676	0,1435; 0,0991
Extinktionskoeffizient			0,00042(9)

Tabelle 1.2 a Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $La_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
La1	4e	0,9767(1)	0,1235(1)	0,1280(1)	23,6(5)
La2	4e	0,4662(2)	0,1187(1)	0,8235(1)	26,1(5)
Se1	4e	0,6208(3)	0,1451(2)	0,1936(3)	25,5(8)
Se2	4e	0,2584(3)	0,0217(2)	0,1172(3)	26,0(7)
Se3	4e	0,1067(3)	0,1343(2)	0,7643(3)	24,9(8)
O11	4e	0,767(2)	0,141(2)	0,223(2)	45(6)
O12	4e	0,452(2)	0,953(2)	0,754(2)	46(6)
O13	4e	0,594(2)	0,166(2)	0,031(2)	32(6)**
O14	4e	0,571(2)	0,232(2)	0,272(2)	44(6)
O21	4e	0,311(2)	0,932(2)	0,217(2)	41(6)
O22	4e	0,366(2)	0,048(2)	0,012(2)	57(7)
O23	4e	0,216(2)	0,114(2)	0,201(2)	32(5)
O24	4e	0,127(2)	0,988(1)	0,038(2)	32(5)
O31	4e	0,046(2)	0,034(2)	0,748(2)	46(6)**
O32	4e	0,245(2)	0,126(2)	0,722(2)	50(6)
O33	4e	0,033(2)	0,211(2)	0,669(2)	44(6)
O34	4e	0,104(2)	0,173(1)	0,924(2)	26(5)
O1	4e	0,010(2)	0,131(2)	0,388(2)	44(5)**
O2	4e	0,661(2)	0,734(2)	0,084(2)	48(6)**
O3	4e	0,837(2)	0,223(2)	0,965(2)	52(6)
O4	4e	0,500(2)	0,105(2)	0,568(2)	46(6)**
O51*	4e	0,828(5)	0,019(4)	0,515(4)	64(16)
O52*	4e	0,756(6)	0,412(4)	0,004(4)	80(20)

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

* Lagen halbbesetzt

** Isotrope Temperaturfaktoren

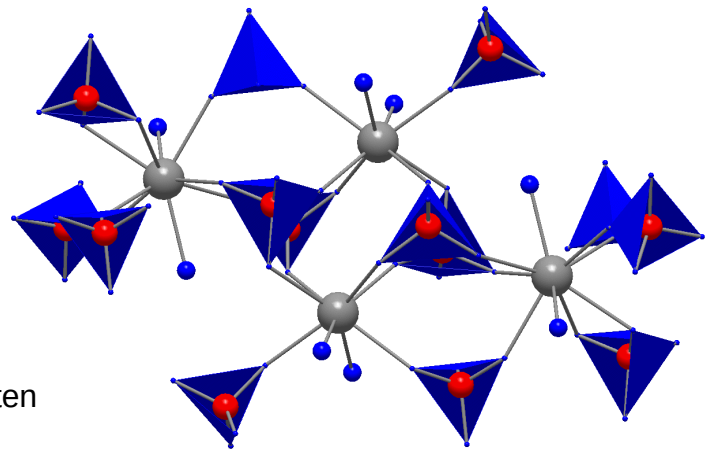


Abb. 1.3 Verknüpfung zu Doppelketten in $M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$

Tabelle 1.2 b Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Ce_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Ce1	4e	0,9768(3)	0,12333(2)	0,12780(3)	9,9(1)
Ce2	4e	0,53424(3)	0,88051(2)	0,17804(3)	10,9(1)
Se1	4e	0,62078(6)	0,14479(4)	0,19126(6)	10,4(1)
Se2	4e	0,25867(6)	0,02188(4)	0,11579(6)	10,4(1)
Se3	4e	0,89302(6)	0,86497(4)	0,23499(6)	10,3(1)
O11	4e	0,7704(5)	0,1365(4)	0,2213(5)	27(1)
O12	4e	0,5535(5)	0,0489(3)	0,2447(5)	25(1)
O13	4e	0,5906(5)	0,1637(3)	0,0295(5)	22(1)
O14	4e	0,5693(6)	0,2337(3)	0,2773(5)	29(1)
O21	4e	0,3142(5)	0,9376(3)	0,2152(5)	20(1)
O22	4e	0,6389(5)	0,9533(4)	0,9947(5)	25(1)
O23	4e	0,2179(5)	0,1155(3)	0,2008(5)	22(1)
O24	4e	0,1267(4)	0,9874(3)	0,0367(5)	17(1)
O31	4e	0,9599(5)	0,9683(3)	0,2538(5)	22(1)
O32	4e	0,7485(5)	0,8724(4)	0,2794(5)	24(1)
O33	4e	0,9669(5)	0,7890(3)	0,3362(5)	21(1)
O34	4e	0,8966(5)	0,8259(3)	0,0772(4)	17(1)
O1	4e	0,0137(6)	0,1303(3)	0,3841(5)	27(1)
O2	4e	0,6585(5)	0,7302(4)	0,0841(6)	29(1)
O3	4e	0,8376(5)	0,2242(4)	0,9647(6)	31(1)
O4	4e	0,5008(6)	0,8951(4)	0,4327(5)	33(1)
O51*	4e	0,184(2)	0,980(1)	0,484(2)	56(4)
O52*	4e	0,243(2)	0,920(2)	0,488(2)	69(5)

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

* Lagen halbbesetzt

Tabelle 1.2 c Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Pr_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Pr1	4e	0,9768(1)	0,37707(9)	0,6275(1)	8,6(3)
Pr2	4e	0,5346(1)	0,88002(8)	0,1780(1)	8,7(3)
Se1	4e	0,3796(2)	0,8556(1)	0,8099(2)	9,3(5)
Se2	4e	0,2589(2)	0,0221(1)	0,1146(2)	8,0(4)
Se3	4e	0,1064(2)	0,3649(1)	0,2647(2)	7,9(4)
O11	4e	0,227(1)	0,864(1)	0,784(1)	21(3)**
O12	4e	0,448(2)	0,9500(9)	0,756(1)	16(3)**
O13	4e	0,411(2)	0,832(1)	0,971(2)	29(4)**
O14	4e	0,431(2)	0,766(1)	0,724(2)	18(3)**
O21	4e	0,316(2)	0,9375(9)	0,214(1)	20(4)**
O22	4e	0,640(2)	0,9518(9)	0,994(2)	20(3)**
O23	4e	0,217(1)	0,116(1)	0,201(1)	19(3)**
O24	4e	0,124(2)	0,9860(9)	0,040(2)	15(3)**
O31	4e	0,041(2)	0,468(1)	0,252(1)	17(3)**
O32	4e	0,748(1)	0,872(1)	0,278(1)	24(3)**
O33	4e	0,034(2)	0,2876(8)	0,167(2)	14(3)**
O34	4e	0,103(1)	0,3266(9)	0,423(1)	14(3)**
O1	4e	0,012(1)	0,370(1)	0,882(1)	16(3)**
O2	4e	0,655(2)	0,732(1)	0,085(2)	26(4)
O3	4e	0,161(2)	0,721(1)	0,534(2)	23(4)
O4	4e	0,500(2)	0,393(1)	0,073(1)	34(4)
O51*	4e	0,815(4)	0,480(3)	0,013(4)	42(10)**

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

* Lagen halbbesetzt

** Isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 1.3 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $La_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	24,5(9)	19,9(9)	27(2)	-0,9(7)	2,0(6)	-0,9(8)
La2	26,2(9)	22(1)	30(1)	0,1(8)	1,2(6)	-1,4(8)
Se1	29(2)	20(2)	28(3)	-2(1)	1(1)	3(1)
Se2	24(2)	25(2)	29(3)	-0(1)	3(1)	0(1)
Se3	30(2)	21(2)	24(3)	-0(1)	-1(1)	1(1)
O11	50(13)	80(2)	8(14)	-6(11)	8(8)	9(13)
O12	64(18)	40(16)	33(18)	-1(9)	-7(10)	-6(12)
O14	22(14)	58(17)	51(16)	-8(10)	-6(9)	0(11)
O21	8(12)	48(17)	66(19)	2(9)	-10(8)	6(10)
O22	58(19)	70(19)	44(18)	29(11)	27(11)	19(14)
O23	28(11)	29(13)	41(13)	27(10)	10(7)	16(10)
O24	56(15)	7(10)	34(15)	-1(8)	3(8)	3(9)
O32	24(12)	74(17)	50(15)	20(13)	-11(8)	-22(14)
O33	60(16)	24(13)	45(17)	1(9)	-31(10)	9(12)
O34	20(11)	16(14)	43(18)	12(8)	10(8)	2(9)
O3	58(19)	47(16)	52(19)	7(11)	3(10)	18(14)
O51	80(40)	60(4)	50(40)	30(30)	20(20)	50(30)
O52	100(50)	100(50)	30(40)	-20(30)	30(30)	-50(40)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.3 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Ce_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	11,6(2)	6,6(2)	11,4(2)	-0,7(1)	0,8(1)	-0,9(1)
Ce2	12,0(2)	8,1(2)	12,6(2)	0,5(1)	1,3(1)	-1,4(1)
Se1	12,4(4)	6,9(3)	12,0(3)	-0,8(2)	1,5(2)	1,0(2)
Se2	10,0(3)	10,4(3)	10,7(3)	0,3(2)	1,0(2)	0,6(2)
Se3	13,1(3)	6,9(3)	10,7(3)	1,1(2)	0,2(2)	0,8(2)
O11	14(3)	46(3)	21(3)	5(2)	2(2)	8(2)
O12	46(4)	10(2)	19(2)	1(2)	8(2)	-11(2)
O13	26(3)	25(3)	14(2)	3(2)	-3(2)	-6(2)
O14	43(4)	12(2)	32(3)	-8(2)	12(2)	9(2)
O21	15(3)	24(3)	20(2)	9(2)	-1(2)	5(2)
O22	20(3)	33(3)	22(3)	5(2)	9(2)	-4(2)
O23	23(3)	18(2)	23(3)	-10(2)	-3(2)	5(2)
O24	12(3)	14(2)	24(2)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
O31	41(3)	6(2)	20(2)	2(2)	1(2)	-5(2)
O32	13(3)	36(3)	22(3)	-2(2)	1(2)	5(2)
O33	34(3)	9(2)	19(2)	3(2)	-5(2)	4(2)
O34	22(3)	17(2)	11(2)	-1(2)	2(2)	-2(2)
O1	45(4)	19(2)	17(2)	-7(2)	-2(2)	-1(2)
O2	21(3)	26(3)	41(3)	-7(2)	3(2)	1(2)
O3	24(3)	29(3)	39(3)	16(2)	-5(2)	-3(2)
O4	47(4)	30(3)	21(3)	4(2)	1(2)	3(3)
O51	58(11)	70(11)	39(8)	10(7)	3(7)	12(8)
O52	49(12)	116(16)	43(9)	15(9)	7(7)	-5(10)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.3 c Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Pr_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	5,8(7)	8,2(5)	11,8(6)	0,4(5)	1,0(5)	1,4(5)
Pr2	6,1(7)	8,6(5)	11,6(6)	0,6(5)	1,1(5)	-1,5(5)
Se1	5(1)	10(1)	13(1)	0,1(8)	0,2(8)	2,6(7)
Se2	3(1)	10,9(9)	10(1)	0,8(7)	0,1(8)	1,5(8)
Se3	7(1)	7(1)	10(1)	-0,1(8)	1,1(8)	-0,3(8)
O2	18(11)	20(8)	41(11)	-9(7)	-6(8)	-4(7)
O3	7(10)	29(8)	35(10)	-22(7)	7(8)	1(7)
O4	49(13)	44(11)	10(8)	0(8)	4(8)	-10(9)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.4 Internukleare Abstände für $M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ [pm]

		M = La	Ce	Pr
M1 -	O11	250(2)	245,1(5)	240(2)
	O23	264(2)	264,5(5)	263(2)
	O24	250(2)	247,1(4)	246(1)
	O24	270(2)	268,8(5)	265(1)
	O31	257(2)	252,8(4)	249(1)
	O33	246(2)	243,5(4)	242(1)
	O34	259(2)	259,8(5)	258(2)
	O1	258(2)	253,9(5)	252(1)
	O3	258(2)	256,4(5)	252(2)
M2 -	O12	246(2)	247,1(4)	248(1)
	O13	250(2)	246,3(5)	246(2)
	O14	247(2)	240,2(5)	239(1)
	O21	255(2)	253,7(5)	251(2)
	O22	242(2)	241,0(5)	240(2)
	O32	254(2)	245,5(5)	243(1)
	O2	269(2)	269,6(5)	263(2)
	O4	258(2)	256,6(5)	251(2)
	O22	335(2)	339,0(5)	341(2)

Tabelle 1.4 *Fortsetzung*

		M = La	Ce	Pr
Se1 -	O11	159(2)	161,8(6)	163(1)
	O12	169(2)	163,4(4)	162(1)
	O13	164(2)	163,2(5)	164(2)
	O14	156(2)	162,9(5)	163(1)
Se2 -	O21	169(2)	163,3(4)	163(1)
	O22	163(2)	162,8(5)	160(2)
	O23	163(2)	163,7(4)	164(1)
	O24	166(2)	165,0(5)	166(2)
Se3 -	O31	157(3)	163,0(4)	161(1)
	O32	157(2)	163,6(5)	164(2)
	O33	162(2)	163,9(4)	162(1)
	O34	167(2)	165,3(3)	165(1)
O52 -	O11	288	298,3	312
	O21	290	285,3	279

Tabelle 1.5 Ausgewählte Winkel in $M_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ [°]

	M = La	Ce	Pr
O11 - Se1 - O12	113(1)	109,3(3)	110,7(7)
O11 - Se1 - O13	108,3(9)	109,4(3)	108,3(8)
O11 - Se1 - O14	108(1)	108,7(3)	109,5(7)
O12 - Se1 - O13	112,5(9)	112,6(2)	114,4(8)
O12 - Se1 - O14	108(1)	107,5(3)	106,8(7)
O13 - Se1 - O14	107(1)	109,2(3)	107,1(7)
O21 - Se2 - O22	108(1)	108,8(3)	109,1(8)
O21 - Se2 - O23	113,8(9)	112,2(2)	111,5(7)
O21 - Se2 - O24	108(1)	110,1(2)	109,5(7)
O22 - Se2 - O23	112(1)	112,3(3)	112,0(7)
O22 - Se2 - O24	112(1)	109,8(3)	111,7(8)
O23 - Se2 - O24	103(1)	103,5(2)	102,9(7)

Tabelle 1.5 *Fortsetzung*

	M = La	Ce	Pr
O31 - Se3 - O32	108(2)	109,2(3)	109,6(8)
O31 - Se3 - O33	111(1)	108,7(3)	111,6(7)
O31 - Se3 - O34	112(1)	111,9(2)	109,7(7)
O32 - Se3 - O33	110(1)	108,1(3)	108,6(8)
O32 - Se3 - O34	110(1)	108,6(2)	109,3(7)
O33 - Se3 - O34	107(1)	108,6(2)	108,0(7)

Die Gitterkonstanten von $Pr_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ konnten anhand pulverdiffraktometrischer Daten verfeinert werden.
Es ergeben sich die folgenden Gitterkonstanten:

a = 1066,7(6) pm
b = 1403,3(4) pm
c = 985,5(6) pm
β = 93,13(5)°
V = 1473(2) Å^3
V_m = 221,76(3) cm^3/mol

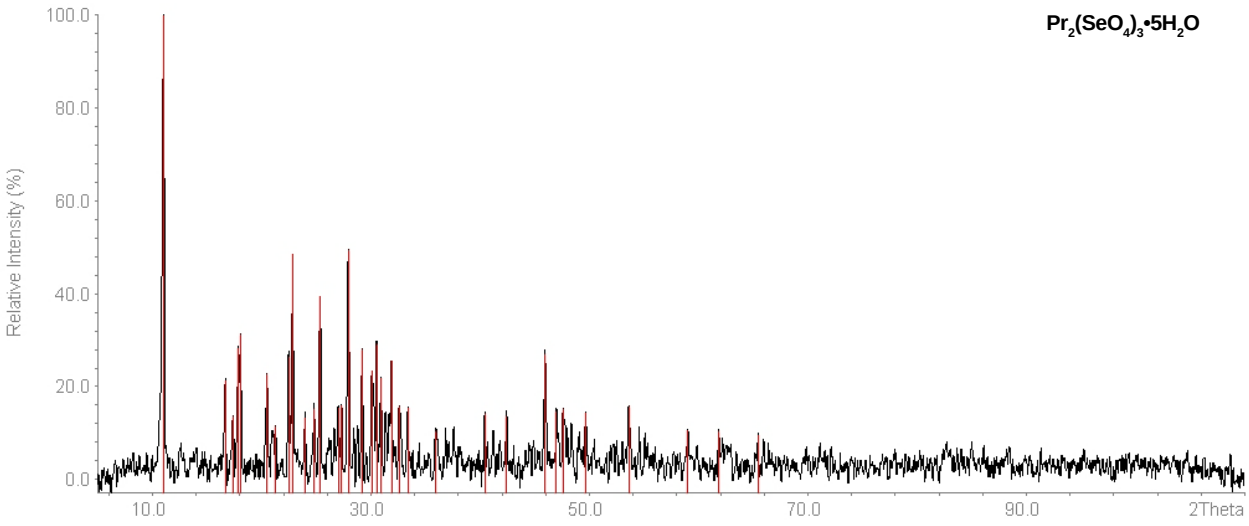


Abb. 1.4 Pulverdiffraktogramm von $Pr_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$

1.1.3 $M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M = Nd - Lu, Y)

1.1.3.1 Einleitung

Bereits seit längerer Zeit ist bekannt, dass die Oktahydrate der Selten-Erd-Selenate in zwei verschiedenen Strukturtypen kristallisieren: Die Struktur der sogenannten α-Form wurde für die Ytterbiumverbindung gefunden [44], während die Samariumverbindung die β-Form einnimmt [43]. Im Rahmen einer Diplomarbeit [11] konnte die Struktur von $Yb_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ verifiziert und mit $Nd_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ eine weitere Verbindung synthetisiert werden, welche ebenfalls in der β-Form kristallisiert. Darüber hinaus wurden thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. In dieser Arbeit wurden nun die Selenat-Oktahydrate der übrigen Selten-Erd-Elemente synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht, um Aussagen über den Existenzbereich der beiden Strukturtypen machen zu können. Es zeigt sich, dass die α-Form mit M = Dy-Er, Y und die β-Form mit M = Nd-Tb eingenommen wird.

1.1.3.2 Synthese

Phasenreine Proben der Zusammensetzung $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ können erhalten werden, indem 10ml 20%ige Selensäure unter Rühren auf 50°C erhitzt und mit M_2O_3 gesättigt wird. Der Bodensatz von M_2O_3 wird nach dem Abkühlen abfiltriert und die Lösung an der Luft stehen gelassen. Nach ein bis zwei Wochen kristallisieren aus diesen Lösungen Kristalle der jeweiligen Oktahydrate aus. Dabei bilden sich durchscheinende Kristalle, deren Farben durch das enthaltene Selten-Erd-Ion bestimmt sind.

1.1.3.3 Kristallstruktur der Hydrate β-$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M = Nd - Tb)

Die Hydrate $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Nd - Tb) kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe C2/c in der sogenannten β-Form. M^{3+} ist dabei verzerrt quadratisch-antiprismatisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei vier Sauerstoffatome zu Wassermolekülen, ein Sauerstoffatom zur $Se(1)O_4^{2-}$-Gruppe und drei zur $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppe gehören (Abbildung 1.5). Die Kristallstruktur setzt sich aus Zick-Zack-Ketten von M^{3+}-Ionen zusammen; die Kationen werden dabei von einer der beiden kristallographisch verschiedenen SeO_4^{2-}-Einheiten (Se2) verknüpft (Abb. 1.6). Diese sind ihrerseits von drei M^{3+}-Ionen umgeben. Die Ketten werden durch die zweite Sorte SeO_4^{2-}-Einheiten (Se1) zu Schichten in der (010)-Ebene verbunden. Diese SeO_4^{2-}-Gruppen sind jeweils von zwei M^{3+}-Ionen umgeben. Die M^{3+}-M^{3+}-Abstände in den Ketten liegen im Mittel bei 520 bzw. 564 pm, die kürzesten Abstände zwischen zwei Ketten durchschnittlich bei 566 pm. Auffällig ist ein sehr kurzer Selen-Sauerstoff-Abstand von etwa 162 pm in der dreifach verbrückend wirkenden Selenatgruppe zum einzigen nicht an ein M^{3+}-Ion verknüpften Sauerstoffatom (O21) (Tabelle 1.9). Dieses Sauerstoffatom

fungiert als Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen, die die Schichten untereinander zusammenhalten. Sein Abstand zu einem potentiellen Donoratom der benachbarten Schicht beträgt je nach Verbindung 269 bis 273 pm. Eine weitere Wasserstoffbrücke beinhaltet ein ebenfalls nicht an M^{3+} koordiniertes Sauerstoffatom (O12) als Akzeptoratom. In diesem Fall beträgt der Abstand zu einem möglichen Donor (O1) der nächsten Schicht im Mittel 274 pm. Nur im Falle der Samariumverbindung konnten die Wasserstofflagen bestimmt werden, so dass auch die Winkel O-H-O (Tabelle 1.10) und die Abstände OH-O (Tabelle 1.9) angegeben werden können.

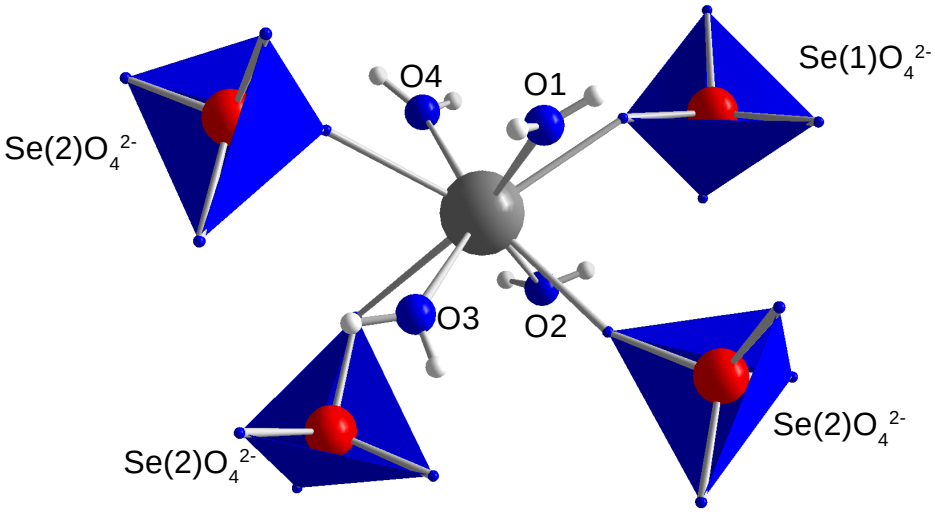


Abb. 1.5 $[M(H_2O)_4(SeO_4)_4]$-Baueinheit in β-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Nd-Tb)

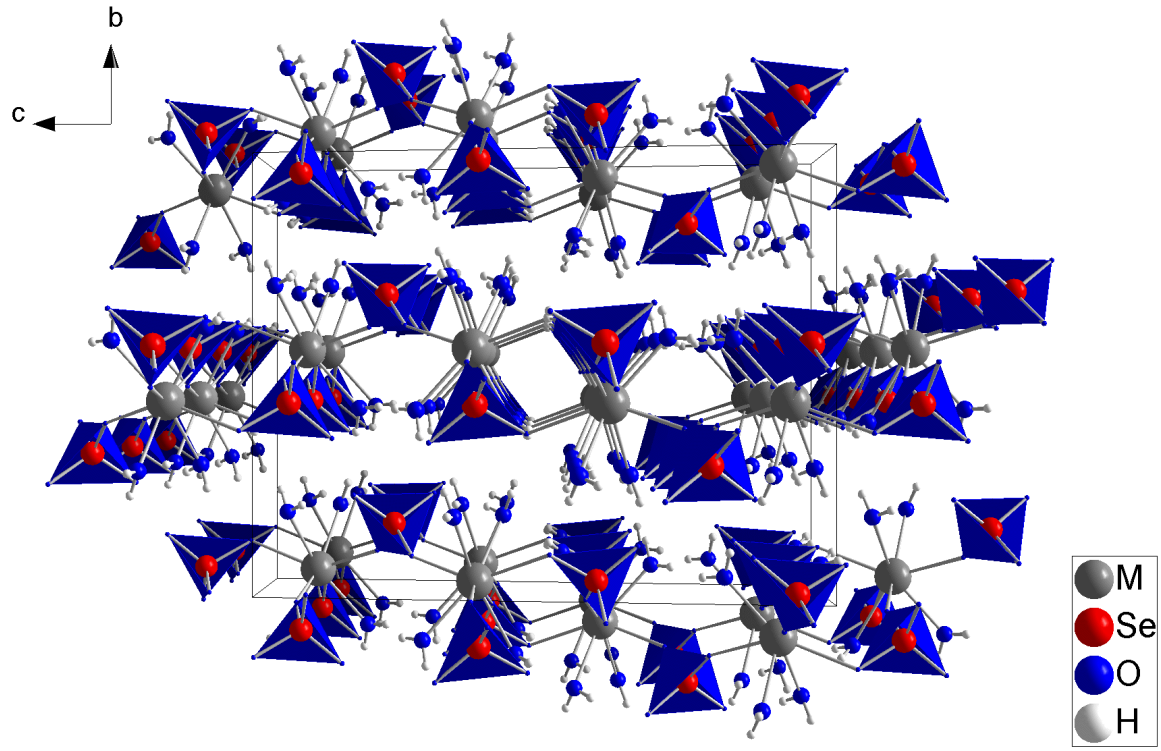


Abb. 1.6 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von β-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Nd-Tb) entlang [100]

Tabelle 1.6 Kristallographische Daten von β-$M_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$ (M = Sm - Tb) und ihre Bestimmung

Verbindung	$Sm_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$	$Eu_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$	$Gd_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$	$Tb_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$
Molmasse [g/mol]	873,71	876,91	887,51	890,85
Gitterkonstanten	a = 702,18(7) pm	a =700,4(1) pm	a = 700,7(1) pm	a = 697,2(2) pm
	b = 1389,8(2) pm	b = 1388,9(2) pm	b = 1386,8(3) pm	b = 1382,4(2) pm
	c = 1815,4(2) pm	c = 1816,7(3) pm	c = 1814,6(3) pm	c = 1810,4(4) pm
	β = 99,357(8)°	β = 99,37(2)°	β = 99,14(2)°	β = 99,10(3)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	263,18(5)	262,52(6)	262,08(8)	259,40(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle			4	
Kristallsystem			monoklin	
Raumgruppe			C2/c (Nr. 15)	
Messgerät	Stoe IPDS II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung			Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur			293 K	
Messbereich	5° < 2θ < 52°	6° < 2θ < 52°	6° < 2θ < 52°	6° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10	-8 ≤ h ≤ 8	-8 ≤ h ≤ 8	-8 ≤ h ≤ 8
	-20 ≤ k ≤ 20	-17 ≤ k ≤ 17	-16 ≤ k ≤ 16	-16 ≤ k ≤ 16
	-27 ≤ l ≤ 27	-22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ l ≤ 22	-22 ≤ l ≤ 22
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 200°; 2°
	0° < ω < 86°; 2°; φ = 90°			
Anzahl der Bilder	133	100	100	100
Belichtungszeit [min]	1,5	4	7	5
Detektorabstand [mm]	80	60	60	60
Absorptionskorrektur			nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	12,995	13,486	13,922	14,577
Gemessene Reflexe	9021	6121	6815	6738
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1726	1716	1721	1691
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1562	1466	838	973
R_{int}	0,0388	0,0892	0,1376	0,1263
Strukturbestimmung			SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren			nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,999	1,186	0,777	0,823
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0158; 0,0366	0,1223; 0,2913	0,0398; 0,0599	0,0370; 0,0618
R1; wR2 (alle Daten)	0,0191; 0,0375	0,1339; 0,2962	0,1121; 0,0728	0,0817; 0,0702
Extinktionskoeffizient	0,00311(7)		0,00047(5)	0,00051(5)

Tabelle 1.7 a Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Sm_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Sm1	8f	0,23018(2)	0,44493(1)	0,393196(8)	12,06(7)
Se1	4e	0,5	0,33022(3)	0,25	13,7(1)
Se2	8f	0,74079(4)	0,55817(2)	0,40413(2)	11,48(8)
O11	8f	0,3452(4)	0,3971(2)	0,2839(1)	31,3(6)
O12	8f	0,6197(4)	0,2651(2)	0,3173(1)	22,6(5)
O21	8f	0,7064(4)	0,6322(2)	0,3346(1)	24,2(5)
O22	8f	0,5430(3)	0,5076(2)	0,4204(1)	26,3(5)
O23	8f	0,8944(3)	0,4745(1)	0,3899(1)	19,6(5)
O24	8f	0,1712(3)	0,3843(1)	0,5177(1)	18,5(4)
O1	8f	0,1933(4)	0,5725(2)	0,3050(2)	26,1(6)
H11	8f	0,150(7)	0,625(4)	0,312(3)	44(13)*
H12	8f	0,233(8)	0,570(4)	0,271(3)	54(17)*
O2	8f	0,4552(4)	0,3082(2)	0,4394(1)	20,1(5)
H21	8f	0,398(8)	0,260(3)	0,453(3)	40(13)*
H22	8f	0,510(7)	0,292(3)	0,412(3)	35(13)*
O3	8f	0,2135(4)	0,6003(2)	0,4604(1)	19,6(5)
H31	8f	0,295(6)	0,624(3)	0,483(2)	16(10)*
H32	8f	0,130(8)	0,612(4)	0,485(3)	54(15)*
O4	8f	0,0362(4)	0,3017(2)	0,3599(2)	33,8(6)
H41	8f	0,079(7)	0,250(3)	0,345(3)	31(12)*
H42	8f	0,920(8)	0,299(3)	0,351(3)	41(13)*

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

* Isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 1.7 b Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Eu_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Eu1	8f	0,2300(3)	0,4444(1)	0,3931(1)	20,0(5)
Se1	4e	0,5	0,3298(4)	0,25	21(1)
Se2	8f	0,7414(5)	0,5576(3)	0,4045(2)	20,2(8)
O11	8f	0,656(4)	0,397(2)	0,217(2)	37(7)
O12	8f	0,622(4)	0,264(2)	0,317(2)	33(6)
O21	8f	0,709(4)	0,630(2)	0,335(2)	31(6)
O22	8f	0,541(4)	0,508(2)	0,419(2)	31(6)
O23	8f	0,895(4)	0,473(2)	0,391(1)	24(6)
O24	8f	0,175(4)	0,384(2)	0,518(1)	26(6)
O1	8f	0,194(4)	0,571(2)	0,305(2)	31(6)
O2	8f	0,455(4)	0,308(2)	0,440(1)	23(5)
O3	8f	0,215(4)	0,600(2)	0,459(2)	29(6)
O4	8f	0,037(4)	0,300(2)	0,360(2)	36(7)

Tabelle 1.7 c Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Gd1	8f	0,2301(1)	0,44377(7)	0,39327(4)	18,9(3)
Se1	4e	0,5	0,3292(2)	0,25	19,0(5)
Se2	8f	0,7409(2)	0,5567(2)	0,40408(8)	17,0(4)
O11	8f	0,653(2)	0,3995(9)	0,2151(6)	34(3)
O12	8f	0,620(1)	0,263(1)	0,3184(5)	33(3)
O21	8f	0,708(2)	0,6317(9)	0,3349(7)	36(3)
O22	8f	0,538(2)	0,5057(9)	0,4186(6)	31(3)
O23	8f	0,895(2)	0,4737(7)	0,3907(5)	22(3)
O24	8f	0,830(2)	0,6139(9)	0,4834(6)	24(3)
O1	8f	0,192(2)	0,5711(9)	0,3053(5)	27(3)
O2	8f	0,450(2)	0,3094(8)	0,4376(7)	27(3)
O3	8f	0,215(1)	0,5973(8)	0,4616(6)	19(2)
O4	8f	0,038(2)	0,2999(8)	0,3593(8)	34(3)

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

Tabelle 1.7 d Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Tb_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Tb1	8f	0,22982(9)	0,44360(5)	0,39314(4)	14,5(2)
Se1	4e	0,5	0,3293(1)	0,25	16,1(4)
Se2	8f	0,7406(2)	0,5563(1)	0,40419(6)	13,2(3)
O11	8f	0,654(2)	0,3959(7)	0,2158(5)	34(3)
O12	8f	0,621(1)	0,2632(6)	0,3170(5)	24(2)
O21	8f	0,707(2)	0,6318(6)	0,3348(5)	26(2)
O22	8f	0,539(1)	0,5068(7)	0,4178(5)	25(2)
O23	8f	0,896(1)	0,4715(5)	0,3903(5)	21(2)
O24	8f	0,172(1)	0,3860(6)	0,5167(5)	18(2)
O1	8f	0,190(1)	0,5690(6)	0,3046(5)	25(2)
O2	8f	0,451(1)	0,3079(6)	0,4382(5)	20(2)
O3	8f	0,216(1)	0,5975(6)	0,4601(5)	19(2)
O4	8f	0,038(1)	0,3023(6)	0,3595(6)	31(2)

Tabelle 1.8 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	10,7(1)	13,0(1)	13,4(1)	-0,07(5)	4,77(6)	1,79(5)
Se1	18,4(2)	11,8(2)	12,6(2)	0	7,9(2)	0
Se2	9,7(2)	13,3(2)	12,2(1)	0,16(9)	3,9(1)	1,2(1)
O11	42(2)	36(1)	18(1)	1(1)	11(1)	25(1)
O12	26(1)	21(1)	21(1)	4,0(9)	6,6(1)	6,7(9)
O21	37(1)	22(1)	15(1)	5,4(8)	7(1)	5,3(9)
O22	11(1)	34(1)	34(1)	5(1)	6(1)	-4,5(9)
O23	13(1)	20(1)	27(1)	-4,8(8)	6,8(9)	5,7(8)
O24	22(1)	21(1)	14(1)	-3,9(8)	5,2(9)	-2,2(9)
O1	43(2)	21(1)	17(1)	4,8(9)	13(1)	13(1)
O2	25(1)	18(1)	20(1)	1,8(9)	11(1)	2,3(9)
O3	16(1)	23(1)	20(1)	-5,0(9)	4(1)	-2(1)
O4	18(1)	19(1)	62(2)	-15(1)	-1(1)	2(1)

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.8 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Eu_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Eu1	18,7(9)	19,9(9)	21,8(9)	-0,4(7)	5,0(6)	1,4(7)
Se1	27(3)	18(2)	20(2)	0	7(2)	0
Se2	20(2)	23(2)	18(2)	-1(1)	3(1)	1(2)
O11	45(18)	44(18)	20(13)	1(12)	-3(12)	-22(14)
O12	35(16)	31(15)	32(15)	4(12)	7(12)	14(13)
O21	43(17)	27(14)	22(13)	8(11)	1(12)	-2(13)
O22	25(14)	40(17)	28(14)	7(12)	2(11)	0(12)
O23	34(15)	28(14)	7(11)	-6(9)	0(10)	12(11)
O24	30(14)	34(15)	12(11)	-7(11)	2(10)	-7(12)
O1	25(14)	35(16)	33(14)	-8(12)	4(11)	11(12)
O2	20(13)	24(14)	25(13)	2(10)	5(10)	-16(11)
O3	23(14)	29(15)	33(14)	-7(12)	-3(11)	1(11)
O4	44(18)	10(13)	50(18)	1(12)	-3(14)	-7(12)

Tabelle 1.8 c Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Gd1	16,4(4)	21,2(5)	19,5(4)	-0,4(5)	4,1(3)	0,8(5)
Se1	25(1)	16(1)	18(1)	0	8(1)	0
Se2	14,3(8)	18,4(8)	19,1(8)	-0,4(9)	5,2(7)	2(1)
O11	56(8)	28(7)	25(6)	-1(5)	26(6)	-29(6)
O12	35(6)	46(9)	21(5)	16(6)	8(5)	28(7)
O21	53(9)	35(8)	26(6)	16(6)	18(6)	12(7)
O22	25(6)	38(7)	32(7)	-5(6)	14(5)	-14(6)
O23	21(5)	27(7)	20(5)	-1(5)	10(5)	11(5)
O24	28(6)	29(7)	18(5)	-13(5)	7(5)	0(5)
O1	29(6)	34(8)	20(5)	10(6)	10(5)	13(6)
O2	26(6)	28(7)	27(6)	-4(5)	6(6)	-3(6)
O3	7(5)	21(6)	31(6)	10(5)	9(5)	9(4)
O4	27(7)	26(6)	50(8)	1(7)	8(6)	-3(6)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.8 d Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2]für $Tb_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tb1	14,5(3)	14,2(3)	14,9(3)	-0,2(3)	2,6(2)	2,0(3)
Se1	21,9(9)	13,5(8)	14(1)	0	7,3(7)	0
Se2	12,3(5)	13,6(5)	13,9(7)	0,4(6)	2,8(5)	1,1(6)
O11	42(6)	45(6)	16(6)	-7(5)	6(4)	-31(5)
O12	33(5)	20(5)	18(5)	7(4)	4(4)	7(4)
O21	47(6)	17(5)	15(6)	10(4)	10(5)	11(4)
O22	6(4)	35(5)	32(6)	2(4)	-1(4)	-10(4)
O23	23(5)	14(4)	26(5)	-1(3)	10(4)	5(4)
O24	23(5)	19(4)	13(5)	-9(4)	4(4)	0(4)
O1	40(5)	16(5)	21(5)	9(4)	7(4)	4(4)
O2	26(5)	17(4)	18(5)	7(4)	4(4)	4(4)
O3	10(4)	24(5)	24(5)	4(4)	5(4)	-1(3)
O4	32(6)	18(5)	40(7)	-8(4)	-2(5)	-2(4)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.9 Ausgewählte Abstände in $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (β-Form) für M = Sm-Tb [pm]

		M = Sm	**Eu**	**Gd**	**Tb**
M1-	O11	235,7(2)	236(3)	233,0(9)	234,3(9)
	O22	234,0(2)	232(3)	230(1)	230,2(8)
	O23	238,4(2)	237(3)	238(1)	235,5(8)
	O24	250,9(2)	251(2)	248(1)	246,7(9)
	O1	237,5(2)	237(3)	237(1)	234,7(9)
	O2	252,6(2)	252(3)	247(1)	248,4(8)
	O3	249,2(2)	248(3)	248(1)	245,8(9)
	O4	243,2(2)	243(3)	243(1)	239,1(9)
Se1-	O11(2x)	162,5(2)	162(3)	165(1)	161,1(9)
	O12(2x)	163,9(2)	164(3)	167(1)	164,0(8)
Se2-	O21	161,7(2)	161(3)	162(1)	162,1(9)
	O22	162,5(2)	163(3)	164(1)	161,8(8)
	O23	163,5(2)	164(2)	162,0(9)	164,1(7)
	O24	165,8(2)	164(2)	167(1)	166,8(8)

Tabelle 1.9 *Fortsetzung*

		M = Sm	Eu	Gd	Tb
O1-	H11	81(5)			
	H12	72(6)			
O2-	H21	84(5)			
	H22	72(5)			
O3-	H31	72(4)			
	H32	81(5)			
O4-	H41	84(4)			
	H42	81(5)			
M1-	M1				
(in den Ketten)		519,2(1)	519,5(7)	520,5(5)	519,5(3)
		564,8(1)	565,0(8)	563,9(4)	562,1(2)
M1-	M1				
(zwischen den Ketten)		565,8(1)	565,4(9)	566,6(6)	564,6(2)
O12-	O1	274,2(2)	273,6(1)	272,2(1)	274,5(1)
O21-	O4	271,4(2)	272,9(3)	268,6(4)	270,4(5)
O12-	H11	196			
O21-	H41	189			

Tabelle 1.10 Ausgewählte Winkel in $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (β-Form) für M = Sm-Tb [°]

	M = Sm	Eu	Gd	Tb
O11 - Se1 - O11	112,9(2)	110(2)	107,4(9)	110,3(8)
O11 - Se1 - O12(2x)	107,7(1)	107(2)	109,0(5)	107,9(5)
O11 - Se1 - O12(2x)	109,1(1)	110(1)	109,3(6)	109,3(4)
O12 - Se1 - O12	110,3(2)	112(2)	113(1)	112,4(6)
O21 - Se2 - O22	105,3(1)	112(1)	112,3(7)	111,6(5)
O21 - Se2 - O23	110,4(1)	110(1)	110,9(6)	111,1(5)
O21 - Se2 - O24	108,3(1)	110(1)	110,5(6)	110,3(5)
O22 - Se2 - O23	113,2(1)	109(2)	109,2(6)	109,3(4)
O22 - Se2 - O24	109,1(1)	106(1)	106,2(5)	106,3(5)
O23 - Se2 - O24	110,4(1)	109(1)	107,4(6)	108,2(4)
O12 - H11 - O1	161,48(1)			
O21 - H41 - O4	165,78(1)			

1.1.3.4 Kristallstruktur von α-$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M = Dy - Er, Y)

Die Verbindungen der Zusammensetzung $M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Dy - Er, Y) kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe C2/c in der α-Form. Die Kristallstruktur wurde 1976 von Hiltunen und Niinistö erstmals anhand der Ytterbiumverbindung beschrieben [44] und im Rahmen einer Diplomarbeit ebenfalls für M = Yb [11]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten nun von weiteren Vertretern dieser Klasse für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden; die Kristalldaten und Angaben zu ihrer Bestimmung sind in Tabelle 1.11 aufgeführt. Da sich im Falle der Dysprosiumverbindung keine für eine gute Strukturanalyse geeigneten Einkristalle bildeten, wurden deren Gitterkonstanten lediglich anhand von Pulverdaten verfeinert. Für die Yttriumverbindung konnten die Wasserstoffatome der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

In der Struktur ist das M^{3+}-Ion verzerrt quadratisch-antiprismatisch von Sauerstoffatomen umgeben. Diese gehören zu drei $Se(1)O_4^{2-}$-Gruppen, einer $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppe und vier kristallographisch unterschiedlichen H_2O-Molekülen (Abbildung 1.7). Auch in dieser Struktur werden die M^{3+}-Ionen durch dreifach verbrückende Selenatgruppen zu Zick-Zack-Ketten verknüpft, die dann durch zweifach verbrückende Selenatgruppen zu Schichten verknüpft sind (Abb. 1.8). Die Schichten liegen parallel zur $(10\bar{1})$-Ebene. Die Zick-Zack-Ketten sind gegeneinander verschoben, woraus sich jeweils Paare von nebeneinander liegenden $[M(SeO_4)_4(H_2O)_4]$-Polyedern ergeben. Der kürzeste Abstand zwischen zwei M^{3+}-Ionen benachbarter Ketten beträgt im Mittel 623 pm, die Abstände innerhalb der Ketten betragen im Mittel 526 bzw. 559 pm. Die Schichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Indiz hierfür sind die kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände zwischen den Schichten von 269-284 pm (Tabelle 1.14). In den Wasserstoffbrücken fungieren nichtkoordinierende Sauerstoffatome der Selenatgruppen als Akzeptoratome und die Sauerstoffatome der H_2O-Moleküle als Donoren. Im Fall der Yttriumverbindung sind die Winkel in den Wasserstoffbrücken (Tabelle 1.15) sowie die OH - O-Abstände (Tabelle 1.14) angegeben.

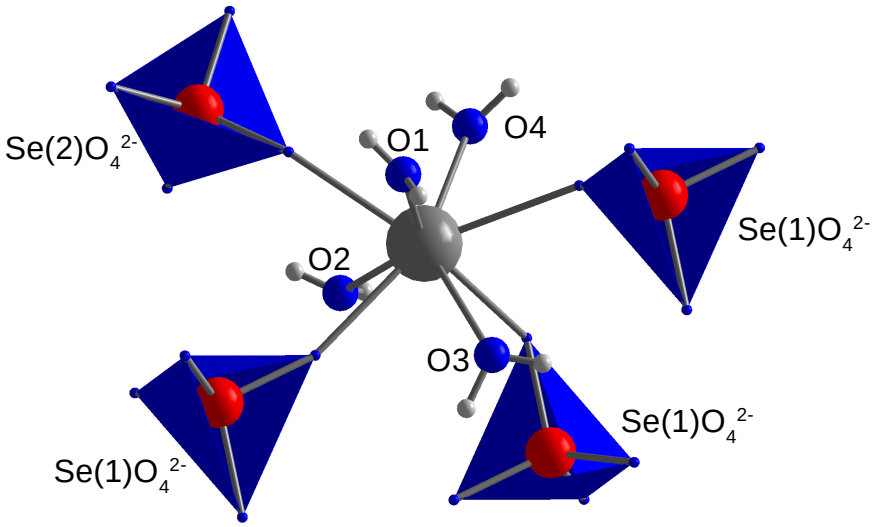


Abb. 1.7 $[M(SeO_4)_4(H_2O)_4]$-Einheit in α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Dy - Er, Y)

Tabelle 1.11 Kristallographische Daten von α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Ho, Er, Y) und ihre Bestimmung

Verbindung	$Ho_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$	$Er_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$	$Y_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$
Molmasse [g/mol]	902,87	907,51	750,83
Gitterkonstanten	a = 1376,3(2) pm	a =1372,8(2) pm	a = 1377,2(2) pm
	b = 689,64(8) pm	b = 687,51(7) pm	b = 688,30(7) pm
	c = 1864,6(2) pm	c = 1860,2(3) pm	c = 1865,0(3) pm
	β = 101,96(2)°	β = 101,85(2)°	β = 101,84(1)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	260,63(6)	258,71(6)	260,50(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		C2/c (Nr. 15)	
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung		Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur		293 K	
Messbereich	5° < 2θ < 52°	6° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-16 ≤ h ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20
	-8 ≤ k ≤ 8	-9 ≤ k ≤ 8	-10 ≤ k ≤ 10
	-22 ≤ l ≤ 22	-24 ≤ l ≤ 24	-27 ≤ l ≤ 27
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 200°; 2°	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°
			0° < ω < 180°; 2°; φ = 90°
Anzahl der Bilder	100	100	180
Belichtungszeit [min]	5	5	3
Detektorabstand [mm]	60	60	80
Absorptionskorrektur		nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	15,478	16,154	13,082
Gemessene Reflexe	6664	8226	11821
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1706	1693	1706
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1286	1077	1288
R_{int}	0,0719	0,0813	0,0664
Strukturbestimmung		SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren		nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,820	0,823	0,707
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0297; 0,0673	0,0276; 0,0554	0,0197; 0,0298
R1; wR2 (alle Daten)	0,0460; 0,0721	0,0518; 0,0570	0,0370; 0,0327
Extinktionskoeffizient	0,00037(6)		0,00112(5)

Tabelle 1.12 a Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Ho_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Ho1	8f	0,16348(3)	0,51868(5)	0,39326(2)	12,1(1)
Se1	8f	0,28148(5)	0,0262(1)	0,40882(4)	11,2(2)
Se2	4e	0	0,8276(1)	0,25	12,8(3)
O11	8f	0,3403(5)	0,0378(9)	0,3420(3)	24(1)
O12	8f	0,2404(5)	0,8116(8)	0,4202(4)	26(2)
O13	8f	0,1885(4)	0,1802(7)	0,3969(3)	18(1)
O14	8f	0,3600(4)	0,0800(8)	0,4870(3)	17(1)
O21	8f	0,0910(5)	0,691(1)	0,2911(4)	34(2)
O22	8f	0,9629(5)	0,9619(8)	0,3117(3)	22(1)
O1	8f	0,2553(5)	0,482(1)	0,3029(4)	28(1)
O2	8f	0,0412(5)	0,7331(8)	0,4364(3)	20(1)
O3	8f	0,3352(4)	0,4761(8)	0,4579(3)	20(1)
O4	8f	0,0139(5)	0,3456(9)	0,3590(4)	34(2)

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

Tabelle 1.12 b Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Er_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Er1	8f	0,66356(4)	0,01880(8)	0,39345(3)	5,4(1)
Se1	8f	0,78155(7)	0,5265(2)	0,40879(5)	4,8(2)
Se2	4e	0,5	0,3279(2)	0,25	5,6(3)
O11	8f	0,8396(5)	0,538(1)	0,3410(3)	12(2)
O12	8f	0,7409(6)	0,309(1)	0,4195(4)	15(2)
O13	8f	0,6896(5)	0,680(1)	0,3974(4)	7(2)
O14	8f	0,6400(5)	0,917(1)	0,5132(4)	9(2)
O21	8f	0,5917(6)	0,192(1)	0,2894(4)	16(2)
O22	8f	0,4620(5)	0,460(1)	0,3126(4)	13(2)
O1	8f	0,7551(5)	0,984(1)	0,3038(3)	15(2)
O2	8f	0,5428(5)	0,234(1)	0,4366(4)	12(2)
O3	8f	0,6642(5)	0,524(1)	0,5412(4)	11(2)
O4	8f	0,0156(6)	0,345(1)	0,3593(4)	17(2)

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

Tabelle 1.12 c Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Y_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Y1	8f	0,16343(2)	0,51854(4)	0,39307(2)	10,36(9)
Se1	8f	0,28131(2)	0,02595(4)	0,40892(2)	9,50(9)
Se2	4e	0	0,82714(6)	0,25	10,8(1)
O11	8f	0,3399(2)	0,0364(4)	0,3421(1)	22,2(6)
O12	8f	0,2389(2)	0,811(3)	0,4197(2)	23,6(6)
O13	8f	0,1895(2)	0,1801(3)	0,3970(1)	16,9(5)
O14	8f	0,3598(2)	0,0780(3)	0,4865(1)	14,9(5)
O21	8f	0,0909(2)	0,6903(4)	0,2906(2)	29,9(7)
O22	8f	0,9625(2)	0,9602(3)	0,3119(1)	19,9(5)
O1	8f	0,2548(2)	0,4822(5)	0,3034(2)	27,7(7)
H11	8f	0,233(4)	0,516(7)	0,269(3)	29(14)*
H12	8f	0,317(5)	0,467(8)	0,308(3)	60(17)*
O2	8f	0,0421(2)	0,7317(4)	0,4368(2)	20,0(6)
H21	8f	0,017(3)	0,798(6)	0,410(3)	16(12)*
H22	8f	0,998(5)	0,692(9)	0,457(4)	67(19)*
O3	8f	0,3345(2)	0,4774(4)	0,4574(1)	18,7(5)
H31	8f	0,352(3)	0,391(6)	0,478(2)	10(11)*
H32	8f	0,363(5)	0,569(9)	0,482(4)	69(20)*
O4	8f	0,9843(2)	0,3455(4)	0,1403(2)	31,5(8)
H41	8f	0,9882(4)	0,237(8)	0,155(3)	43(15)*
H42	8f	0,040(5)	0,393(8)	0,157(3)	57(18)*

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

* Isotrope Temperaturfaktoren

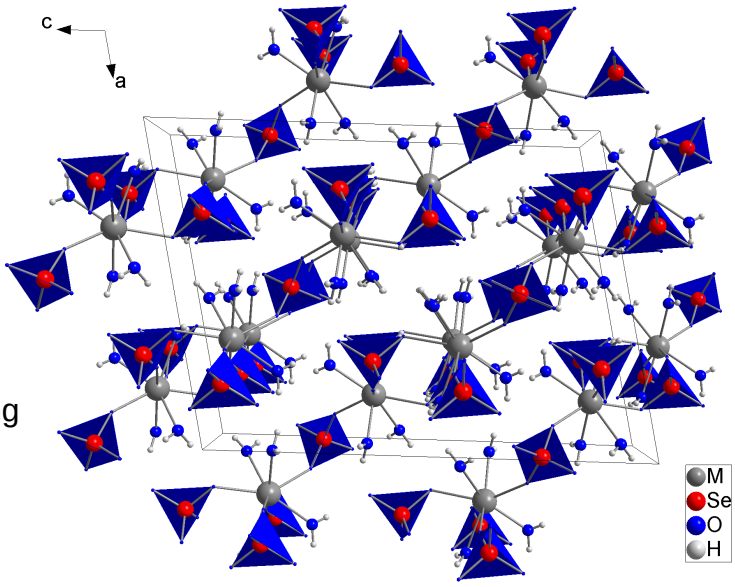


Abb. 1.8 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von α-$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M = Dy-Er) entlang [010]

Tabelle 1.13 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Ho_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ho1	13,6(2)	10,1(2)	11,9(2)	0,5(1)	0,9(1)	1,5(1)
Se1	12,7(4)	8,9(3)	11,6(4)	0,5(3)	1,9(3)	1,2(3)
Se2	13,5(6)	11,3(5)	12,3(6)	0	-0,7(4)	0
O11	24(3)	38(3)	14(3)	7(3)	9(3)	6(3)
O12	33(4)	5(2)	37(4)	-3(2)	4(3)	-5(2)
O13	20(3)	8(2)	23(3)	2(2)	1(3)	6(2)
O14	17(3)	23(3)	9(3)	0(2)	-1(2)	-2(2)
O21	34(4)	48(4)	22(4)	14(3)	7(3)	29(3)
O22	29(3)	14(3)	21(3)	-4(2)	6(3)	5(2)
O1	23(3)	41(4)	23(3)	4(3)	11(3)	11(3)
O2	18(3)	22(3)	20(3)	1(2)	3(3)	6(2)
O3	22(3)	15(3)	21(3)	1(2)	0(2)	4(2)
O4	12(3)	22(3)	61(5)	-7(3)	-6(3)	-2(2)

Tabelle 1.13 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Er_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er1	6,5(2)	3,7(2)	4,9(2)	0,2(3)	-1,2(2)	1,2(3)
Se1	6,8(5)	2,8(5)	4,2(5)	-0,1(5)	-0,2(4)	0,4(5)
Se2	6,5(7)	5,0(7)	4,2(7)	0	-1,6(6)	0
O11	14(3)	21(5)	4(4)	1(3)	7(3)	1(4)
O12	17(5)	3(4)	20(5)	3(3)	-4(4)	-12(3)
O13	4(4)	9(3)	6(4)	2(3)	-2(3)	7(3)
O14	11(4)	11(4)	4(4)	-1(3)	-4(3)	-3(3)
O21	9(4)	19(4)	18(4)	11(4)	-3(3)	17(4)
O22	12(4)	8(4)	17(4)	-9(4)	1(3)	4(3)
O1	19(4)	21(4)	4(3)	7(4)	3(3)	3(5)
O2	5(4)	11(4)	17(4)	-4(3)	-3(3)	-2(3)
O3	7(3)	10(4)	16(4)	-1(4)	1(3)	1(4)
O4	9(4)	17(4)	23(5)	-6(4)	1(3)	1(4)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.13 c Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Y_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y1	11,1(2)	8,8(2)	10,9(2)	0,5(1)	1,5(1)	1,7(2)
Se1	10,5(2)	7,6(2)	10,2(2)	0,0(1)	1,7(1)	1,0(1)
Se2	10,7(2)	10,5(2)	10,3(2)	0	0,0(2)	0
O11	17(1)	36(1)	16(1)	4(1)	9(1)	5(1)
O12	29(2)	6(1)	35(2)	-0(1)	6(1)	-5(1)
O13	12(1)	13(1)	24(2)	0(1)	0(1)	4,5(9)
O14	16(1)	17(1)	10(1)	-1,3(9)	-1(1)	-0,8(9)
O21	33(2)	38(2)	18(2)	9(1)	5(1)	23(1)
O22	21(1)	18(1)	22(1)	-7(1)	8(1)	0(1)
O1	22(2)	48(2)	15(2)	10(2)	7(1)	17(2)
O2	18(2)	20(1)	22(2)	6(1)	4(1)	4(1)
O3	21(1)	14(1)	20(1)	2(1)	0(1)	2(1)
O4	15(2)	16(1)	59(2)	11(1)	-2(1)	-3(1)

Tabelle 1.14 Ausgewählte Abstände in α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ [pm]

		M = Ho	**Er**	**Y**
M1-	O12	228,8(5)	226,5(7)	227,3(2)
	O13	235,9(5)	235,3(7)	235,6(2)
	O14	241,8(6)	241,8(7)	242,5(2)
	O21	229,0(6)	231,3(7)	229,4(3)
	O1	232,0(6)	229,8(6)	230,3(3)
	O2	249,6(6)	247,5(7)	248,3(3)
	O3	243,8(6)	244,3(6)	243,1(3)
	O4	235,1(6)	233,0(8)	233,0(3)
Se1-	O11	162,2(6)	162,6(6)	161,9(2)
	O12	161,4(5)	162,2(7)	161,8(2)
	O13	164,2(5)	162,7(7)	163,0(2)
	O14	166,7(6)	166,6(7)	165,9(2)
Se2-	O21(2x)	162,8(6)	161,9(7)	162,4(3)
	O22(2x)	163,8(6)	164,3(7)	163,9(2)
O1-	H11			65(7)
	H12			86(6)

Tabelle 1.14 *Fortsetzung*

		M = Ho	Er	Y
O2-	H21			71(5)
	H22			83(7)
O3-	H31			72(4)
	H32			83(7)
O4-	H41			79(5)
	H42			83(6)
M1-	M1			
(in den Ketten)		526,9(4)	525,2(4)	527,7(1)
		559,6(3)	558,0(5)	560,0(1)
M1-	M1			
(zwischen den Ketten)		623,1(5)	622,9(4)	623,6(1)
O11-	O1	278(2)	271,4(6)	278,5(2)
	O4	269,3(4)	276(2)	271,5(4)
O22-	O1	283,1(2)	281,5(3)	283,6(4)
O11-	H11			211
O11-	H42			192
O22-	H12			199

Tabelle 1.15 Ausgewählte Winkel in α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ [°]

	M = Ho	Er	Y
O11 - Se1 - O12	113,0(3)	111,9(4)	112,7(1)
O11 - Se1 - O13	111,3(3)	111,0(4)	111,2(1)
O11 - Se1 - O14	109,0(3)	109,5(4)	108,9(1)
O12 - Se1 - O13	109,1(3)	109,7(4)	108,8(1)
O12 - Se1 - O14	105,7(3)	106,5(4)	106,1(1)
O13 - Se1 - O14	108,7(3)	108,0(4)	109,1(1)
O21 - Se2 - O21	109,2(6)	109,3(6)	109,1(2)
O21 - Se2 - O22(2x)	108,6(3)	108,0(4)	108,7(1)
O21 - Se2 - O22(2x)	109,7(3)	109,2(4)	109,2(1)
O22 - Se2 - O22	111,1(4)	113,1(6)	112,0(2)
O11 - H11 - O1			164(6)
O11 - H42 - O4			158(6)
O22 - H12 - O1			173(6)

Die Güte der synthetisierten Einkristalle von $Dy_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ war für eine Strukturanalyse zu gering. Es zeigte sich jedoch, dass diese Verbindung ebenfalls in der α-Form kristallisiert. Die Gitterkonstanten der Dysprosiumverbindung konnten wie auch die der Holmiumverbindung anhand von Pulverdaten wie folgt verfeinert werden:

	M = Dy	M = Ho
a =	1380,3(6) pm	1376,1(3) pm
b =	691,6(3) pm	689,3(2) pm
c =	1868(1) pm	1863,7(4) pm
β =	101,95(3)°	101,72(2)°
V =	1745(2) Å^3	1729,8(8) Å^3
V_m =	262,7(3) cm^3/mol	260,4(1) cm^3/mol

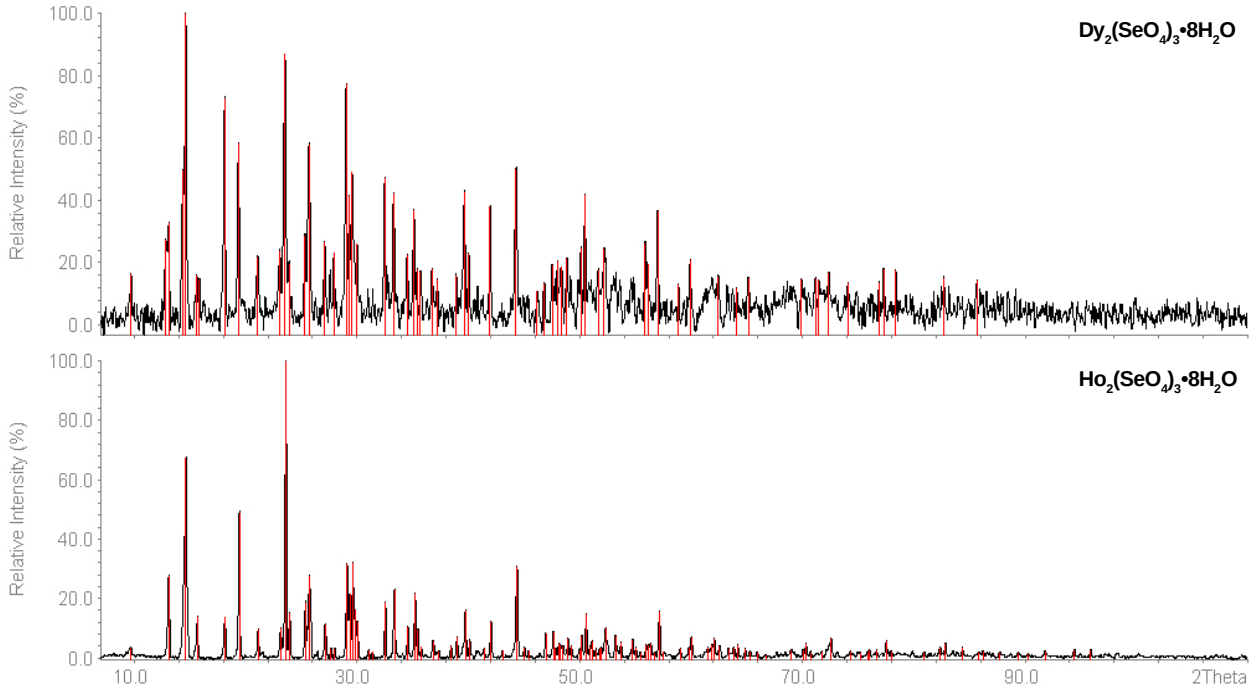


Abb 1.9 Pulverdiffraktogramme von α-$M_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (M = Dy, Ho); die eingezeichneten Peaks wurden zur Verfeinerung verwendet

1.1.4 $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$

1.1.4.1 Synthese

In eine Glasampulle werden Gd_2O_3 und einige Milliliter 50%ige Selensäure gefüllt. Die Glasampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und mehrere Monate in einem Sandbad auf etwa 80°C gehalten. An der Ampullenwand bilden sich durchscheinende, farblose Kristalle, die an Luft nach einigen Tagen trüb werden. Es konnte dennoch ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall ausgewählt und in einem Markröhrchen fixiert werden.

1.1.4.2 Kristallstruktur

Die Verbindung $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur sind zwei kristallographisch unterscheidbare Gd^{3+}-Ionen enthalten, wobei $Gd(1)^{3+}$ verzerrt quadratisch-antiprismatisch von drei $Se(1)O_4^{2-}$-Gruppen, jeweils einer $Se(2)O_4^{2-}$- und $Se(3)O_4^{2-}$-Gruppe und drei Wassermolekülen umgeben ist (Abb. 1.11). Die Gadolinium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 236 bis 247 pm (Tabelle 1.19). $Gd(2)^{3+}$ ist siebenfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die zu einer $Se(1)O_4^{2-}$-, zwei $Se(2)O_4^{2-}$- und drei $Se(3)O_4^{2-}$-Gruppen sowie einem Wassermolekül gehören. Der Koordinationspolyeder kann als einfach-überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Die Gadolinium-Sauerstoff-Abstände liegen hier im Bereich von 229 bis 247 pm. Im Abstand von 295 pm befindet sich ein weiteres Sauerstoffatom der bereits koordinierten $Se(1)O_4^{2-}$-Gruppe, welches eine zweite Kappe des Prismas bildet. Somit kann für $Gd(2)^{3+}$ eine „7+1“ Koordination formuliert werden. Von den drei kristallographisch unterscheidbaren SeO_4^{2-}-Gruppen verknüpfen zwei, $Se(1)O_4^{2-}$ und $Se(3)O_4^{2-}$, vier Gd^{3+}-Ionen miteinander, wobei die $Se(1)O_4^{2-}$-Gruppe, wie bereits erwähnt, an ein Gd^{3+}-Ion chelatisierend angreift. Die $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppe besitzt ein nicht koordinierendes Sauerstoffatom und verknüpft lediglich drei Gd^{3+}-Ionen miteinander (Abb. 1.10).

Die Verknüpfung kann somit für $Gd(1)^{3+}$ mit Hilfe des Niggli-Formalismus gemäß $[Gd(1)(Se(1)O_4)_{3/3}(Se(2)O_4)_{1/1}(Se(3)O_4)_{1/1}(H_2O(1))_{1/1}(H_2O(2))_{1/1}(H_2O(4))_{1/1}]$ und für $Gd(2)^{3+}$ gemäß $[Gd(2)(Se(1)O_4)_{2/1}(Se(2)O_4)_{2/2}(Se(3)O_4)_{3/3}(H_2O(3))_{1/1}]$ beschrieben werden. Das nichtkoordinierende Sauerstoffatom bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen aus, die Donor-Akzeptor-Abstände liegen im Bereich von 277 bis 280 pm. In der Kristallstruktur bilden sich entlang [100] Kanäle, in die Wassermoleküle und die nicht koordinierenden Sauerstoffatome der $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppe ragen (Abb.1.12).

Vergleicht man die Verbindung mit dem bereits 1999 beschriebenen Sulfat $Er_2(SO_4)_3 \bullet 4H_2O$ [49, 7], so fällt auf, dass Raumgruppe und Gitterkonstanten sehr ähnlich sind. Auch der allgemeine Aufbau der Struktur ist gleich. Lediglich in der Koordination der $M(2)^{3+}$-Ionen zeigen sich leichte Unterschiede. Während sich in dem Selenat, wie oben beschrieben, eine „7 + 1“ Koordination ergibt, ist diese Beschreibung beim Sulfat nicht ohne weiteres haltbar. Zwar existiert auch hier ein achter Metall-Sauerstoff-Abstand, dieser ist jedoch mit 317 pm bereits merklich größer, obwohl der M^{3+}-Radius von Gd^{3+} zu Er^{3+} signifikant abnimmt.

Tabelle 1.16 Kristallographische Daten von $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	815,46
Gitterkonstanten	a = 694,7(1) pm
	b = 931,7(2) pm
	c = 1088,2(2) pm
	α = 94,81(2)°
	β = 106,88(2)°
	γ = 99,33(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	198,3(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	270 K
Messbereich	6° < 2θ < 50°
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 8
	-12 ≤ k ≤ 12
	0 ≤ l ≤ 14
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	DIFABS [35]
μ [mm^{-1}]	17,70
Gemessene Reflexe	2958
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2186
davon mit I >2σ(I)	1551
R_{int}	0,0586
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [58]
Goodness of fit	1,091
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0548; 0,1245
R1; wR2 (alle Daten)	0,0779; 0,1312

Tabelle 1.17 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Gd1	2i	0,2549(1)	0,6630(1)	0,85959(7)	7,4(3)
Gd2	2i	0,0632(1)	0,8694(1)	0,32811(7)	7,5(3)
Se1	2i	0,8426(3)	0,7024(2)	0,0210(2)	6,9(4)
Se2	2i	0,8459(3)	0,7212(2)	0,5858(2)	7,9(4)
Se3	2i	0,6127(3)	0,0101(2)	0,314(3)	6,6(4)
O11	2i	0,993(2)	0,860(1)	0,097(1)	7(2)*
O12	2i	0,938(2)	0,629(2)	0,914(1)	16(3)*
O13	2i	0,616(2)	0,729(1)	0,951(1)	14(3)*
O14	2i	0,845(2)	0,604(1)	0,141(1)	15(3)*
O21	2i	0,887(2)	0,725(1)	0,445(1)	6(2)*
O22	2i	0,936(2)	0,879(1)	0,678(1)	14(3)*
O23	2i	0,970(2)	0,603(1)	0,661(1)	13(3)*
O24	2i	0,602(2)	0,663(2)	0,562(1)	16(3)*
O31	2i	0,703(2)	0,894(1)	0,234(1)	14(3)*
O32	2i	0,635(2)	0,171(1)	0,270(1)	14(3)*
O33	2i	0,373(2)	0,944(2)	0,290(1)	26(3)*
O34	2i	0,742(2)	0,023(2)	0,467(1)	18(3)*
O1	2i	0,349(2)	0,647(2)	0,093(1)	19(3)*
O2	2i	0,279(2)	0,901(2)	0,966(1)	19(3)*
O3	2i	0,244(2)	0,669(2)	0,361(1)	21(3)*
O4	2i	0,395(2)	0,529(1)	0,717(1)	14(3)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

* Isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 1.18 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Gd1	6,4(5)	10,9(5)	5,9(4)	4,8(4)	1,9(3)	2,9(4)
Gd2	5,8(5)	12,3(5)	5,2(4)	4,9(4)	1,3(3)	2,8(4)
Se1	5(1)	12(1)	5,0(8)	3,6(7)	2,0(6)	3,8(7)
Se2	8(1)	11(1)	4,8(7)	4,5(7)	1,3(6)	2,2(7)
Se3	4(1)	12(1)	5,2(8)	3,6(7)	1,8(6)	1,9(7)

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.19 Ausgewählte Abstände in $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$ [pm]

Gd1 -	O12	242(1)	Se1 -	O11	165(1)
	O13	237(1)		O12	165(1)
	O14	247(1)		O13	161(1)
	O23	242(1)		O14	166(1)
	O32	236(1)			
	O1	246(1)	Se2 -	O21	164(1)
	O2	237(1)		O22	163(1)
	O4	242(1)		O23	163(1)
				O24	163(1)
Gd2 -	O11	241(1)			
	O21	236(1)	Se3 -	O31	165(1)
	O22	235(1)		O32	161(1)
	O31	247(1)		O33	161(2)
	O33	232(2)		O34	162(1)
	O34	229(1)			
	O3	241(1)			
	O14	295(1)			

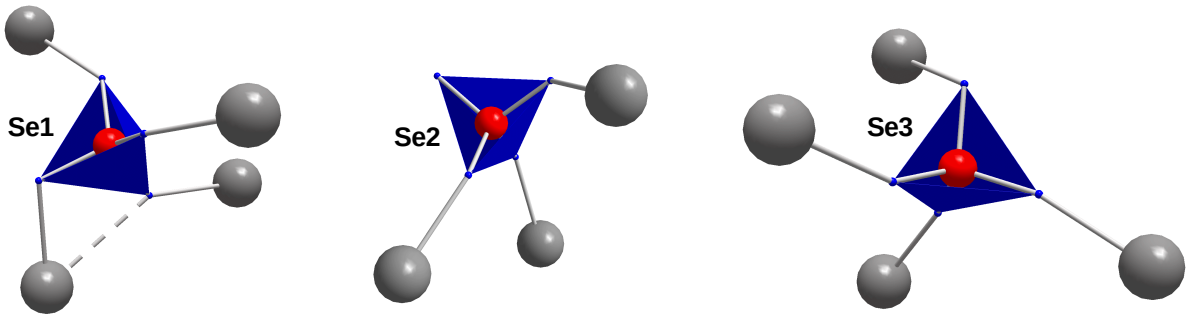


Abb. 1.10 Umgebung der drei kristallographisch unterscheidbaren SeO_4^{2-}-Gruppen in $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$

Tabelle 1.20 Ausgewählte Winkel in $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$ [°]

O11 - Se1 - O12	110,0(7)	O21 - Se2 - O22	111,8(6)
O11 - Se1 - O13	109,7(6)	O21 - Se2 - O23	108,1(6)
O11 - Se1 - O14	102,6(6)	O21 - Se2 - O24	108,9(6)
O12 - Se1 - O13	110,5(6)	O22 - Se2 - O23	106,7(6)
O12 - Se1 - O14	112,2(6)	O22 - Se2 - O24	113,2(7)
O13 - Se1 - O14	111,5(7)	O23 - Se2 - O24	107,9(6)

O31 - Se3 - O32	113,0(6)
O31 - Se3 - O33	107,9(7)
O31 - Se3 - O34	107,1(6)
O32 - Se3 - O33	108,7(7)
O32 - Se3 - O34	109,2(7)
O33 - Se3 - O34	111,0(7)

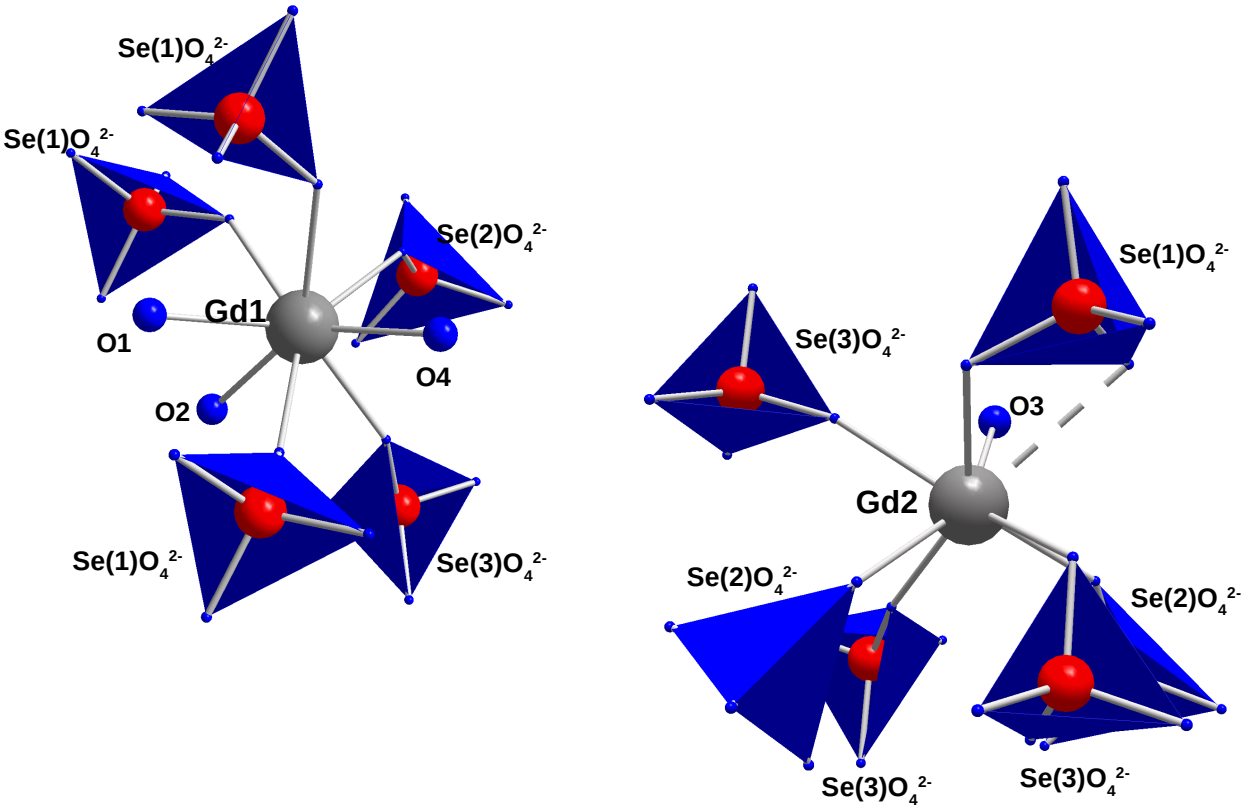


Abb. 1.11 quadratisch-antiprismatische Umgebung von $Gd(1)^{3+}$ und zweifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung von $Gd(2)^{3+}$ in $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$; die gestrichelte Linie bezeichnet die mit 295 pm deutlich längere Bindung zwischen $Gd(2)^{3+}$ und O14

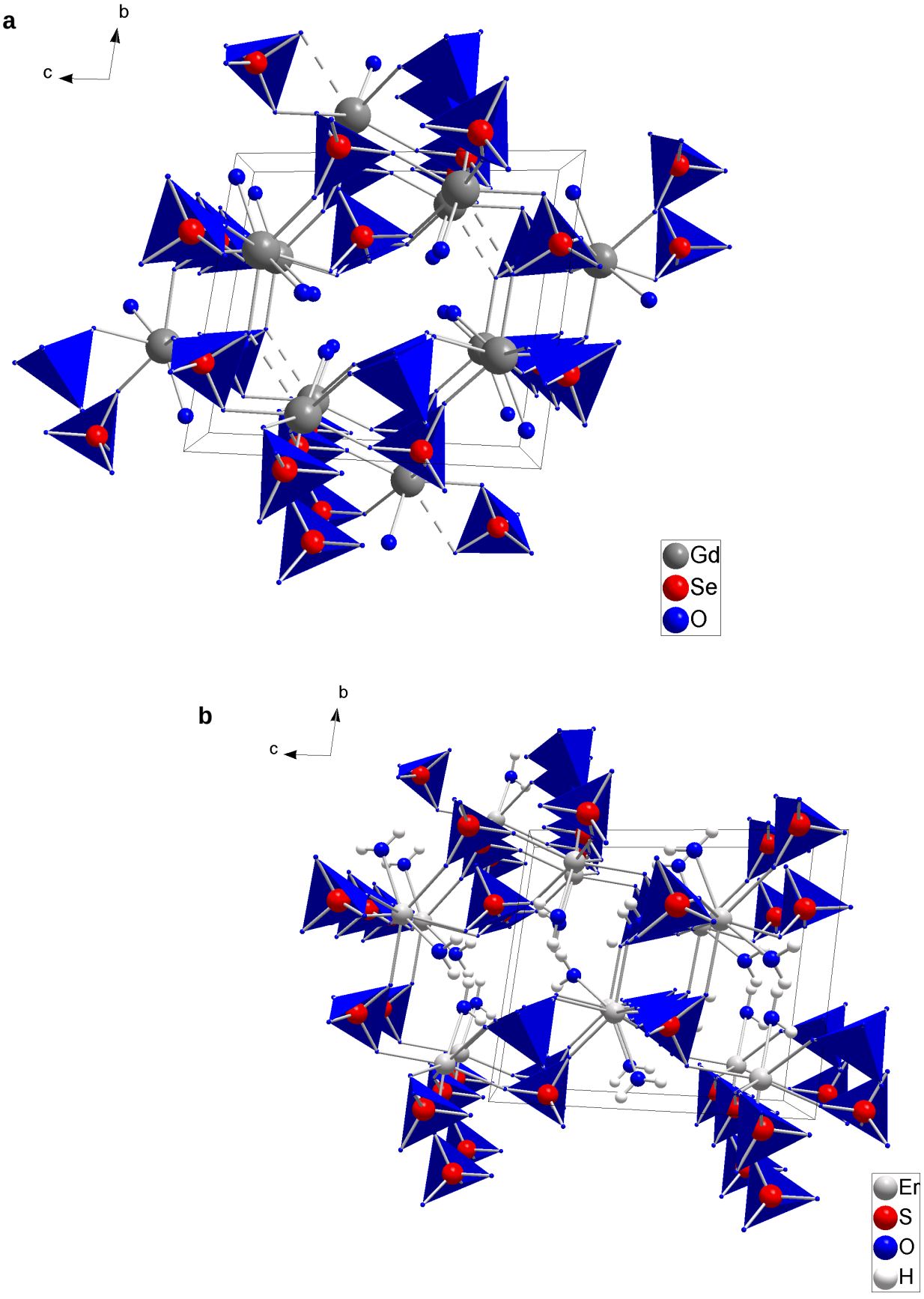


Abb. 1.12 Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$ (**a**) und $Er_2(SO_4)_3 \bullet 4H_2O$ (**b**) [8] entlang [100]

1.1.5 $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$

1.1.5.1 Synthese

Versetzt man eine Lösung von 20%iger Selensäure solange mit Sc_2O_3, bis sich dieses nicht mehr löst, filtriert ab und lässt die Lösung an der Luft stehen, so bilden sich nach einer Woche feine farblose Nadeln der Zusammensetzung $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$. Die Kristallstruktur dieses sauren Selenates wird in Kapitel 1.2.3 beschrieben. Lässt man diese Kristalle nun über mehrere Monate in der Mutterlauge liegen, so wandeln sie sich in farblose Kristalle der Zusammensetzung $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ um. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Nach wenigen Tagen wandeln sich auch diese Kristalle wieder um, und es entsteht erneut ein Pentahydrat, welches ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Kristallstruktur der letztgenannten Verbindung wurde bereits 1975 von L. Niinistö et. al. beschrieben [46], hier wurde jedoch fälschlicherweise die Raumgruppe P1 angenommen. Um die beiden Modifikationen des Scandiumselenat-Pentahydrates zu unterscheiden, wird im Folgenden die bereits bekannte Struktur mit der römischen Ziffer I und die neue Struktur entsprechend mit II bezeichnet, auch wenn diese Numerierung der Entstehungsreihenfolge in diesem Fall widerspricht. Von beiden Formen konnten geeignete Einkristalle für eine strukturanalytische Untersuchung isoliert werden.

1.1.5.2 Kristallstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-I

$Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1.21 aufgeführt. In der Struktur sind drei kristallographisch unterscheidbare Sc^{3+}-Ionen enthalten, von denen zwei oktaedrisch von Sauerstoffatomen aus vier SeO_4^{2-}-Gruppen und zwei Wassermolekülen und eines (Sc1) verzerrt-oktaedrisch von drei SeO_4^{2-}-Gruppen und drei Wassermolekülen umgeben ist (Abb. 1.13). Die beiden oktaedrisch koordinierten Sc^{3+}-Ionen (Sc2 und Sc3) werden über eine SeO_4^{2-}-Gruppe (Se2) zu Strängen entlang [001] verknüpft. Diese SeO_4^{2-}-Gruppe verbindet nun alternierend nach oben und unten diese Stränge mit dem dritten Sc^{3+}-Ion (Sc1). Dieses Sc^{3+}-Ion ist außerdem über zwei weitere SeO_4^{2-}-Gruppen (Se1 und Se3) mit den Sc^{3+}-Ionen der Stränge verbrückt. Insgesamt ergeben sich Schichten in der (010)-Ebene (Abb. 1.14). Diese Schichten werden über Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten. Die möglichen Donor-Akzeptor-Abstände liegen zwischen 267 und 295 pm.

Tabelle 1.21 Kristallographische Daten von $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	608,88
Gitterkonstanten	a = 578,9(1) pm
	b = 1123,9(2) pm
	c = 1185,1(2) pm
	α = 89,06(2)°
	β = 88,82(2)°
	γ = 79,82(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	228,45(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 6
	-13 ≤ k ≤ 13
	-14 ≤ l ≤ 14
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°
	0° < ω < 44°; 2°; φ = 90°
Anzahl der Bilder	112
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	8,174
Gemessene Reflexe	6628
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2938
davon mit I >2σ(I)	2183
R_{int}	0,0952
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,931
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0444; 0,1030
R1; wR2 (alle Daten)	0,0644; 0,1091
Extinktionskoeffizient	0,0046(8)

Tabelle 1.22 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Sc1	2i	0,8990(2)	0,3866(1)	0,2546(1)	13,4(3)
Sc2	1f	0,5	0	0,5	15,4(4)
Sc3	1d	0,5	0	0	13,4(4)
Se1	2i	0,6363(1)	0,29224(6)	0,49842(6)	13,0(2)
Se2	2i	0,8082(1)	0,91034(6)	0,74711(6)	14,8(2)
Se3	2i	0,6969(1)	0,27529(6)	0,00115(6)	13,2(2)
O11	2i	0,379(1)	0,3463(5)	0,5526(5)	25(1)
O12	2i	0,658(1)	0,1473(5)	0,4777(6)	30(1)
O13	2i	0,855(1)	0,3124(5)	0,5765(5)	28(1)
O14	2i	0,653(1)	0,3565(6)	0,3737(5)	28(1)
O21	2i	0,031(1)	0,9782(6)	0,7449(5)	31(1)
O22	2i	0,605(1)	0,9828(5)	0,6672(5)	30(1)
O23	2i	0,698(1)	0,9044(5)	0,8746(4)	26(1)
O24	2i	0,877(1)	0,7704(5)	0,7021(5)	26(1)
O31	2i	0,437(1)	0,3438(5)	0,9654(4)	26(1)
O32	2i	0,905(1)	0,3128(5)	0,9218(5)	25(1)
O33	2i	0,7138(9)	0,1290(5)	0,9927(5)	22(1)
O34	2i	0,734(1)	0,3053(6)	0,1337(4)	27(1)
O1	2i	0,701(1)	0,5638(5)	0,2386(4)	25(1)
O2	2i	0,181(1)	0,1015(5)	0,5656(5)	29(1)
O3	2i	0,091(1)	0,4622(5)	0,3774(5)	23(1)
O4	2i	0,116(1)	0,4476(5)	0,1269(5)	25(1)
O5	2i	0,740(1)	0,8979(5)	0,1162(5)	24(1)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 1.23 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sc1	16,1(6)	11,2(6)	13,1(6)	0,3(5)	-2,6(5)	-3,3(5)
Sc2	13,9(9)	12,5(9)	18,9(9)	2,5(7)	-7,6(7)	-4,6(7)
Sc3	15,2(9)	13,2(9)	13,2(9)	-0,9(7)	0,4(7)	-6,3(7)
Se1	12,0(3)	10,4(4)	17,3(4)	0,4(3)	-2,4(3)	-4,0(3)
Se2	16,9(4)	14,5(4)	13,2(3)	-0,4(2)	-3,2(3)	-2,5(3)
Se3	14,0(3)	12,6(4)	14,3(3)	1,1(3)	-3,6(2)	-5,3(3)
O11	21(3)	31(3)	22(3)	-2(2)	4(2)	0(2)
O12	27(3)	11(3)	53(4)	-3(2)	4(3)	-10(2)
O13	24(3)	18(3)	45(4)	0(2)	-20(3)	-11(2)
O14	21(3)	35(3)	27(3)	13(2)	2(2)	-9(2)
O21	29(3)	41(4)	30(3)	-7(3)	-3(2)	-23(3)
O22	37(3)	27(3)	22(3)	-1(2)	-1,3(2)	10(3)
O23	34(3)	25(3)	19(3)	-2(2)	-1(2)	-4(2)
O24	30(3)	19(3)	26(3)	-7(2)	0(2)	2(2)
O31	20(3)	34(3)	18(3)	3(2)	-6(2)	11(2)
O32	27(3)	23(3)	28(3)	0(2)	6(2)	-13(2)
O33	18(3)	14(3)	36(3)	3(2)	1(2)	-8(2)
O34	33(3)	37(3)	15(3)	-6(2)	-6(2)	-16(3)
O1	31(3)	23(3)	19(3)	2(2)	-1(2)	6(2)
O2	18(3)	22(3)	44(3)	5(3)	-1(2)	2(2)
O3	25(3)	16(3)	29(3)	-2(2)	-16(2)	-6(2)
O4	30(3)	19(3)	26(3)	1(2)	6(2)	-9(2)
O5	25(3)	22(3)	26(3)	1(2)	-6(2)	-4(2)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.24 Ausgewählte Abstände in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I [pm]

Sc1-	O14	205,0(6)	Sc2-	O12 (2x)	203,9(6)
	O24	206,0(5)		O22 (2x)	208,1(5)
	O34	205,2(6)		O2 (2x)	212,9(6)
	O1	212,3(5)			
	O3	212,7(5)			
	O4	212,9(6)			
Sc3-	O23 (2x)	205,6(5)	Se1-	O11	162,7(5)
	O33 (2x)	206,5(5)		O12	163,4(6)
	O5 (2x)	214,7(5)		O13	163,5(5)
				O14	164,3(5)
Se2-	O21	161,2(6)	Se3-	O31	162,4(5)
	O22	162,0(5)		O32	162,3(6)
	O23	163,3(6)		O33	163,5(5)
	O24	164,8(5)		O34	163,8(5)

Tabelle 1.25 Ausgewählte Winkel in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I [°]

O11 - Se1 - O12	109,9(3)	O21 - Se2 - O22	109,8(3)
O11 - Se1 - O13	113,9(3)	O21 - Se2 - O23	111,3(3)
O11 - Se1 - O14	107,3(3)	O21 - Se2 - O24	112,0(3)
O12 - Se1 - O13	108,1(3)	O22 - Se2 - O23	108,0(3)
O12 - Se1 - O14	106,9(3)	O22 - Se2 - O24	108,3(3)
O13 - Se1 - O14	110,6(3)	O23 - Se2 - O24	107,4(3)

O31 - Se3 - O32	113,1(3)
O31 - Se3 - O33	110,0(3)
O31 - Se3 - O34	108,0(3)
O32 - Se3 - O33	107,6(3)
O32 - Se3 - O34	110,9(3)
O33 - Se3 - O34	107,1(3)

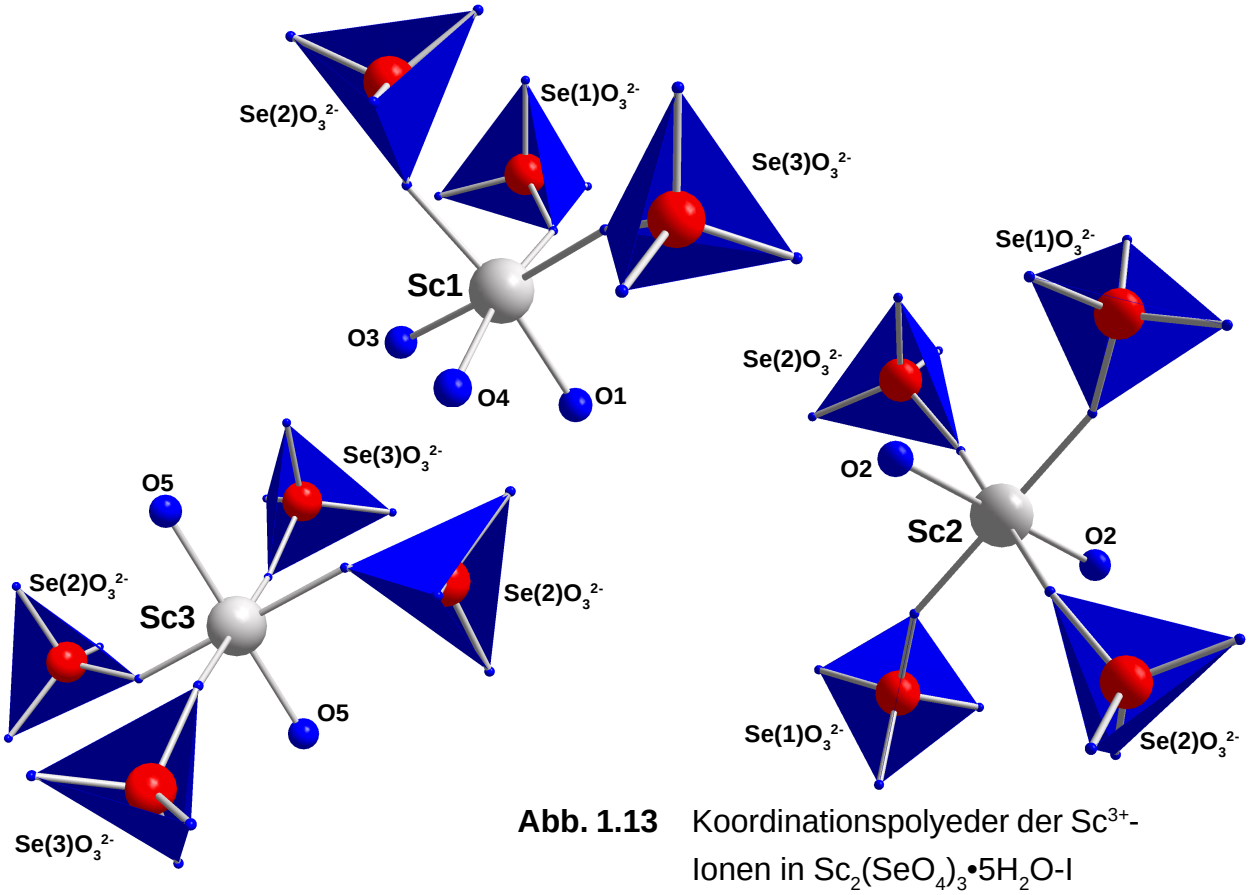


Abb. 1.13 Koordinationspolyeder der Sc^{3+}-Ionen in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-I

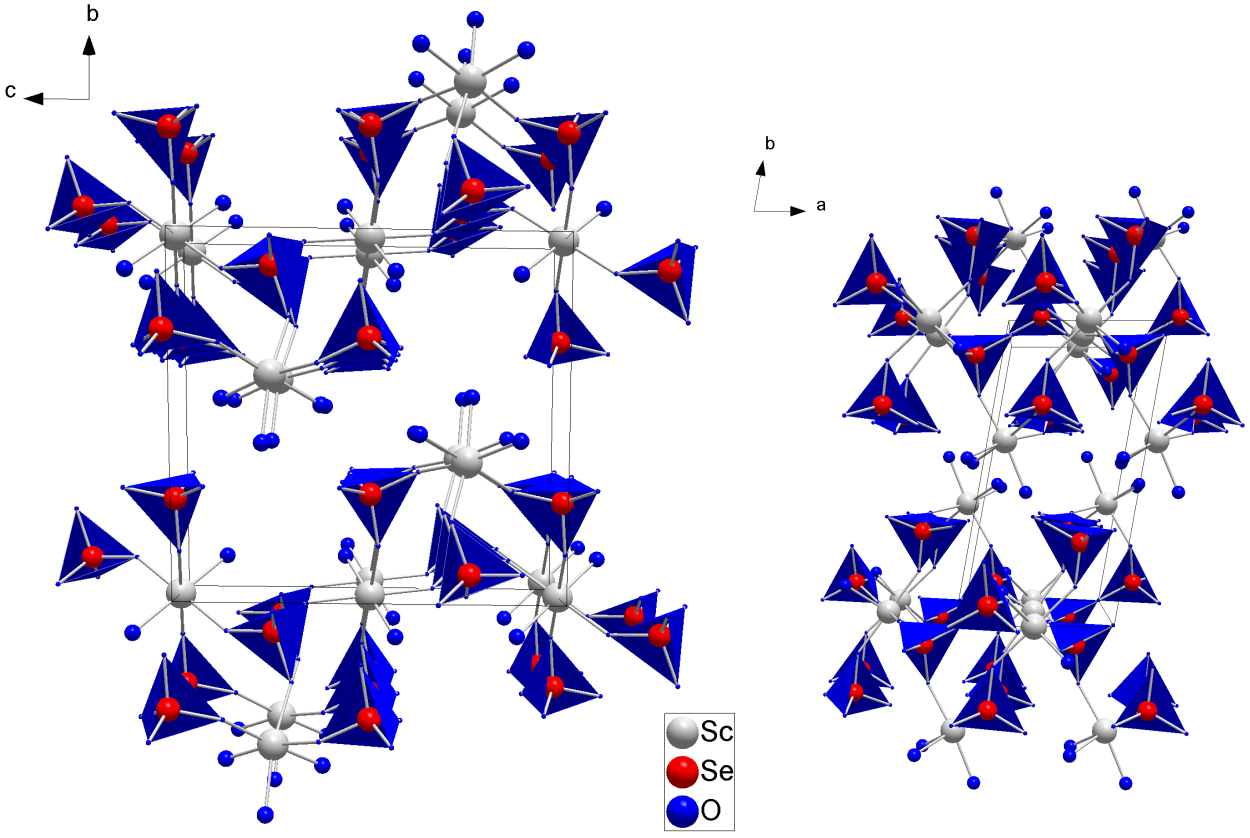


Abb. 1.14 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$ -I entlang [100] (links) und [001] (rechts)

1.1.5.3 Kristallstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-II

$Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II kristallisiert ebenfalls triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten und Angaben zu ihrer Bestimmung sind in Tabelle 1.26 zusammengefasst. Die Struktur setzt sich aus Schichten zusammen, wobei eine Schicht lediglich aus Sc^{3+}-Ionen und Selenat-Gruppen aufgebaut ist, während in der zweiten Schicht zusätzlich Wassermoleküle eingebaut sind. Die Struktur enthält vier kristallographisch unterscheidbare Sc^{3+}-Ionen (Abb. 1.16), von denen zwei (Sc1 und Sc2) oktaedrisch von sechs SeO_4^{2-}-Gruppen umgeben sind und eine „wasserfreie" Schicht der Zusammensetzung $^2_\infty[Sc(SeO_4)_{6/3}]^-$ ausbilden. Die anderen zwei Sc^{3+}-Ionen (Sc3 und Sc4) sind verzerrt oktaedrisch von drei SeO_4^{2-}-Gruppen und drei Wassermolekülen umgeben und bilden eine „wasserhaltige" Schicht gemäß $^2_\infty[Sc(H_2O)_{3/1}(SeO_4)_{3/3}]^+$. Die sechs kristallographisch unterscheidbaren SeO_4^{2-}-Gruppen verbinden demnach jeweils drei Sc^{3+}-Ionen miteinander. In der „wasserfreien" Schicht zeigen die nicht an Sc^{3+}-Ionen koordinierenden Sauerstoffatome der SeO_4^{2-}-Gruppe alternierend nach oben und unten (Abb. 1.15). Die „wasserhaltige" Schicht kann eher als Doppelschicht beschrieben werden, wobei zwei Schichten von Sc^{3+}-Ionen durch SeO_4^{2-}-Gruppen innerhalb der Doppelschicht verbunden werden und nach außen in beide Richtungen Wassermoleküle ragen (Abb. 1.17). Zwischen den Schichten sind zusätzlich vier Wassermoleküle als Kristallwasser eingelagert. Da die Wasserstofflagen nicht bestimmt werden konnten, kann auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen nur anhand der Abstände möglicher Akzeptor-Sauerstoffatome zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle geschlossen werden. Diese Abstände liegen für die an Sc^{3+}-Ionen gebundenen Wassermoleküle im Bereich von 257 bis 281 pm für Donor-Akzeptor-Atome zwischen den Schichten. Wie zu erwarten, bietet sich als Akzeptor hierbei jeweils das nicht koordinierende Sauerstoffatom der SeO_4^{2-}-Gruppen an. Für die Kristallwassermoleküle liegen die entsprechenden Abstände zwischen 277 und 298 pm. Hier bilden sich Wasserstoffbrücken zu beiden benachbarten Schichten aus, wobei ebenfalls nur die nicht koordinierenden Sauerstoffatome der SeO_4^{2-}-Gruppen als Akzeptor in Frage kommen. Aufgrund der kurzen Donor-Akzeptor-Abstände können die Wasserstoffbrückenbindungen als stark bezeichnet werden [60]. Die wichtigsten Abstände sind in Tabelle 1.29 zusammengestellt.

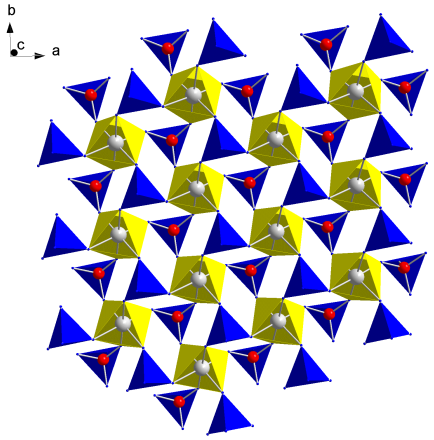


Abb. 1.15 Darstellung der „wasserfreien", anionischen Schicht $^2_\infty[Sc(SeO_4)_{6/3}]^-$ in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II ; die SeO_4^{2-}-Tetraeder sind blau, die $[ScO_6]$-Oktaeder gelb eingezeichnet; die nicht an Sc^{3+}-Ionen koordinierenden Sauerstoffatome der SeO_4^{2-}-Gruppen zeigen alternierend nach oben und unten

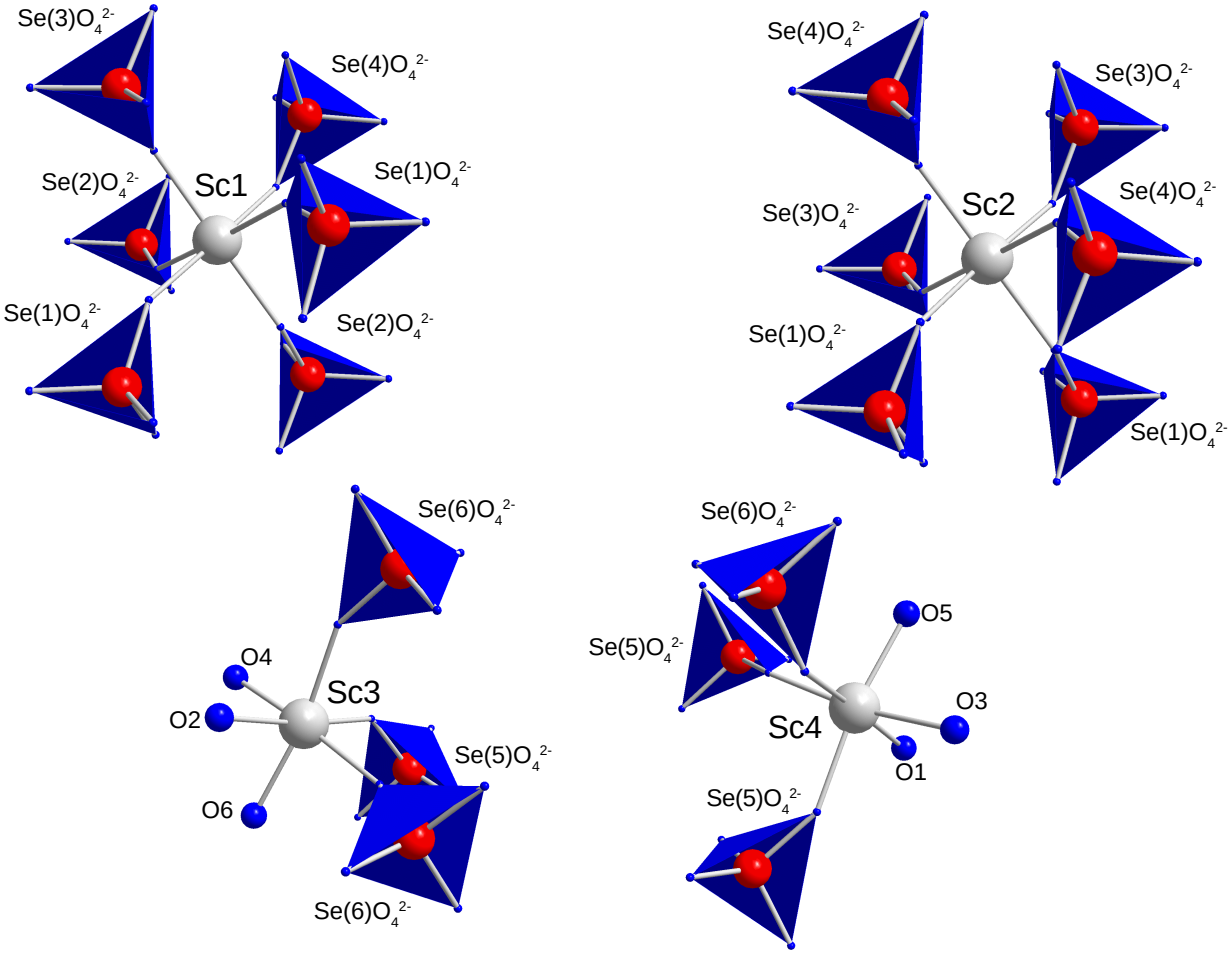


Abb. 1. 16 Koordinationssphären der Sc^{3+}-Ionen in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II

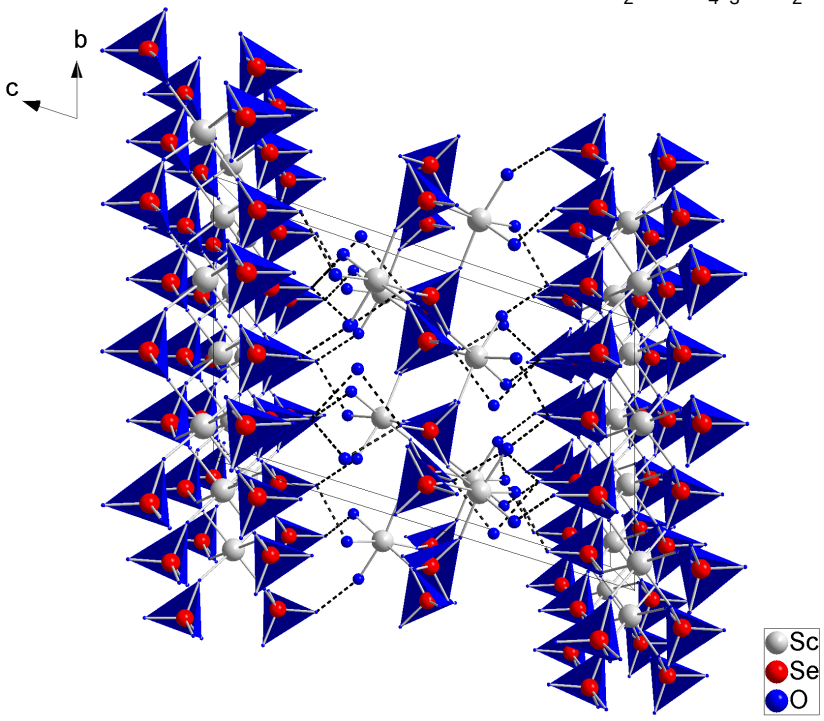


Abb. 1. 17 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II; mögliche Donor-Akzeptor-Abstände sind durch schwarze gestrichelte Linien angedeutet

Tabelle 1.26 Kristallographische Daten von $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-II und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	608,88
Gitterkonstanten	a = 910,9(1) pm
	b = 1063,1(1) pm
	c = 1728,6(2) pm
	α = 72,211(9)°
	β = 79,838(9)°
	γ = 89,867(9)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	235,82(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≥ 11
	-11 ≤ k ≥ 13
	-21 ≤ l ≥ 21
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°
	0° < ω < 180°; 2°; φ = 90°
	0° < ω < 96°; 2°; φ = 135°
Anzahl der Bilder	228
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	80
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	7,918
Gemessene Reflexe	27601
Symmetrieunabhängige Reflexe,	6148
davon mit I >2σ(I)	3883
R_{int}	0,0848
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,840
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0331; 0,0613
R1; wR2 (alle Daten)	0,0704; 0,0680
Extinktionskoeffizient	0,00149(9)

Tabelle 1.27 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Sc1	2i	0,7530(1)	0,8804(1)	0,99468(7)	12,1(2)
Sc2	2i	0,7479(1)	0,3790(1)	0,00000(8)	13,2(2)
Sc3	2i	0,9072(1)	0,1786(1)	0,37768(7)	17,3(2)
Sc4	2i	0,3255(1)	0,3241(1)	0,61905(7)	17,4(2)
Se1	2i	0,61575(6)	0,18536(5)	0,89045(4)	12,6(1)
Se2	2i	0,87426(6)	0,07421(5)	0,10755(4)	12,4(1)
Se3	2i	0,37933(6)	0,31779(5)	0,11176(4)	12,4(1)
Se4	2i	0,11779(6)	0,42342(5)	0,89472(4)	12,4(1)
Se5	2i	0,68621(6)	0,34106(6)	0,49696(4)	18,8(1)
Se6	2i	0,18215(6)	0,15713(6)	0,50389(4)	18,6(1)
O11	2i	0,6406(5)	0,2413(4)	0,7900(3)	27(1)
O12	2i	0,7357(4)	0,2606(4)	0,9236(3)	20,4(9)
O13	2i	0,4457(4)	0,2119(4)	0,9296(3)	20,3(9)
O14	2i	0,6409(4)	0,0263(4)	0,9185(3)	21,6(9)
O21	2i	0,8269(5)	0,0320(4)	0,2073(3)	24(1)
O22	2i	0,8651(4)	0,2342(4)	0,0712(3)	20,3(9)
O23	2i	0,0443(4)	0,0331(4)	0,0818(3)	20,0(9)
O24	2i	0,7604(4)	0,9997(4)	0,0701(3)	20,7(9)
O31	2i	0,2607(4)	0,2407(4)	0,0793(3)	21(1)
O32	2i	0,3636(4)	0,4771(4)	0,0769(3)	21,6(9)
O33	2i	0,5501(4)	0,2856(4)	0,0788(3)	20,2(9)
O34	2i	0,3434(4)	0,2682(4)	0,2131(3)	23,5(9)
O41	2i	0,1470(5)	0,4612(4)	0,7945(3)	26(1)
O42	2i	0,9505(4)	0,4645(4)	0,9272(3)	20,0(9)
O43	2i	0,2417(4)	0,5027(4)	0,9233(3)	22(1)
O44	2i	0,1298(4)	0,2634(4)	0,9323(3)	18,7(9)
O51	2i	0,7748(6)	0,3262(6)	0,5697(4)	52(2)
O52	2i	0,7275(5)	0,4829(4)	0,4262(3)	33(1)
O53	2i	0,7238(5)	0,2273(4)	0,4518(3)	27(1)
O54	2i	0,5042(5)	0,3309(5)	0,5273(3)	36(1)
O61	2i	0,3276(6)	0,1645(6)	0,4358(4)	57(2)
O62	2i	0,1615(6)	0,0164(4)	0,5770(3)	43(1)
O63	2i	0,0292(6)	0,1743(6)	0,4662(4)	53(2)
O64	2i	0,1884(5)	0,2703(4)	0,5490(3)	27(1)
O1	2i	0,4449(5)	0,3889(4)	0,6962(3)	28(1)

Tabelle 1.27 *Fortsetzung*

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
O2	2i	0,0772(5)	0,1181(4)	0,2970(3)	31(1)
O3	2i	0,1316(4)	0,2845(4)	0,7133(3)	28(1)
O4	2i	0,7686(5)	0,2136(5)	0,2873(3)	32(1)
O5	2i	0,3794(5)	0,1344(4)	0,6836(3)	30(1)
O6	2i	0,9946(5)	0,3711(4)	0,3123(3)	30(1)
O7	2i	0,5183(5)	0,3518(4)	0,3071(3)	33(1)
O8	2i	0,1136(5)	0,8564(5)	0,2997(3)	39(1)
O9	2i	0,3974(8)	0,0103(8)	0,3320(6)	85(2)
O10	2i	0,2069(7)	0,5154(7)	0,3277(5)	71(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 1.28 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Sc_2(SeO_4)_3$•$5H_2O$-II

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sc1	10,8(5)	8,7(5)	17,8(6)	-5,0(4)	-3,4(4)	1,4(4)
Sc2	10,9(5)	8,9(5)	20,7(6)	-5,4(4)	-3,6(4)	1,9(4)
Sc3	20,0(5)	12,9(5)	21,1(6)	-6,3(4)	-7,2(4)	4,3(4)
Sc4	18,1(5)	13,4(5)	20,5(6)	-6,2(5)	-1,6(4)	-0,2(4)
Se1	12,2(3)	9,7(3)	16,4(3)	-4,2(2)	-3,6(2)	2,6(2)
Se2	11,7(3)	9,7(3)	16,1(3)	-4,6(2)	-2,2(2)	1,2(2)
Se3	11,2(3)	9,9(3)	16,3(3)	-3,8(2)	-3,1(2)	1,8(2)
Se4	12,1(3)	9,5(3)	16,1(3)	-4,7(2)	-3,0(2)	2,1(2)
Se5	22,5(3)	15,9(3)	18,3(3)	-6,6(2)	-2,3(2)	3,5(2)
Se6	23,0(3)	15,4(3)	18,2(3)	-6,0(2)	-4,0(2)	0,1(2)
O11	33(3)	30(3)	14(2)	-0(2)	-7(2)	5(2)
O12	15(2)	21(2)	32(3)	-17(2)	-4(2)	1(2)
O13	10(2)	20(2)	30(3)	-10(2)	1(2)	2(2)
O14	26(2)	9(2)	33(3)	-7(2)	-15(2)	8(2)
O21	34(2)	23(2)	12(2)	-6(2	0(2)	-2(2)
O22	20(2)	9(2)	32(3)	-6(2)	-6(2)	4(2)
O23	11(2)	14(2)	31(3)	-2(2)	-3(2)	5(2)
O24	16(2)	22(2)	32(3)	-17(2)	-8(2)	1(2)
O31	16(2)	19(2)	34(3)	-17(2)	-7(2)	1(2)

Tabelle 1.28 *Fortsetzung*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O32	23(2)	10(2)	32(3)	-4(2)	-9(2)	3(2)
O33	10(2)	17(2)	31(3)	-5(2)	0(2)	6(2)
O34	25(2)	32(3)	12(2)	-5(2)	-3(2)	-3(2)
O41	34(2)	25(2)	19(3)	-6(2)	-3(2)	4(2)
O42	10(2)	17(2)	31(3)	-7(2)	-1(2)	4(2)
O43	15(2)	22(2)	36(3)	-17(2)	-7(2)	4(2)
O44	20(2)	10(2)	28(3)	-6(2)	-10(2)	6(2)
O51	65(4)	65(4)	47(4)	-32(3)	-4(3)	31(3)
O52	42(3)	14(2)	34(3)	-3(2)	6(2)	5(2)
O53	31(2)	19(2)	34(3)	-17(2)	3(2)	2(2)
O54	26(2)	35(3)	43(3)	-15(2)	10(2)	-1(2)
O61	50(3)	63(4)	54(4)	-35(3)	31(3)	-23(3)
O62	79(4)	13(2)	32(3)	-1(2)	-12(3)	1(2)
O63	66(4)	50(3)	71(4)	-37(3)	-54(3)	26(3)
O64	36(2)	22(2)	31(3)	-16(2)	-12(2)	3(2)
O1	33(2)	24(2)	34(3)	-13(2)	-14(2)	7(2)
O2	26(2)	28(2)	41(3)	-16(2)	1(2)	6(2)
O3	21(2)	33(3)	30(3)	-16(2)	6(2)	-2(2)
O4	34(3)	33(3)	37(3)	-17(2)	-17(2)	14(2)
O5	29(2)	19(2)	35(3)	1(2)	-1(2)	3(2)
O6	31(2)	16(2)	39(3)	-3(2)	-8(2)	-2(2)
O7	32(3)	28(3)	42(3)	-15(2)	-12(2)	4(2)
O8	31(3)	35(3)	55(4)	-21(3)	-6(2)	7(2)
O9	77(5)	80(5)	115(7)	-55(5)	-22(4)	40(4)
O10	66(4)	60(4)	93(6)	-29(4)	-18(4)	-18(3)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.29 Ausgewählte Abstände in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II [pm]

Sc1-	O13	208,3(4)	Sc2-	O12	209,9(4)	Sc3-	O53	208,4(4)
	O14	209,7(4)		O22	207,9(4)		O62	203,5(5)
	O23	210,0(4)		O32	209,0(4)		O63	203,3(5)
	O24	208,6(4)		O33	209,8(4)		O2	213,0(4)
	O31	209,1(4)		O42	207,5(4)		O4	212,3(5)
	O44	208,8(4)		O43	210,1(4)		O6	209,2(4)
Sc4-	O52	205,0(4)	Se1-	O11	162,8(4)	Se2-	O21	162,1(4)
	O54	204,7(4)		O12	163,3(4)		O22	163,1(4)
	O64	207,6(4)		O13	163,7(4)		O23	163,1(4)
	O1	212,5(4)		O14	163,8(4)		O24	163,6(4)
	O3	212,6(4)						
	O5	209,0(4)						
Se3-	O31	162,8(4)	Se4-	O41	162,7(5)	Se5-	O51	157,9(5)
	O32	163,0(4)		O42	163,5(4)		O52	162,0(5)
	O33	163,3(4)		O43	163,8(4)		O53	163,4(4)
	O34	164,0(4)		O44	163,6(4)		O54	164,2(4)
Se6-	O61	159,4(5)	O1-	O11	278(2)	O5-	O21	264(2)
	O62	162,3(5)	O2-	O34	281(2)	O6-	O41	266(2)
	O63	162,6(5)	O3-	O41	268,3(8)	O7-	O34	279(1)
	O64	162,7(4)	O4-	O21	270,0(9)		O61	281(2)
O8-	O11	287(1)	O9-	O34	298(2)	O10-	O11	293(2)
	O51	283(2)		O61	278(1)		O51	281,9(9)

Tabelle 1.30 Ausgewählte Winkel in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II [°]

O11 - Se1 - O12	109,8(2)	O21 - Se2 - O22	107,8(2)
O11 - Se1 - O13	109,4(2)	O21 - Se2 - O23	110,0(2)
O11 - Se1 - O14	108,9(2)	O21 - Se2 - O24	110,0(2)
O12 - Se1 - O13	109,5(2)	O22 - Se2 - O23	109,8(2)
O12 - Se1 - O14	109,4(2)	O22 - Se2 - O24	110,1(2)
O13 - Se1 - O14	109,8(2)	O23 - Se2 - O24	109,1(2)
O31 - Se3 - O32	110,0(2)	O41 - Se4 - O42	109,2(2)
O31 - Se3 - O33	110,4(2)	O41 - Se4 - O43	110,3(2)
O31 - Se3 - O34	108,4(2)	O41 - Se4 - O44	107,6(2)
O32 - Se3 - O33	108,3(2)	O42 - Se4 - O44	109,8(2)
O32 - Se3 - O34	109,9(2)	O42 - Se4 - O43	109,3(2)
O33 - Se3 - O34	109,8(2)	O43 - Se4 - O44	110,7(2)
O51 - Se5 - O52	111,2(3)	O61 - Se6 - O62	111,7(3)
O51 - Se5 - O53	112,3(3)	O61 - Se6 - O63	112,9(3)
O51 - Se5 - O54	113,2(3)	O61 - Se6 - O64	112,4(3)
O52 - Se5 - O53	107,0(2)	O62 - Se6 - O63	106,5(3)
O52 - Se5 - O54	106,6(2)	O62 - Se6 - O64	106,0(2)
O53 - Se5 - O54	106,3(2)	O63 - Se6 - O64	106,8(2)

1.2 Saure Selenate

1.2.1 Einleitung

Setzt man Selten-Erd-Oxide mit höher konzentrierter Selensäure um, so erhält man je nach Konzentration Selenate mit geringem Wassergehalt (siehe Kapitel 1.1) oder saure Selenate. Dabei sind unter dem Begriff „saure Selenate“ sowohl die Hydrogenselenate als auch Oxonium-Verbindungen zusammengefasst. Während für die Sulfate der Selten-Erd-Elemente eine große Anzahl von sauren Verbindungen bekannt ist [50, 62-70], sind Einkristalldaten für entsprechende Selenate sehr rar. Lediglich für Lanthan ist ein reines Hydrogenselenat $La(HSeO_4)_3$ [71] bekannt. $Nd(HSeO_4)(Se_2O_7)$ ist das einzige anhand von Röntgendaten beschriebene saure Hydrogenselenat-diselenat [50]. Für Europium ist ein gemischtes Hydrogenselenat-Selenat in der Literatur beschrieben worden [72], und im Rahmen dieser Arbeit konnte mit $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ die isotype Gadolinium-Verbindung synthetisiert werden.
Vor einiger Zeit wurde darüber hinaus ein saures Scandiumselenat synthetisiert, dem die Formel $ScH(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ zugeschrieben wurde [73]. Nun konnte anhand von neuen Einkristalldaten gezeigt werden, dass die Verbindung vielmehr gemäß $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ zu formulieren ist. Als weitere Oxonium-Verbindung ist ein gemischtvalentes Cer-Selenat der Zusammensetzung $H_3OCe^{3+}Ce^{4+}(SeO_4)_4$ bekannt [74]. Das auch in diese Gruppe gehörende, bereits im Rahmen einer Diplomarbeit erstmals charakterisierte $NaEr(HSeO_4)_2(SeO_4) \bullet 5H_2O$ [11] wird in Kapitel 1.3 mit einer neuen, gezielten Synthese vorgestellt.

1.2.2 $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$

1.2.2.1 Synthese

In Kapitel 1.1 wurde bereits beschrieben, dass man bei der Umsetzung der Oxide M_2O_3 mit H_2SeO_4 je nach Selensäurekonzentration unterschiedliche Verbindungen erhält. So entsteht bei der Umsetzung von 20%iger Selensäure mit Gd_2O_3 das Oktahydrat $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ (Kapitel 1.1.3). Verwendet man 50%ige Selensäure, so erhält man das niedere Hydrat $Gd_2(SeO_4)_3 \bullet 4H_2O$ (Kapitel 1.1.4). Bei der Umsetzung mit 70%iger Selensäure gelangt man jedoch zu einem sauren Selenat der Zusammensetzung $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$. Hierbei wird das Oxid ebenfalls zusammen mit der Selensäure in eine Glasampulle gefüllt. Die abgeschmolzene Ampulle wird auf einem Sandbad mehrere Monate auf etwa 80°C erhitzt. Dabei bilden sich im kühleren Teil der Ampulle farblose, durchscheinende Kristalle der obigen Verbindung. Die Kristalle sind stark hygroskopisch und wurden deshalb zusammen mit etwas Mutterlauge in ein Markröhrchen präpariert.

1.2.2.1 Kristallstruktur

$Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ ist isotyp zur bereits bekannten Europiumverbindung, $Eu(HSeO_4)(SeO_4)$ [72]. Es zeigt sich jedoch, dass keine Isotypie zum einzigen bekannten Hydrogensulfat-Sulfat $Er(HSO_4)(SO_4)$ besteht [64].

Die Kristallstruktur lässt sich in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca beschreiben, die Kristalldaten und Informationen zu ihrer Bestimmung sind in Tabelle 1.30 aufgeführt. In der Struktur sind die Gd^{3+}-Ionen quadratisch-antiprismatisch von acht Sauerstoffatomen umgeben, die zu jeweils vier SeO_4^{2-}- und $HSeO_4^-$-Gruppen gehören (Abb. 1.18). Die Abstände liegen für sieben Sauerstoffatome zwischen 229 und 240 pm, lediglich das achte Sauerstoffatom (O14) ist mit 273 pm deutlich weiter entfernt. Dieses Sauerstoffatom kann, gemessen an dem beobachteten Abstand Se1-O14, der OH-Gruppe des $HSeO_4^-$-Ions zugeordnet werden.

Die Selenat- und Hydrogenselenatgruppen koordinieren jeweils an vier Gd^{3+}-Ionen, so dass sich die Verknüpfung gemäß $[Gd(SeO_4)_{4/4}(HSeO_4)_{4/4}]$ formulieren lässt (Abb. 1.19). Es ergibt sich eine dreidimensionale Struktur, bei der das H-Atom der $HSeO_4^-$-Gruppe in eine asymmetrisch gegabelte Wasserstoffbrücke eingebunden ist (Abb. 1.19). Die Sauerstoffatome O21 und O24 dienen als Akzeptoratome. Die O-O-Abstände zum Donoratom O14 betragen 270 bzw. 307 pm (Tabelle 1.33) und die OH - O - Abstände liegen bei 192 bzw. 242 pm. Die Winkel D-H-A liegen bei 141 und 147° (Tabelle 1.34).

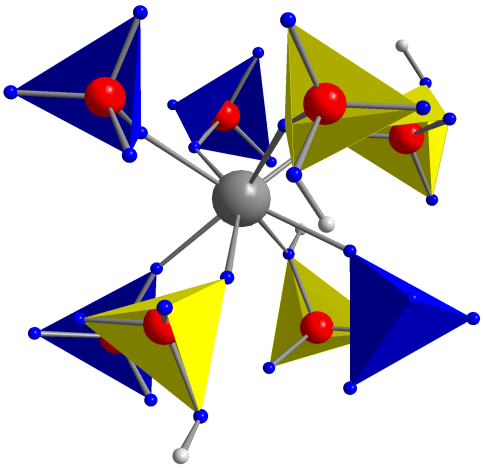


Abb. 1.18 Umgebung des Gd^{3+}-Ions in $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$; die $HSeO_4^-$-Polyeder sind gelb, die SeO_4^{2-}-Polyeder blau gezeichnet

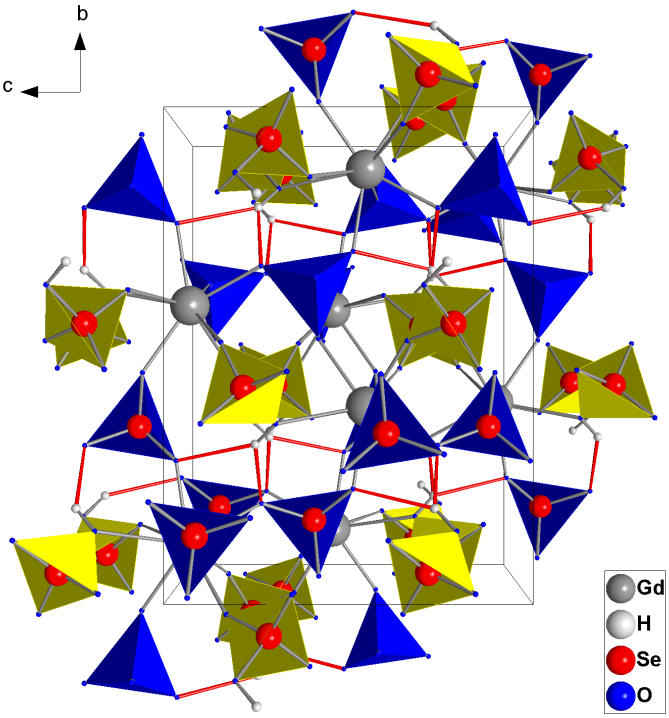


Abb. 1.19 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$; die $HSeO_4^-$-Polyeder sind gelb, die SeO_4^{2-}-Polyeder blau gezeichnet; Wasserstoffbrückenbindungen sind rot eingezeichnet

Tabelle 1.30 Kristallographische Daten von $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	444,18
Gitterkonstanten	a = 920,4(1) pm
	b = 1351,6(2) pm
	c = 1004,0(1) pm
Molares Volumen [cm^3/mol]	94,02(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	170 K
Messbereich	$6° < 2\theta < 48°$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$
	$-17 \leq k \leq 17$
	$-13 \leq l \leq 13$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 250°$; 2°
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	21,51
Gemessene Reflexe	9248
Symmetrieunabhängige Reflexe,	939
davon mit $I > 2\sigma(I)$	814
R_{int}	0,0699
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	1,075
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0214; 0,0346
R1; wR2 (alle Daten)	0,0276; 0,0356

Tabelle 1.31 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$

Atom	Lage	x/a	y/a	z/a	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Gd1	8c	0,22029(3)	0,60599(2)	0,54891(2)	6,3(1)
Se1	8c	0,49215(6)	0,56452(4)	0,28466(5)	6,7(2)
Se2	8c	0,31143(6)	0,84928(4)	0,40116(5)	6,1(2)
O11	8c	0,4143(5)	0,6345(3)	0,3938(3)	10,5(9)
O12	8c	0,4213(5)	0,5270(3)	0,6502(4)	13,0(9)
O13	8c	0,3888(5)	0,5309(3)	0,1630(4)	11,2(9)
O14	8c	0,6137(5)	0,6397(3)	0,2005(4)	11,4(9)
H1	8c	0,66(1)	0,684(7)	0,259(9)	52(26)*
O21	8c	0,2345(4)	0,7794(3)	0,5137(4)	9,9(9)
O22	8c	0,4871(5)	0,8418(3)	0,4121(4)	12,3(9)
O23	8c	0,2598(5)	0,9645(3)	0,4160(4)	10,9(9)
O24	8c	0,2554(4)	0,8110(3)	0,2530(4)	10,0(9)

$U_{eq} = 1/3\ (U_{11} + U_{22} + U_{33})$
*isotroper Temperaturfaktor

Tabelle 1.32 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	7,4(2)	5,6(2)	5,8(2)	1(1)	5(1)	2(1)
Se1	7,3(4)	6,6(3)	6,2(3)	-0,6(2)	-0,3(2)	0,3(2)
Se2	7,7(3)	5,7(3)	4,9(3)	0,2(2)	-0,2(2)	-0,3(2)
O11	16(3)	6(2)	9(2)	0(2)	1(2)	1(2)
O12	13(3)	12(2)	15(2)	-1(2)	-3(2)	5(2)
O13	17(3)	8(2)	9(2)	-2(2)	-3(2)	-3(2)
O14	10(3)	12(2)	12(2)	-2(2)	0(2)	0(2)
O21	12(3)	12(2)	5(2)	2(2)	2(2)	-4(2)
O22	9(2)	12(2)	16(2)	1(2)	-1(2)	1(2)
O23	12(3)	7(2)	13(2)	1(2)	-2(2)	2(2)
O24	17(3)	6(2)	7(2)	1(2)	-3(2)	-2(2)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.33 Ausgewählte Abstände in $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ [pm]

Gd1-	O11	240,0(4)	Se1-	O11	161,6(4)
	O12	236,6(4)		O12	161,0(4)
	O13	239,6(4)		O13	161,4(4)
	O21	237,4(4)		O14	173,1(4)
	O22	229,3(4)			
	O23	234,0(4)	Se2-	O21	163,4(4)
	O24	235,8(4)		O22	162,3(4)
	O14	272,7(5)		O23	163,4(4)
				O24	165,8(4)
O14-	H1	95(10)	O24-	H1	192(10)
			O21-	H1	242(10)

Tabelle 1.34 Ausgewählte Winkel in $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$ [°]

O11 - Se1 - O12	113,2(2)	O21 - Se2 - O22	110,4(2)
O11 - Se1 - O13	114,7(2)	O21 - Se2 - O23	111,2(2)
O11 - Se1 - O14	105,9(2)	O21 - Se2 - O24	107,8(2)
O12 - Se1 - O13	112,5(2)	O22 - Se2 - O23	110,0(2)
O12 - Se1 - O14	109,2(2)	O22 - Se2 - O24	110,6(2)
O13 - Se1 - O14	100,2(2)	O23 - Se2 - O24	106,8(2)
O14 - H1 - O24	137(8)		
O14 - H1 - O21	147(8)		

1.2.3 $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

1.2.3.1 Einleitung

Im Jahr 1978 wurde von J. Valkonen ein saures Scandiumselenat der Zusammensetzung $ScH(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ formuliert, welches in der monoklinen Raumgruppe C2/m kristallisiert [73]. Die Wasserstofflagen konnten nicht bestimmt werden, der Autor vermutete jedoch, dass eines an einem Sauerstoffatom einer Selenat-Gruppe lokalisiert ist. Die Kristalle wurden durch Umsetzung von Sc_2O_3 in sehr konzentrierter Selensäure bei 50°C erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Kristalle mit analoger Elementarzelle und Struktur erhalten und untersucht werden. Es zeigte sich, dass die Verbindung besser durch die Formel $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ beschrieben werden kann.

1.2.3.2 Synthese

Farblose, durchscheinende Nadeln der Zusammensetzung $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ konnten durch Umsetzung von Sc_2O_3 mit 20%iger Selensäure erhalten werden. Dabei wurde analog zur Synthese der Hydrate (Kapitel 1.1) zu der Selensäure solange Oxid zugesetzt, bis sich bei 50°C kein Oxid mehr löste. Das überschüssige Oxid wurde abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation stehen gelassen. Nach wenigen Tagen bildeten sich Kristalle, die sich, wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben, nach einiger Zeit wieder zersetzten. Ein zur Strukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einem Markröhrchen fixiert und ein Intensitätsdatensatz aufgenommen.

1.2.3.3 Kristallstruktur

$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m. In der Struktur sind die Sc^{3+}-Ionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 1.20). Die Sauerstoffatome gehören zu der SeO_4^{2-}-Gruppe, die aufgrund der Lagesymmetrie zweimal so oft wie die Sc^{3+}-Ionen in der Struktur enthalten ist. Jede SeO_4^{2-}-Gruppe verknüpft ihrerseits drei Sc^{3+}-Ionen. Es ergeben sich Schichten in der (001)-Ebene, deren Verknüpfungsmuster gemäß $^2_\infty[Sc(SeO_4)_{6/3}]^-$ formuliert werden kann. Dabei treten Ähnlichkeiten zur wasserfreien Schicht in $Sc_2(SeO_4)_3 \bullet 5H_2O$-II auf (Kapitel 1.1.5.3), die hier ausgebildete Schicht ist jedoch deutlich geordneter (Abb. 1.21). Die kürzesten Sc^{3+}-Sc^{3+}-Abstände in den Schichten sind im sauren Selenat mit 517 gegenüber 527 pm deutlich kürzer. Zwischen den Schichten befinden sich fehlgeordnete $H_5O_2^+$-Ionen (Abb. 1.22). Für die beiden möglichen Lagen des Sauerstoffatoms ergibt sich Halbbesetzung. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in den $H_5O_2^+$-Ionen liegen mit 240 pm in dem für andere Verbindungen mit $H_5O_2^+$-Ionen bekannten Rahmen [66]. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der beiden möglichen Orientierungen der Ionen betragen 89 bzw. 228 pm. Betrachtet man lediglich die Sc^{3+}-Ionen, so ergibt sich ein verzerrt kubisch primitives Raumgitter. In der Mitte der Gitterstäbe zwischen den Schichten befindet sich jeweils der Schwerpunkt der $H_5O_2^+$-Hanteln. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden. Zwischen den Schichten treten Wasserstoffbrücken auf, wobei die nicht koordinierenden Sauerstoffatome der SeO_4^{2-}-Gruppe als Akzeptor dienen (Abb. 1.23). Die Akzeptor-Donor-Abstände liegen bei 266 und 273 pm, was auf starke Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt.

Die Struktur kann auch in den azentrischen Raumgruppen C2 oder Cm gelöst werden, doch es ergibt sich auch hier keine Lösung für die Fehlordnung. Zusätzlich sind die dann erhaltenen Abstände der Sauerstoffatome in der Hantel mit etwa 230 pm extrem kurz, so dass die zentrische Raumgruppe gewählt wurde.

Tabelle 1.35 Kristallographische Daten von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	367,92
Gitterkonstanten	a = 868,4(3) pm
	b = 561,4(1) pm
	c = 908,3(3) pm
	β = 101,75(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	130,50(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Messgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	8° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14
	-9 ≤ k ≤ 9
	-15 ≤ l ≤ 15
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°
	0° < ω < 154°; 2°; φ = 90°
Anzahl der Bilder	167
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	40
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	9,280
Gemessene Reflexe	2873
Symmetrieunabhängige Reflexe,	474
davon mit I >2σ(I)	387
R_{int}	0,0933
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	1,073
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0317; 0,0,670
R1; wR2 (alle Daten)	0,0465; 0,0699

Tabelle 1.36 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Sc1	2d	0	0,5	0,5	12,8(4)
Se1	4i	0,10251(8)	0	0,3162(1)	11,8(2)
O11	4i	0,2565(6)	0	0,4535(7)	20(1)
O12	8j	0,9969(4)	0,2368(7)	0,3335(5)	22,3(9)
O13	4i	0,1482(7)	0	0,1531(7)	29(1)
O1*	8j	0,370(1)	0,920(2)	0,985(1)	50(3)

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

Tabelle 1.37 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sc1	9,8(8)	9,8(8)	19(1)	0	3,3(8)	0
Se1	11,7(3)	8,5(3)	15,9(4)	0	4,4(2)	0
O11	12(2)	20(3)	27(3)	0	2(2)	0
O12	19(2)	20(2)	26(2)	-6(2)	1(2)	9(2)
O13	36(3)	31(3)	26(3)	0	19(3)	0
O1	67(7)	34(5)	59(7)	-3(4)	36(6)	13(4)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

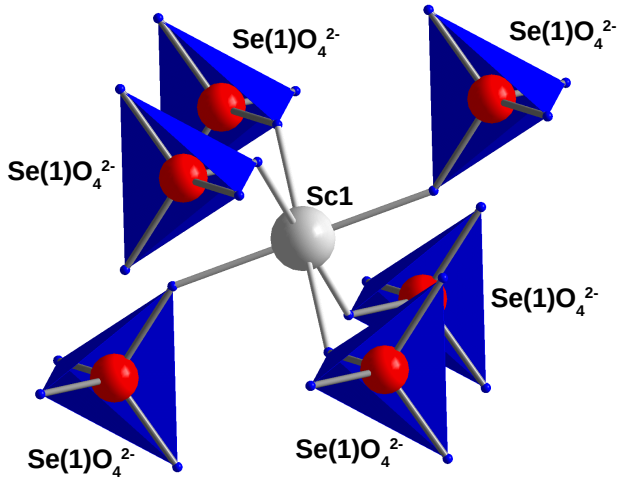


Abb. 1.20 Umgebung von Sc^{3+} in der Kristallstruktur von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Tabelle 1.38 Ausgewählte Abstände in $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ [pm]

Sc1-	O11(2x)	207,0(5)	Se1-	O11	163,2(5)
	O12(4x)	211,0(4)		O12(2x)	164,1(3)
				O13	160,9(6)
O1-	O1	239,9(6)			
O1-	O13(2x)	266(2)			
O1-	O13(2x)	273(2)			

Tabelle 1.39 Ausgewählte Winkel in $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ [°]

O11 - Se1 - O12(2x)	108,3(2)
O11 - Se1 - O13	112,7(3)
O12 - Se1 - O13(2x)	109,6(2)
O12 - Se1 - O12	108,3(3)

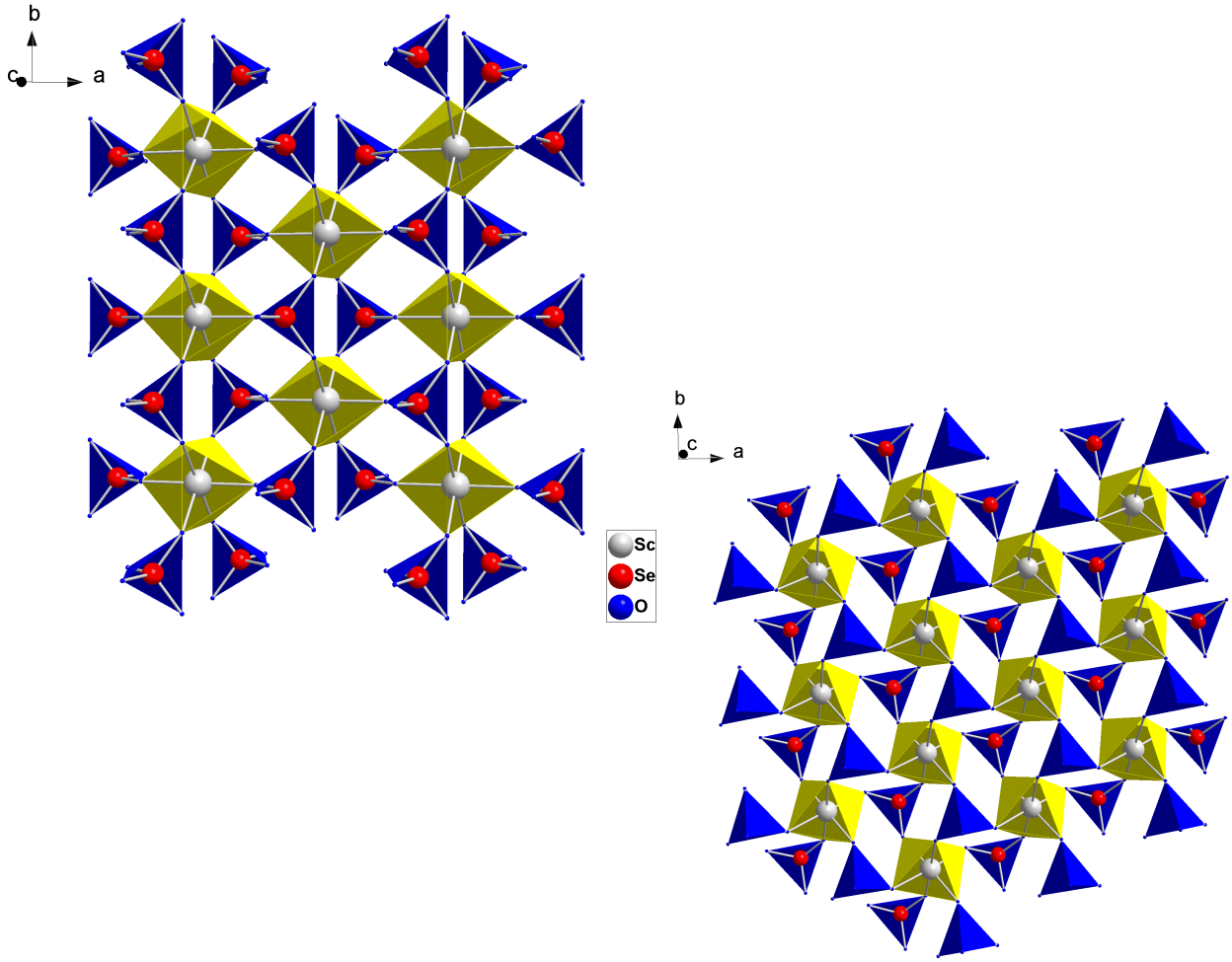


Abb. 1.21 Verknüpfung der $[ScO_6]$-Oktaeder (gelb) und SeO_4^{2-}-Tetraeder (blau) in $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ (links) und in $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-II (rechts)

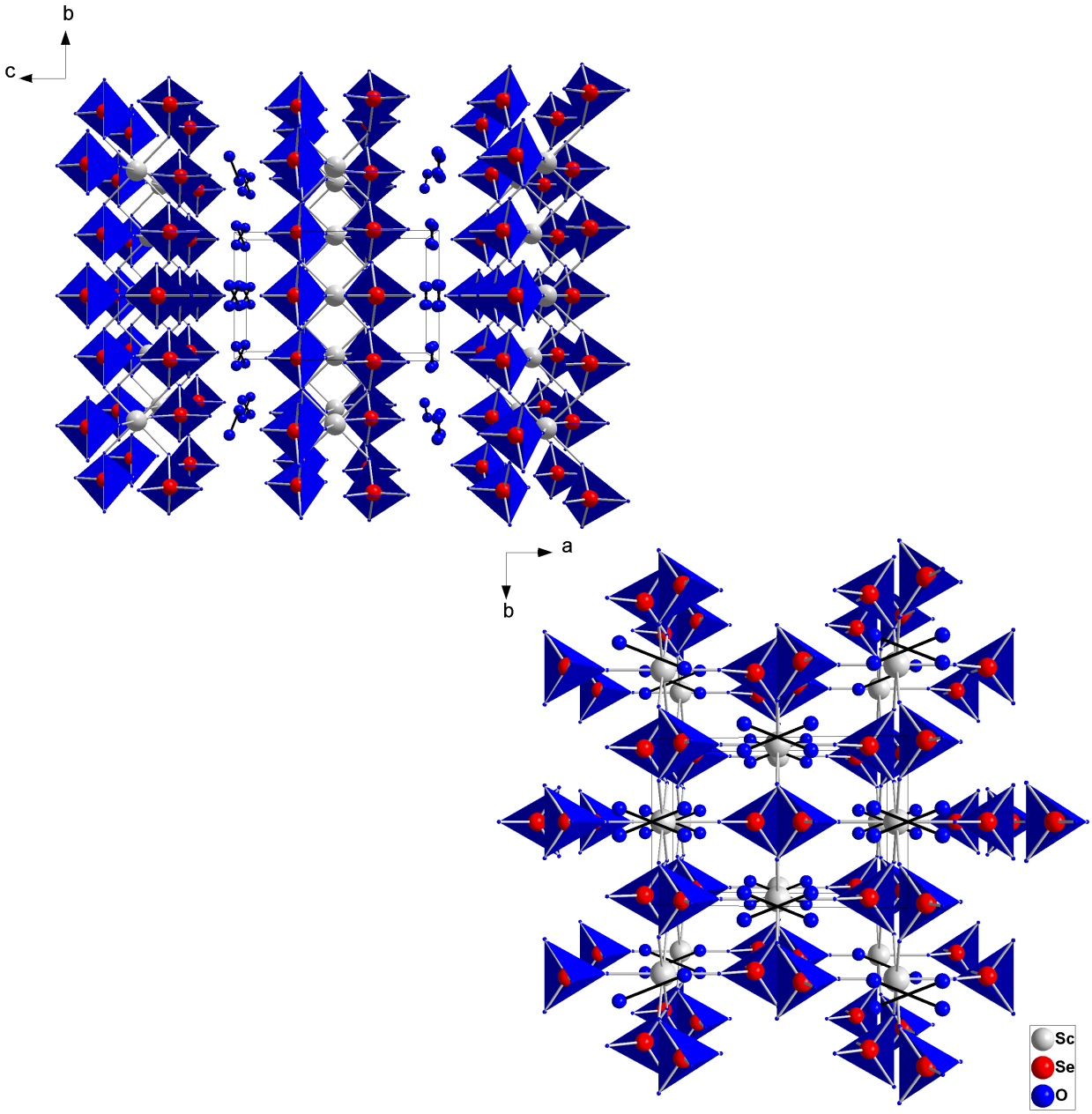


Abb. 1.22 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ entlang [100] (links) und [001] (rechts); die Sauerstoffatome der $H_5O_2^+$-Ionen sind durch schwarze Linien verbunden

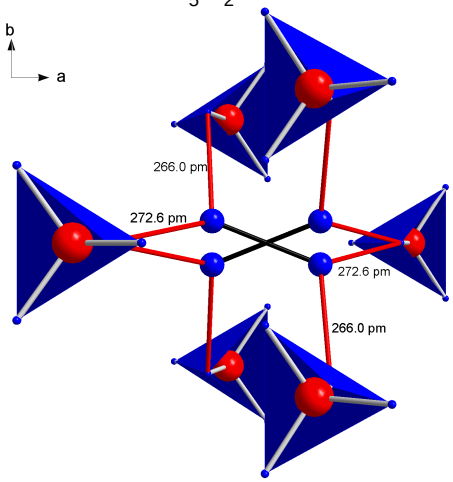


Abb. 1.23 Wasserstoffbrücken in $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$; die möglichen Donor-Akzeptor-Abstände sind rot eingezeichnet

1.2.3.4 Differenzthermoanalytische Untersuchungen an $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Eine Probe von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ wurde differenzthermoanalytisch im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 900°C untersucht. Neben dem DSC-Signal wurde auch der Massenverlust der Probe während der Zersetzung untersucht.

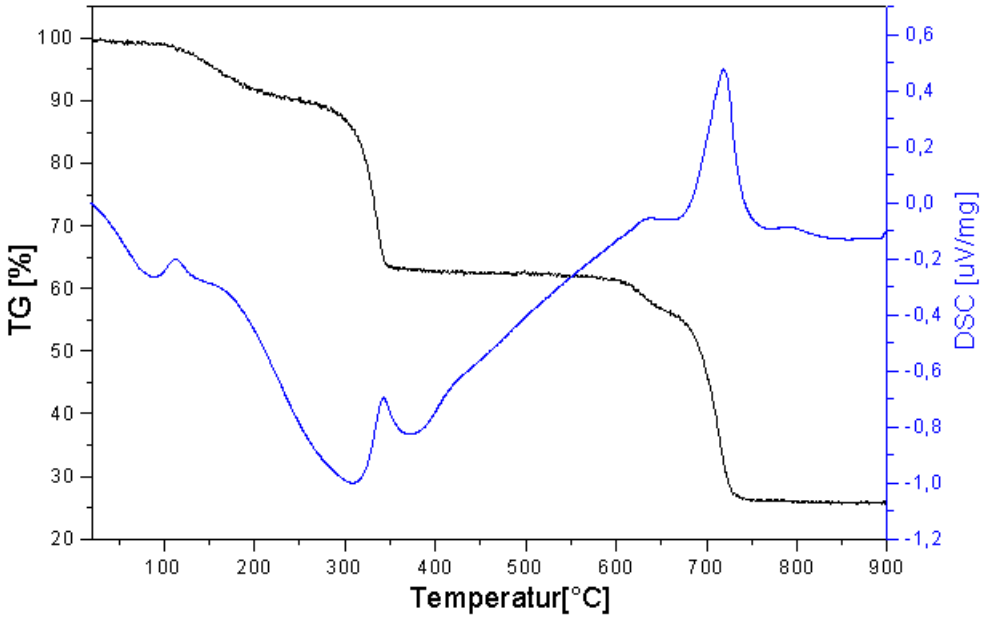


Abb. 1.24 Thermischer Abbau von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Tabelle 1.40 Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchung von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

Reaktion	T_{Beginn} [°C]	T_{Ende} [°C]	T_{max} [°C]	Masseverlust [%](beob.)	Masseverlust [%](berech.)
$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2 \longrightarrow Sc(HSeO_4)(SeO_4) + 2\ H_2O$	84	216	155	9,8	9,1
$2\ Sc(HSeO_4)(SeO_4) \longrightarrow Sc_2(SeO_3)_3 + H_2O + SeO_2 + 2\ O_2$	275	350	334	36	37,6
$Sc_2(SeO_3)_3 \longrightarrow Sc_2(SeO_3)_2Se + 3/2\ O_2$	600	657	625	42,5	44,1
$Sc_2(SeO_3)_2Se \longrightarrow Sc_2O_2Se + 2\ SeO_2$	667	736	713	72,7	73,5

$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ zersetzt sich der differenzthermoanalytischen Untersuchung zufolge in vier Schritten. Dabei werden im ersten Schritt bei etwa 150°C zwei Moleküle Wasser abgespalten, und es bildet sich $Sc(HSeO_4)(SeO_4)$. Bei ca. 330°C zersetzt sich das saure Selenat zu $Sc_2(SeO_3)_3$. Beide Schritte verlaufen endotherm. Das Scandiumselenit existiert bis etwa 625°C. Bei dieser Temperatur ist in der thermogravimetrischen Kurve eine Stufe zu erkennen, deren Massenverlust sich nur mit der Bildung eines Selenid-Selenites

der Zusammensetzung $Sc_2(SeO_3)_2Se$ deuten lässt. Für diese Stufe kann nur schwer ein DSC-Signal beobachtet werden. Das Intermediat zersetzt sich bereits bei 713°C endotherm. Der hier beobachtete Massenverlust lässt sich mit der Bildung von ScO_2Se erklären, was ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Deutung der dritten Stufe ist. Oxid-Selenide sind für Scandium nicht bekannt, es gibt jedoch Einkristalldaten für entsprechende Lanthanide [75]. Diese Verbindungen wurden direkt aus der Umsetzung von den Oxiden im H_2Se-Strom bei 900 bis 1130°C erhalten. Der hier formulierte Ablauf der Zersetzung ist unerwartet, da bei den bisherigen thermoanalytischen Untersuchungen an Selten-Erd-Selenat-Hydraten oder -Seleniten stets die Bildung von Oxid-Seleniten und schließlich Oxiden unter Abspaltung von Selendioxid beobachtet wurde [11,76]. Auch bei der thermoanalytischen Untersuchung von Scandiumseleniten bildeten sich die entsprechenden Oxide [77]. Aufgrund der extremen Messbedingungen mit einer Aufheizrate von 10K/min, bei denen sich kein Gleichgewicht einstellen kann, kann es jedoch bei DSC-Untersuchungen zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen.

1.2.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Ergänzend zu den differenzthermoanalytischen Messungen wurde eine Probe von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ mit Hilfe der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde eine Pulverprobe auf einen Platin-Flächenträger in einer Schichtdicke von etwa 0,3 mm aufgebracht und in Temperaturschritten von anfangs 25°C und später 50°C im Bereich von 30 bis 950°C Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programm Visual X-Pow [30]. Da es nicht möglich ist, eine gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten, ist eine Gitterkonstantenverfeinerung nicht sinnvoll. Durch das Berylliumfenster einerseits und die zu dessen Schutz angebrachte Aluminiumfolie anderseits treten in den Diffraktogrammen Fremdpeaks auf. Dies betrifft die Peaks bei 2Theta-Werten von 20-22 (Beryllium) und 54,5-55 (Aluminium). Zur besseren Übersicht wurden diese intensiven Peaks in den Abbildungen teilweise abgeschnitten, da die eigentlichen Substanzpeaks sonst kaum zu erkennen wären. Einen Überblick über die Zersetzung von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ bietet Abbildung 1.25.

Bei 75°C findet man eine neue Phase, die sich als wasserfreies $Sc_2(SeO_4)_3$ herausstellt (Abbildung 1.26 b). Dieses bleibt bis 700°C stabil. Allerdings zeigt sich bei 400°C eine leichte Veränderung des Diffraktogrammes, welche auf eine Phasenumwandlung hinweist (Abb.1.26 c). Bei 750 und 800°C entsteht eine größtenteils amorphe Phase, bis sich bei 850°C eine neue kristalline Phase bildet, die nicht vollständig identifiziert werden konnte. Es ist jedoch zum Teil Sc_2O_3 entstanden (Abb. 1.26 d).

Aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen dieser und der differenzthermoanalytischen Methode, die sich vor allem in der Aufheizrate unterscheiden, sind die Resultate nicht vergleichbar. Vielmehr zeigt sich, dass das wasserfreie Hydrogenselenat-Selenat pulverdiffraktometrisch nicht detektiert werden konnte. Auch die Bildung des Selenid-Oxids kann nicht eindeutig bestätigt werden.

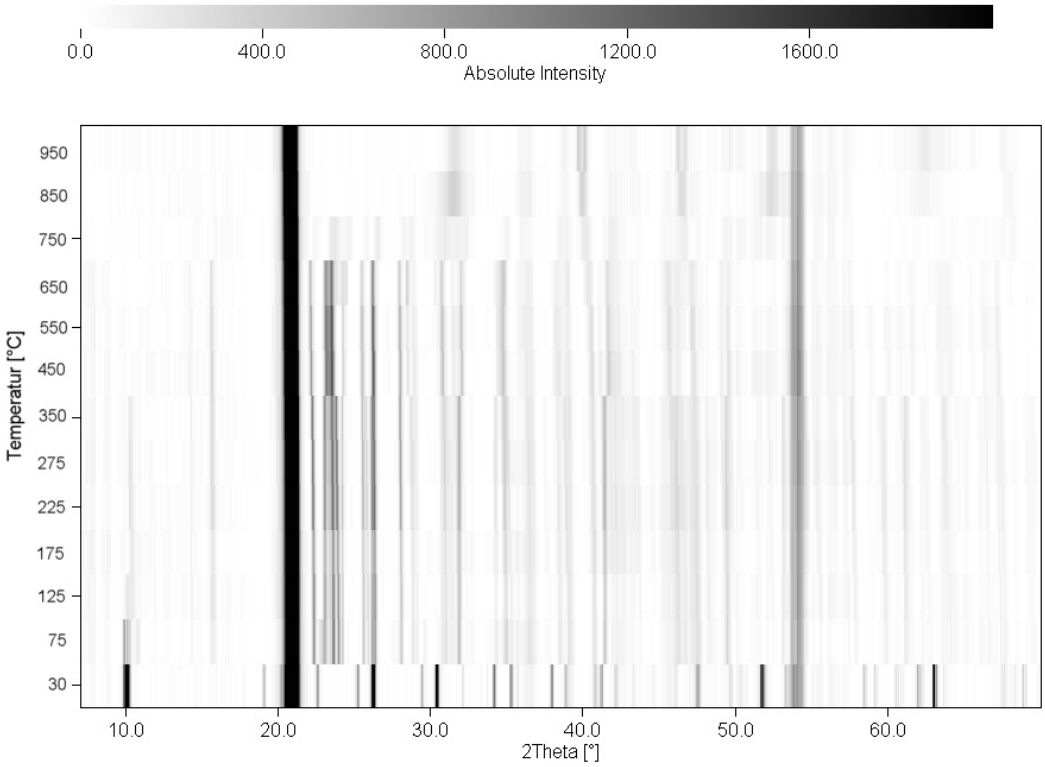
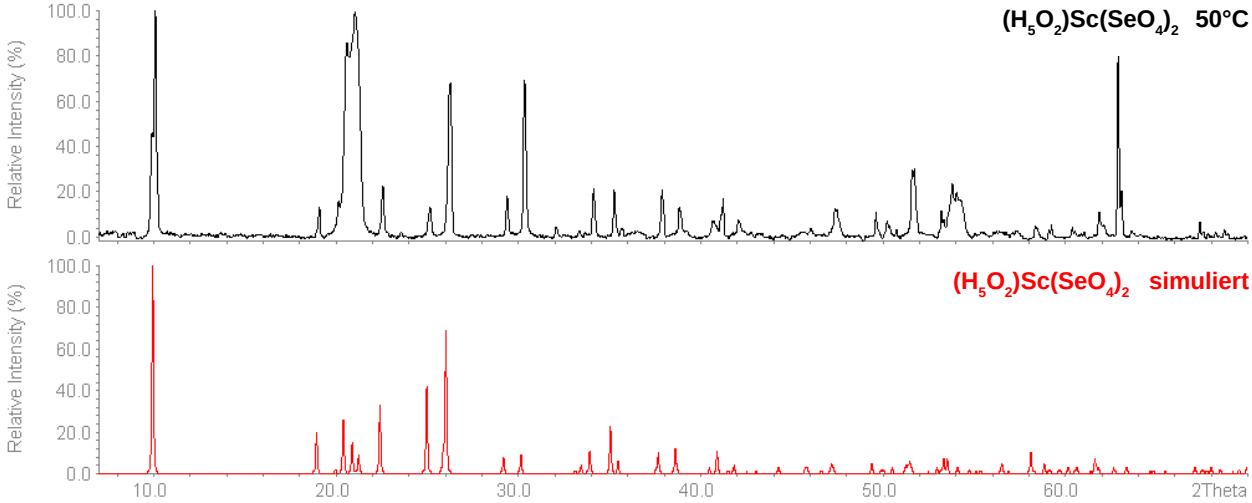


Abb. 1.25 Simon-Guinier-Darstellung der temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

a



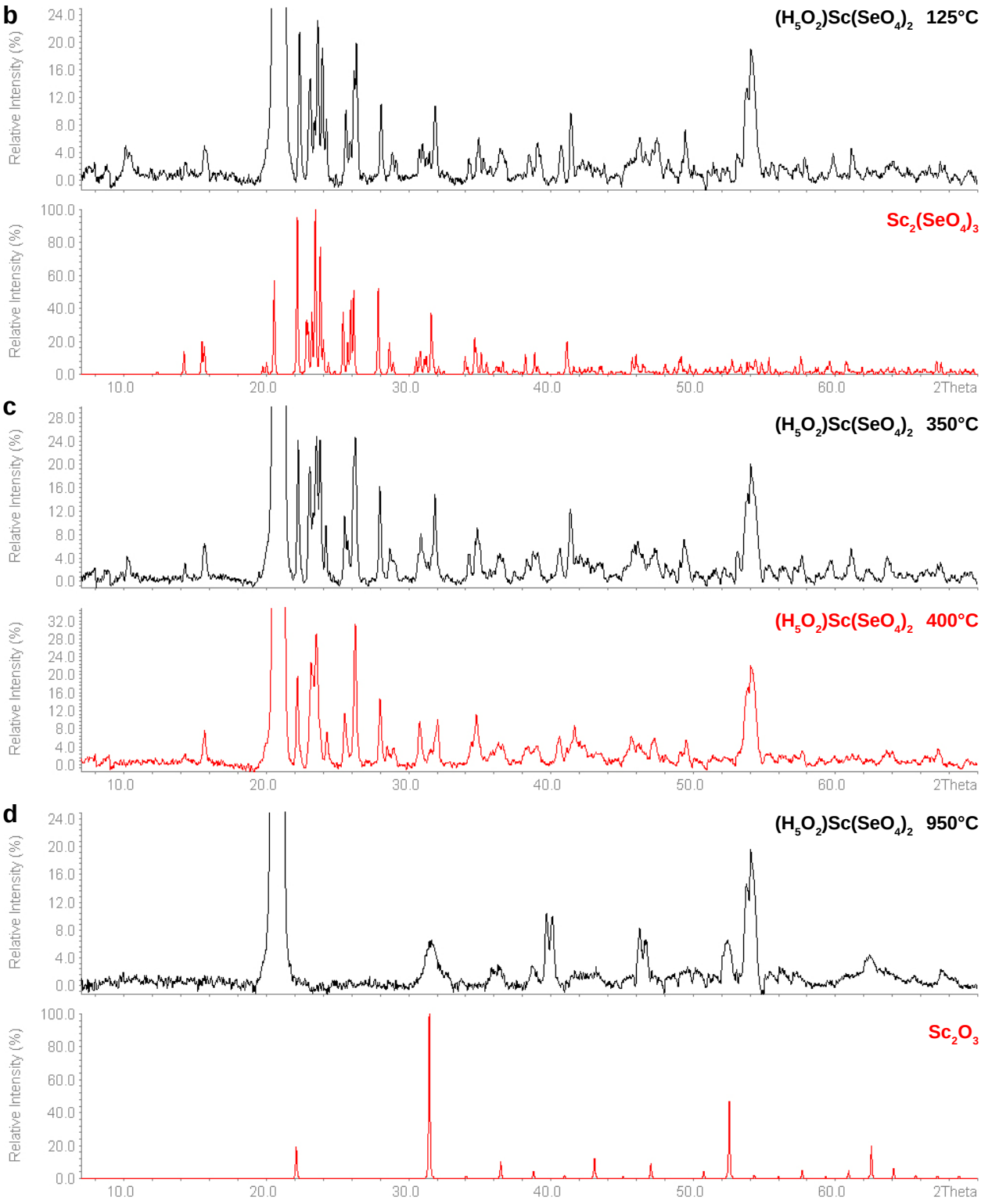


Abb. 1.26 **a** Vergleich des Pulverdiffraktogrammes bei 50°C mit dem simulierten Diffraktogramm von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

b Pulverdiffraktogramm bei 125°C und Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von $Sc_2(SeO_4)_3$

c Pulverdiffraktogramme bei 350 und 400°C

d Pulverdiffraktogramm bei 850°C und Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Sc_2O_3

1.3 Ternäre Selenate

1.3.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den Sulfaten waren für die Selenate nur wenige ternäre Verbindungen mit Selten-Erd-Metallen bekannt. Dabei handelt es sich ausschließlich um Verbindungen mit Alkali- oder Ammonium-Ionen. Zu nennen sind die Pentahydrate $RbCe(SeO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [15] und $(NH_4)Pr(SeO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [16], zu denen keine analogen Sulfate bekannt sind. $CsNd(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [23] hingegen ist isotyp zu $CsPr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [78]. Des Weiteren ist jeweils ein Tri-, Di- und Monohydrat, nämlich $RbNd(SeO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [17], $NaLa(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [79] und $KEr(SeO_4)_2 \cdot H_2O$ [80], strukturell untersucht. Bezüglich der wasserfreien ternären Selenate sind lediglich fünf Verbindungen anhand von Einkristallstrukturdaten charakterisiert worden. Dies sind $KPr(SeO_4)_2$ [18], $KDy(SeO_4)_2$ [19], $NaPr(SeO_4)_2$ [20], $(NH_4)_3Sc(SeO_4)_3$ [21] und die nicht-stöchiometrische Verbindung $Na_{3,68}Dy_{1,44}(SeO_4)_4$ [22]. Auffällig ist, dass alle bisher strukturell charakterisierten Verbindungen in unterschiedlichen Strukturen kristallisieren. Nun konnten jedoch auf verschiedenen Synthesewegen mit $NaCe(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und $NaSm(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ zwei zur oben genannten Lanthanverbindung isotype Phasen synthetisiert werden.
Darüber hinaus konnte mit $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ ein weiteres Beispiel für die Gruppe der nicht-stöchiometrischen Verbindungen erhalten werden.
Die azentrische Verbindung $NaEr(HSeO_4)(SeO_4) \cdot 5H_2O$ wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit erstmalig beschrieben [11]. Dabei war die Entstehung auf eine Verunreinigung des Ansatzes durch NaOH zurückzuführen und konnte nicht reproduziert werden. Nun ist die gezielte Synthese geglückt, bei der jedoch nicht das phasenreine Produkt kristallisiert werden konnte.

1.3.2 $NaEr(HSeO_4)(SeO_4) \cdot 5H_2O$

1.3.2.1 Synthese

Setzt man Natriumselenat mit Erbiumoxid im molaren Verhältnis 1:1 in 20%iger Selensäure um und lässt die Lösung an der Luft stehen, so kristallisieren nach wenigen Tagen stäbchenförmige, rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $NaEr(HSeO_4)(SeO_4) \cdot 5H_2O$. Zusätzlich entsteht immer das Oktahydrat $Er_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Die Verbindung zersetzt sich bei längerem Stehenlassen, wobei sich das nicht-stöchiometrische Selenat $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ (Kapitel 1.3.4) bildet. Die kristallographischen Daten der Verbindung finden sich in [11].

1.3.2.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $NaEr(HSeO_4)(SeO_4)\cdot 5H_2O$

Das Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie zur Überprüfung der Reaktion untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich neben dem gewünschten Produkt auch das Oktahydrat $Er_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ bildet (Abb. 1.27a). Nimmt man nach einem Jahr erneut ein Pulverdiffraktogramm auf, so hat sich das $NaEr(HSeO_4)(SeO_4) \bullet 5H_2O$ offensichtlich vollständig zersetzt. Neben dem Oktahydrat kann man die nicht-stöchiometrische Verbindung $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ indizieren, die sich auch direkt bei der Umsetzung von Na_2SeO_4 und Er_2O_3 im molaren Verhältnis 2:1 und 3:1 als Hauptprodukt bildet (Kapitel 1.3.4).

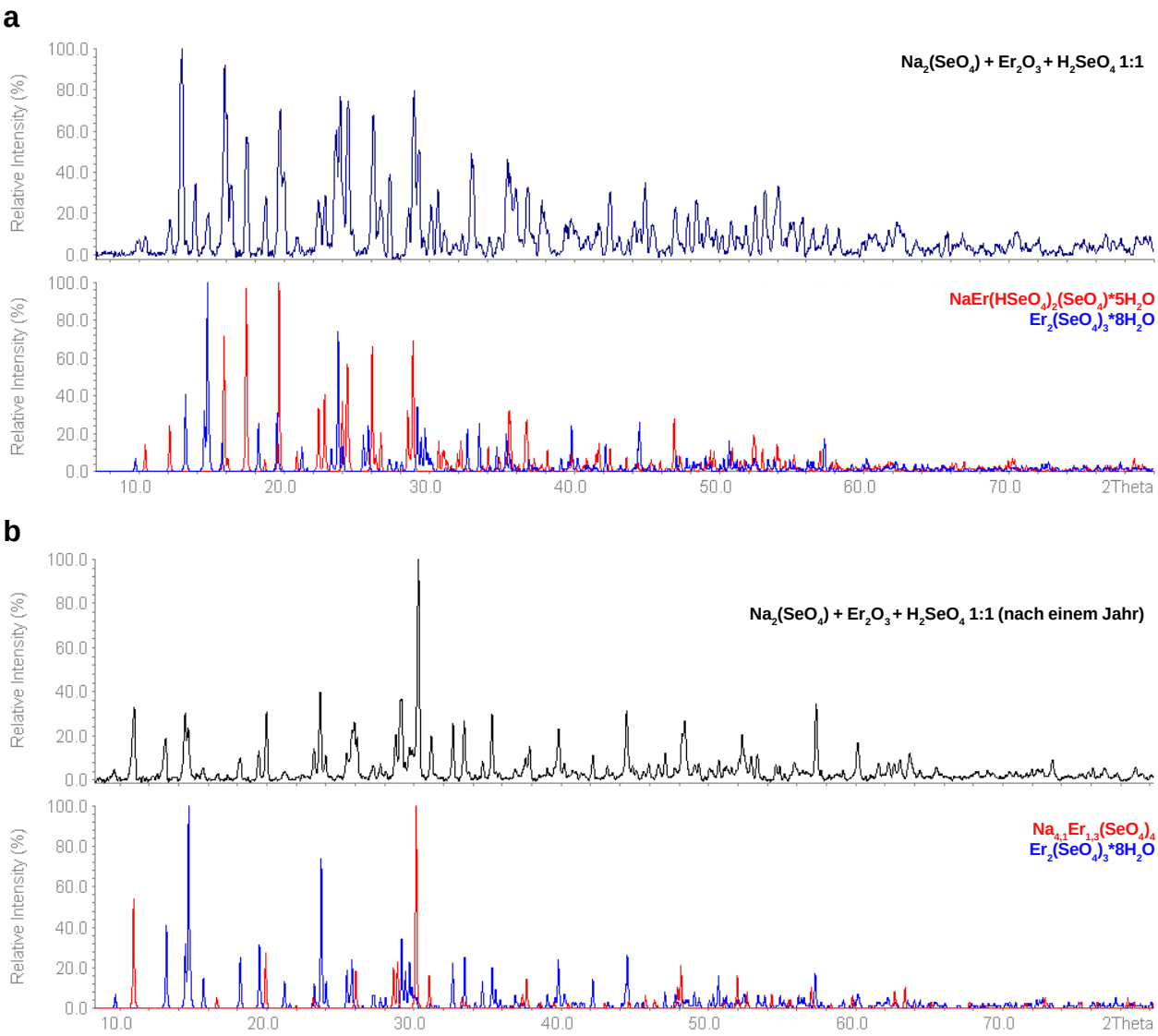


Abb. 1.27 **a** Vergleich des Reaktionsproduktes der Umsetzung von Na_2SeO_4 mit Er_2O_3 im molaren Verhältnis 1:1 mit den Pulverdiffraktogrammen von $NaEr(HSeO_4)(SeO_4) \bullet 5H_2O$ und $Er_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$

b Vergleich des Zersetzungsproduktes nach einem Jahr mit den Pulverdiffraktogrammen von $Er_2(SeO_4)_3 \bullet 8H_2O$ und $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

1.3.3 $NaM(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm)

1.3.3.1 Synthese

Die drei isotypen Verbindungen der Zusammensetzung $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) wurden auf unterschiedlichen Wegen erhalten. Die Synthese von $NaSm(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ gelang durch Umsetzung von Na_2SeO_3 mit Sm_2O_3 (molares Verhältnis 2:1) in 20%iger H_2SeO_4. Der Versuch, diese Verbindung durch die Umsetzung von Na_2SeO_4 mit Sm_2O_3 (molares Verhältnis 1:1) und H_2SeO_4 zu erhalten schlug fehl, obwohl die analoge Umsetzung mit La_2O_3 in der Literatur als Syntheseweg für die Herstellung der isotypen Verbindung $NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ beschrieben wurde [79].
Von L. A. Gómez Madrazo et. al. wurden 1973 eine Reihe von ternären Selenat-Hydraten beschrieben. Die Existenz dieser Phasen konnte jedoch nicht anhand von Einkristalldaten bestätigt werden [24]. Nach Madrazo erhält man Verbindungen der Zusammensetzung $AM(SeO_4)_3 \bullet 6H_2O$ (A = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs; M = La, Ce), wenn man eine Suspension von A_2CO_3 und $M_2(CO_3)_3$ solange mit Selensäure (80%ig) versetzt, bis sich die Carbonate gelöst haben und nach dem Entfernen des CO_2 bei erhöhter Temperatur langsam das Wasser entfernt. Bei dem Versuch, diese Hexahydrate zu synthetisieren, entstanden nun durch Umsetzung von Na_2CO_3 und $Ce_2(CO_3)_3$ Einkristalle des Dihydrates $NaCe(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$. In Tabelle 1.41 ist eine Übersicht über die Synthesebedingungen der einzelnen erhaltenen Verbindungen gegeben.

Tabelle 1.41 Synthese von $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce und Sm)

Edukte	molares Verhältnis	Menge H_2SeO_4	Produkt
Na_2SeO_4 / La_2O_3	1 / 1	Zusatz, bis Edukte gelöst	$NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$
Na_2CO_3 / $Ce_2(CO_3)_3$	1 / 1	Zusatz, bis Edukte gelöst	$NaCe(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$
Na_2SeO_3 / Sm_2O_3	2 / 1	20%ig	$NaSm(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

1.3.3.1 Kristallstruktur

Die Verbindungen $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) kristallisieren isotyp mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur von $NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ wurde 1986 von S. M. Ovanisyan beschrieben [79]. Dabei wird die Gitterkonstante c mit einer Länge von 1117,8 pm angegeben. Bei der Bestimmung der Kristallstruktur traten jedoch große Schwankungen bei den Temperaturfaktoren auf. Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich dieses Problem erneut. Zwischenreflexe im reziproken Gitter ließen jedoch auf eine mögliche Verdopplung der c-Achse schließen, die auch tatsächlich zu besseren Temperaturfaktoren führt. Die Lagen der Kationen bleiben dabei gleich, lediglich die Anordnung der SeO_4^{2-}-Gruppen ändert sich geringfügig. Dadurch erhöht sich die Koordinationszahl eines Na^+-Ions (Na2) von sechs auf sieben, wobei eine SeO_4^{2-}-Gruppe chelatisierend angreift.
Beide kristallographisch unterschiedlichen M^{3+}-Ionen sind verzerrt dreifach-überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 1.29). Die Sauerstoffatome gehören zu jeweils sechs SeO_4^{2-}-Gruppen und zwei Wassermolekülen. Eine SeO_4^{2-}-Gruppe greift hierbei chelatisierend an. Die vier kristallographisch unterschiedlichen SeO_4^{2-}-Gruppen verknüpfen auf sehr unterschiedliche Weise die Metall-Kationen miteinander (Abb. 1.28). Zwei SeO_4^{2-}-Gruppen (Se1 und Se3) koordinieren zu drei M^{3+}-Ionen und einem Na^+-Ion. Ein Sauerstoffatom ist nicht an Metall-Ionen gebunden. Diese beiden Gruppen koordinieren nur einzähnig an die Metall-Ionen. Die $Se(4)O_4^{2-}$-Gruppe koordiniert zu drei M^{3+}- und vier Na^+-Ionen. Dabei erfolgt die Koordination sowohl an ein M^{3+}-Ion als auch an ein Na^+-Ion chelatisierend. Die $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppe schließlich verknüpft ebenfalls drei M^{3+}- und vier Na^+-Ionen miteinander, wobei an ein M^{3+}-Ion chelatisierend angegriffen wird. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches in Abb. 1.30 wiedergegeben ist. Abbildung 1.28 zeigt auch die kleine, von Ovanisyan formulierte Zelle im Vergleich zu der richtigen größeren Zelle. Bei der Abbildung der Zelle mit einfacher c-Achse sind die Schwingungsellipsoide gezeigt, um das Problem der unakzeptablen Temperaturfaktoren deutlich zu machen.

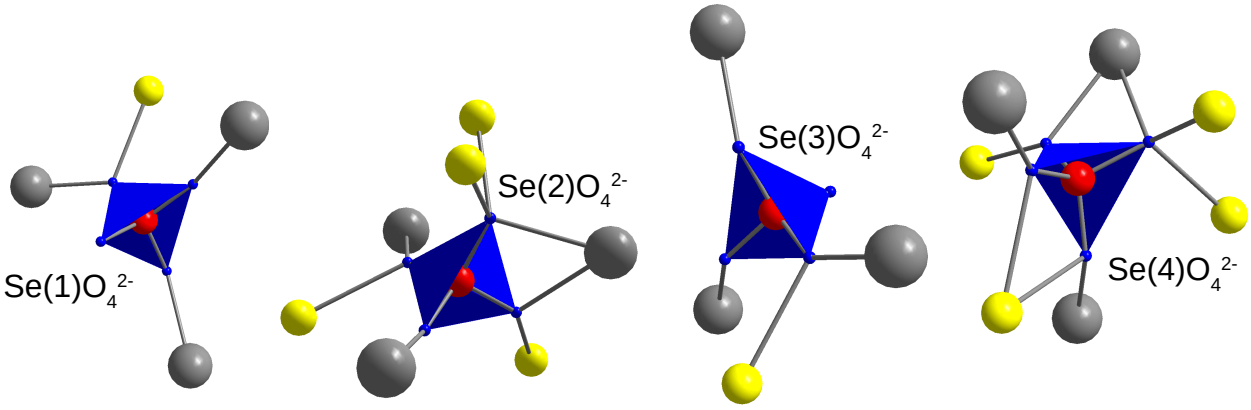


Abb. 1.28 Verknüpfungsmuster der SeO_4^{2-}-Gruppen in der Kristallstruktur von $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

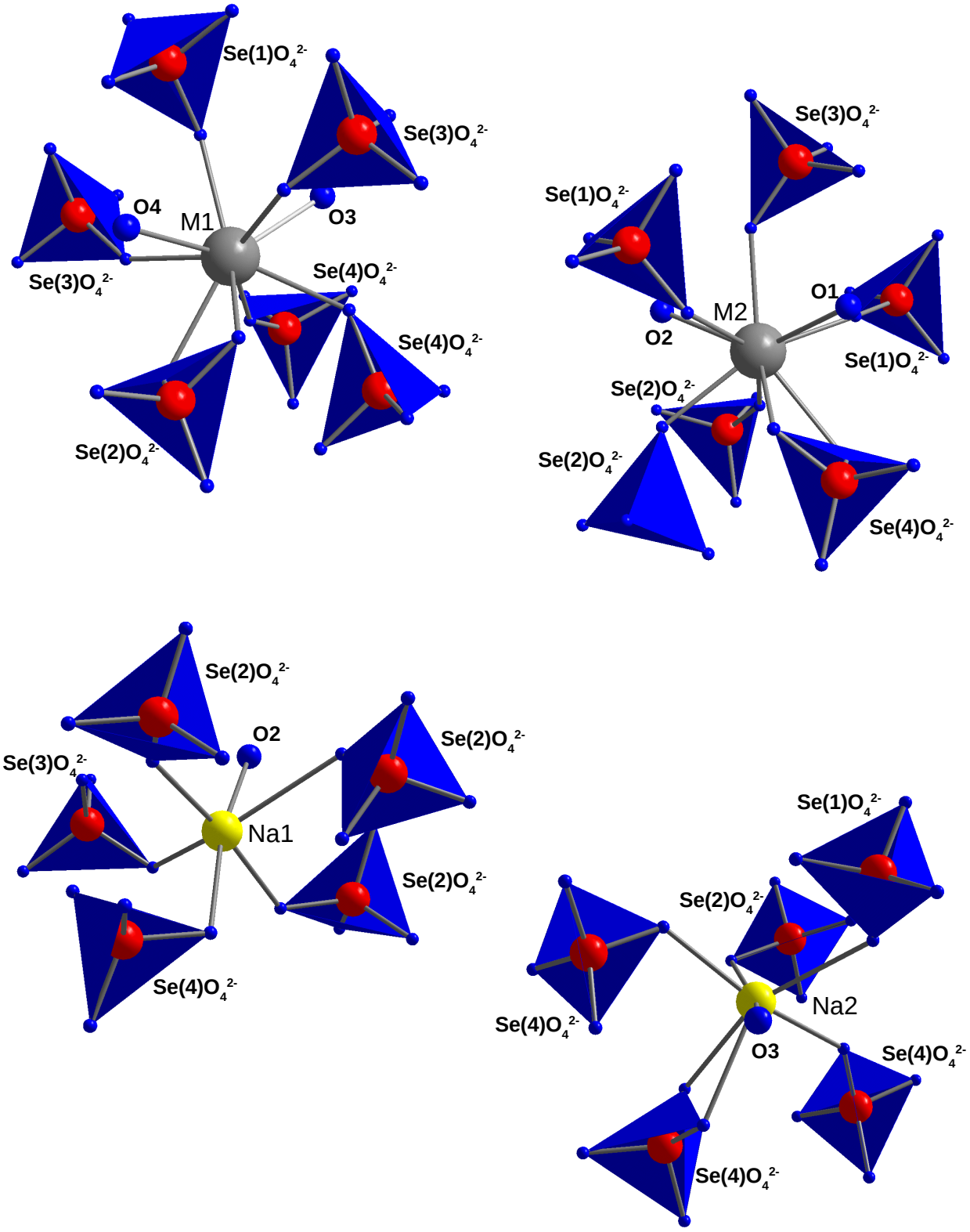


Abb. 1.29 Verzerrt dreifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung der M^{3+}-Ionen und verzerrt oktaedrische (Na1) und verzerrt pentagonal-bipyramidale (Na2) Umgebung der Na^{+}-Ionen in $NaM(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm)

Tabelle 1.42 Kristallographische Daten von $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$**	**$NaCe(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$**	**$NaSm(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$**
Molmasse [g/mol]	483,85	485,05	483,85
Gitterkonstanten	a = 1119,5(2) pm	a =1121,0(2) pm	a = 1107,7(2) pm
	b = 714,7(1) pm	b = 712,25(9) pm	b = 703,53(7) pm
	c = 2225,3(4) pm	c = 2224,5(4) pm	c = 2199,2(2) pm
	β = 101,24(2)°	β = 101,54(2)°	β = 101,85(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	131,45(4)	130,99(4)	126,24(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		8	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Messgerät		Stoe IPDS	
Verwendete Strahlung		Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur		293 K	
Messbereich	6° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13
	-8 ≤ k ≤ 8	-8 ≤ k ≤ 8	-7 ≤ k ≤ 7
	-27 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ l ≤ 27	-26 ≤ l ≤ 26
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 250°; 2°
	0° < ω < 44°; 2°; φ = 90°		
Anzahl der Bilder	112	100	125
Belichtungszeit [min]	8	7	5
Detektorabstand [mm]	60	60	60
Absorptionskorrektur		nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	13,314	13,683	15,771
Gemessene Reflexe	13990	13279	16107
Symmetrieunabhängige Reflexe,	3429	3419	3127
davon mit I >2σ(I)	1335	1489	1820
R_{int}	0,1366	0,1352	0,0632
Strukturbestimmung		SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren		nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,724	0,790	1,005
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0411; 0,0519	0,0380; 0,0639	0,0296; 0,0555
R1; wR2 (alle Daten)	0,1385; 0,0679	0,1071; 0,0755	0,0625; 0,0593
Extinktionskoeffizient		0,00003(2)	0,00056(4)

Tabelle 1.43 a Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
La1	4e	0,2064(2)	0,1219(2)	0,37530(6)	24,8(3)
La2	4e	0,2914(2)	0,8930(2)	0,12702(6)	24,4(3)
Na1	4e	0,353(1)	0,623(1)	0,3100(6)	54(3)
Na2	4e	0,135(1)	0,350(1)	0,1940(5)	40(2)
Se1	4e	0,2690(2)	0,3771(3)	0,0544(1)	24,7(5)
Se2	4e	0,4160(2)	0,1291(3)	0,28418(9)	23,9(4)
Se3	4e	0,2242(2)	0,6275(3)	0,4478(1)	25,0(5)
Se4	4e	0,0958(2)	0,8383(3)	0,22671(9)	23,9(4)
O11	4e	0,238(1)	0,587(2)	0,0759(6)	40(3)
O12	4e	0,188(1)	0,163(2)	0,4868(6)	36(3)
O13	4e	0,414(2)	0,358(2)	0,0545(8)	38(4)
O14	4e	0,234(1)	0,228(1)	0,0147(6)	31(3)
O21	4e	0,446(2)	0,680(2)	0,1813(8)	47(5)
O22	4e	0,318(2)	0,297(2)	0,2908(8)	38(4)
O23	4e	0,364(2)	0,951(2)	0,3195(7)	30(4)
O24	4e	0,419(2)	0,089(2)	0,2147(7)	40(4)
O31	4e	0,233(1)	0,470(2)	0,3976(6)	38(3)
O32	4e	0,302(1)	0,931(2)	0,0147(6)	31(3)
O33	4e	0,280(1)	0,818(2)	0,4254(6)	32(3)
O34	4e	0,081(2)	0,661(2)	0,4524(7)	31(4)
O41	4e	0,105(2)	0,874(2)	0,3008(5)	32(3)
O42	4e	0,953(2)	0,789(2)	0,1985(7)	33(3)
O43	4e	0,189(1)	0,675(2)	0,2132(7)	29(3)
O44	4e	0,137(2)	0,020(2)	0,1936(7)	29(3)
O1	4e	0,933(2)	0,136(2)	0,9285(9)	44(4)
O2	4e	0,500(2)	0,532(2)	0,3948(8)	32(4)
O3	4e	0,006(2)	0,990(2)	0,3962(8)	33(4)
O4	4e	0,430(2)	0,173(2)	0,4322(8)	31(4)

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

Tabelle 1.43 b Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $NaCe(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \bullet 10^{-1}/pm^2$
Ce1	4e	0,2068(1)	0,1208(1)	0,37511(4)	20,6(2)
Ce2	4e	0,2917(1)	0,8927(1)	0,12700(5)	20,8(2)
Na1	4e	0,3525(9)	0,626(1)	0,3096(4)	46(2)
Na2	4e	0,1359(8)	0,350(1)	0,1943(4)	37(2)
Se1	4e	0,2704(2)	0,3780(2)	0,05421(7)	20,2(4)
Se2	4e	0,4153(1)	0,1293(2)	0,28415(7)	20,7(4)
Se3	4e	0,2244(2)	0,6267(2)	0,44749(7)	20,3(4)
Se4	4e	0,0956(2)	0,8393(2)	0,22615(7)	20,4(4)
O11	4e	0,239(1)	0,586(2)	0,0774(6)	35(3)
O12	4e	0,190(1)	0,165(2)	0,4865(5)	34(3)
O13	4e	0,415(1)	0,360(2)	0,0533(6)	31(3)
O14	4e	0,236(1)	0,222(2)	0,1041(5)	27(2)
O21	4e	0,446(1)	0,682(2)	0,1812(6)	32(3)
O22	4e	0,319(1)	0,293(2)	0,2911(6)	28(3)
O23	4e	0,366(1)	0,941(2)	0,3177(6)	28(3)
O24	4e	0,417(1)	0,081(2)	0,2118(6)	35(3)
O31	4e	0,233(1)	0,463(2)	0,3976(5)	33(3)
O32	4e	0,3014(9)	0,933(2)	0,0143(5)	30(3)
O33	4e	0,280(1)	0,819(2)	0,4243(6)	33(3)
O34	4e	0,080(1)	0,664(2)	0,4512(5)	27(3)
O41	4e	0,106(1)	0,875(2)	0,2985(5)	28(3)
O42	4e	0,951(1)	0,789(2)	0,1981(5)	26(3)
O43	4e	0,189(1)	0,672(2)	0,2133(6)	30(3)
O44	4e	0,143(1)	0,024(2)	0,1920(6)	28(3)
O1	4e	0,930(1)	0,137(2)	0,9277(6)	29(3)
O2	4e	0,504(1)	0,523(2)	0,3943(6)	32(3)
O3	4e	0,005(1)	0,990(2)	0,3965(6)	32(3)
O4	4e	0,431(1)	0,172(2)	0,4341(5)	31(3)

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

Tabelle 1.43 c Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $NaSm(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Sm1	4e	0,20770(6)	0,11810(9)	0,37487(3)	7,2(2)
Sm2	4e	0,29216(6)	0,89372(9)	0,12693(3)	7,2(2)
Na1	4e	0,3525(6)	0,6224(8)	0,3093(3)	32(2)
Na2	4e	0,1359(6)	0,3515(8)	0,1933(2)	23(1)
Se1	4e	0,2717(1)	0,3770(2)	0,05411(5)	6,6(2)
Se2	4e	0,4145(1)	0,1282(2)	0,28460(5)	7,5(2)
Se3	4e	0,2232(1)	0,6250(2)	0,44702(5)	6,7(3)
Se4	4e	0,0957(1)	0,8399(2)	0,22505(5)	7,2(2)
O11	4e	0,2435(8)	0,589(1)	0,0781(4)	21(2)
O12	4e	0,1897(7)	0,163(1)	0,4843(3)	14(2)
O13	4e	0,4209(8)	0,359(1)	0,0529(3)	16(2)
O14	4e	0,2348(7)	0,222(1)	0,1035(3)	10(2)
O21	4e	0,4437(7)	0,683(1)	0,1816(4)	20(2)
O22	4e	0,3141(9)	0,295(1)	0,2911(4)	18(2)
O23	4e	0,3648(9)	0,949(1)	0,3198(4)	17(2)
O24	4e	0,4148(8)	0,079(1)	0,2125(3)	20(2)
O31	4e	0,2335(8)	0,460(1)	0,3967(3)	17(2)
O32	4e	0,3013(7)	0,931(1)	0,0148(3)	16(2)
O33	4e	0,2780(7)	0,819(1)	0,4218(3)	13(2)
O34	4e	0,0775(8)	0,661(1)	0,4502(3)	12(2)
O41	4e	0,1075(8)	0,877(1)	0,2991(3)	18(2)
O42	4e	0,9504(8)	0,787(1)	0,1973(4)	21(2)
O43	4e	0,1926(8)	0,676(1)	0,2121(4)	16(2)
O44	4e	0,1407(9)	0,022(1)	0,1897(4)	14(2)
O1	4e	0,9252(9)	0,138(1)	0,9274(4)	18(2)
O2	4e	0,5073(8)	0,514(1)	0,3937(4)	13(2)
O3	4e	0,0083(9)	0,997(1)	0,3948(4)	16(2)
O4	4e	0,4251(8)	0,168(1)	0,4324(3)	12(2)

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

Tabelle 1.44 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $NaLa(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	25,6(8)	24,4(5)	24,2(6)	0,9(5)	4,6(5)	-0,5(5)
La2	24,7(7)	23,6(5)	25,0(6)	0,1(5)	5,4(5)	0,9(5)
Se1	28(1)	22,1(9)	26(1)	0,9(9)	8,0(9)	0,8(9)
Se2	24(1)	24,2(8)	24,3(9)	-3,1(8)	5,2(7)	-1,7(8)
Se3	25(1)	25,1(9)	25(1)	-0,9(9)	5,3(9)	0,5(9)
Se4	23(1)	25,3(9)	24,2(9)	-2,2(7)	5,6(8)	-2,2(7)
Na1	58(8)	36(5)	61(6)	-2(5)	-2(5)	4(5)
Na2	42(6)	37(5)	43(5)	4(4)	7(4)	8(4)
O11	48(9)	37(7)	39(7)	1(6)	20(7)	-2(6)
O12	47(9)	29(6)	32(7)	7(6)	11(6)	8(6)
O13	37(10)	42(8)	29(7)	-8(7)	-5(7)	4(7)
O14	27(7)	26(5)	18(6)	1(4)	8(5)	-8(5)
O21	51(11)	19(6)	73(12)	14(7)	19(9)	9(6)
O22	46(11)	31(7)	33(8)	-2(6)	1(8)	9(7)
O23	37(9)	27(6)	29(7)	7(5)	15(7)	-10(6)
O24	37(9)	53(8)	26(7)	-1(6)	-6(7)	-11(7)
O31	38(8)	54(8)	19(6)	13(5)	2(6)	-7(6)
O32	25(7)	31(6)	39(7)	-4(6)	9(6)	-6(6)
O33	25(7)	33(6)	36(7)	-13(5)	-1(6)	3(5)
O34	20(8)	37(7)	38(8)	11(6)	9(7)	11(6)
O41	42(9)	46(7)	8(5)	-5(6)	6(5)	-6(7)
O42	21(8)	52(8)	26(7)	-4(6)	1(6)	1(6)
O43	13(7)	36(7)	40(8)	0(6)	6(6)	-4(6)
O44	27(8)	18(6)	41(8)	-6(5)	6(7)	7(5)
O1	44(11)	48(9)	33(7)	-11(8)	-10(7)	-4(8)
O2	8(7)	47(8)	32(8)	-2(6)	-17(6)	10(6)
O3	35(10)	25(6)	46(9)	2(6)	28(8)	6(6)
O4	21(8)	33(6)	42(9)	12(6)	14(7)	6(6)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.44 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $NaCe(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	20,1(5)	19,6(5)	21,6(5)	0,3(4)	3,3(4)	-0,5(4)
Ce2	20,7(5)	19,8(5)	21,8(4)	0,0(4)	3,9(4)	10(4)
Na1	50(5)	34(4)	45(4)	-1(4)	-10(4)	2(4)
Na2	39(4)	31(4)	42(4)	-2(3)	9(3)	5(3)
Se1	20,0(9)	18,5(8)	22,2(7)	1,5(6)	4,5(6)	16(7)
Se2	18,7(7)	22,5(8)	21,6(7)	-3,1(7)	6,1(6)	-2,2(7)
Se3	23,6(9)	17,2(8)	20,4(7)	-0,1(6)	4,8(6)	-1,3(7)
Se4	18,7(8)	20,9(8)	21,4(7)	-3,1(6)	3,5(5)	-3,8(6)
O11	36(6)	29(7)	40(7)	0(5)	8(5)	0(5)
O12	31(6)	39(7)	27(6)	3(5)	-4(4)	13(6)
O13	17(6)	44(8)	29(6)	-4(6)	-2(5)	-7(6)
O14	29(6)	28(6)	30(6)	12(5)	16(5)	5(5)
O21	25(6)	28(6)	46(7)	5(5)	13(5)	-1(5)
O22	32(7)	16(6)	38(7)	-1(5)	9(5)	3(5)
O23	13(5)	31(7)	41(7)	12(5)	7(5)	-4(5)
O24	33(6)	35(7)	39(7)	-8(5)	14(5)	-3(5)
O31	53(7)	20(6)	28(6)	-2(4)	10(5)	3(5)
O32	20(5)	38(7)	33(6)	-1(5)	7(4)	0(5)
O33	32(5)	20(6)	47(7)	2(5)	10(5)	-3(5)
O34	19(6)	40(7)	23(6)	-5(5)	8(4)	2(5)
O41	37(6)	39(7)	10(5)	0(5)	9(4)	0(6)
O42	18(5)	37(7)	18(5)	-6(4)	-8(4)	-4(5)
O43	28(6)	28(7)	36(6)	-11(5)	5(5)	10(5)
O44	37(7)	6(5)	41(7)	-3(4)	8(6)	2(5)
O1	23(6)	29(6)	39(6)	-1(6)	13(5)	6(5)
O2	31(8)	35(7)	29(7)	-2(5)	9(6)	-2(6)
O3	31(8)	41(8)	25(7)	-2(5)	10(5)	4(6)
O4	41(8)	28(6)	25(6)	1(5)	6(5)	-2(6)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.44 c Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $NaSm(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	8,4(3)	5,5(3)	7,7(3)	-0,1(2)	1,6(2)	-0,4(2)
Sm2	7,4(3)	6,3(3)	8,0(3)	0,0(2)	1,8(2)	0,9(2)
Na1	37(3)	13(3)	35(3)	4(2)	-16(2)	0(2)
Na2	28(3)	12(3)	30(3)	-4(2)	4(2)	4(2)
Se1	8,8(6)	4,1(6)	7,2(4)	0,3(4)	2,4(4)	0,9(4)
Se2	6,5(5)	8,1(6)	8,2(4)	-2,8(4)	2,5(4)	-2,7(4)
Se3	8,9(6)	4,2(7)	7,1(5)	0,0(4)	1,9(4)	-0,1(4)
Se4	7,6(5)	6,0(6)	8,7(5)	-2,4(4)	3,1(4)	-1,9(4)
O11	28(4)	6(5)	31(4)	-8(3)	14(4)	-2(3)
O12	10(4)	19(5)	12(3)	1(3)	-3(3)	5(3)
O13	12(5)	24(6)	11(4)	2(3)	4(3)	0(4)
O14	19(4)	3(4)	11(3)	3(3)	8(3)	1(3)
O21	2(4)	16(5)	40(5)	13(4)	3(3)	2(3)
O22	18(5)	9(5)	30(5)	-11(3)	10(4)	0(3)
O23	22(5)	13(5)	18(4)	3(3)	10(3)	-2(3)
O24	19(4)	27(6)	14(4)	-4(3)	8(3)	-8(4)
O31	29(5)	6(5)	20(4)	-9(3)	10(3)	-1(3)
O32	19(4)	14(5)	13(3)	-1(3)	0(3)	-2(3)
O33	15(4)	4(4)	24(4)	6(3)	11(3)	0(3)
O34	5(4)	15(5)	17(4)	-2(3)	6(3)	-1(3)
O41	28(5)	18(5)	10(3)	-2(3)	8(3)	-5(4)
O42	11(4)	25(6)	27(4)	-12(4)	6(3)	1(4)
O43	9(4)	15(5)	26(4)	-7(3)	7(3)	1(3)
O44	24(5)	2(4)	20(4)	1(3)	14(4)	-2(3)
O1	20(5)	17(5)	17(4)	1(4)	6(3)	-6(4)
O2	10(5)	16(5)	15(4)	1(3)	5(3)	-2(3)
O3	16(5)	19(5)	16(4)	2(3)	9(4)	-2(4)
O4	12(4)	12(5)	12(4)	5(3)	2(3)	2(3)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.45 Ausgewählte Abstände in $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) [pm]

		M = La	**Ce**	**Sm**
M1-	O12	255(1)	254(1)	247,5(7)
	O22	275(2)	274(1)	268,7(9)
	O23	264(2)	269(1)	260,2(9)
	O31	254(1)	250(1)	245,4(8)
	O33	251(1)	247(1)	240,0(7)
	O41	254(2)	255(1)	247,4(8)
	O42	249(2)	247(1)	242,1(9)
	O3	256(2)	258(2)	249,0(9)
	O4	260(2)	262(1)	250,4(9)
M2-	O11	248(1)	247(1)	241,2(8)
	O14	251(1)	245(1)	242,0(7)
	O21	244(2)	242(1)	237,3(8)
	O24	259(2)	251(1)	245,7(8)
	O32	254(1)	255(1)	250,2(7)
	O43	288(2)	289(2)	281,2(9)
	O44	264(2)	259(1)	254,8(9)
	O1	258(2)	254(1)	246,8(9)
	O2	266(2)	260(2)	250,3(9)
Na1-	O22	239(2)	242(2)	236(1)
	O23	235(2)	231(2)	231(1)
	O24	273(2)	273(2)	274(1)
	O31	280(2)	283(2)	279(1)
	O43	257(2)	255(1)	251(1)
	O2	265(2)	239(2)	238(1)
Na2-	O14	263(2)	265(1)	261,2(9)
	O22	270(2)	269(1)	263(1)
	O41	272(2)	276(2)	274(1)
	O42	280(2)	280(2)	280(2)
	O43	242(2)	239(2)	238(1)
	O44	236(2)	232(1)	232(1)
	O3	251(2)	251(2)	247(1)
Se1-	O11	164(1)	163(1)	163,1(8)
	O12	162(1)	162(1)	163,9(7)
	O13	163(2)	164(1)	166,2(9)
	O14	163(1)	167(1)	165,1(7)

Tabelle 1.45 *Fortsetzung*

		M = La	Ce	Sm
Se2-	O21	162(2)	164(1)	163,9(8)
	O22	165(2)	162(1)	164,3(9)
	O23	166(1)	163(1)	163,1(9)
	O24	158(2)	165(1)	162,3(8)
Se3-	O31	160(1)	163(1)	162,7(7)
	O32	163(1)	162(1)	161,3(7)
	O33	162(1)	163(1)	163,8(7)
	O34	165(2)	166(1)	164,9(9)
Se4-	O41	165(1)	161(1)	162,7(7)
	O42	163(2)	165(1)	164,2(9)
	O43	163(2)	165(1)	163,9(9)
	O44	161(1)	166(1)	163,1(8)

Tabelle 1.46 Ausgewählte Winkel in $NaM(SeO_4)_2 \bullet 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) [°]

	M = La	Ce	Sm
O11 - Se1 - O12	108,7(7)	110,5(6)	110,6(4)
O11 - Se1 - O13	110,1(8)	110,8(6)	109,5(4)
O11 - Se1 - O14	108,3(6)	107,6(6)	107,5(4)
O12 - Se1 - O13	111,3(8)	110,0(6)	109,5(4)
O12 - Se1 - O14	109,9(6)	109,5(6)	109,8(4)
O13 - Se1 - O14	108,4(8)	108,3(6)	109,9(4)
O21 - Se2 - O22	112,4(9)	112,5(6)	113,3(4)
O21 - Se2 - O23	109,7(9)	109,9(6)	110,6(5)
O21 - Se2 - O24	107,8(9)	108,0(6)	107,4(4)
O22 - Se2 - O23	102,3(9)	103,2(7)	102,0(5)
O22 - Se2 - O24	111,0(9)	112,5(6)	112,0(4)
O23 - Se2 - O24	113,6(8)	110,7(7)	111,5(4)
O31 - Se3 - O32	111,1(7)	110,2(6)	110,8(4)
O31 - Se3 - O33	107,2(6)	107,9(6)	106,5(4)
O31 - Se3 - O34	109,9(8)	109,9(6)	110,2(4)
O32 - Se3 - O33	109,1(7)	110,2(6)	110,6(4)
O32 - Se3 - O34	109,7(7)	110,1(6)	110,0(4)
O33 - Se3 - O34	109,8(7)	108,5(6)	108,6(4)

Tabelle 1.46 *Fortsetzung*

	M = La	Ce	Sm
O41 - Se4 - O42	106,4(8)	106,5(6)	106,2(4)
O41 - Se4 - O43	112,2(8)	111,3(6)	111,5(4)
O41 - Se4 - O44	111,5(8)	111,5(6)	112,3(4)
O42 - Se4 - O43	112,7(8)	112,6(6)	113,8(5)
O42 - Se4 - O44	110,2(8)	112,1(6)	111,9(5)
O43 - Se4 - O44	103,9(7)	102,9(7)	101,2(5)

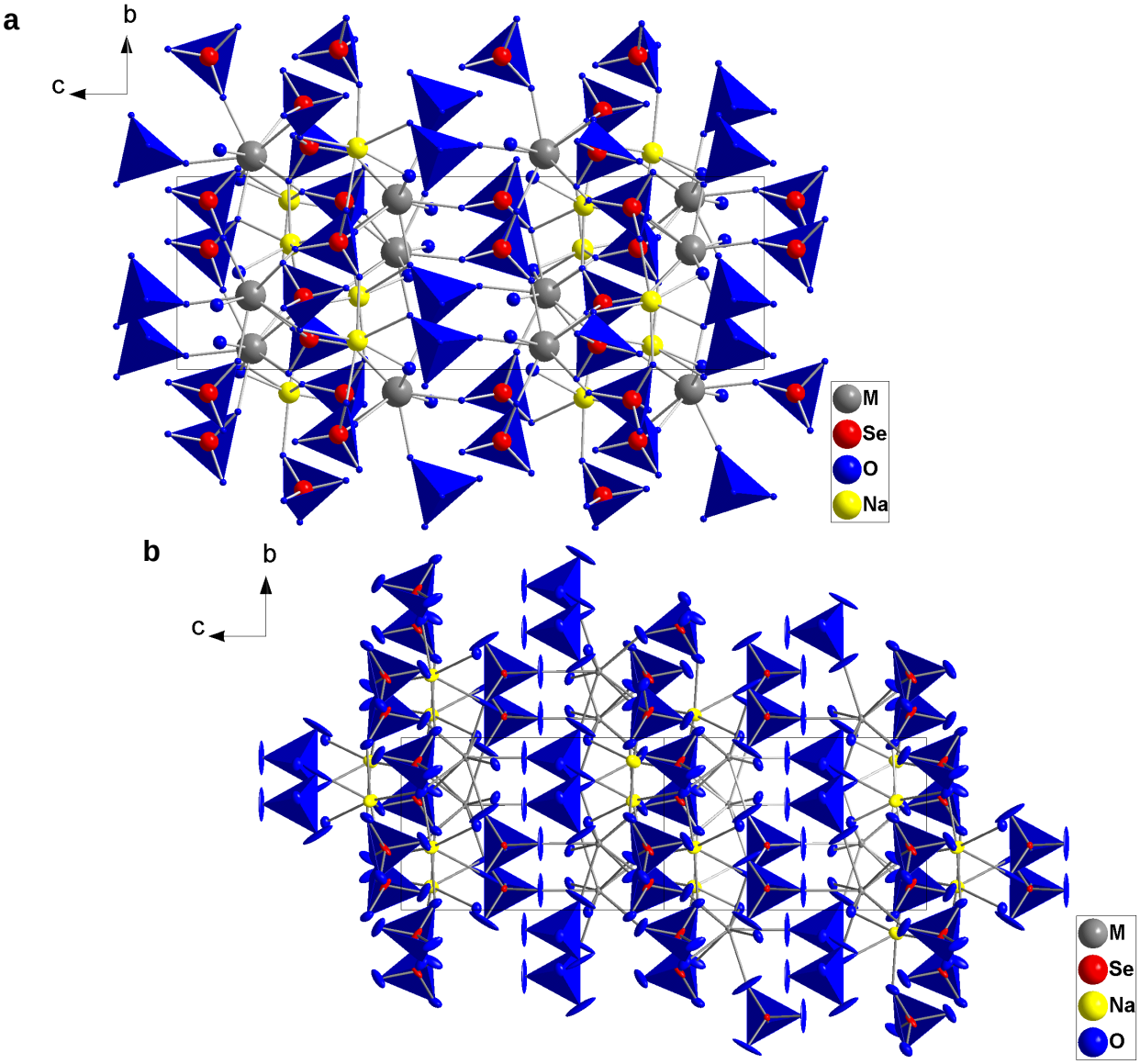


Abb. 1.30 **a** Blick auf die Gesamtstruktur von $NaM(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (M = La, Ce, Sm) entlang [100]

b Darstellung der Kristallstruktur unter Anwendung der früher postulierten kleineren Zelle [79] entlang [100]; es sind zwei Elementarzellen eingezeichnet; die Atome sind mit anisotropen Schwingungsellipsoiden gezeigt

1.3.4 $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

1.3.4.1 Einleitung

1988 beschrieben S. M. Ovanisyan und I. D. Iskhakova mit $Na_{3,68}Dy_{1,44}(SeO_4)_4$ die erste und bislang einzige an Einkristallen untersuchte nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung aus Selten-Erd- und Selenat-Ionen [22]. Nun konnte mit $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ ein weiteres Mitglied der Reihe $Na_{5-3x}M_{1+x}(SeO_4)_4$ hergestellt werden.

1.3.4.2 Synthese

Setzt man Na_2SeO_4 und Er_2O_3 im molaren Verhältnis 3:1 in 20%iger Selensäure um und lässt die Lösung an der Luft stehen, so kristallisieren nach wenigen Tagen hellrosafarbene, durchscheinende Kristalle der Zusammensetzung $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ aus. Das Pulverdiffraktogramm zeigt, dass sich diese Verbindung als Hauptprodukt bildet. Auch bei der analogen Umsetzung im Verhältnis 2:1 entsteht diese Phase, allerdings deutet das Pulverdiffraktogramm auf eine deutliche Verunreinigung durch andere Verbindungen hin. Setzt man Na_2SeO_4 und Er_2O_3 im molaren Verhältnis 1:1 um, so entsteht, wie bereits unter 1.3.2 beschrieben, zunächst das saure ternäre Selenat $NaEr(HSeO_4)(SeO_4)\bullet 5H_2O$, welches sich nach etwa einem Jahr zur Titelverbindung umsetzt.

1.3.4.3 Kristallstruktur

Die Verbindung $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ kristallisiert mit der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. Die Na^+-Ionen befinden sich auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen, wobei die spezielle Lage 4a mit 91% teilbesetzt ist, während auf der zweiten, allgemeinen Lage die $Na(1)^+$-Ionen zu ca. 8% durch $Er(2)^{3+}$-Ionen ersetzt sind (Tabelle 1.48). Ein zweites Er^{3+}-Ion (Er1) besetzt die spezielle Lage 4b. Das $Na(2)^+$-Ion ist verzerrt tetraedrisch von vier SeO_4^{2-}-Gruppen umgeben. Dabei ist jeweils ein Sauerstoffatom der Selenat-Gruppen 287 pm vom Na^+-Ion entfernt (Tabelle 1.50). Ein zweites Sauerstoffatom jeder SeO_4^{2-}-Gruppe ist 346 pm entfernt. Mit einem Sauerstoff-Natrium-Abstand von 359 pm sind vier weitere SeO_4^{2-}-Gruppen in der Koordinationssphäre des Na^+-Ions vorhanden, somit kann man die Koordinationszahl mit 4+4+4 angeben (Abb. 1.31). Die teils durch Na^+- teils durch Er^{3+}-Ionen besetzte Lage hat eine Koordinationszahl von 7. Hier koordinieren die Sauerstoffatome von sechs SeO_4^{2-}-Gruppen unregelmäßig an das Metallkation, die Sauerstoff-Metall-Abstände liegen im Bereich von 241 bis 296 pm (Tabelle 1.50). An der „offenen“ Seite befindet sich im Abstand von 297 pm ein Na^+-Ion. Er1 ist quadratisch-antiprismatisch von Sauerstoffatomen umgeben. Acht SeO_4^{2-}-Gruppen koordinieren so an das Metall-Kation. Für die SeO_4^{2-}-Gruppe ergibt sich eine Verknüpfung zu zwei Er1-

Lagen, einer Na2-Lage und sechs gemischten Na^{+}/Er^{3+}-Lagen (Na1/Er2). Alle Koordinationen sind in Abbildung 1.31 dargestellt. Durch Verknüpfung der beschriebenen Koordinationspolyeder ergibt sich ein dreidimensionales Raumgitter (Abb. 1.32).

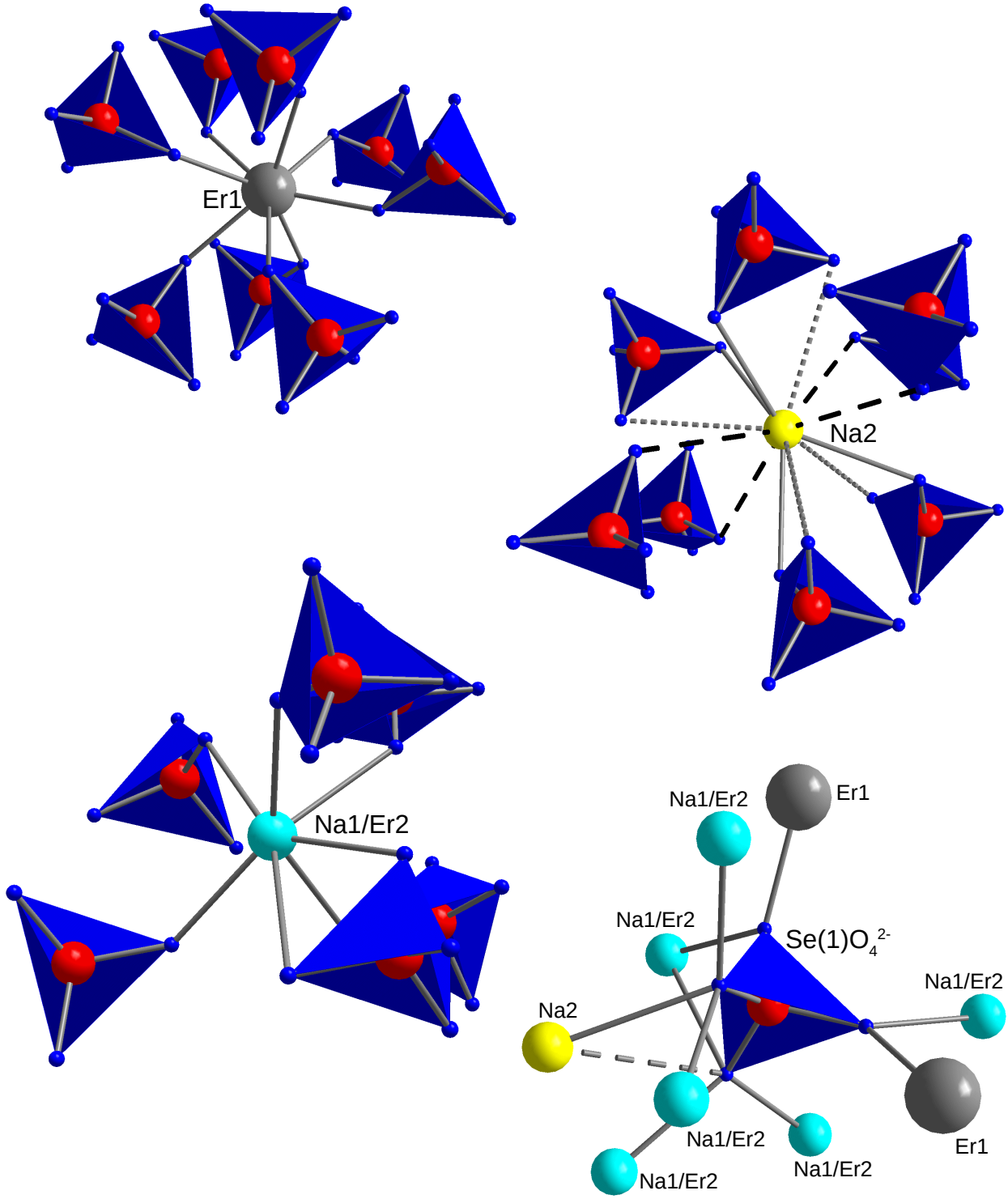


Abb. 1.31 Koordinationen der Kationen und Verknüpfung der SeO_4^{2-}-Gruppe in $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$; die grauen, gestrichelten Bindungen zu Na2 sind 346 pm, die schwarzen, gestrichelten Bindungen sind 359 pm lang

Tabelle 1.47 Kristallographische Daten von $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	883,521
Gitterkonstanten	a = 1067,7(1) pm
	c = 1235,8(2) pm
Molares Volumen [cm^3/mol]	212,11(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88)
Messgerät	Stoe IPDS
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	$5° < 2\theta < 54°$
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-16 \leq l \leq 16$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 200°$; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	19,424
Gemessene Reflexe	7667
Symmetrieunabhängige Reflexe,	772
davon mit $I > 2\sigma(I)$	688
R_{int}	0,0466
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	1,200
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0465; 0,1051
R1; wR2 (alle Daten)	0,0522; 0,1072
Extinktionskoeffizient	0,00027(7)

Tabelle 1.48 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Er1	4b	0	0,25	0,625	12,8(3)
Na1*	16f	0,2579(3)	0,1494(3)	0,0992(3)	26(2)
Er2*	16f	0,2579(3)	0,1494(3)	0,0992(3)	26(2)
Na2**	4a	0	0,25	0,125	156(22)
Se1	16f	0,09399(9)	0,08060(9)	0,37618(9)	7,4(3)
O11	16f	0,1018(8)	0,9401(7)	0,4323(7)	14(2)
O12	16f	0,9608(7)	0,0995(8)	0,3141(7)	16(2)
O13	16f	0,2117(8)	0,1032(8)	0,2954(7)	17(2)
O14	16f	0,1119(7)	0,1852(7)	0,4729(6)	9(2)

* Besetzungsverhältnis Na1 / Er2: 0,925(5) / 0,075(5)
** Besetzung Na2: 0,90(9)
$U_{eq} = 1/3\ (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle 1.49 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er1	13,1(4)	13,1(4)	12,1(5)	0	0	0
Na1	30(2)	29(2)	18(2)	9(1)	-6(1)	-17(1)
Er2	30(2)	29(2)	18(2)	9(1)	-6(1)	-17(1)
Na2	213(32)	213(32)	41(15)	0	0	0
Se1	5,6(5)	9,2(5)	7,4(5)	-3,8(4)	-0,9(4)	1,2(3)
O11	20(4)	4(4)	16(4)	-5(3)	-4(3)	4(3)
O12	8(4)	21(4)	19(4)	-10(3)	-11(3)	3(3)
O13	14(4)	21(4)	17(4)	0(3)	6(3)	0(3)
O14	14(4)	6(4)	8(3)	-5(3)	-4(3)	2(3)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 1.50 Ausgewählte Abstände in $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ [pm]

Na1/Er2-	O11	272,3(9)	Er1-	O11 (4x)	240,9(8)
	O12	241,2(9)		O14 (2x)	233,3(7)
	O12	247,5(9)		O14 (2x)	233,3(8)
	O13	242,2(9)			
	O13	252,3(9)	Na2-	O12 (4x)	286,7(9)
	O13	296,2(9)		O13 (4x)	346,4
	O14	241,8(8)		O13 (4x)	359,2
Se1-	O11	165,5(8)			
	O12	162,9(8)			
	O13	162,3(8)			
	O14	164,7(7)			

Tabelle 1.51 Ausgewählte Winkel in $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ [°]

O11 - Se1 - O12	110,7(4)
O11 - Se1 - O13	110,7(4)
O11 - Se1 - O14	107,8(4)
O12 - Se1 - O13	111,6(4)
O12 - Se1 - O14	111,1(4)
O13 - Se1 - O14	104,8(4)

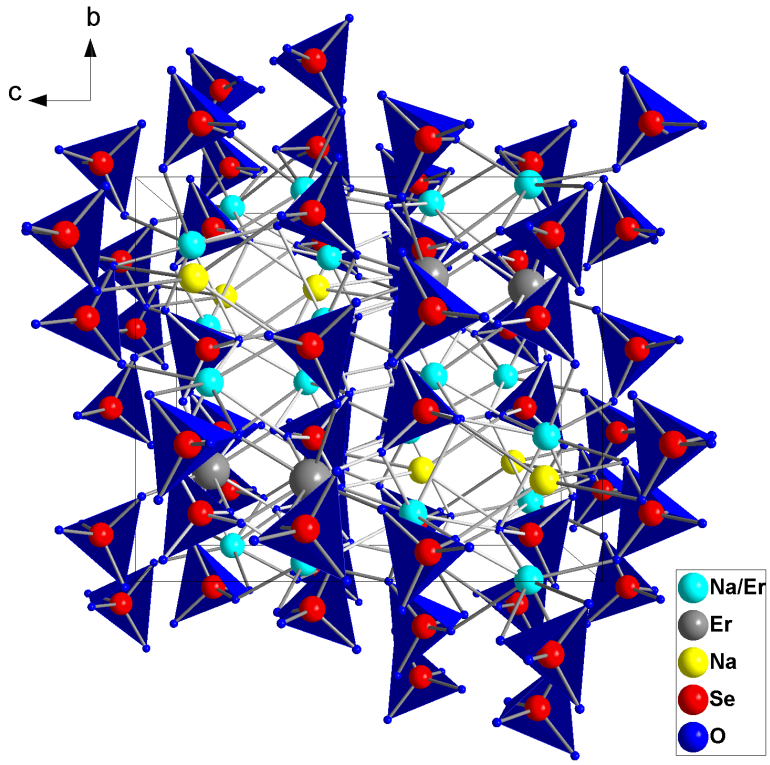


Abb 1.32 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$ entlang [100]

1.3.4.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Das Produkt aus der Umsetzung von Na_2SeO_4 und Er_2O_3 (molares Verhältnis 3:1) in 20%iger Selensäure wurde pulverdiffraktometrisch untersucht. Es ist möglich, die Gitterkonstanten wie folgt zu verfeinern:

Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$I4_1/a$
Gitterkonstanten:	a = 1062,6(8) pm
	c = 1228(2) pm
	V = 1386,9(3) Å^3
	V_m = 208,80(5) cm^3/mol

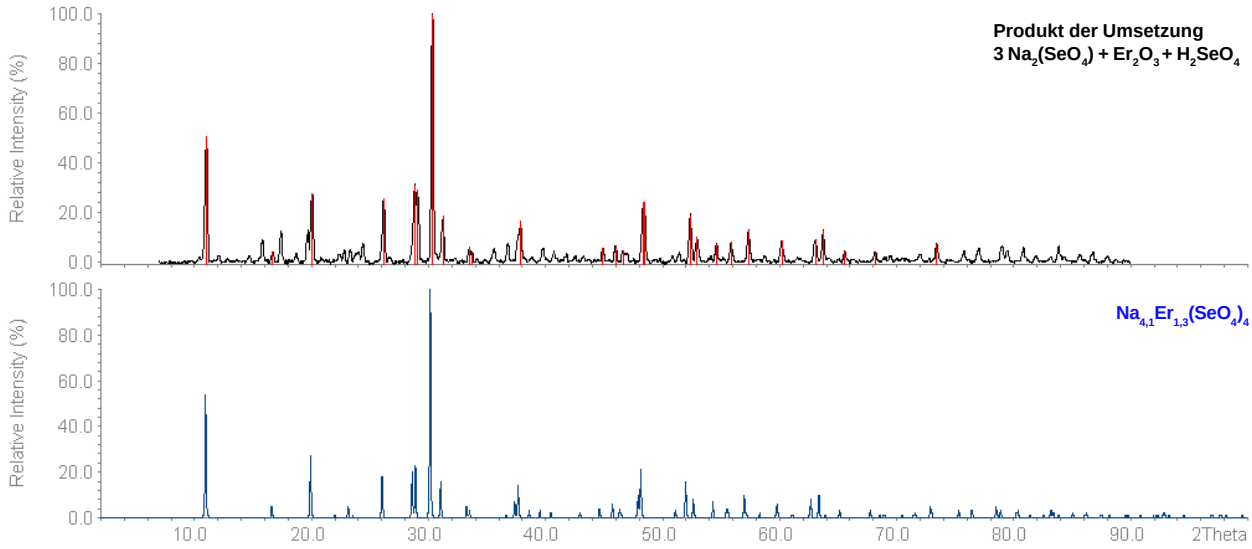


Abb. 1.33 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Na_2SeO_4 und Er_2O_3 in 20%iger Selensäure (molares Verhältnis 3:1) und Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm für $Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

2 Selenite von Selten-Erd-Elementen

2.1 Selenit-Hydrate

2.1.1 Einleitung

Die Synthese von Selten-Erd-Sulfiten stellt sich aufgrund der geringen Stabiltät der Oxidationsstufe +IV für Schwefel als sehr schwierig heraus. So sind mit $Gd_2(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$ [81] und $(NH_4)_3Dy(SO_3)_3 \cdot H_2O$ [82] lediglich zwei Verbindungen strukturell bekannt. Die Herstellung von Selten-Erd-Seleniten ist dagegen erheblich einfacher. Dieses liegt vor allem an der großen Stabilität der Oxidationsstufe +IV des Selens. Aus diesem Grunde ist bereits eine erhebliche Anzahl von Verbindungen bekannt. Reine Selenit-Hydrate können jedoch im Unterschied zu den Selenaten nicht einkristallin erhalten werden. Vielmehr bilden sich saure Selenite, teils in Form von Hydraten, aus. Zu nennen sind hier $Pr_2(HSeO_3)_2(SeO_3)_2$ [83], $La(HSe_2O_6)$ [13], $Sc(HSeO_3)_3$ [84] und $Y(Se_2O_5)NO_3 \cdot 3H_2O$ [85]. Die Verbindungen $Nd_2(Se_2O_5)_3(H_2SeO_3) \cdot 2H_2O$ [86] und $Pr(HSeO_3)(H_2SeO_3)(Se_2O_5)$ [87] enthalten sogar Moleküle von Seleniger Säure.
Die im Folgenden beschriebene Verbindung $Nd(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$ ist bereits von de Pedro et al. 1994 beschrieben worden [88], auch die isotype Samarium-Verbindung ist bekannt [12]. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse werden dargestellt und mit den vorhandenen Literaturdaten verglichen.

2.1.2 $Nd(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$

2.1.2.1 Synthese

Löst man $Nd_2(CO_3)_3$ bis zur Sättigung in 20%iger Seleniger Säure, so fällt direkt ein feinkristallines Pulver aus, das sich mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie als $Nd(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$ identifizieren lässt. Löseversuche in verschiedenen Lösungsmitteln und -gemischen, wie Methanol/Wasser, schlugen fehl. Auf hydrothermalem Wege konnten schließlich Einkristalle in einer für die Einkristallstrukturanalyse ausreichenden Größe erhalten werden. Dazu wurde das Pulver mit Wasser in einen Teflonautoklaven gefüllt. Der Teflonautoklav wurde mit einem Edelstahlgehäuse fest verschlossen und dann aufrecht in einen regelbaren Ofen gestellt. Die Probe wurde dem in Tabelle 2.1 aufgeführten Temperaturprogramm unterzogen.

Tabelle 2.1 Temperaturprogramm für die hydrothermale Kristallisation von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Aufheizrate	10°C/h
Reaktionstemperatur	200°C
Reaktionszeit	72h
Abkühlrate	1°C/h ⟶ 170°C
	2°C/h ⟶ 130°C
	5°C/h ⟶ 30°C

2.1.2.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ kann in der orthorhombischen, azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ beschrieben werden. Das Nd^{3+}-Ion ist verzerrt quadratisch-antiprismatisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.1). Die Sauerstoffatome gehören zu vier SeO_3^{2-}-Gruppen, zwei $HSeO_3^-$-Gruppen und einem Wassermolekül. Eine SeO_3^{2-}-Gruppe greift chelatisierend an. Die $HSeO_3^-$-Gruppe verknüpft zwei Nd^{3+}-Ionen miteinander, die SeO_3^{2-}-Gruppe vier. In der Struktur bilden sich Schichten in der (001)-Ebene (Abbildung 2.2). Das Verknüpfungsmuster der Schichten ist gemäß $^2_\infty[Nd(HSeO_3)_{2/2}(SeO_3)_{4/4}(H_2O)]$ zu beschreiben. Sie werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Die OH-Einheit in der $HSeO_3^-$-Gruppe konnte anhand des mit 176 pm deutlich längeren Se2-O21-Abstandes verglichen mit den anderen Se-O-Abständen identifiziert werden. Hier bestehen mit Donor-Akzeptor-Abständen von 273 pm starke Wasserstoffbrücken zu einem Sauerstoffatom einer $HSeO_3^-$-Gruppe der benachbarten Schicht. Zwischen den Schichten ist ein zusätzliches Wassermolekül als Kristallwasser eingelagert. Die Abstände der Sauerstoffatome der beiden Wassermoleküle sind mit 267 pm sehr kurz, was ebenfalls auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Das Kristallwassermolekül besitzt einen Donor-Akzeptor-Abstand von 287 pm zu einem Sauerstoffatom der SeO_3^{2-}-Gruppe. In der Struktur fallen für Verbindungen mit Selenit-Gruppen typische, große Hohlräume auf, die der Aufnahme der freien Elektronenpaare der pseudotetraedrischen Anionen dienen. Diese sind besonders gut entlang [010] zu erkennen (Abb. 2.2). Aufgrund der racemischen Verzwilligung des Kristalls konnten die Wasserstoffatomlagen im Gegensatz zu den in der Literatur [88] angegebenen Daten nicht bestimmt werden.

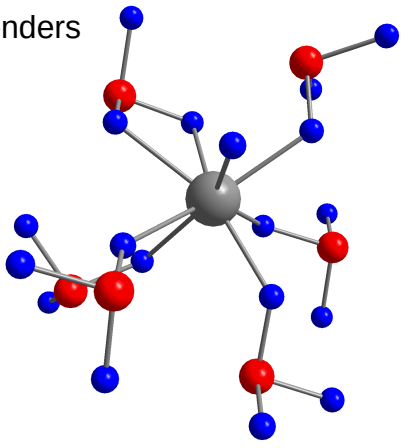


Abb. 2.1 Koordinationssphäre des Nd^{3+}-Ions in der Kristallstruktur von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Tabelle 2.2 Kristallographische Daten von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	435,20
Gitterkonstanten	a = 674,3(1) pm
	b = 709,3(1) pm
	c = 1642,4(3) pm
Molares Volumen [cm^3/mol]	118,27(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	170 K
Messbereich	$5° < 2\theta < 52°$
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 8$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-21 \leq l \leq 21$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 250°$; 2°
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	15,877
Gemessene Reflexe	7731
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1457
davon mit $I > 2\sigma(I)$	1410
R_{int}	0,0260
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	1,127
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0183; 0,0435
R1; wR2 (alle Daten)	0,0193; 0,0438
Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen	43 / 57

Tabelle 2.3 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Nd1	4a	0,12626(3)	0,61094(4)	0,28633(1)	7,04(8)
Se1	4a	0,65628(6)	0,61427(8)	0,22624(3)	8,1(1)
Se2	4a	0,14877(7)	0,81040(8)	0,07851(3)	11,2(1)
O11	4a	0,1920(5)	0,2886(6)	0,2385(2)	11,4(8)
O12	4a	0,1902(5)	0,9363(6)	0,2426(2)	10,1(8)
O13	4a	0,4762(5)	0,6071(6)	0,2977(2)	12,6(7)
O21	4a	0,0914(6)	0,7069(7)	0,9839(2)	19,8(9)
O22	4a	0,0769(5)	0,4044(6)	0,4042(2)	14,0(8)
O23	4a	0,1474(5)	0,6143(6)	0,1369(2)	14,0(7)
O1	4a	0,3866(9)	0,3049(9)	0,0615(3)	42,8(2)
O2	4a	0,1138(7)	0,8132(6)	0,4071(2)	22,0(9)

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

Tabelle 2.4 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	4,1(1)	6,3(2)	10,7(1)	0,2(1)	0,20(9)	0,0(1)
Se1	4,7(2)	8,3(3)	11,4(2)	-0,2(2)	-0,9(2)	0,4(2)
Se2	11,1(2)	11,4(3)	11,1(2)	-0,2(2)	1,7(2)	0,4(2)
O11	8(2)	9(2)	17(2)	-1(2)	-3(1)	2(1)
O12	6(2)	6(2)	19(2)	1(1)	1(1)	-2(1)
O13	3(2)	16(2)	18(2)	-3(2)	1(1)	-1(2)
O21	23(2)	24(3)	12(2)	-7(2)	2(2)	2(2)
O22	14(2)	16(2)	12(2)	2(2)	-2(1)	-7(2)
O23	19(2)	9(2)	14(2)	0(1)	-1(1)	5(2)
O1	53(3)	57(4)	18(2)	5(2)	3(2)	38(3)
O2	30(2)	19(2)	17(2)	-1(2)	-2(2)	7(2)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 2.5 Ausgewählte Abstände in $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ [pm]

Nd1-	O11	252,2(4)	Se1-	O11	170,6(4)
	O11	245,8(4)		O12	171,1(4)
	O12	245,6(4)		O13	169,0(3)
	O12	251,3(4)			
	O13	236,7(3)	Se2-	O21	176,2(4)
	O22	245,1(4)		O22	168,5(4)
	O23	245,8(3)		O23	169,0(4)
	O2	244,9(4)			
O23-	O21	273,3	O2-	O11	287,2

Tabelle 2.6 Ausgewählte Winkel in $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ [°]

O11 - Se1 - O12	94,0(2)	O21 - Se2 - O22	96,6(2)
O11 - Se1 - O13	102,5(2)	O21 - Se2 - O23	99,0(2)
O12 - Se1 - O13	101,8(2)	O22 - Se2 - O23	103,0(2)

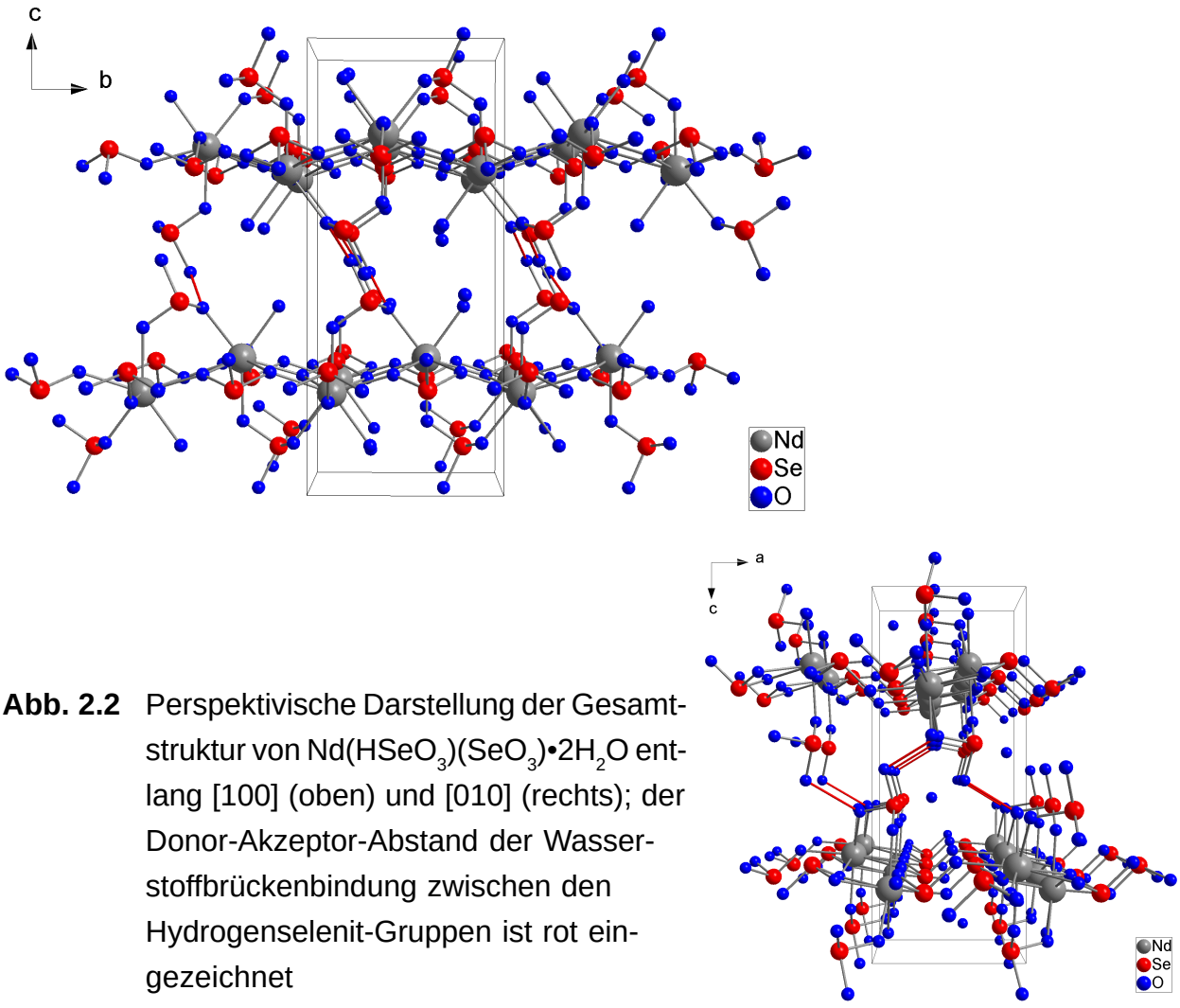


Abb. 2.2 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ entlang [100] (oben) und [010] (rechts); der Donor-Akzeptor-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydrogenselenit-Gruppen ist rot eingezeichnet

2.1.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ auf dem unter 2.1.2.1 beschriebenen Weg als phasenreines Produkt entsteht. Die Gitterkonstanten konnten wie folgt verfeinert werden:

a = 672,9(3) pm
b = 709,6(2) pm
c = 1644,5(5) pm
V = 785,3(6) Å^3
V_m = 118,23(9) cm^3/mol

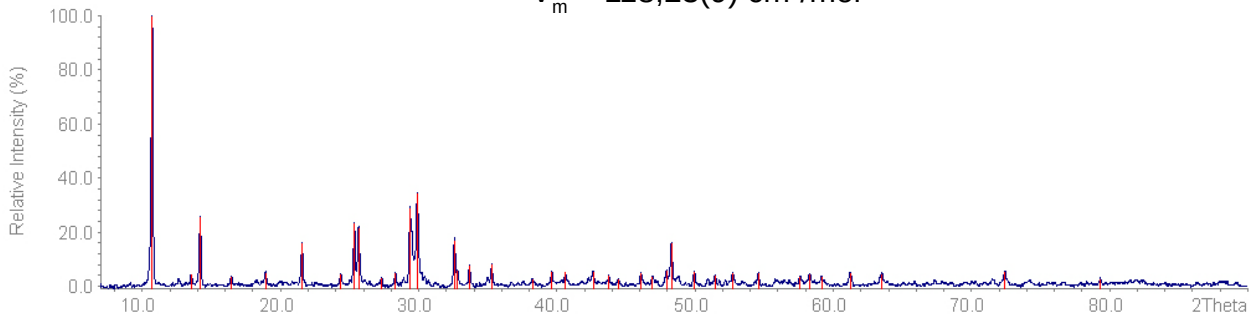


Abb 2.3 Pulverdiffraktogramm von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

2.1.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Einige Kristallite von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$ wurden mit Kaliumbromid verrieben, und mit dem daraus hergestellten Pressling wurde ein Schwingungsspektrum aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Tabelle 2.7 aufgeführt, und eine Zuordnung konnte mit Hilfe von Literaturdaten erfolgen [77, 89-92].

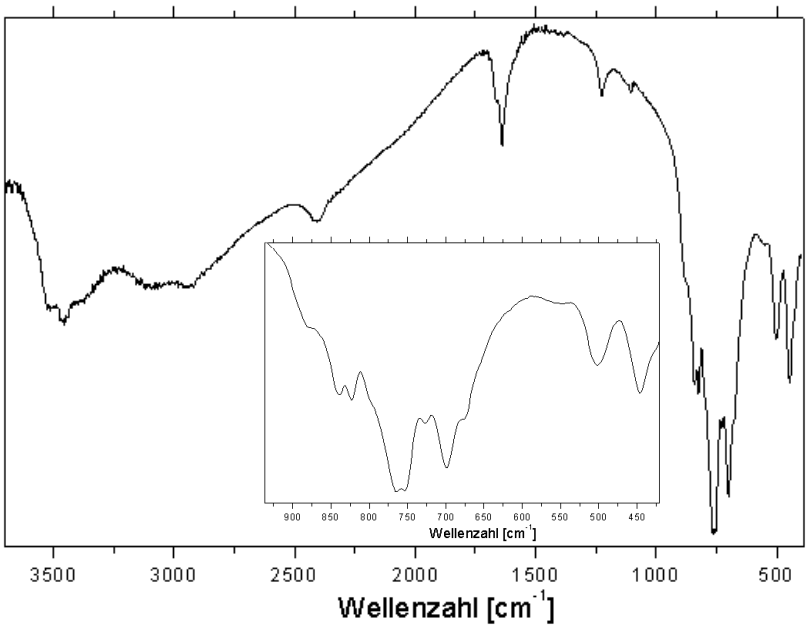


Abb. 2.4 IR-Spektrum von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Tabelle 2.7 IR-Banden von $Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung	Lage im freien Ion [91]
446	mittel		
502	mittel	$\delta_s(SeO_3^{2-})$	425
674	Schulter		
698	stark	ν(Se-OH)	621
729	schwach		
754	sehr stark	$\nu_{as}(SeO_3^{2-})$	740
764	sehr stark		
797	Schulter		
823	schwach	$\nu_s(SeO_3^{2-})$	810
842	schwach		
881	Schulter		
1229	schwach	δ(SeOH)	1235
1640	mittel	$\delta(H_2O)$	1595
2411	mittel	starke H-Brücken nach [91]	
2927	mittel	starke H-Brücken nach [91]	
3109	mittel	starke H-Brücken nach [91]	
3461	breit, stark	$\nu(H_2O)$	3657, 3756

Das Schwingungspektrum zeigt sowohl Banden der SeO_3^{2-}-Gruppe als auch solche der $SeO_2(OH)^-$-Gruppe. Die Lagen der Banden sind im Vergleich zu denen im freien Ion zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die Banden im Bereich von 2400 bis 3109 cm-3 weisen auf starke Wasserstoff-Brücken hin. In der Literatur [88] wird für diese Verbindung nur ein Bereich der Banden angegeben, diese Angaben stimmen jedoch mit den hier ermittelten Banden überein.

2.2 Wasserfreie Selenite

2.2.1 Einleitung

Obwohl die wasserfreien Selenite der Selten-Erd-Elemente vielfach untersucht und in vielen Veröffentlichungen beschrieben wurden, waren ihre Kristallstrukturen bisher weitgehend unbekannt. Verbindungen der Zusammensetzung $M_2Se_3O_9$ wurden bei thermochemischen Untersuchungen der Systeme M_2O_3 / SeO_2 sowie bei der Zersetzung von

Hydraten oder sauren Seleniten gefunden, die Substanzen fielen jedoch immer als Pulver an [93, 94]. Bis zum Jahre 2000 war lediglich die Kristallstruktur des Cer(IV)selenites, $Ce(SeO_3)_2$, bekannt [95]. Mit $La_2(SeO_3)_3$ wurde dann das erste Selenit der dreiwertigen Selten-Erd-Elemente anhand von Einkristalldaten charakterisiert [96]. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ist nun ein Überblick über die Reihe der Selten-Erd-Selenite möglich.

2.2.2 Cerselenit

2.2.2.1 Synthese

In eine Quarzglasampulle wird ein Gemisch aus CeO_2, SeO_2 und NaCl als Flussmittel (molares Verhältnis 2 / 3 / 10) gefüllt. Die unter Vakuum abgeschmolzene Ampulle wird in einem Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt und 72 Stunden auf 830°C geheizt. Nach der Umsetzung haben sich an der Glaswand rote Kristalle gebildet, während sich im Ampullen-Inneren ein gelbes Pulver findet. Das Produktgemisch wird kurz mit Wasser gewaschen, um das Flussmittel (NaCl) zu entfernen. Bei den roten Kristallen handelt es sich um das bereits bekannte $Ce^{4+}(SeO_3)_2$ [95], das gelbe Pulver lässt sich mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie als $Ce^{3+}{}_2(SeO_3)_3$ identifizieren, das isotyp zur bekannten Lanthanverbindung [96] kristallisiert. Die Einwaagen und das durchgeführte Temperaturprogramm sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Tabelle 2.8 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von CeO_2 und SeO_2

Substanz	**Einwaage**	**Stoffmenge**	**molares Verhältnis**
CeO_2	0,1995g	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$ mol	2
SeO_2	0,1931g	$1{,}74 \cdot 10^{-3}$ mol	3
NaCl	0,3399g	$5{,}81 \cdot 10^{-3}$ mol	10

Aufheizrate	10°C/h
Zieltemperatur	830°C
Reaktionszeit	72h
Abkühlrate	1°C/h ⟶ 780°C
	2°C/h ⟶ 700°C
	5°C/h ⟶ 30°C

2.2.2.2 Kristallstruktur von $Ce(SeO_3)_2$

Die Verbindung $Ce(SeO_3)_2$ kristallisiert mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Ce^{4+}-Ion ist verzerrt zweifach-überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.5). Die Sauerstoffatome gehören zu drei $Se(1)O_3^{2-}$- und vier $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen, wobei eine $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe chelatisierend angreift. Somit verknüpft die $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppe drei und die $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe vier Ce^{4+}-Ionen miteinander, so dass sich nach dem Niggli-Formalismus die Struktur gemäß $[Ce(Se(1)O_3)_{3/3}(Se(2)O_3)_{4/4}]$ beschreiben lässt. In Richtung [100] erkennt man Kanäle, die der Aufnahme der freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppen dienen (Abb. 2.6). Der kürzeste Selen-Selen-Abstand in diesen Kanälen beträgt 382 pm.

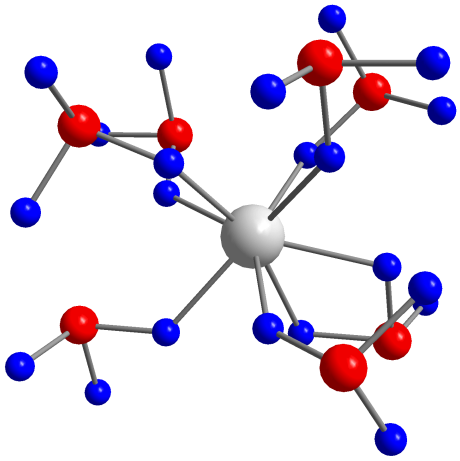


Abb. 2.5 Verzerrt zweifach-überkappt trigonal-prismatische Umgebung von Ce^{4+} in $Ce(SeO_3)_2$

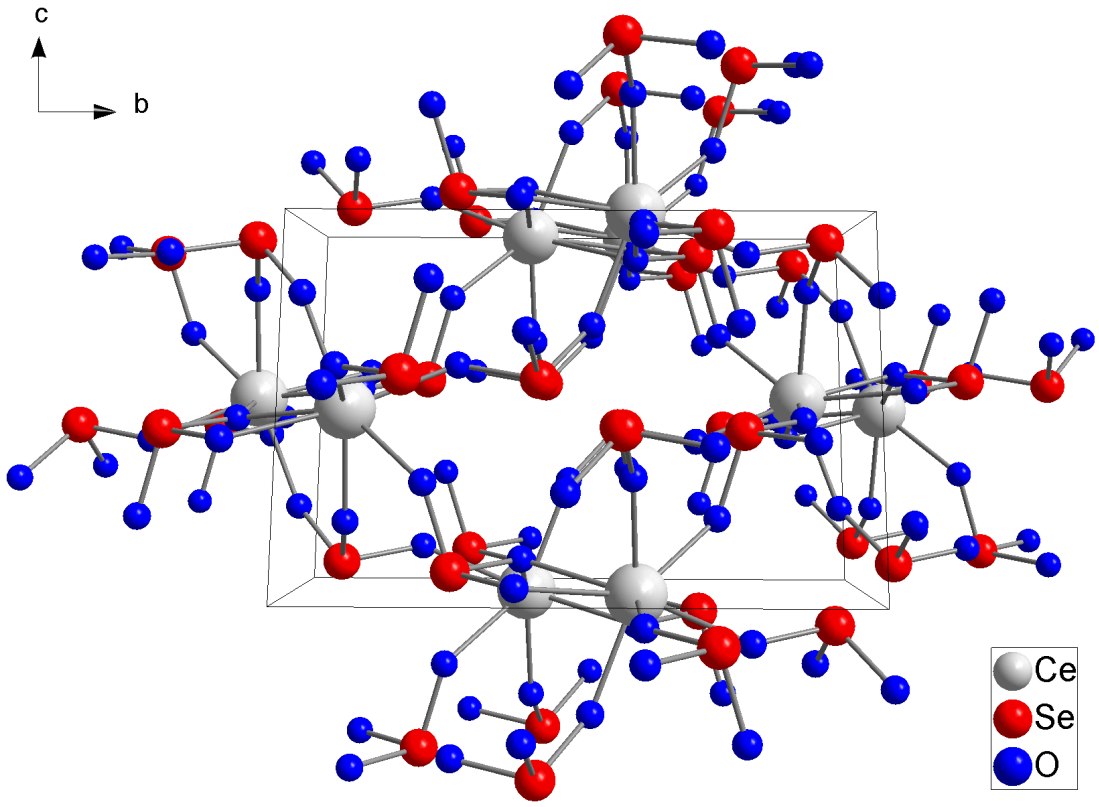


Abb. 2.6 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $Ce(SeO_3)_2$ entlang [100]

Tabelle 2.9 Kristallographische Daten von $Ce(SeO_3)_2$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	394,04
Gitterkonstanten	a = 705,3(2) pm
	b = 1062,8(2) pm
	c = 730,2(2) pm
	β = 107,04(3)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	78,78(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	7° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 8
	-12 ≤ k ≤ 12
	-8 ≤ l ≤ 8
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	22,561
Gemessene Reflexe	4068
Symmetrieunabhängige Reflexe,	988
davon mit I >2σ(I)	720
R_{int}	0,0724
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,880
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0286; 0,515
R1; wR2 (alle Daten)	0,0476; 0,549
Extinktionskoeffizient	0,0012(2)

Tabelle 2.10 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Ce(SeO_3)_2$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Ce1	4e	0,23975(7)	0,40384(5)	0,98593(7)	7,3(2)
Se1	4e	0,2782(1)	0,06945(9)	0,0640(1)	8,5(2)
Se2	4e	0,2611(1)	0,21665(9)	0,5691(1)	8,4(2)
O11	4e	0,3165(9)	0,4798(7)	0,2897(9)	14(2)
O12	4e	0,193(1)	0,2124(7)	0,103(1)	18(2)
O13	4e	0,5244(9)	0,0888(7)	0,1839(9)	16(2)
O21	4e	0,358(1)	0,2622(6)	0,7992(9)	13(2)
O22	4e	0,4051(8)	0,6009(7)	0,9080(8)	11(1)
O23	4e	0,4267(8)	0,1052(6)	0,5409(8)	10(1)

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

Tabelle 2.11 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Ce(SeO_3)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	5,5(2)	6,0(3)	10,9(3)	-0,3(2)	3,2(2)	0,4(2)
Se1	7,1(4)	8,6(6)	9,9(5)	0,9(3)	2,5(3)	0,6(3)
Se2	7,1(4)	6,7(6)	11,8(5)	-1,1(3)	3,3(3)	-0,3(3)
O11	6(3)	20(4)	14(3)	-5(3)	2(2)	4(3)
O12	28(4)	6(4)	29(4)	8(3)	22(3)	8(3)
O13	9(3)	21(4)	17(3)	7(3)	2(2)	0(3)
O21	14(4)	8(4)	12(4)	-8(3)	-2(3)	4(2)
O22	4(3)	12(4)	19(3)	3(3)	6(2)	4(3)
O23	9(3)	5(4)	17(3)	-5(3)	7(2)	-4(2)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

2.2.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Untersucht man das Produkt aus der unter 2.2.2.1 beschriebenen Umsetzung von CeO_2 mit SeO_2 in NaCl pulverdiffraktometrisch, so erkennt man den Grund für die optisch beobachtete Zweiphasigkeit. Während zur Glaswand hin keine Reduktion des Ce^{4+} stattfindet und sich somit die unter 2.2.2.2 beschriebenen roten Kristalle der Zusammensetzung $Ce(SeO_3)_2$ bilden, bildet sich im Inneren der Ampulle die Ce^{3+}-Verbindung $Ce_2(SeO_3)_3$ in Form eines gelben Pulvers aus. Des Weiteren kann im Diffraktogramm ein Rest CeO_2 gefunden werden. $Ce_2(SeO_3)_3$ kristallisiert isotyp zur bereits bekannten Lanthanverbindung in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Die Gitterkonstanten konnten anhand der Pulverdaten verfeinert werden:

Verbindung:	$Ce_2(SeO_3)_3$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma
Gitterkonstanten:	a = 836,1(7) pm
	b = 1420,1(7) pm
	c = 704,3(6) pm
	V = 836(1) Å^3

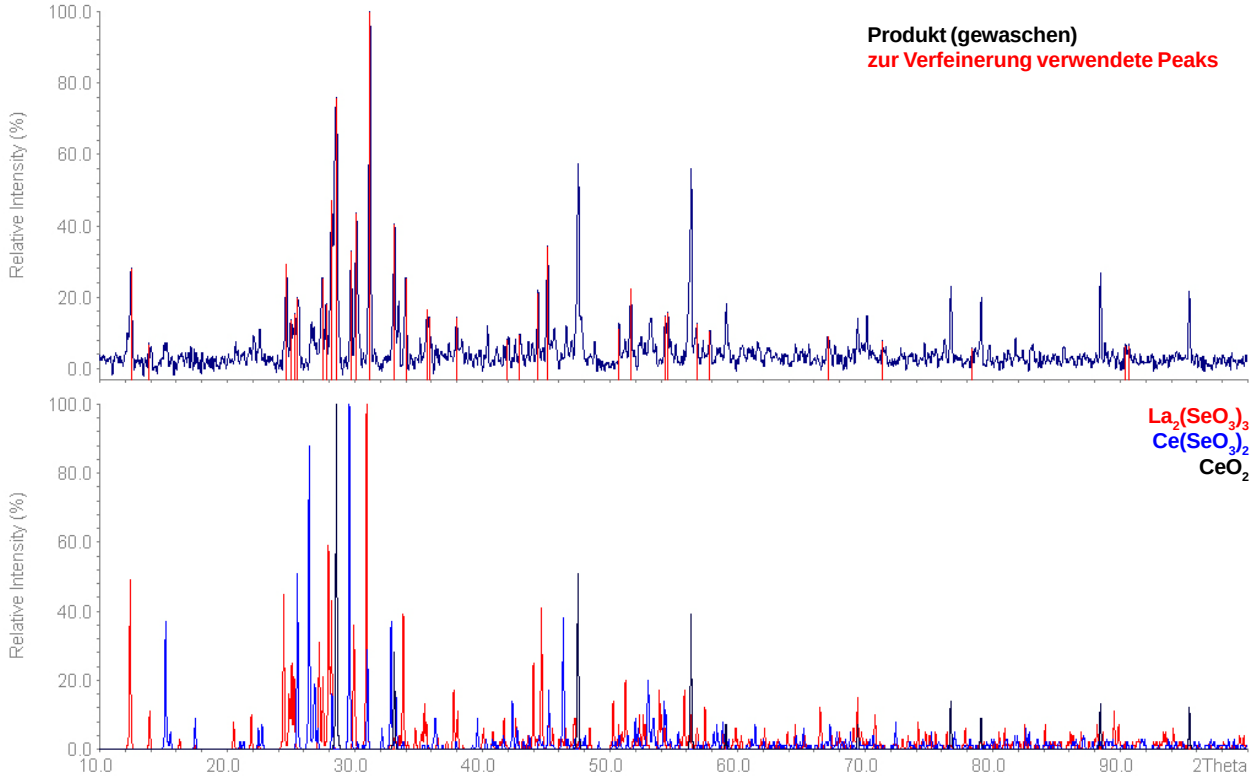


Abb. 2.7 Pulverdiffraktogramm des gewaschenen Produktes aus der Umsetzung von CeO_2 mit SeO_2 in NaCl-Schmelze und Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von $La_2(SeO_3)_3$, $Ce(SeO_3)_2$ und CeO_2; im oberen Diffraktogramm sind die zur Verfeinerung der Gitterkonstanten von $Ce_2(SeO_3)_3$ verwendeten Peaks eingezeichnet

2.2.3 $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

2.2.3.1 Synthese

Ein Gemisch aus Nd_2O_3 bzw. Pr_6O_{11}, SeO_2 und NaCl wird in eine Kieselglasampulle gefüllt. Diese wird unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt. Der Ofen wird für 72 Stunden auf 830°C geheizt und dann langsam abgekühlt. Das Temperaturprogramm sowie die Einwaagen sind in Tabelle 2.12 angegeben. Es entstehen violette bzw. grüne Kristalle der Verbindung $M_2(SeO_3)_3$. Zur Entfernung des Flussmittels (NaCl) wurde das Produkt kurz mit Wasser gewaschen. Es wurden zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle ausgewählt und in einem Markröhrchen fixiert.

Tabelle 2.12 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von Nd_2O_3 bzw. Pr_6O_{11} mit SeO_2 in einer NaCl-Schmelze

Substanz	Einwaage	Stoffmenge	molares Verhältnis
Nd_2O_3	0,1998g	$5{,}944 \cdot 10^{-4}$ mol	1
SeO_2	0,1980g	$1{,}783 \cdot 10^{-3}$ mol	3
NaCl	0,1733g	$2{,}972 \cdot 10^{-3}$ mol	5
Pr_6O_{11}	0,1001g	$9{,}800 \cdot 10^{-5}$ mol	1
SeO_2	0,1325g	$1{,}194 \cdot 10^{-3}$ mol	12
NaCl	0,1157g	$1{,}989 \cdot 10^{-3}$ mol	20

Aufheizrate	10°C/h
Zieltemperatur	830°C
Reaktionszeit	72h
Abkühlrate	1°C/h ⟶ 780°C
	2°C/h ⟶ 700°C
	5°C/h ⟶ 30°C

2.2.3.2 Kristallstruktur

Die isotypen Selenite $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) kristallisieren mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Struktur sind sechs kristallographisch unterscheidbare M^{3+}-Ionen enthalten, die ausnahmslos von neun Sauerstoffatomen umgeben sind (Abb. 2.9). Die Sauerstoffatome gehören jeweils zu sieben SeO_3^{2-}-Gruppen, von denen zwei chelatisierend angreifen. Insgesamt sind in der Kristallstruktur, die pro Elementarzelle 12 Formeleinheiten

enthält, neun kristallographisch unterscheidbare SeO_3^{2-}-Gruppen enthalten. Sechs der SeO_3^{2-}-Gruppen verknüpfen fünf, die übrigen drei lediglich vier M^{3+}-Ionen miteinander. Dabei ist das Verknüpfungsmuster nur bei drei SeO_3^{2-}-Gruppen gleich, die Verknüpfungen der SeO_3^{2-}-Gruppen zu den M^{3+}-Ionen sind in Abbildung 2.8 dargestellt. In der Struktur bilden sich in der (101)-Ebene Doppelschichten aus M^{3+}-Ionen und den fünffach verknüpfenden SeO_3^{2-}-Gruppen aus (Abb. 2.10). Die Schichten sind untereinander durch die vierfach verknüpfenden SeO_3^{2-}-Gruppen verbunden. Entlang [101] bilden sich Kanäle aus, in die die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppen hineinragen. Die kürzesten Selen-Selen-Abstände in den Kanälen betragen 364 bzw. 366 pm. Die Struktur zeigt große Analogien zur bereits bekannten Kristallstruktur von $La_2(SeO_3)_3$. Die Verkippung aller SeO_3^{2-}-Gruppen führt hier zum Symmetrieabbau und zur Vergrößerung der Elementarzelle, so dass die Struktur statt mit Hilfe von einem La^{3+}-Ion und zwei SeO_3^{2-}-Gruppen in diesem Fall mit sechs kristallographisch unterscheidbaren M^{3+}-Ionen und neun SeO_3^{2-}-Gruppen beschrieben werden muss. Wie die in den Kapiteln 2.2.3.4 bis 2.2.3.6 beschriebene thermische Analyse zeigt, können die beiden Strukturen ineinander umgewandelt werden.

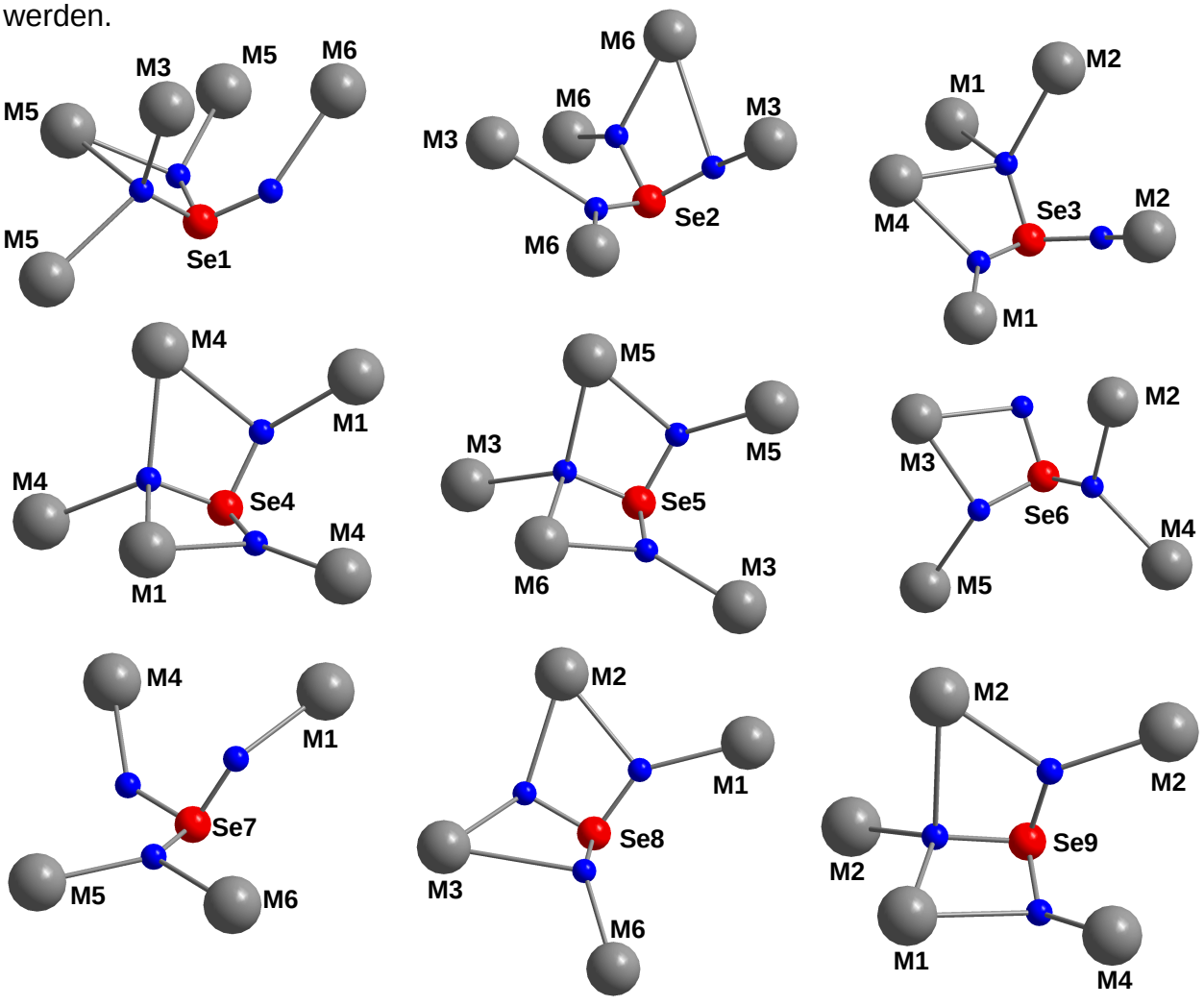


Abb. 2.8 unterschiedliche Koordination der SeO_3^{2-}-Gruppen in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

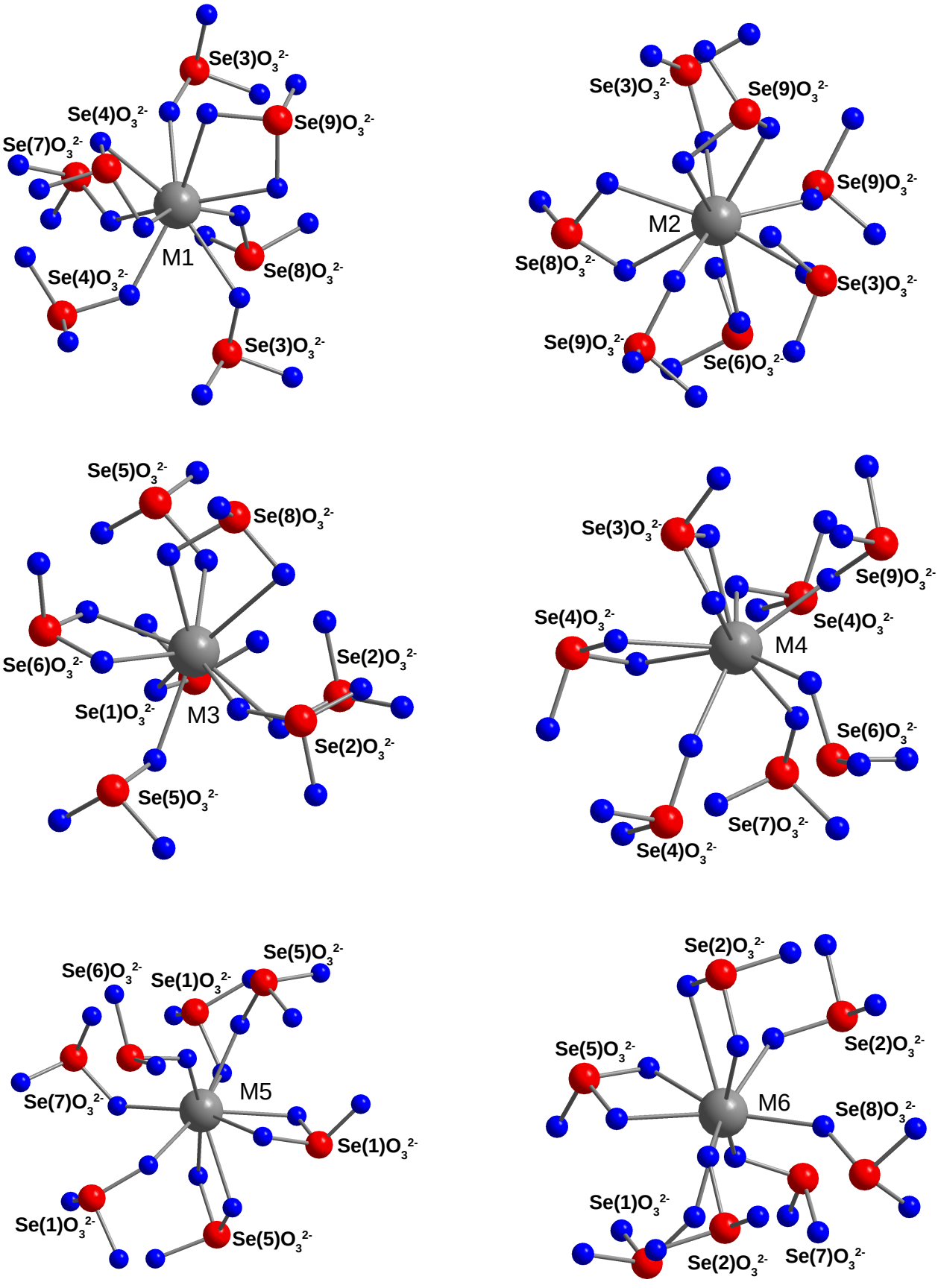


Abb. 2.9 Koordinationssphären der M^{3+}-Ionen in der Kristallstruktur von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

Tabelle 2.13 Kristallographische Daten von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$Pr_2(SeO_3)_3$**	**$Nd_2(SeO_3)_3$**
Molmasse [g/mol]	662,70	669,36
Gitterkonstanten	a = 1688,3(4) pm	a = 1685,3(2) pm
	b = 707,9(2) pm	b = 705,7(1) pm
	c = 2174,6(5) pm	c = 2158,3(3) pm
	β = 102,13(2)°	β = 102,11(1)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	127,52(5)	125,96(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;λ = 71,07 pm)	
Meßtemperatur	293 K	
Meßbereich	$4° < 2\theta < 42°$	$5° < 2\theta < 50°$
Index-Bereich	$-16 \le h \le 16$	$-19 \le h \le 19$
	$-7 \le k \le 6$	$-8 \le k \le 8$
	$-21 \le l \le 20$	$-24 \le l \le 24$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 200°$; 2°	
Anzahl der Bilder	100	
Belichtungszeit [min]	6	
Detektorabstand [mm]	60	
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	24,285	25,351
Gemessene Reflexe	4650	15222
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1658	3839
davon mit $I > 2\sigma(I)$	1004	2331
R_{int}	0,1133	0,1022
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,951	1,020
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0583; 0,1372	0,0429; 0,0821
R1; wR2 (alle Daten)	0,0901; 0,1486	0,0779; 0,0996
Extinktionskoeffizient	0,00013(7)	0,00026(2)

Tabelle 2.14 a Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Pr_2(SeO_3)_2$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Pr1	4e	0,6371(2)	0,1490(3)	0,5870(2)	25,3(9)
Pr2	4e	0,6777(2)	0,8288(3)	0,7619(1)	26,4(8)
Pr3	4e	0,9600(2)	0,6427(3)	0,3639(1)	25,6(8)
Pr4	4e	0,4682(2)	0,3499(3)	0,4110(2)	24,4(9)
Pr5	4e	0,7346(2)	0,3215(3)	0,2871(1)	26,2(9)
Pr6	4e	0,8983(2)	0,1666(3)	0,4479(1)	27,3(9)
Se1	4e	0,7393(3)	0,8052(5)	0,3619(2)	24(1)
Se2	4e	0,8973(3)	0,6786(5)	0,5158(3)	23(1)
Se3	4e	0,7335(3)	0,6686(5)	0,6039(3)	25(2)
Se4	4e	0,5667(3)	0,8190(5)	0,4461(3)	23(2)
Se5	4e	0,9313(3)	0,1478(6)	0,3007(3)	25(2)
Se6	4e	0,5381(3)	0,0932(6)	0,2903(3)	28(2)
Se7	4e	0,6957(3)	0,3838(5)	0,4505(3)	30(2)
Se8	4e	0,8658(4)	0,0811(6)	0,6136(3)	31(2)
Se9	4e	0,8915(3)	0,8241(5)	0,7695(3)	23(2)
O11	4e	0,803(2)	0,905(4)	0,422(2)	45(9)*
O12	4e	0,722(2)	0,974(3)	0,305(1)	27(7)*
O13	4e	0,802(2)	0,662(3)	0,325(1)	21(7)*
O21	4e	0,965(2)	0,614(4)	0,581(2)	32(8)*
O22	4e	0,902(2)	0,515(4)	0,461(2)	31(8)*
O23	4e	0,961(2)	0,849(4)	0,488(2)	35(8)*
O31	4e	0,804(2)	0,577(4)	0,662(1)	37(8)*
O32	4e	0,673(2)	0,807(3)	0,642(1)	21(7)*
O33	4e	0,665(2)	0,496(3)	0,583(1)	19(6)*
O41	4e	0,616(2)	0,868(4)	0,520(2)	31(8)*
O42	4e	0,506(2)	0,999(4)	0,422(2)	31(8)*
O43	4e	0,496(2)	0,670(3)	0,469(1)	8(6)*
O51	4e	0,653(2)	0,600(3)	0,254(1)	14(7)*
O52	4e	0,935(2)	0,986(4)	0,360(2)	36(8)*
O53	4e	0,886(2)	0,326(3)	0,339(2)	32(8)*
O61	4e	0,490(2)	0,975(4)	0,230(2)	48(9)*
O62	4e	0,592(2)	0,242(4)	0,255(1)	28(8)*
O63	4e	0,462(2)	0,233(4)	0,306(2)	38(8)*
O71	4e	0,682(2)	0,188(4)	0,490(2)	40(8)*
O72	4e	0,602(2)	0,410(3)	0,402(1)	31(7)*

Tabelle 2.14 a *Fortsetzung*

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
O73	4e	0,754(2)	0,302(3)	0,399(2)	38(8)*
O81	4e	0,891(2)	0,216(5)	0,557(2)	54(11)*
O82	4e	0,781(2)	0,173(4)	0,627(2)	42(8)*
O83	4e	0,926(2)	0,176(3)	0,674(1)	31(7)*
O91	4e	0,948(2)	0,871(4)	0,841(1)	25(7)*
O92	4e	0,818(2)	0,986(4)	0,759(1)	30(8)*
O93	4e	0,832(2)	0,648(3)	0,793(1)	17(6)*

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

Tabelle 2.14 b Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für $Nd_2(SeO_3)_2$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Nd1	4e	0,63700(7)	0,1460(2)	0,58698(4)	13,4(3)
Nd2	4e	0,67765(7)	0,8265(2)	0,76179(4)	15,3(3)
Nd3	4e	0,95973(7)	0,6397(2)	0,36231(4)	15,0(3)
Nd4	4e	0,46716(7)	0,3516(2)	0,41093(4)	13,6(3)
Nd5	4e	0,73572(7)	0,3182(2)	0,28699(4)	13,6(3)
Nd6	4e	0,89906(7)	0,1670(2)	0,44777(4)	15,0(3)
Se1	4e	0,7399(1)	0,8041(3)	0,36219(8)	13,3(5)
Se2	4e	0,8970(1)	0,6768(3)	0,51563(8)	14,9(5)
Se3	4e	0,7335(1)	0,6659(3)	0,60389(8)	12,9(4)
Se4	4e	0,5650(1)	0,8186(3)	0,44581(8)	13,7(5)
Se5	4e	0,9309(1)	0,1425(3)	0,30034(8)	13,8(4)
Se6	4e	0,5391(1)	0,0935(3)	0,29184(8)	15,9(5)
Se7	4e	0,6956(1)	0,3811(3)	0,45102(8)	16,8(5)
Se8	4e	0,8653(1)	0,0803(3)	0,61288(9)	17,2(5)
Se9	4e	0,8913(1)	0,8228(3)	0,76924(8)	12,0(4)
O11	4e	0,8026(9)	0,904(2)	0,4219(6)	21(3)*
O12	4e	0,7192(9)	0,970(2)	0,3043(6)	17(3)*
O13	4e	0,8019(8)	0,663(2)	0,3258(5)	16(3)*
O21	4e	0,9623(9)	0,611(2)	0,5820(6)	21(3)*
O22	4e	0,9034(9)	0,516(2)	0,4595(6)	18(3)*
O23	4e	0,9555(9)	0,846(2)	0,4906(6)	25(3)*

Tabelle 2.14 b *Fortsetzung*

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
O31	4e	0,8048(9)	0,579(2)	0,6635(6)	15(3)*
O32	4e	0,6750(9)	0,801(2)	0,6414(6)	21(3)*
O33	4e	0,6619(9)	0,492(2)	0,5843(6)	15(3)*
O41	4e	0,6151(9)	0,865(2)	0,5199(6)	17(3)*
O42	4e	0,5040(9)	0,007(2)	0,4234(6)	17(3)*
O43	4e	0,4934(8)	0,668(2)	0,4672(5)	14(3)*
O51	4e	0,6563(8)	0,601(2)	0,2513(5)	11(3)*
O52	4e	0,9357(9)	0,983(2)	0,3607(6)	15(3)*
O53	4e	0,8895(8)	0,325(2)	0,3375(5)	15(3)*
O61	4e	0,4925(9)	0,977(2)	0,2283(6)	22(3)*
O62	4e	0,5895(8)	0,247(2)	0,2529(5)	10(3)*
O63	4e	0,4599(9)	0,221(2)	0,3066(6)	14(3)*
O71	4e	0,683(1)	0,189(2)	0,4907(6)	28(4)*
O72	4e	0,604(1)	0,405(3)	0,4034(8)	40(4)*
O73	4e	0,7517(9)	0,304(2)	0,3997(6)	18(3)*
O81	4e	0,889(1)	0,208(3)	0,5548(7)	36(4)*
O82	4e	0,7784(9)	0,162(2)	0,6278(6)	22(3)*
O83	4e	0,9265(9)	0,186(2)	0,6753(6)	18(3)*
O91	4e	0,9471(9)	0,868(2)	0,8422(6)	18(3)*
O92	4e	0,8153(9)	0,987(2)	0,7602(6)	13(3)*
O93	4e	0,8371(8)	0,632(2)	0,7930(5)	15(3)*

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

Tabelle 2.15 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Pr_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	30(2)	11(1)	34(2)	0(1)	4(2)	-1(1)
Pr2	38(2)	9(1)	30(2)	1(1)	2(2)	-2(1)
Pr3	32(2)	11(1)	32(2)	5(1)	3(2)	2(1)
Pr4	32(2)	9(1)	32(2)	1(1)	4(2)	2(1)
Pr5	35(2)	10(1)	32(2)	0(1)	1(2)	-3(1)
Pr6	41(2)	12(1)	27(2)	-3(1)	1(2)	2(1)
Se1	36(3)	4(2)	32(3)	0(2)	5(3)	0(2)
Se2	33(3)	7(2)	29(3)	1(2)	2(3)	1(2)
Se3	39(4)	10(2)	29(4)	-3(2)	12(3)	-1(2)
Se4	29(4)	8(2)	32(4)	2(2)	4(3)	3(2)
Se5	33(4)	10(2)	29(3)	4(2)	3(3)	0(2)
Se6	38(4)	12(2)	32(3)	5(2)	5(3)	1(2)
Se7	43(4)	9(2)	40(4)	-3(2)	10(3)	-1(2)
Se8	38(4)	16(3)	36(4)	-2(2)	4(3)	-5(2)
Se9	31(4)	6(2)	30(3)	3(2)	5(3)	-1(2)

Tabelle 2.15b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Nd_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	9,7(6)	18,7(6)	11,3(5)	0,4(4)	1,1(4)	-0,3(5)
Nd2	14,0(6)	19,0(7)	12,4(5)	0,1(5)	2,0(4)	-1,7(5)
Nd3	13,1(6)	17,7(7)	14,4(5)	1,7(5)	3,1(4)	0,5(5)
Nd4	10,6(6)	18,6(7)	11,4(5)	-0,6(5)	2,0(4)	-0,8(5)
Nd5	8,7(6)	19,3(7)	12,2(5)	0,0(4)	1,1(4)	-0,6(5)
Nd6	14,5(6)	18,5(7)	12,0(5)	-0,4(5)	2,4(4)	2,6(5)
Se1	10(1)	18(1)	12,2(8)	3,6(8)	3,5(8)	2,0(9)
Se2	8(1)	22(1)	14,4(8)	-0,1(8)	2,1(8)	1,4(9)
Se3	8(1)	19(1)	11,8(8)	0,9(8)	2,4(8)	-0,5(9)
Se4	10(1)	21(1)	11,1(8)	0,4(8)	3,2(8)	1,0(9)
Se5	11(1)	17(1)	15,1(8)	-1,2(8)	4,6(8)	1,3(9)
Se6	12(1)	24(1)	13,6(9)	2,5(8)	6,8(8)	1,8(9)
Se7	13(1)	22(1)	16,0(9)	-3,1(8)	5,8(8)	-1,6(9)
Se8	13(1)	23(1)	17,5(9)	-4,2(8)	7,1(9)	-2,7(9)
Se9	9(1)	17(1)	9,8(8)	-0,1(8)	1,9(7)	-0,7(9)

Tabelle 2.16 Ausgewählte Abstände in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) [pm]

		M = Pr	Nd			M = Pr	Nd
M1-	O32	271(2)	272(2)	M2-	O31	240(3)	238(1)
	O33	251(2)	248(2)		O32	260(3)	260(1)
	O41	245(3)	244(1)		O63	255(3)	250(1)
	O42	260(3)	258(2)		O82	261(3)	262(1)
	O43	265(3)	261(1)		O83	268(3)	263(2)
	O71	239(3)	239(2)		O92	247(3)	245(1)
	O82	241(3)	236(2)		O92	263(3)	259(2)
	O91	282(3)	278(2)		O93	254(2)	245(1)
	O93	255(3)	254(1)		O93	286(3)	297(1)
M3-	O13	262(3)	262(1)	M4-	O32	266(3)	265(2)
	O21	238(3)	267(2)		O33	252(3)	246(2)
	O22	266(3)	263(1)		O41	275(3)	271(1)
	O52	246(3)	245(2)		O42	256(3)	251(2)
	O53	257(3)	252(2)		O43	255(3)	254(1)
	O61	264(3)	254(2)		O43	259(2)	258(1)
	O62	264(3)	257(1)		O63	241(3)	241(1)
	O81	290(4)	300(2)		O72	235(3)	238(2)
	O83	259(3)	255(2)		O91	247(3)	246(1)
M5-	O12	250(2)	250(1)	M6-	O11	244(3)	245(2)
	O12	252(3)	251(2)		O21	295(3)	300(2)
	O13	263(3)	262(1)		O22	248(3)	248(2)
	O13	272(2)	273(2)		O23	249(3)	253(2)
	O51	243(2)	244(1)		O23	256(3)	256(2)
	O51	275(3)	264(1)		O52	249(3)	247(1)
	O53	256(3)	259(1)		O53	258(3)	260(1)
	O62	244(3)	247(1)		O73	263(3)	266(2)
	O73	239(3)	239(1)		O81	243(4)	237(2)
Se1-	O11	167(4)	165(1)	Se2-	O21	170(3)	168(1)
	O12	170(3)	169(1)		O22	168(3)	168(1)
	O13	179(3)	175(1)		O23	180(3)	171(2)
Se3-	O31	167(3)	168(1)	Se4-	O41	168(3)	168(1)
	O32	174(3)	170(2)		O42	166(3)	169(2)
	O33	168(3)	171(2)		O43	175(3)	174(1)

Tabelle 2.16 *Fortsetzung*

		M = Pr	Nd			M = Pr	Nd
Se5-	O51	168(3)	167(1)	Se6-	O61	162(3)	165(1)
	O52	172(3)	171(1)		O62	168(3)	170(1)
	O53	178(3)	174(1)		O63	171(3)	170(2)
Se7-	O71	168(3)	164(2)	Se8-	O81	168(4)	165(2)
	O72	172(3)	167(2)		O82	166(3)	167(2)
	O73	173(3)	169(2)		O83	163(3)	169(1)
Se9-	O91	168(3)	169(1)				
	O92	167(3)	171(1)				
	O93	174(3)	176(2)				

Tabelle 2.17 Ausgewählte Winkel in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) [°]

	M = Pr	Nd
O11 - Se1 - O12	105(2)	106,2(7)
O11 - Se1 - O13	105(2)	104,5(7)
O12 - Se1 - O13	96(1)	96,5(7)
O21 - Se2 - O22	107(1)	107,3(7)
O21 - Se2 - O23	97(2)	98,4(7)
O22 - Se2 - O23	96(1)	96,6(7)
O31 - Se3 - O32	105(2)	103,4(6)
O31 - Se3 - O33	106(1)	106,4(7)
O32 - Se3 - O33	96(1)	94,0(6)
O41 - Se4 - O42	107(1)	105,9(7)
O41 - Se4 - O43	95(1)	96,0(6)
O42 - Se4 - O43	98(1)	98,1(7)
O51 - Se5 - O52	107(1)	106,8(7)
O51 - Se5 - O53	95(1)	93,2(6)
O52 - Se5 - O53	94(1)	95,6(6)
O61 - Se6 - O62	100(2)	96,1(7)
O61 - Se6 - O63	101(2)	99,5(7)
O62 - Se6 - O63	103(2)	104,4(7)

Tabelle 2.17 *Fortsetzung*

	M = Pr	Nd
O71 - Se7 - O72	101(1)	101,6(9)
O71 - Se7 - O73	103(1)	103,1(8)
O72 - Se7 - O73	102(2)	101,4(8)
O81 - Se8 - O82	106(2)	108,4(8)
O81 - Se8 - O83	98(2)	99,5(8)
O82 - Se8 - O83	96(2)	96,2(7)
O91 - Se9 - O92	105(1)	103,7(7)
O91 - Se9 - O93	97(1)	95,4(6)
O92 - Se9 - O93	95(1)	97,3(7)

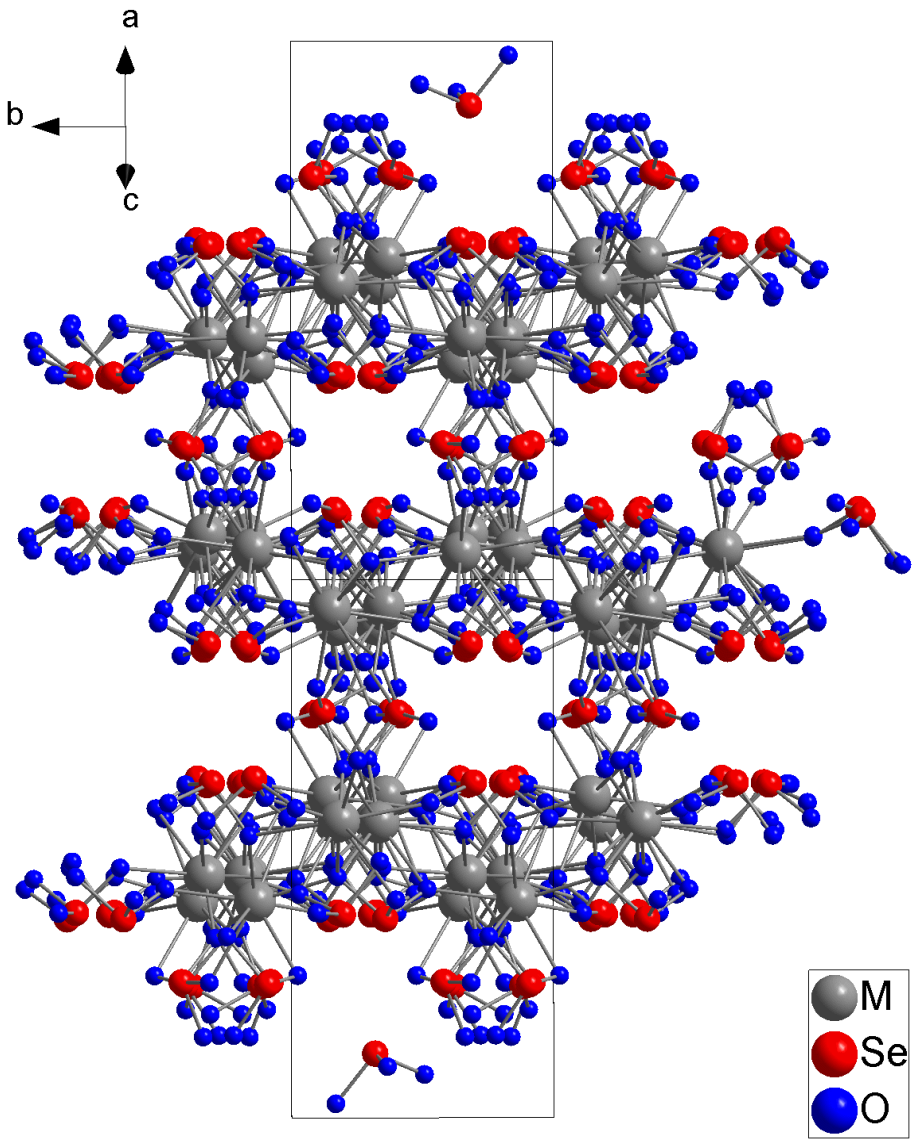


Abb. 2.10 Darstellung der Gesamtstruktur von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) entlang [101]

2.2.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Proben von $Pr_2(SeO_3)_3$ bzw. $Nd_2(SeO_3)_3$ wurden jeweils mit wasserfreiem Kaliumbromid verrieben, und mit den daraus hergestellten Presslingen wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Um auch bei Wellenzahlen kleiner 400 cm^{-1} Messungen durchführen zu können, wurden außerdem Presslinge mit Polyethylen hergestellt. Mit Hilfe von Literaturdaten [77, 90-92] wurde eine Zuordnung der Banden unternommen. Diese Zuordnung ist in Tabelle 2.18 aufgeführt.

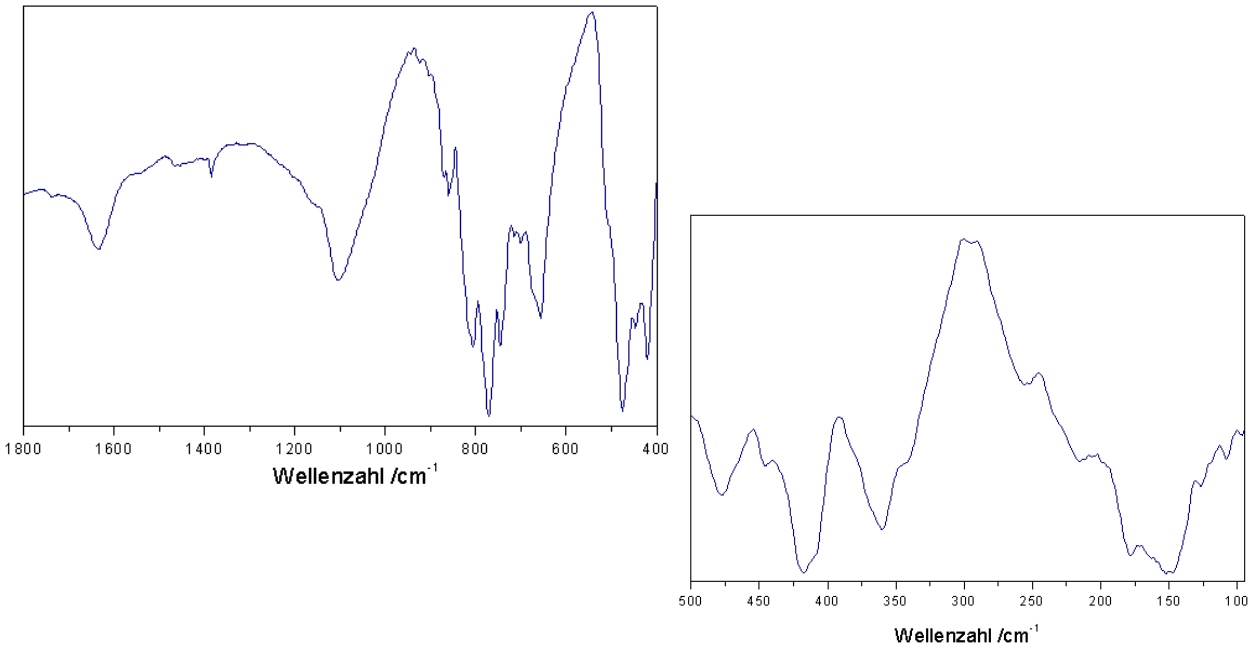


Abb. 2.11 FIR- und MIR-Spektren einer Probe von $Pr_2(SeO_3)_3$

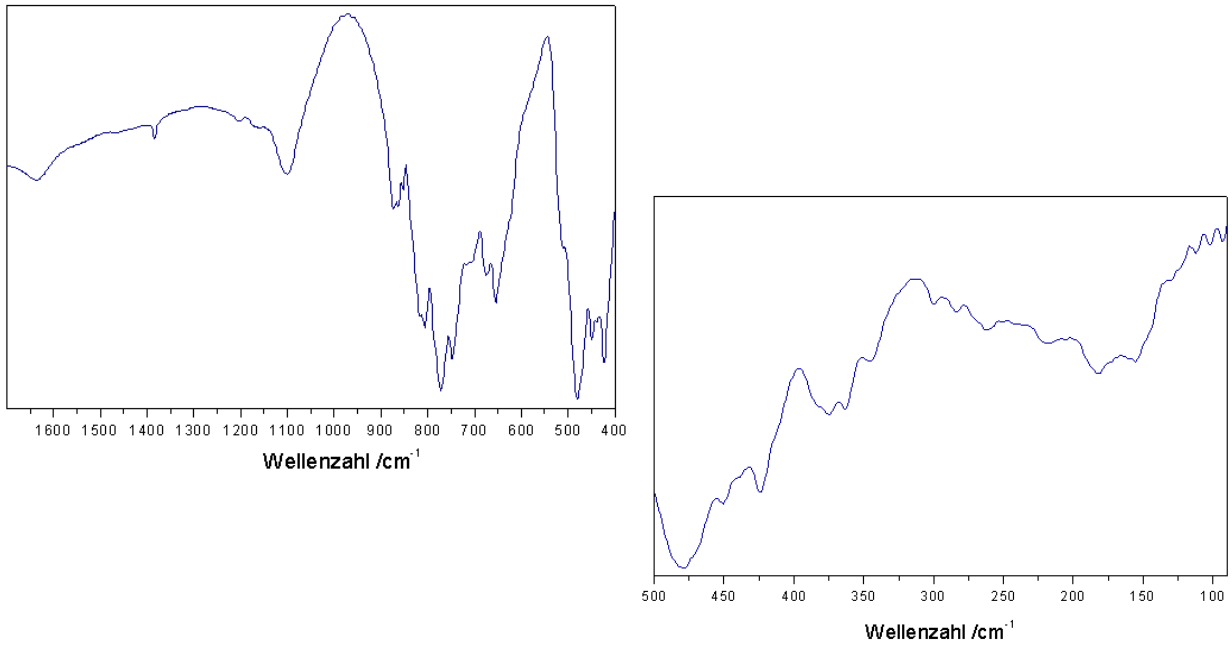


Abb. 2.12 FIR- und MIR-Spektren einer Probe von $Nd_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.18 IR-Banden und ihre Zuordnung für $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) [cm^{-1}]

$Pr_2(SeO_3)_3$		$Nd_2(SeO_3)_3$		Zuordnung	Lage im
Bande	**Intensität**	**Bande**	**Intensität**		**freien Ion [91]**
96,6	schwach	93,0	schwach		
107,8	mittel	102,2	schwach		
119,0	Schulter	111,9	schwach		
126,6	mittel	123,0	Schulter		
139,1	Schulter	130,0	Schulter		
147,2	stark				
151,9	stark	155,0	stark		
163,0	schwach	160,9	Schulter	äußere	
171,2	schwach	173,9	Schulter	Schwingungen	
178,2	mittel	181,9	stark		
195,1	Schulter				
199,0	Schulter				
205,4	schwach				
211,2	Schulter				
215,2	schwach	218,5	mittel		
252,0	mittel	262,4	mittel		
255,7	mittel	284,0	mittel		
294,4	schwach	300,0	mittel		
342,2	Schulter	346,2	mittel		
360,2	stark	363,2	stark	δ_{as}	372
368,9	Schulter	374,9	stark		
383,5	Schulter	382,7	Schulter		
409,5	Schulter	412,8	Schulter		
420,2	stark	424,2	stark		
447,0	schwach	437,5	schwach		
464,3	Schulter	448,7	mittel	δ_s	425
476,0	stark	468,0	Schulter		
		479,1	stark		
507,7	Schulter	510,1	Schulter		
		622,7	Schulter		
656,8	stark	654,1	stark		
674,9	Schulter	674,9	mittel		
701,6	schwach	703,8	schwach	ν_{as}	740
714,8	schwach	716,0	schwach		
745,9	stark	747,4	stark		
771,6	stark	771,3	stark		

Tabelle 2.18 *Fortsetzung* [cm^{-1}]

$Pr_2(SeO_3)_3$		$Nd_2(SeO_3)_3$		Zuordnung	Lage im
Bande	**Intensität**	**Bande**	**Intensität**		**freien Ion [91]**
806,0	stark	805,8	stark		
814,8	Schulter	816,9	Schulter		
852,5	Schulter	852,4	schwach		
860,7	mittel	863,6	mittel	ν_s	810
870,5	mittel	873,2	mittel		
886,9	Schulter				
902,7	schwach				
925,1	schwach				
943,7	schwach				
1105,5	stark, breit	1101,0	stark, breit		
1384,2	mittel	1384,5	mittel		
1635,5	stark, breit	1634,6	stark, breit	$\delta(H_2O)$, aus KBr	

2.2.3.4 Differenzthermoanalytische Untersuchung

Der thermische Abbau von $Pr_2(SeO_3)_3$ und $Nd_2(SeO_3)_3$ wurde mit Hilfe von DSC/TG-Methoden untersucht. Während man bei $Pr_2(SeO_3)_3$ zwei Stufen bei 725 und 845°C beobachtet, die mit einem exothermen Peak in der DSC-Kurve verbunden sind, tritt bei $Nd_2(SeO_3)_3$ eine große TG-Stufe bei 821°C ebenfalls mit einem exothermen Peak verbunden auf. Eine sinnvolle Zuordnung der TG-Stufen ist nicht möglich. Zusätzlich tritt im Falle von $Pr_2(SeO_3)_3$ bei 453°C eine schwache Stufe (2% Massenverlust), verbunden mit einem exothermen DSC-Signal, und bei $Nd_2(SeO_3)_3$ bei 484°C eine sehr schwache Stufe (1% Massenverlust), verbunden mit einem schwachen endothermen DSC-Signal, auf. Auch kann eine sinnvolle Zuordnung zu möglichen Produkten nicht durchgeführt werden.

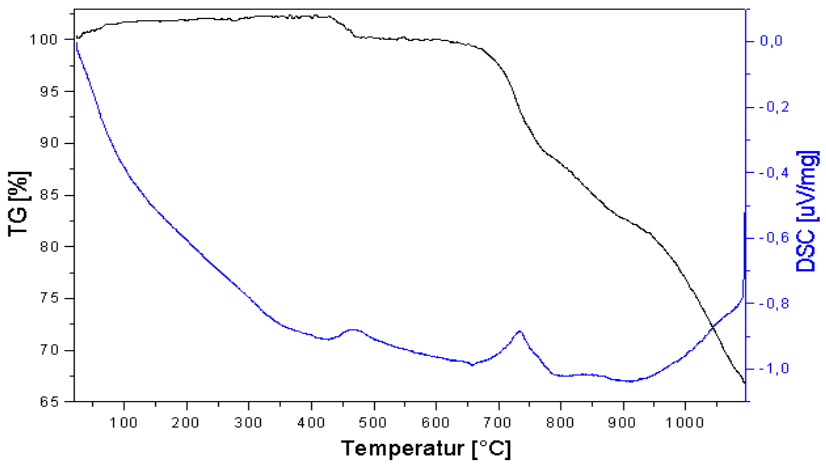


Abb. 2.13 DSC/TG-Untersuchung von $Pr_2(SeO_3)_3$

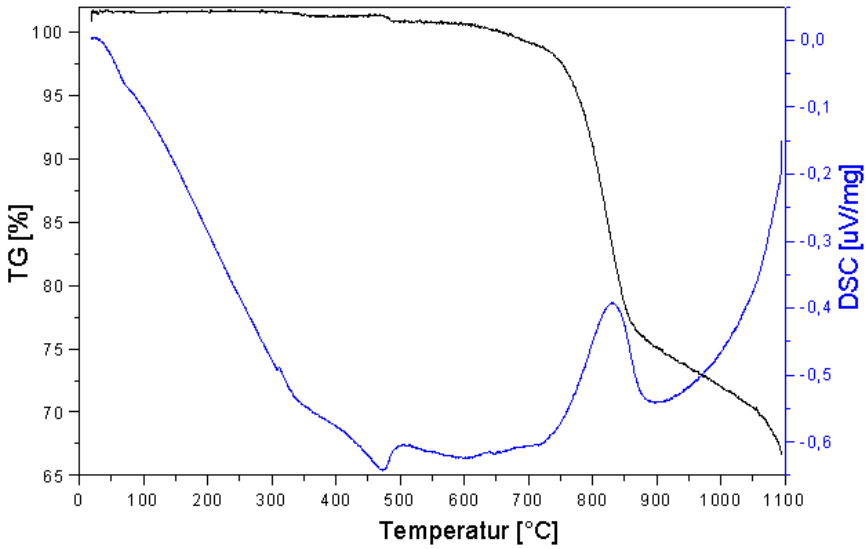


Abb. 2.14 DSC/TG-Untersuchung von $Nd_2(SeO_3)_3$

2.2.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Pr_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Probe von $Pr_2(SeO_3)_3$ wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde eine Pulverprobe auf einen Platin-Flächenträger in einer Schichtdicke von etwa 0,3 mm aufgebracht und in Temperaturschritten von anfangs 25°C und später 50°C wurden im Bereich von 30 bis 900°C Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abb. 2.15). Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programm Visual X-Pow [30]. Eine Gitterkonstantenverfeinerung ist nicht sinnvoll, da sich die Schichtdicke der Probe stark unterscheiden kann. Dennoch wurden die Gitterkonstanten bestimmt, um deren Entwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur zu analysieren.

Es zeigt sich, dass die monokline Phase von $Pr_2(SeO_3)_3$ bis 150°C stabil ist. Die Gitterkonstanten der monoklinen Phase ändern sich im Bereich von 29 bis 125 °C wenig (Abbildung 2.16, Tabelle 2.19). Die Werte bei 75°C wurden nicht berücksichtigt, da sie zu sehr aus dem Rahmen der restlichen Werte herausfallen. Bei nur vier Messwerten sind Aussagen über die Veränderung der Gitterkonstanten nur schwer zu treffen, es lässt sich jedoch vermuten, dass die Gitterkonstanten a und c kleiner werden, während b sich etwas vergrößert. Über die Entwicklung des Zellvolumens lässt sich aufgrund der mangelhaften Messdaten keine Aussage treffen. Bei 150°C wird die Bildung einer orthorhombischen Phase beobachtet, welche isotyp zur bekannten Lanthanverbindung ist. Diese bleibt bis etwa 650°C stabil, danach entsteht eine amorphe Phase. Bei 850°C bildet sich schließlich das Oxid Pr_2O_3. Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Phase werden bei steigender Temperatur größer, so dass auch das Zellvolumen anwächst (Abbildung 2.17; Tabelle 2.20).

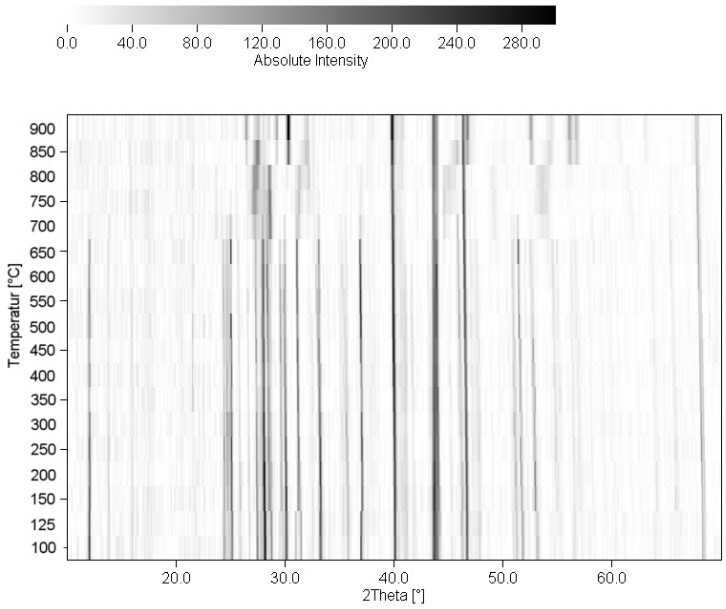


Abb. 2.15 Simon-Guinier-Darstellung der temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchung an $Pr_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.19 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten der monoklinen $Pr_2(SeO_3)_3$-Phase

Temperatur [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	V [Å³]	verw. Peaks
29	1694(3)	707,7(6)	2175(2)	102,29(8)	2547,8(7)	29
50	1687(7)	712(4)	2176(3)	102,5(7)	2551(1)	29
75	*1717(8)*	*707,7(9)*	*2172(2)*	*101,5(4)*	*2587(2)*	*27*
100	1691(7)	711(3)	2172(2)	102,1(3)	2552(1)	28
125	1691(4)	710(2)	2174(2)	102,2(2)	2549,3(5)	29

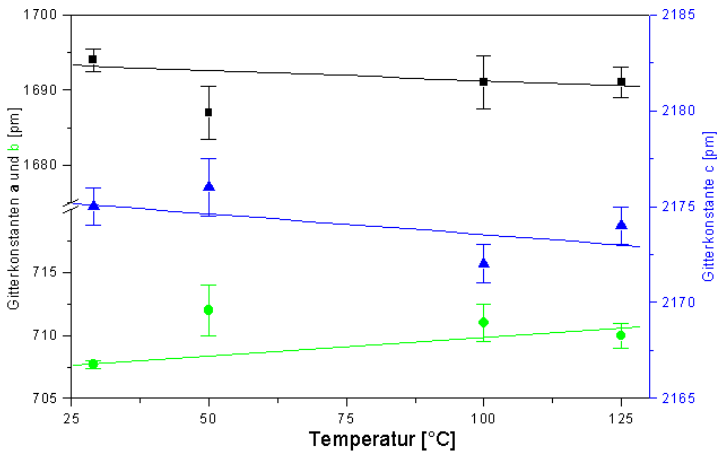


Abb. 2.16 Temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstanten von $Pr_2(SeO_3)_3$ für die monokline Phase

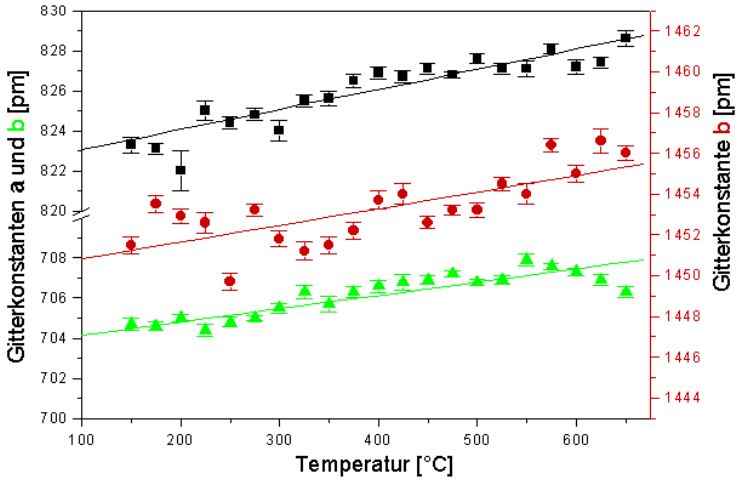


Abb. 2.17 Temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstanten bei der orthorhombischen Phase von $Pr_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.20 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für die orthorhombische Phase von $Pr_2(SeO_3)_3$

Temperatur [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	V [Å³]	verw. Peaks	davon n. ind.
150	823,3(8)	1451,5(8)	704,7(6)	842,2(8)	25	2
175	823,1(6)	1453,5(8)	704,6(4)	843,0(7)	23	2
200	822(2)	1452,9(7)	705,0(4)	842(2)	25	1
225	825(1)	1452,6(9)	704,4(6)	844(1)	27	0
250	824,4(6)	1449,7(8)	704,8(5)	842,4(6)	26	0
275	824,8(6)	1453,2(6)	705,0(2)	845,0(6)	24	0
300	824(1)	1451,8(8)	705,5(5)	848(2)	27	0
325	825,5(6)	1451,2(9)	706,3(7)	846,2(8)	24	0
350	825,6(7)	1451,5(8)	705,7(8)	845,6(9)	25	0
375	826,9(6)	1452,2(8)	706,3(5)	847,8(8)	25	0
400	826,9(6)	1453,7(9)	706,6(6)	849,4(7)	26	1
425	826,7(6)	1454(1)	706,8(8)	850(1)	26	1
450	827,1(6)	1452,6(6)	706,9(4)	849,4(7)	24	0
475	826,8(3)	1453,2(5)	707,2(3)	849,8(4)	24	0
500	827,6(5)	1453,2(7)	706,8(3)	850,1(5)	24	1
525	827,1(6)	1454,5(7)	706,9(4)	850,5(6)	23	0
550	827,1(8)	1454(1)	707,9(6)	851,2(8)	21	0
575	828,1(5)	1456,4(6)	707,6(3)	853,4(6)	23	2
600	827,2(7)	1455,7(8)	707,3(4)	851,6(7)	23	1
625	827,4(6)	1457(1)	706,9(5)	851,9(8)	24	0
650	828,6(8)	1456,0(7)	706,3(5)	852,1(8)	25	0

2.2.3.6 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Nd_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Auch $Nd_2(SeO_3)_3$ wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht. Dabei zeigt sich ebenfalls eine Phasenumwandlung in den orthorhombischen $La_2(SeO_3)_3$-Typ, diese jedoch findet erst später, nämlich bei 325°C, statt. Diese Phase zersetzt sich analog zur Praseodym-Verbindung bei etwa 650°C, wobei ebenfalls zunächst eine amorphe Phase entsteht. Ab 850°C findet eine weitere Zersetzung statt, dabei konnte das Oxid Nd_2O_3 identifiziert werden. Die Gitterkonstanten der monoklinen sowie der orthorhombischen Phase wurden verfeinert, um Aussagen über die temperaturabhängige Änderung der Gitterkonstanten machen zu können. Eine absolute Verfeinerung der Gitterkonstanten ist auch hier aus den unter 2.2.3.5 genannten Gründen nicht möglich. Es zeigt sich erneut, dass bei der monoklinen Phase kaum eine Zunahme der Gitterkonstanten beobachtet werden kann, vielmehr nimmt b sogar tendenziell ab (Abbildung 2.19; Tabelle 2.21). Bei der orthorhombischen Phase kann auch hier ein Anstieg der Gitterkonstanten beobachtet werden (Abbildung 2.20; Tabelle 2.22).

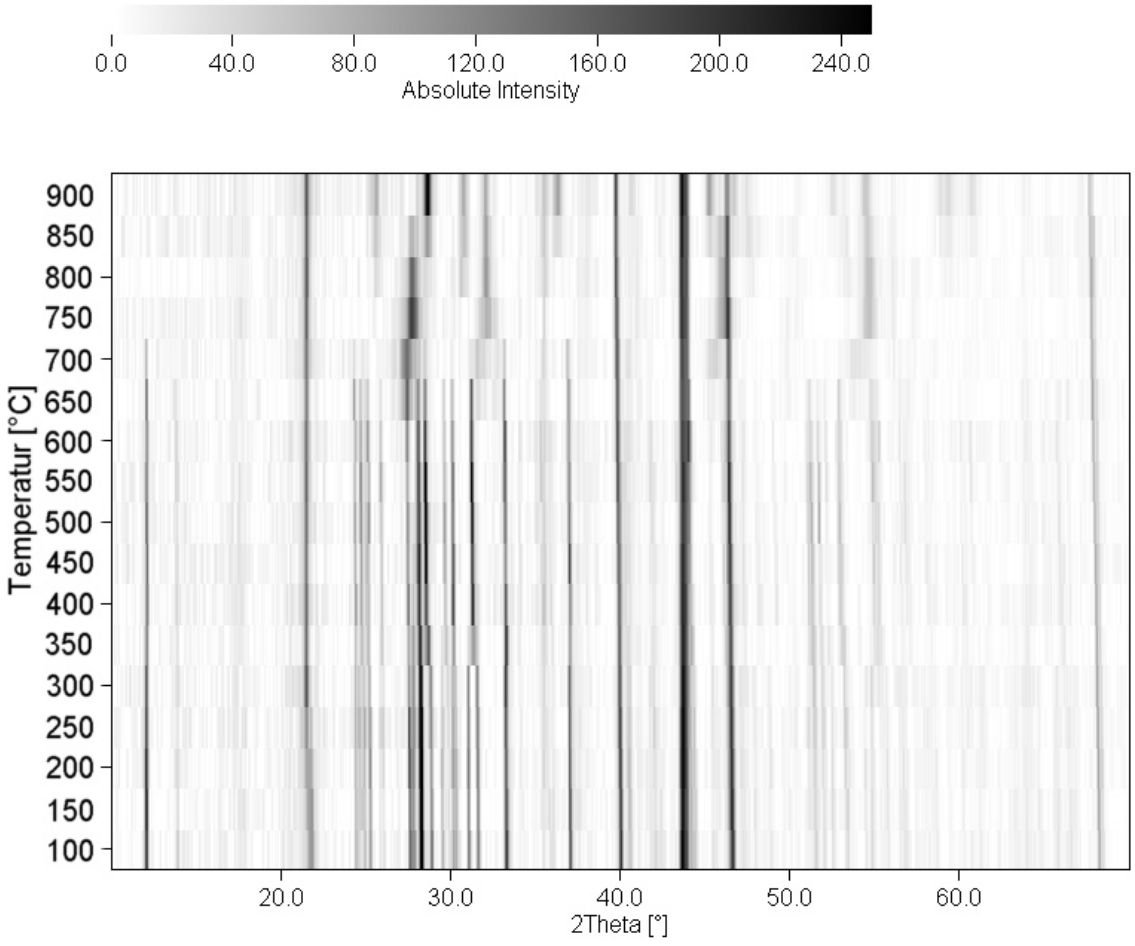


Abb. 2.18 Simon-Guinier-Darstellung der temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchung an $Nd_2(SeO_3)_3$

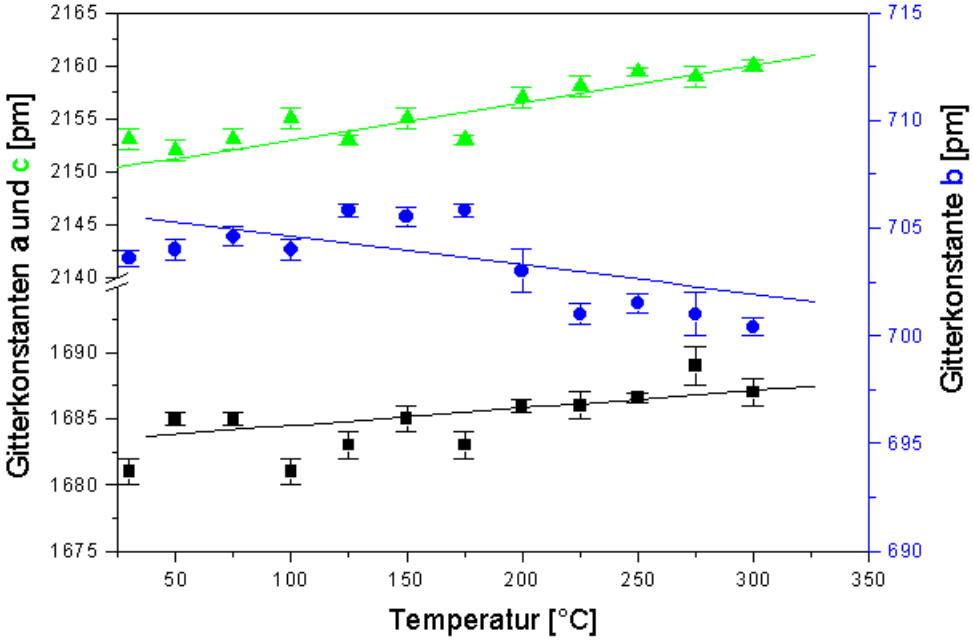


Abb. 2.19 Temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstanten für die monokline Phase von $Nd_2(SeO_3)_3$

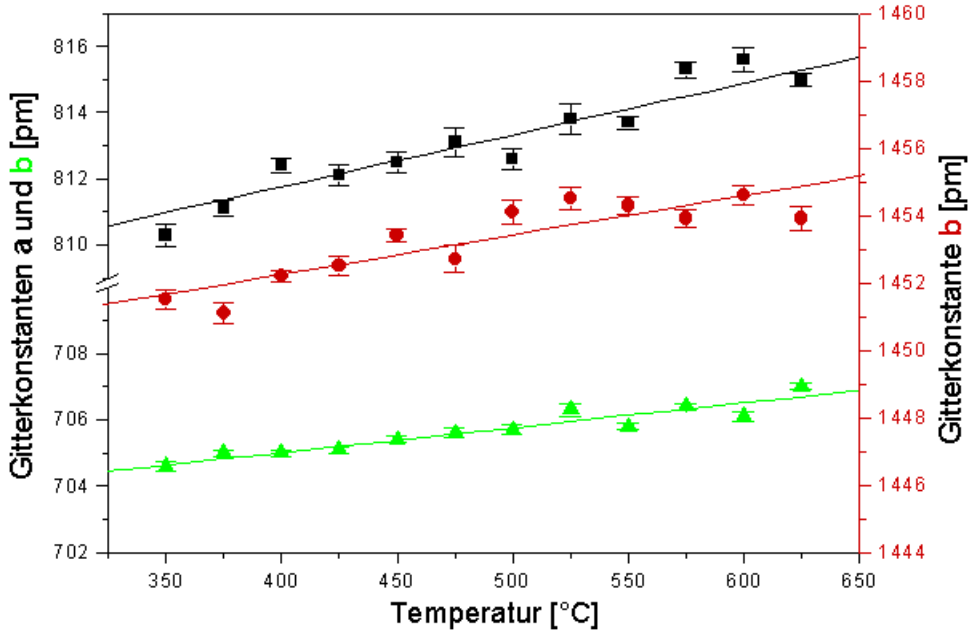


Abb. 2.20 Temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstanten für die orthorhombische Phase von $Nd_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.21 Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur der monoklinen $Nd_2(SeO_3)_3$-Phase; die Zahl in Klammern hinter der Anzahl der verwendeten Peaks gibt die Anzahl nicht indizierter Peaks an

Temperatur [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	V [Å³]	verw. Peaks
30	1681(2)	703,6(7)	2153(2)	101,99(8)	2491,3(5)	31
50	1685(1)	704(1)	2152(2)	101,80(8)	2499,5(4)	31
75	1685(1)	704,6(9)	2153(2)	101,80(7)	2502,4(3)	32
100	1681(2)	704(1)	2155(2)	102,04(8)	2494,7(4)	31
125	1683(2)	705,8(6)	2153(1)	101,93(8)	2503,7(3)	29(1)
150	1685(2)	705,5(9)	2155(2)	101,79(9)	2507,9(4)	26
175	1683(2)	705,8(6)	2153(1)	101,96(4)	2503,0(3)	27(1)
200	1686(1)	703(2)	2157(2)	101,88(7)	2502,1(5)	27
225	1686(2)	701(1)	2158(2)	102,0(1)	2495,7(5)	27
250	1686,6(7)	701,5(9)	2159,4(8)	101,85(6)	2500,5(3)	30
275	1689(3)	701(2)	2159(2)	101,7(2)	2503,4(8)	27
300	1687(2)	700,4(8)	2160(1)	101,79(6)	2499,2(3)	26

Tabelle 2.22 Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur der orthorhombischen Phase von $Nd_2(SeO_3)_3$

Temperatur [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	V [Å³]	verw. Peaks	davon n. ind.
350	810,3(7)	1451,5(6)	704,6(3)	828,6(6)	31	1
375	811,1(5)	1451,1(6)	705,0(2)	829,8(5)	29	1
400	812,4(4)	1452,2(3)	705,0(2)	831,8(4)	31	2
425	812,1(6)	1452,5(6)	705,1(2)	831,7(6)	31	0
450	812,5(6)	1453,4(4)	705,4(2)	833,0(6)	29	1
475	813,1(9)	1452,7(8)	705,6(3)	833,4(8)	30	1
500	812,6(6)	1454,1(7)	705,7(3)	833,9(6)	30	1
525	813,8(9)	1454,5(7)	706,3(4)	836(1)	33	0
550	813,7(4)	1454,3(5)	705,8(2)	835,2(4)	29	1
575	815,3(5)	1453,9(5)	706,4(2)	837,3(4)	29	0
600	815,6(7)	1454,6(6)	706,1(3)	837,7(6)	30	0
625	815,0(4)	1453,9(7)	707,0(2)	837,7(4)	31	1

2.2.3.7 Kristallstruktur der Hochtemperatur-Form von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

Einkristalle von $Pr_2(SeO_3)_3$ und $Nd_2(SeO_3)_3$ wurden in Quarz-Markröhrchen präpariert, um auf dem Einkristalldiffraktometer bei erhöhter Temperatur Intensitätsdatensätze zu erstellen. Dazu wurde der Kristall von $Pr_2(SeO_3)_3$ auf 300°C geheizt, während bei $Nd_2(SeO_3)_3$ eine Temperatur von 530°C nötig war, um die bereits bei der Hochtemperaturpulverdiffraktometrie beobachtete orthorhombische Phase zu erhalten. Dieser Temperaturunterschied entspricht ebenfalls den dort erhaltenen Ergebnissen, nämlich dass die Phasenumwandlung bei $Pr_2(SeO_3)_3$ bei deutlich geringeren Temperaturen eintritt.
Die entstehende orthorhombische Phase ist jeweils isotyp zur bereits bekannten Lanthanverbindung, die bei Raumtemperatur stabil ist [96]. Auch das anhand von Pulverdaten identifizierte Cer(III)-selenit kristallisiert in dieser Struktur (Kapitel 2.1). In den Hochtemperatur-Modifikationen von Praseodym- und Neodymselenit ist allerdings im Gegensatz zur Lanthanverbindung eine Selenit-Gruppe fehlgeordnet, sie kommt in zwei möglichen Orientierungen in der Struktur vor.
Die Struktur setzt sich aus Doppelschichten von M^{3+}-Kationen zusammen, die durch die Selenit-Gruppe $Se(1)O_3^{2-}$ verknüpft sind (Abb. 2.23). Die Doppelschichten sind untereinander in der Weise durch die Selenit-Gruppe $Se(2)O_3^{2-}$ verknüpft, dass sich Kanäle in Richtung [100] ausbilden. In die Kanäle ragen die freien Elektronenpaare der $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppen. Die $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe ist, wie bereits oben erwähnt, fehlgeordnet. Bei einer Anordnung ragt auch deren freies Elektronenpaar in den Kanal, wie es auch bei der nicht fehlgeordneten Lanthanverbindung der Fall ist. Bei der zweiten möglichen Anordnung der $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe zeigt ein Sauerstoffatom (O22) in den Kanal. Das Verhältnis der beiden Orientierungen beträgt etwa 44 zu 56. Die Abstände der gegenüberliegenden Selenatome beträgt im Mittel 367 pm (Se1-Se1) bzw. 631 pm (Se2-Se2). Das M^{3+}-Ion ist verzerrt dreifach-überkappt trigonal-prismatisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.22). Diese Sauerstoffatome gehören zu fünf $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppen, von denen eine chelatisierend angreift, und zwei $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen. Von Letzteren greift ebenfalls eine chelatisierend an, jedoch nur für den Fall der ersten möglichen, zur Lanthanverbindung analogen Orientierung dieser Gruppe. Somit hat das M^{3+}-Ion je nach Orientierung der $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe eine Koordinationszahl von neun oder acht. Eine Selenitgruppe, $Se(1)O_3^{2-}$, verknüpft fünf M^{3+}-Ionen miteinander, $Se(2)O_3^{2-}$ nur vier. Das Sauerstoffatom der $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe in der zweiten Orientierung ist nicht an M^{3+}-Ionen gebunden. Der kürzeste Abstand zu einem M^{3+}-Ion beträgt 304 pm (Pr) bzw. 311 pm (Nd) (Abbildung 2.21).

Tabelle 2.23 Kristallographische Daten der Hochtemperatur-Modifikation von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$Pr_2(SeO_3)_3$- HT**	**$Nd_2(SeO_3)_3$- HT**
Molmasse [g/mol]	662,70	669,36
Gitterkonstanten	a = 833,5(9) pm	a = 819,1(2) pm
	b = 1453(1) pm	b = 1457,9(3) pm
	c = 704,4(7) pm	c = 707,0(2) pm
Molares Volumen [cm^3/mol]	128,5(2)	127,11(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur [K]	573	803
Messbereich	$6° < 2\theta < 52°$	$6° < 2\theta < 50°$
Index-Bereich	$-8 \le h \le 8$	$-9 \le h \le 9$
	$-14 \le k \le 14$	$-15 \le k \le 16$
	$-7 \le l \le 7$	$-8 \le l \le 8$
Drehwinkel; φ-Inkrement	$0° < \varphi < 200°$; 2°	
Anzahl der Bilder	100	
Belichtungszeit [min]	3	6
Detektorabstand [mm]	60	
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	24,108	25,121
Gemessene Reflexe	3247	4990
Symmetrieunabhängige Reflexe,	466	692
davon mit $I > 2\sigma(I)$	437	449
R_{int}	0,0677	0,0974
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	1,109	1,115
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0374; 0,0987	0,0423; 0,0864
R1; wR2 (alle Daten)	0,0391; 0,0999	0,0762; 0,0951
Extinktionskoeffizient	0,0008(3)	0,0023(3)

Tabelle 2.24 a Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für die $Pr_2(SeO_3)_3$-Hochtemperatur-Modifikation

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Pr1	8d	0,1964(1)	0,4334(1)	0,1608(2)	51,8(7)
Se1	8d	0,4458(2)	0,6242(1)	0,1721(2)	27,8(7)
Se2	4c	0,0959(3)	0,75	0,9119(4)	31,2(8)
O11	8d	0,331(1)	0,5720(9)	0,005(2)	44(3)
O12	8d	0,439(1)	0,5372(8)	0,333(2)	34(3)
O13	8d	0,638(1)	0,613(1)	0,106(2)	52(4)
O21	8d	0,060(2)	0,6573(8)	0,779(2)	81(6)
O22*	4c	0,918(5)	0,75	0,999(6)	81(12)
O23*	4c	0,274(7)	0,75	0,802(8)	81(12)

* Besetzungsverhältnis O22 / O23: 57(5) / 43(5)

Tabelle 2.24 b Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für die $Nd_2(SeO_3)_3$-Hochtemperatur-Modifikation

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Nd1	8d	0,1967(1)	0,43379(9)	0,1605(2)	49,0(5)
Se1	8d	0,4452(2)	0,6237(1)	0,1719(3)	26,0(5)
Se2	4c	0,0965(3)	0,75	0,9117(4)	33,4(7)
O11	8d	0,330(1)	0,5719(9)	0,005(2)	39(3)
O12	8d	0,438(1)	0,5371(9)	0,335(2)	32(3)
O13	8d	0,640(1)	0,613(1)	0,106(2)	62(5)
O21	8d	0,060(2)	0,656(1)	0,782(3)	85(6)
O22*	4c	0,925(5)	0,75	0,013(7)	83(14)
O23*	4c	0,264(6)	0,75	0,798(9)	83(14)

* Besetzungsverhältnis O22 / O23: 56(5) / 44(5)

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

Tabelle 2.25 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für die $Pr_2(SeO_3)_3$ - Hochtemperatur-Modifikation

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	19,8(8)	114(1)	21,3(8)	25,4(6)	1,7(4)	4,1(6)
Se1	33(1)	22(1)	28(1)	1,3(7)	0,5(8)	4,8(8)
Se2	47(2)	22(1)	25(2)	0	1(1)	0
O11	34(7)	74(9)	23(7)	9(7)	-11(6)	-12(7)
O12	37(7)	35(7)	30(7)	2(6)	4(6)	2(6)
O13	35(7)	91(11)	31(7)	-10(8)	8(7)	-19(8)
O21	143(17)	25(8)	77(11)	-7(8)	-60(12)	-8(9)
O22	90(20)	61(19)	90(30)	0	80(20)	0
O23	90(20)	61(19)	90(30)	0	80(20)	0

Tabelle 2.25 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für die $Nd_2(SeO_3)_3$ - Hochtemperatur-Modifikation

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	19,0(5)	102(1)	25,6(5)	20,2(7)	2,3(4)	7,2(5)
Se1	26,4(8)	20(1)	31,2(9)	0,5(9)	-0,9(8)	2,4(7)
Se2	51(2)	17(2)	33(1)	0	-2(1)	0
O11	32(6)	69(10)	16(5)	17(6)	-9(5)	-5(6)
O12	34(6)	34(8)	29(6)	19(6)	5(6)	-1(5)
O13	27(6)	106(14)	54(10)	-21(9)	21(6)	-8(7)
O21	139(16)	21(11)	96(15)	-16(9)	-61(13)	-8(9)
O22	70(20)	90(30)	90(30)	0	45(19)	0
O23	70(20)	90(30)	90(30)	0	45(19)	0

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

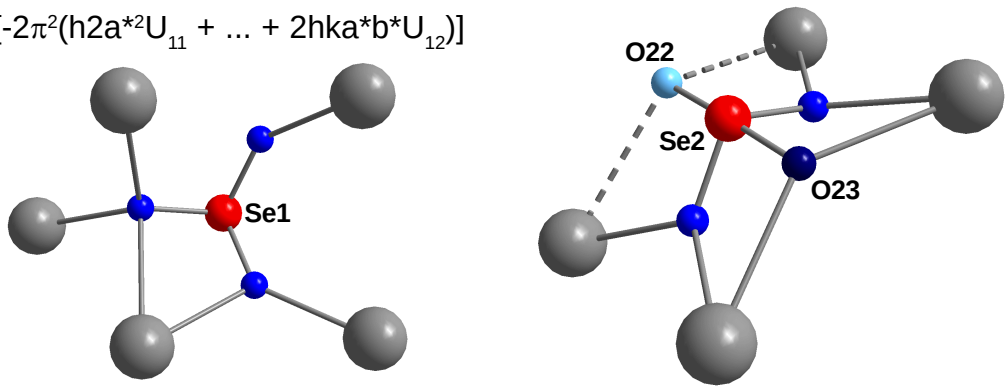


Abb. 2.21 Verknüpfungsmuster der SeO_3^{2-}-Gruppen in den Hochtemperatur-Modifikationen von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

Tabelle 2.26 Ausgewählte Abstände in den $M_2(SeO_3)_3$ - Hochtemperatur-Modifikationen (M = Pr, Nd) [pm]

		M = Pr	**Nd**
Nd1-	O11	243(1)	245(1)
	O11	256(1)	254(1)
	O12	260(1)	260(1)
	O12	262(1)	259(1)
	O12	280(1)	277(1)
	O13	243(1)	241(1)
	O21	255(2)	251(2)
	O21	256(2)	254(2)
	O23	286(2)	287(2)
	O22	304(2)	311(2)
Se1-	O11	170(1)	169(1)
	O12	170(1)	171(1)
	O13	168(1)	167(1)
Se2-	O21(2x)	167(1)	168(2)
	O22	161(4)	158(3)
	O23	168(4)	159(4)

Tabelle 2.27 Ausgewählte Winkel in den $M_2(SeO_3)_3$ - Hochtemperatur-Modifikationen (M = Pr, Nd) [°]

	M = Pr	**Nd**
O11 - Se1 - O12	96,5(6)	97,0(6)
O11 - Se1 - O13	107,5(6)	107,5(6)
O12 - Se1 - O13	98,1(7)	98,8(7)
O21 - Se2 - O21	108(1)	109(3)
O21 - Se2 - O22(2x)	93(1)	95(1)
O21 - Se2 - O23(2x)	84(2)	83(2)
O22 - Se2 - O23	176(3)	177(3)

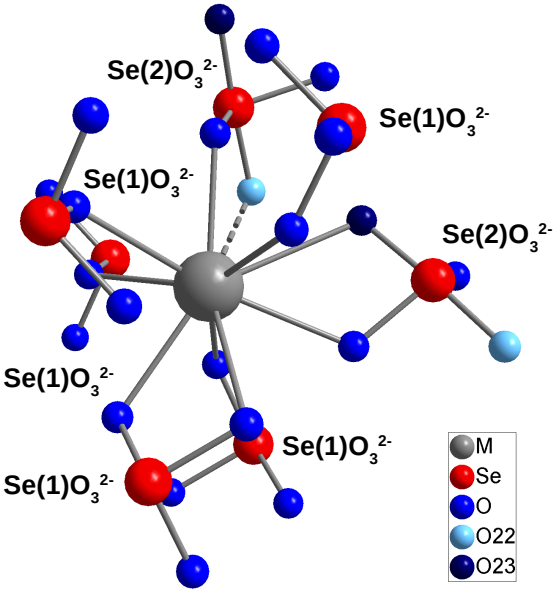


Abb. 2.22 Koordination des M^{3+}-Ions in der Kristallstruktur der HT-Modifikation von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

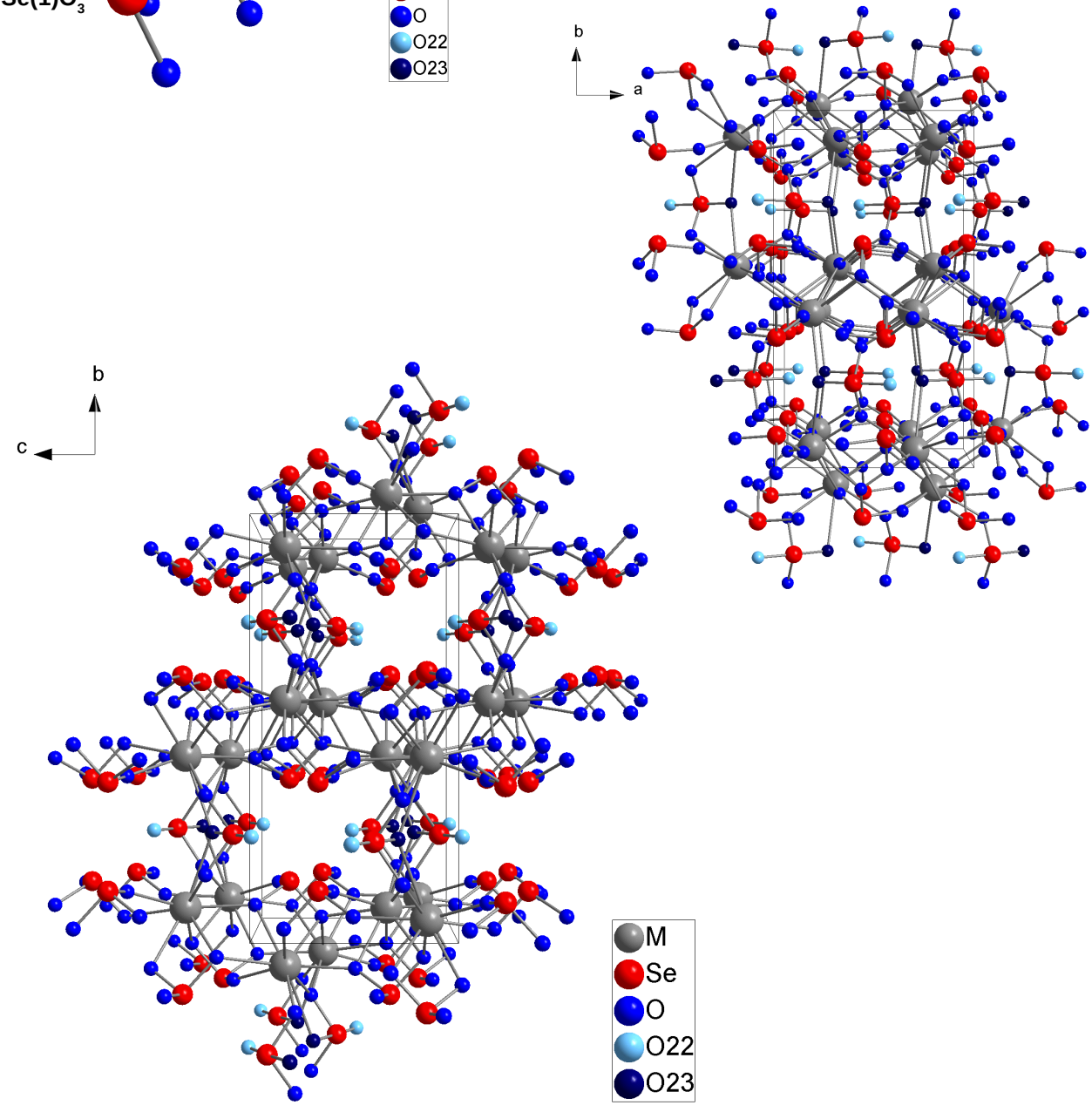


Abb. 2.23 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur der Hochtemperatur-Modifikation von $M_2(SeO_3)_3$ entlang [001] (oben rechts) und [100] (unten links)

2.2.3.8 Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Modifikationen von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

Betrachtet man die beiden Modifikationen von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) entlang [101] im Falle der Tieftemperatur-Modifikation und [100] im Falle der Hochtemperatur-Modifikation, so fällt direkt der Zusammenhang beider Strukturen ins Auge (Abb. 2.24). Beide Strukturen sind aus denselben Strukturmotiven zusammengesetzt, die einzelnen Baugruppen sind lediglich etwas unterschiedlich orientiert, so dass in der monoklinen Modifikation sechs kristallographisch unterschiedliche M^{3+}-Ionen und neun SeO_3^{2-}-Gruppen resultieren, während es bei der orthorhombischen Modifikation nur ein M^{3+}-Ion und zwei SeO_3^{2-}-Gruppen gibt. Betrachtet man die Gitterkonstanten der beiden Modifikationen, so findet man ebenfalls Ähnlichkeiten, so dass eine Transformationsmatrix gefunden werden kann, die es ermöglicht, eine Zelle in die andere zu überführen. Diese Matrix lautet:

$$(a,b,c)_{mono} = (a',b',c')_{ortho} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Abbildung 2.25 soll den Zusammenhang der beiden Zellen verdeutlichen. Es zeigt sich, dass sich die monokline Zelle in zwei unterschiedlichen Ausrichtungen bilden kann (rot und blau eingezeichnet). Dieses würde die schlechte Qualität der Einkristalle der monoklinen Phase erklären.

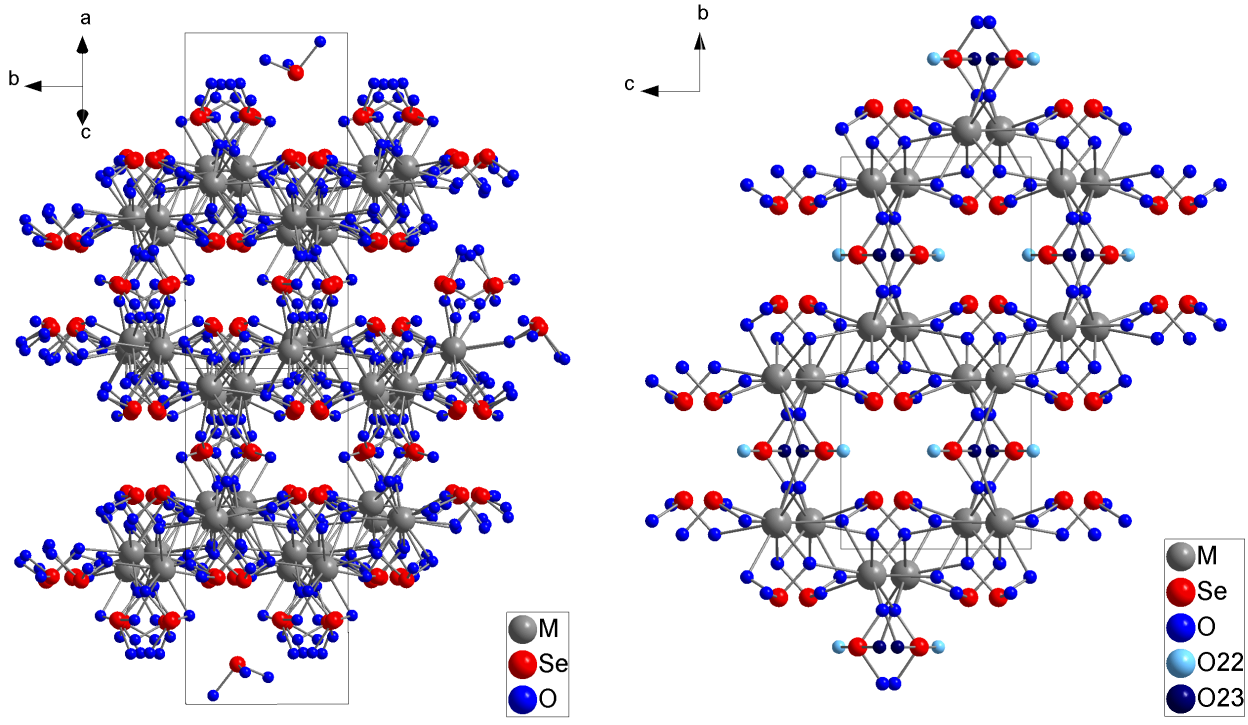


Abb. 2.24 Vergleich der beiden Modifikationen von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd);
links: Projektion der monoklinen Tieftemperatur-Modifikation auf (101)
rechts: Projektion der orthorhombischen Hochtemperatur-Modifikation auf (100)

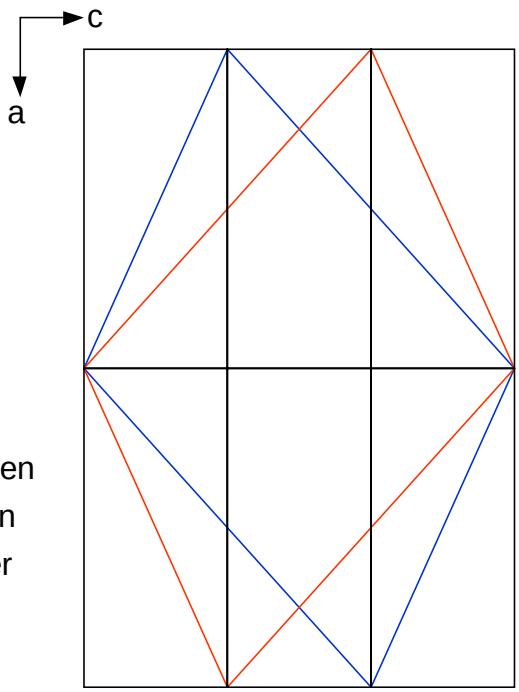


Abb. 2.25 Zusamenhang der orthorhombischen Hochtemperatur-Modifikation mit den beiden möglichen Orientierungen der monoklinen Tieftemperatur-Modifikation von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd)

2.2.4 $Sm_2(SeO_3)_3$

2.2.4.1 Synthese

$Sm_2(SeO_3)_3$ kann analog zur Praseodym- oder Neodymverbindung hergestellt werden. Dazu wird ein Gemisch aus Sm_2O_3, SeO_2 und NaCl in eine Kieselglasampulle gefüllt, und diese wird im Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird im Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt, 72 Stunden auf 830°C geheizt und anschließend langsam abgekühlt. Die Einwaagen und das Temperaturprogramm sind in Tabelle 2.28 aufgeführt.

Tabelle 2.28 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von Sm_2O_3 mit SeO_2 und NaCl

Substanz	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	molares Verhältnis
Sm_2O_3	0,1999	$5,735 \cdot 10^{-4}$	1
SeO_2	0,1911	$1,721 \cdot 10^{-3}$	3
NaCl	0,1678	$2,868 \cdot 10^{-3}$	5
Aufheizrate	10°C/h		
Zieltemperatur	830°C		
Reaktionszeit	72h		
Abkühlrate	1°C/h → 780°C		
	2°C/h → 700°C		
	5°C/h → 30°C		

2.2.4.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $Sm_2(SeO_3)_3$ kann in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ beschrieben werden. In der Struktur sind zwei kristallographisch unabhängige Sm^{3+}-Ionen enthalten, von denen eines (Sm1) achtfach in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas und das andere (Sm2) neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert ist. Das $Sm(1)^{3+}$-Ion wird dabei von drei $Se(1)O_3^{2-}$-, zwei $Se(2)O_3^{2-}$- und einer $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppe umgeben, wobei eine $Se(1)O_3^{2-}$- und die $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppe chelatisierend angreifen. Das andere Sm^{3+}-Ion (Sm2) ist von jeweils zwei $Se(1)O_3^{2-}$- und $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen sowie drei $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppen koordiniert. Hier greift jeweils eine $Se(1)O_3^{2-}$- und eine $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe chelatisierend an (Abb. 2.26). Für die drei in der Struktur enthaltenen kristallographisch unterscheidbaren SeO_3^{2-}-Gruppen ergibt sich somit eine Verknüpfung zu jeweils vier Sm^{3+}-Ionen, wobei das Verknüpfungsmuster unterschiedlich ist (Abb. 2.26). Die Gesamtstruktur ist aus Ketten von kantenverknüpften Sechsringen aus Sm^{3+}-Ionen in Sesselkonformation aufgebaut. Die Abstände in den Sesseln betragen 383 bis 404 pm. Die Abstände der Sm^{3+}-Ionen zwischen den Ketten, die entlang [100] angeordnet sind, beträgt in Richtung [011] 423 pm, entlang [$01\bar{1}$] 616 pm (Abb. 2.27).

Die Ketten sind in der ($01\bar{1}$)-Ebene durch die $Se(1)O_3^{2-}$- und $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppen zu Schichten verbunden. Diese Schichten werden durch die $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen untereinander in der Art verknüpft, dass sich Kanäle entlang [$01\bar{1}$] ausbilden, in die die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppen hineinragen. Es ist bemerkenswert, dass die langen Sm^{3+}-Sm^{3+}-Abstände zwischen den Ketten (616 pm) in den Schichten liegen, während sich der mit 423 pm kurze Abstand zwischen den Sm^{3+}-Ionen bildet, die über die $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen verbunden sind (Abb. 2.28).

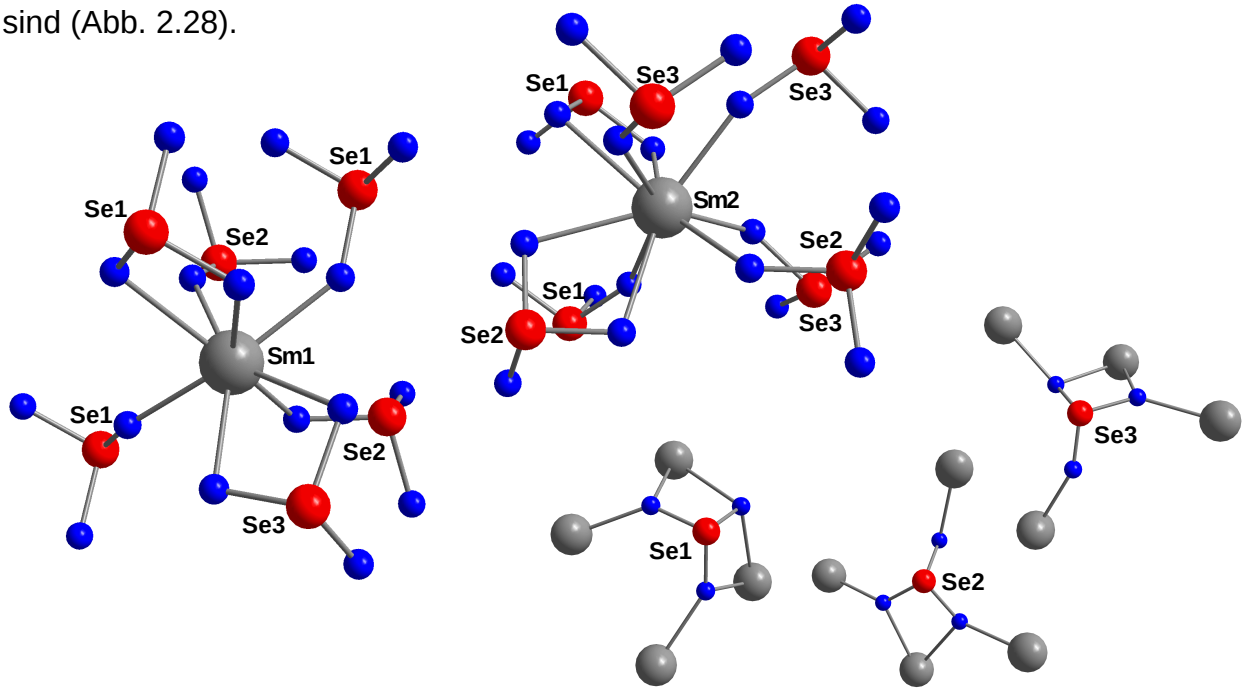


Abb. 2.26 Koordinationen der Sm^{3+}-Ionen und der SeO_3^{2-}-Gruppen in der Kristallstruktur von $Sm_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.29 Kristallographische Daten von $Sm_2(SeO_3)_3$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	681,58
Gitterkonstanten	a = 699,0(2) pm
	b = 7932(2) pm
	c = 910,9(2) pm
	α = 70,20(2)°
	β = 75,36(2)°
	γ = 63,53(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	127,15(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 8
	-9 ≤ k ≤ 9
	-11 ≤ l ≤ 11
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°;
	0° < ω < 140°; 2°; φ = 90°;
Anzahl der Bilder	160
Belichtungszeit [min]	6
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	26,722
Gemessene Reflexe	5313
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1666
davon mit I >2σ(I)	1233
R_{int}	0,1090
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,900
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0353; 0,0792
R1; wR2 (alle Daten)	0,0536; 0,0839
Extinktionskoeffizient	0,0030(4)

Tabelle 2.30 Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Sm_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Sm1	2i	0,22734(9)	0,31107(9)	0,12879(7)	16,2(2)
Sm2	2i	0,37282(9)	0,65147(9)	0,67689(7)	16,1(2)
Se1	2i	0,1876(2)	0,7671(2)	0,0369(1)	16,3(3)
Se2	2i	0,4530(2)	0,1766(2)	0,7441(1)	18,4(3)
Se3	2i	0,1262(2)	0,2213(2)	0,5123(1)	17,4(3)
O11	2i	0,305(2)	0,562(1)	0,176(1)	23(2)
O12	2i	0,610(1)	0,214(1)	0,108(1)	19(2)
O13	2i	0,095(1)	0,661(1)	0,946(1)	22(2)
O21	2i	0,329(1)	0,977(1)	0,165(1)	20(2)
O22	2i	0,539(2)	0,332(1)	0,595(1)	25(2)
O23	2i	0,317(1)	0,337(3)	0,8559(9)	22(2)
O31	2i	0,166(2)	0,992(1)	0,585(1)	28(2)
O32	2i	0,357(1)	0,214(1)	0,385(1)	22(2)
O33	2i	0,968(1)	0,314(1)	0,362(1)	18(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 2.31 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Sm_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	12,7(3)	16,9(3)	18,5(3)	-4,5(2)	-1,5(2)	-5,6(2)
Sm2	12,4(3)	17,6(3)	18,0(3)	-5,0(2)	-1,1(2)	-5,7(2)
Se1	12,2(5)	14,8(6)	20,2(6)	-6,2(4)	-0,2(4)	-3,5(4)
Se2	17,7(6)	16,7(6)	20,6(6)	-4,8(5)	-3,4(5)	-6,2(5)
Se3	13,4(6)	19,2(6)	18,9(6)	-5,2(4)	-1,5(4)	-5,9(5)
O11	26(5)	19(4)	25(5)	-3(4)	-14(4)	-7(4)
O12	15(4)	21(4)	21(4)	-1(3)	-1(3)	-11(3)
O13	17(4)	17(4)	32(5)	-5(4)	-9(4)	-5(3)
O21	16(4)	18(4)	28(5)	-3(3)	-8(4)	-8(3)
O22	31(5)	23(4)	13(4)	-3(3)	2(4)	-8(4)
O23	20(4)	27(5)	8(4)	-5(3)	6(3)	-5(4)
O31	27(5)	19(5)	39(6)	-2(4)	-11(4)	-8(4)
O32	16(4)	27(4)	19(4)	-6(4)	-2(3)	-6(4)
O33	11(4)	23(4)	17(4)	-5(3)	2(3)	-6(3)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 2.32 Ausgewählte Abstände in $Sm_2(SeO_3)_3$ [pm]

Sm1-	O11	246,7(9)	Sm2-	O11	251,9(8)
	O12	240,2(8)		O12	258,2(9)
	O13	259,0(9)		O13	271(1)
	O13	241,2(9)		O22	255,8(9)
	O21	234,2(8)		O22	236,8(9)
	O23	226,6(8)		O23	261,3(9)
	O32	246,5(9)		O31	238,2(9)
	O33	241,7(8)		O32	242,3(9)
				O33	238,0(8)
Se1-	O11	168,9(8)	Se2-	O21	167,2(8)
	O12	169,8(8)		O22	168,6(9)
	O13	174,5(9)		O23	169,3(8)
Se3-	O31	163,1(9)			
	O32	172,4(9)			
	O33	172,9(9)			
in den Ketten:			zwischen den Ketten:		
Sm1-	Sm2	382,5(1)	Sm1-	Sm2	615,7
		403,9(1)			(in Richtung [01$\bar{1}$])
Sm2-	Sm2	388,6	Sm1-	Sm1	422,7 (in Richtung [011])

Tabelle 2.33 Ausgewählte Winkel in $Sm_2(SeO_3)_3$ [°]

O11 - Se1 - O12	105,2(4)	O21 - Se2 - O22	104,3(5)
O11 - Se1 - O13	96,5(4)	O21 - Se2 - O23	103,2(4)
O12 - Se1 - O13	95,3(4)	O22 - Se2 - O23	95,0(4)
	O31 - Se3 - O32	103,3(5)	
	O31 - Se3 - O33	107,2(5)	
	O32 - Se3 - O33	93,3(4)	

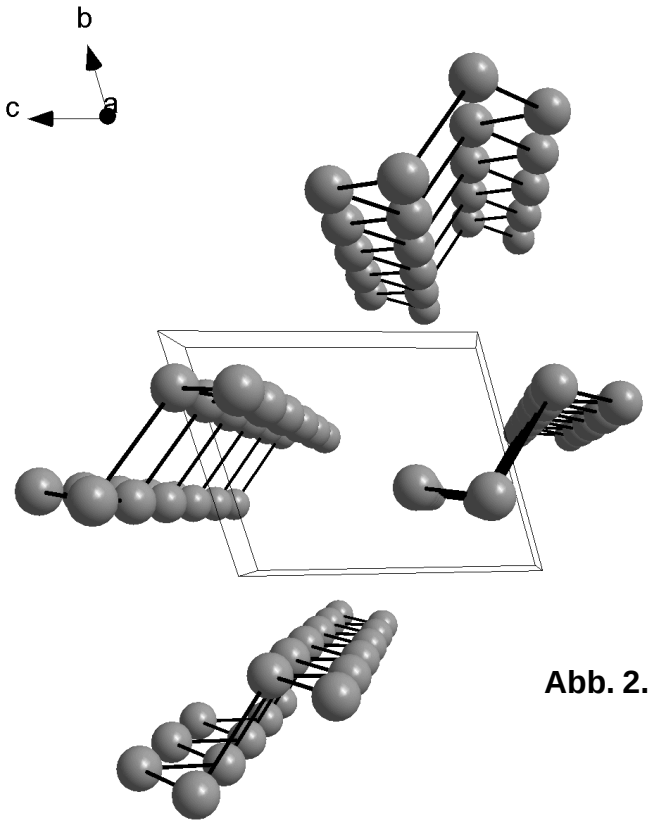


Abb. 2.27 Anordnung der Sm^{3+}-Ionen in Ketten aus kantenverknüpften Sechsringen in Sesselkonformation

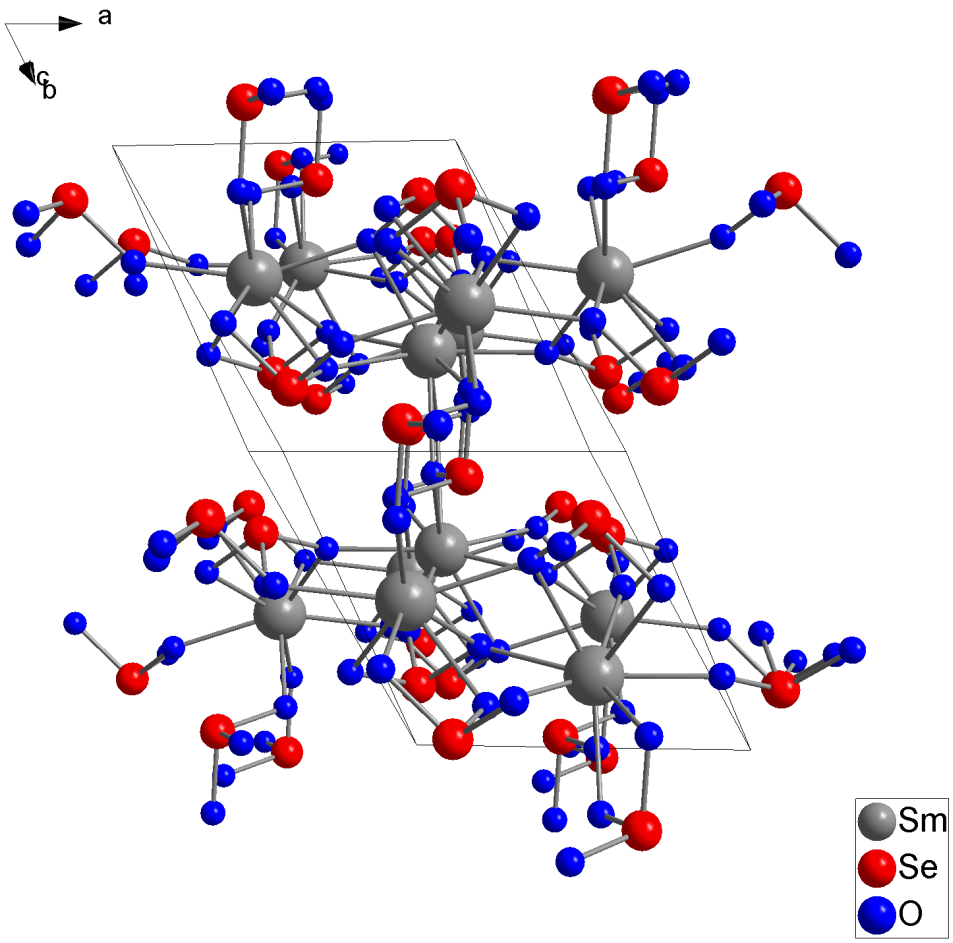


Abb. 2.28 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Sm_2(SeO_3)_3$ entlang [01$\bar{1}$]

2.2.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Einige Kristallite von $Sm_2(SeO_3)_3$ wurden mit wasserfreiem Kaliumbromid verrieben und mit den daraus hergestellten Presslingen ein Schwingungsspektrum aufgenommen (Abb. 2.29). Um auch im FIR-Bereich messen zu können, wurden außerdem ein Pressling mit Polyethylen hergestellt (Abb. 2.29). Mit Hilfe der Literaturdaten wurde der Versuch einer Zuordnung der Banden unternommen [77, 90-92]. Diese Zuordnung ist in Tabelle 2.34 aufgeführt.

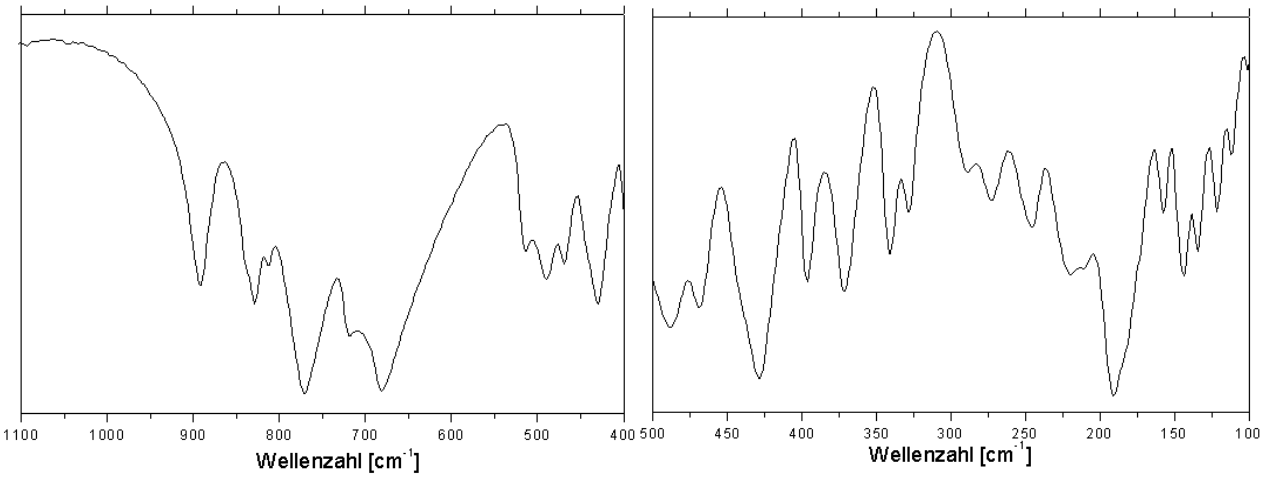


Abb. 2.29 MIR- (links) und FIR- (rechts) Spektren von $Sm_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.34 IR-Banden von $Sm_2(SeO_3)_3$ und ihre Zuordnung

Bande [cm^{-1}]	Intensität	Zuord.	Bande [cm^{-1}]	Intensität	Zuord.	freies Ion [91]
100,5	schwach		340,9	mittel	$\delta_{asymm.}$	372
112,1	mittel		371,2	stark		
121,6	mittel		396,8	stark		
134,0	mittel		430,3	stark		
143,5	mittel		468,9	mittel	$\delta_{symm.}$	425
156,7	mittel		489,9	mittel		
183,0	Schulter	äußere	514,5	mittel		
190,8	stark	Schwingungen	681,4	sehr stark		
210,8	mittel		719,1	schwach	$\nu_{asymm.}$	740
219,8	mittel		771,3	sehr stark		
245,8	mittel		813,4	schwach		
272,7	mittel		829,2	mittel		
289,1	schwach		838,5	Schulter	$\nu_{symm.}$	810
328,4	mittel		891,8	stark		

2.2.5 $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y)

2.2.5.1 Synthese

Während die Selenite von Eu und Gd analog zu den Praseodym-, Neodym- und Samariumseleniten (Kapitel 2.2.3; 2.2.4) hergestellt werden können, wurde für Ytterbium-, Erbium und Yttriumselenit der Syntheseweg über die thermische Zersetzung der entsprechenden Selenate gewählt.

Für M = Eu und Gd wurde ein Gemisch aus den entsprechenden Selten-Erd-Oxiden mit SeO_2 und NaCl in eine Kieselglasampulle gefüllt (molares Verhältnis 1 / 3 / 5). Diese wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt. Der Ofen wird für 72 Stunden auf 830°C geheizt und anschließend langsam abgekühlt. Das Temperaturprogramm sowie die verwendeten Einwaagen sind in Tabelle 2.35 angegeben. $Er_2(SeO_3)_3$ wurde bei der Zersetzung von $Er_2(SeO_4)_3$ in Anwesenheit von LiF (molares Verhältnis 1 / 2) in einer im Lichtbogen verschweißten Goldampulle erhalten. Die Goldampulle wurde mit Kieselglas ummantelt und die Ampulle in einem regelbaren Ofen 10 Stunden auf 870°C geheizt und langsam (2°C/h auf 500°C; 5°C /h auf 30°C) abgekühlt.

Für M = Yb und Y wurde ein Gemisch aus $M_2(SeO_4)_3$ mit NaCl in eine Goldampulle gefüllt (molares Verhältnis 1 / 5). Die Goldampulle wurde in einem Lichtbogenschweißgerät verschweißt und abschließend mit einer Kieselglasampulle ummantelt. Auch diese Ampulle wird im Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt und fünf Stunden auf 830°C geheizt. Anschließend wird langsam abgekühlt. Das Temperaturprogramm und die verwendeteten Einwaagen in Tabelle 2.36 angegeben.

Tabelle 2.35 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von M_2O_3 mit SeO_2 und NaCl

	M = Eu		M = Gd	
Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**
M_2O_3	0,1995	$5{,}683 \cdot 10^{-4}$	0,1993	$5{,}517 \cdot 10^{-4}$
SeO_2	0,1891	$1{,}705 \cdot 10^{-3}$	0,1839	$1{,}655 \cdot 10^{-3}$
NaCl	0,1661	$2{,}842 \cdot 10^{-3}$	0,1611	$2{,}759 \cdot 10^{-3}$
Aufheizrate	10°C/h			
Zieltemperatur	830°C			
Reaktionszeit	72h			
Abkühlrate	1°C/h ⟶ 780°C			
	2°C/h ⟶ 700°C			
	5°C/h ⟶ 30°C			

Tabelle 2.36 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ mit NaCl als Flussmittel

	M = Yb		M = Y	
Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**
$M_2(SeO_4)_3$	0,1999	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$	0,2007	$3{,}297 \cdot 10^{-4}$
NaCl	0,0756	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$	0,0964	$1{,}648 \cdot 10^{-3}$
Aufheizrate	150°C/h		150°C/h	
Zieltemperatur	830°C		830°C	
Reaktionszeit	5h		24h	
Abkühlrate	2°C/h ⟶ 550°C		1°C/h ⟶ 500°C	
	5°C/h ⟶ 30°C		5°C/h ⟶ 300°C	
			10°C/h ⟶ 30°C	

2.2.5.2 Kristallstruktur

Die Güte aller Kristalle ist sehr gering. Dieses liegt insbesondere in einer systematisch auftretenden Verzwillingung. Leider war es nicht immer einwandfrei möglich, die beiden Individuen rechnerisch voneinander zu trennen. Auch Versuche, das Zwillingsproblem bei der Strukturlösung zu berücksichtigen, schlugen fehl. Die Struktur ließ sich jedoch eindeutig lösen, lediglich die schlechten R-Werte und die großen Fehler bei den Abständen weisen auf die angesprochenen Probleme hin. Darüber hinaus war es meist nicht möglich, die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome anisotrop zu verfeinern.

Die Struktur von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu-Yb, Y) lässt sich in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ beschreiben. Sie ist der Struktur von $Sm_2(SeO_3)_3$ sehr ähnlich (siehe Kapitel 2.2.4), was schon bei einem Vergleich der Gitterkonstanten auffällt. Lediglich eine Verschiebung der Schweratom-Lagen führt zu einer geringeren Koordinationszahl für die M^{3+}-Ionen. Die M^{3+}-Ionen sind hier sieben bzw. achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die Sauerstoffatome zu drei kristallographisch unabhängigen SeO_3^{2-}-Gruppen gehören (Abb. 2.30). Ein M^{3+}-Ion (M1) ist von Sauerstoffatomen einer $Se(1)O_3^{2-}$-, drei $Se(2)O_3^{2-}$- und zwei $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppen umgeben, wobei die $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppe chelatisierend angreift. Die Koordination kann als verzerrte pentagonale Bipyramide beschrieben werden. Das andere M^{3+}-Ion (M2) ist von drei $Se(1)O_3^{2-}$-, einer $Se(2)O_3^{2-}$- und zwei $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppen umgeben, und die $Se(2)O_3^{2-}$- und eine $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppe greifen chelatisierend an. Alle SeO_3^{2-}-Gruppen verknüpfen somit jeweils vier M^{3+}-Ionen miteinander (Abb. 2.30). Die Struktur setzt sich aus Zick-Zack-Ketten von M^{3+}-Ionen zusammen, die entlang [100] verlaufen. Die M^{3+}-Ionen haben dabei alternierend Abstände von 388 pm (Yb) bis 402 pm (Eu) bzw. 391 pm (Yb) bis

408 pm (Eu). Jeweils zwei Ketten sind so miteinander verknüpft, dass sich Ketten aus kantenverknüpften Sechsringen in Sesselkonformation ergeben. Die Abstände zwischen den M^{3+}-Ionen betragen hier 393 pm (Yb) bis 408 pm (Eu). Diese Ketten sind so angeordnet, dass sich in Richtung [010] M^{3+}-M^{3+}-Abstände zwischen 454 pm (Yb) und 463 pm (Eu) und in Richtung [001] Abstände von 540 bzw. 563 pm (Yb) bis 551 bzw. 576 pm (Eu) ergeben. Die Anordnung der M^{3+}-Ionen in der Struktur ist in Abbildung 2.31 dargestellt. Blickt man entlang [01$\bar{1}$], so erkennt man Schichten, in denen die M^{3+}-Ionen über $Se(1)O_3^{2-}$- und $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppen verknüpft sind. Die Schichten sind ihrerseits so über $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppen verbunden, dass sich Kanäle entlang [01$\bar{1}$] ergeben, in die die freien Elektronenpaare aller SeO_3^{2-}-Gruppen ragen. In dieser Verbindung sind die M^{3+}-Ionen so angeordnet, dass die oben beschriebene Verknüpfung der Zick-zack-Ketten zu Sechsringen zwischen den Schichten liegt und die Abstände von 393 pm (Yb) bis 402 pm (Eu) zu den über die $Se(3)O_3^{2-}$-Gruppe verknüpften M^{3+}-Ionen gehören. Diese unterschiedliche Anordnung der M^{3+}-Ketten stellt neben der Änderung der Koordinationszahlen den wesentlichen Unterschied zur Kristallstruktur von $Sm_2(SeO_3)_3$ dar. Ein eingehender Vergleich wird in Kapitel 2.2.6 durchgeführt.

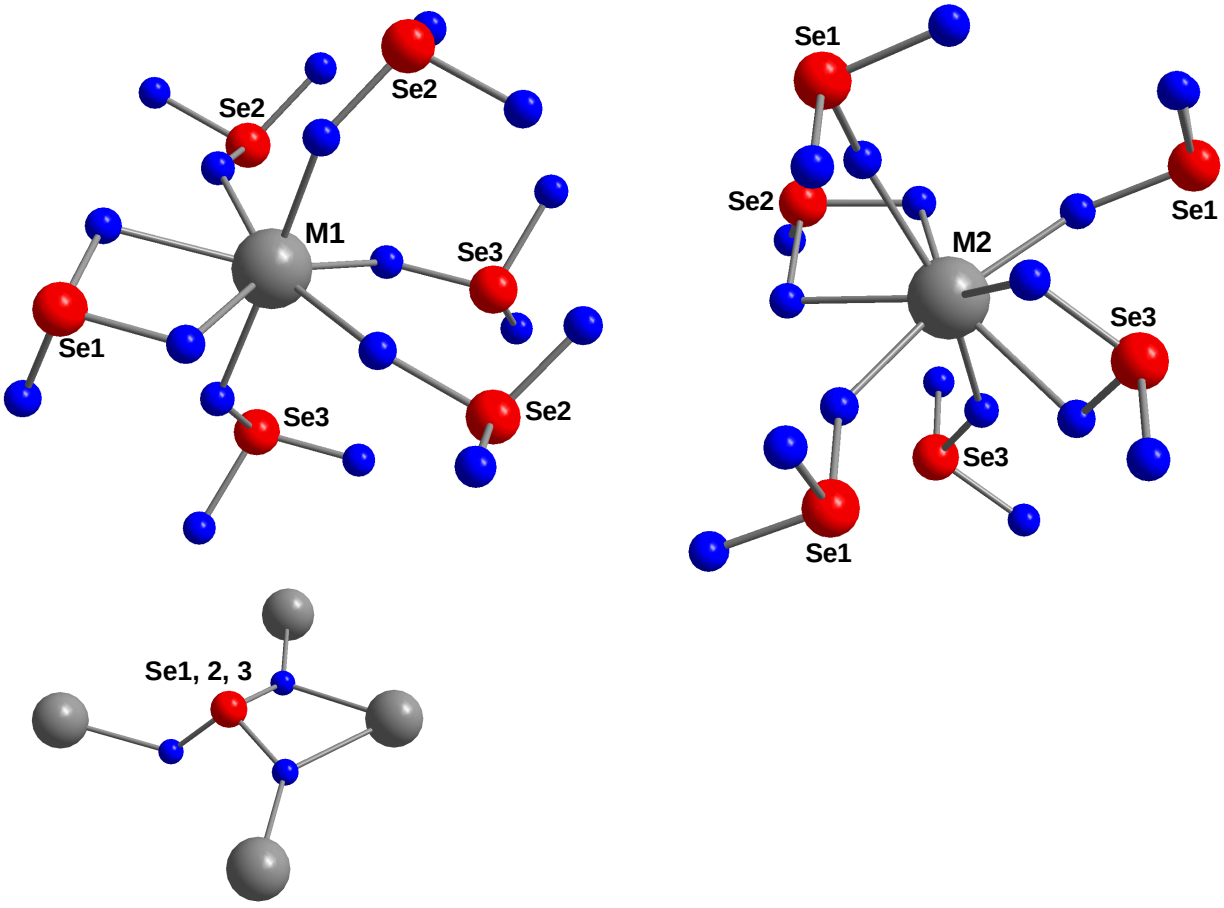


Abb. 2.30 Umgebung der beiden M^{3+}-Ionen und der SeO_3^{2-}-Gruppen in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y)

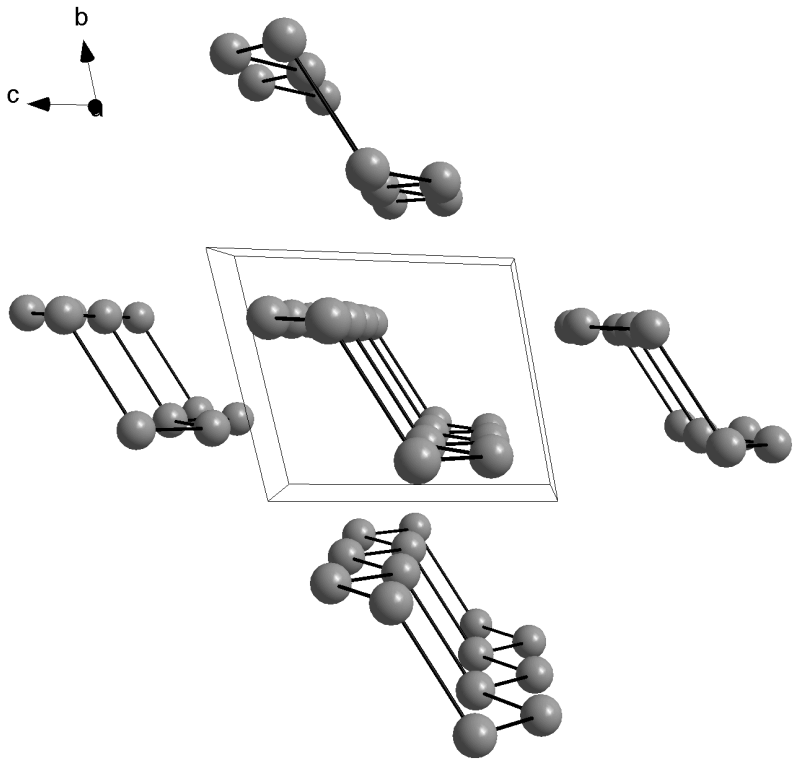


Abb. 2.31 Anordnung der M^{3+}-Ionen in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y); es bilden sich Ketten kantenverknüpfter Sechsringe in Sesselkonformation; die SeO_3^{2-}-Gruppen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet

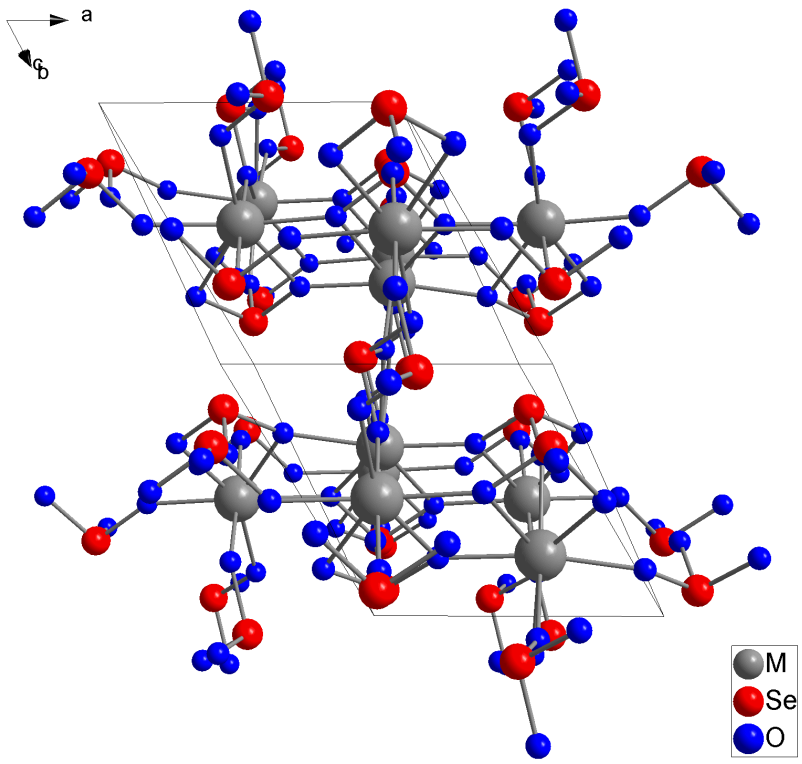


Abb. 2.32 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y) entlang $[01\bar{1}]$

Tabelle 2.37 a Kristallographische Daten von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu und Gd) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$Eu_2(SeO_3)_3$**	**$Gd_2(SeO_3)_3$**
Molmasse [g/mol]	684,80	695,38
Gitterkonstanten	a = 714,9(2) pm	a = 714,2(2) pm
	b = 816,4(2) pm	b = 816,3(3) pm
	c = 914,9(3) pm	c = 910,5(3) pm
	α = 71,47(3)°	α = 71,27(4)°
	β = 70,26(3)°	β = 69,89(2)°
	γ = 65,83(3)°	γ = 65,71(4)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	135,01(6)	133,78(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur	293 K	
Messbereich	5° < 2θ < 54°	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 9	-7 ≤ h ≤ 8
	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 10
	0 ≤ l ≤ 11	0 ≤ l ≤ 11
Drehwinkel; φ-Inkrement	0° < φ < 250°; 2°	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	125	100
Belichtungszeit [min]	7	6
Detektorabstand [mm]	60	
Absorptionskorrektur	DIFABS [34]	
μ [mm^{-1}]	26,057	27,111
Gemessene Reflexe	1822	1293
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1822	1293
davon mit I >2σ(I)	833	671
R_{int}	0,0783	0,0618
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	0,863	0,973
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0763; 0,1914	0,0598; 0,1296
R1; wR2 (alle Daten)	0,1513; 0,2197	0,1183; 0,1595

Tabelle 2.37 b Kristallographische Daten von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Er, Yb und Y) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$Er_2(SeO_3)_3$**	**$Yb_2(SeO_3)_3$**	**$Y_2(SeO_3)_3$**
Molmasse [g/mol]	715,40	726,91	558,70
Gitterkonstanten	a = 698,2(1) pm	a = 693,2(2) pm	a = 700,2(5) pm
	b = 800,6(1) pm	b = 797,4(2) pm	b = 804,3(5) pm
	c = 895,0(1) pm	c = 894,8(3) pm	c = 900,4(6) pm
	α = 71,38(1)°	α = 71,39(3)°	α = 71,26(5)°
	β = 70,13(1)°	β = 70,24(3)°	β = 69,98(5)°
	γ = 65,87(1)°	γ = 65,94(3)°	γ = 65,79(5)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	126,41(3)	125,13(6)	127,9(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		2	
Kristallsystem		triklin	
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Messgerät	Stoe IPDS II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung		Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur		293 K	
Messbereich	6° < 2θ < 56°	5° < 2θ < 52°	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11	-8 ≤ h ≤ 8	-7 ≤ h ≤ 8
	-12 ≤ k ≤ 12	-9 ≤ k ≤ 9	-9 ≤ k ≤ 9
	-14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ l ≤ 11	0 ≤ l ≤ 11
Drehwinkel; φ-Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°;	0° < φ < 250°; 2°	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0°
	0° < ω < 180°; 2°; φ = 90°;		0° < ω < 156°; 2°; φ = 90°
Anzahl der Bilder	180	125	168
Belichtungszeit [min]	6	6	6
Detektorabstand [mm]	60	60	80
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung	DIFABS [34]	DIFABS [34]
μ [mm^{-1}]	32,881	35,531	26,473
Gemessene Reflexe	6538	4118	1075
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1604	1519	1075
davon mit I >2σ(I)	1403	1010	377
R_{int}	0,0696	0,0886	0,1007
Strukturbestimmung		SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren		nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	1,069	1,092	0,946
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0288; 0,0700	0,0695; 0,1654	0,1077; 0,2468
R1; wR2 (alle Daten)	0,0364; 0,0774	0,0946; 0,1729	0,2496; 0,3660
Extinktionskoeffizient	0,0033(4)	0,0036(8)	

Tabelle 2.38 a Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Eu_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Eu1	2i	0,2604(3)	0,2648(2)	0,1984(2)	17,1(5)
Eu2	2i	0,6676(3)	0,2671(2)	0,4117(2)	17,3(5)
Se1	2i	0,1109(6)	0,2465(5)	0,5829(4)	18,4(9)
Se2	2i	0,8528(6)	0,2443(5)	0,0360(4)	18,7(8)
Se3	2i	0,5731(6)	0,2258(5)	0,7995(4)	20,7(9)
O11	2i	0,348(3)	0,263(2)	0,431(2)	1(4)*
O12	2i	0,980(5)	0,291(4)	0,432(3)	32(6)*
O13	2i	0,155(4)	0,020(3)	0,657(3)	18(5)*
O21	2i	0,930(4)	0,301(3)	0,169(3)	15(5)*
O22	2i	0,595(4)	0,274(3)	0,161(3)	18(5)*
O23	2i	0,833(4)	0,421(3)	0,887(3)	15(5)*
O31	2i	0,495(4)	0,404(3)	0,649(3)	23(5)*
O32	2i	0,642(4)	0,062(3)	0,695(3)	22(5)*
O33	2i	0,360(5)	0,210(4)	0,939(3)	28(6)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

* isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 2.38 b Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Gd_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Gd1	2i	0,2597(3)	0,2646(3)	0,1989(2)	14,8(5)
Gd2	2i	0,6673(3)	0,2675(3)	0,4110(2)	14,4(5)
Se1	2i	0,1105(5)	0,2473(5)	0,5831(4)	14,6(9)
Se2	2i	0,8522(5)	0,2462(5)	0,0341(5)	15,8(8)
Se3	2i	0,5730(6)	0,2266(5)	0,7998(4)	17,3(8)
O11	2i	0,333(4)	0,245(4)	0,450(3)	24(6)*
O12	2i	0,969(4)	0,294(4)	0,446(3)	21(5)*
O13	2i	0,154(4)	0,018(4)	0,659(4)	30(6)*
O21	2i	0,933(3)	0,298(3)	0,170(3)	10(4)*
O22	2i	0,595(4)	0,270(4)	0,155(3)	21(5)*
O23	2i	0,828(4)	0,431(4)	0,885(3)	25(6)*
O31	2i	0,482(4)	0,422(4)	0,650(3)	22(5)*
O32	2i	0,632(3)	0,061(3)	0,697(3)	15(5)*
O33	2i	0,355(4)	0,211(4)	0,946(3)	19(5)*

Tabelle 2.38 c Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Er_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Er1	2i	0,25922(5)	0,26415(5)	0,20101(5)	9,4(1)
Er2	2i	0,66671(6)	0,27064(5)	0,41072(5)	9,6(1)
Se1	2i	0,1129(1)	0,2429(1)	0,5861(1)	10,2(2)
Se2	2i	0,8541(1)	0,2474(1)	0,0345(1)	9,8(2)
Se3	2i	0,5718(1)	0,2246(1)	0,8022(1)	11,3(2)
O11	2i	0,341(1)	0,254(1)	0,4377(9)	15(1)
O12	2i	0,965(1)	0,297(1)	0,4462(9)	19(2)
O13	2i	0,157(1)	0,014(1)	0,655(1)	22(2)
O21	2i	0,9338(9)	0,305(1)	0,1674(8)	14(1)
O22	2i	0,595(1)	0,287(1)	0,1481(9)	17(1)
O23	2i	0,833(1)	0,430(1)	0,8822(9)	15(1)
O31	2i	0,484(1)	0,405(1)	0,6501(9)	17(1)
O32	2i	0,641(1)	0,0571(9)	0,6941(8)	13(1)
O33	2i	0,348(1)	0,209(1)	0,9463(9)	18(1)

Tabelle 2.38 d Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Yb_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Yb1	2i	0,2590(2)	0,2645(2)	0,2016(1)	10,6(4)
Yb2	2i	0,6668(2)	0,2726(2)	0,4101(1)	11,1(4)
Se1	2i	0,1143(5)	0,2424(4)	0,5861(3)	10,7(7)
Se2	2i	0,8540(5)	0,2482(3)	0,0346(3)	9,6(6)
Se3	2i	0,5706(5)	0,2229(4)	0,8029(3)	12,6(7)
O11	2i	0,345(3)	0,262(2)	0,435(2)	6(4)*
O12	2i	0,969(3)	0,288(3)	0,441(2)	14(4)*
O13	2i	0,158(4)	0,010(3)	0,657(3)	23(5)*
O21	2i	0,937(3)	0,301(2)	0,172(2)	6(4)*
O22	2i	0,589(3)	0,289(2)	0,155(2)	6(4)*
O23	2i	0,836(3)	0,435(3)	0,879(2)	16(4)*
O31	2i	0,482(3)	0,405(3)	0,652(2)	12(4)*
O32	2i	0,643(3)	0,055(3)	0,693(2)	14(4)*
O33	2i	0,352(4)	0,204(3)	0,944(3)	19(5)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

* isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 2.38 e Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Y_2(SeO_3)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Y1	2i	0,2594(9)	0,2627(9)	0,2028(9)	23(2)
Y2	2i	0,6653(9)	0,271(1)	0,4124(9)	25(2)
Se1	2i	0,1140(8)	0,242(1)	0,5829(8)	23(2)
Se2	2i	0,8537(8)	0,2471(9)	0,0374(8)	21(2)
Se3	2i	0,574(1)	0,223(1)	0,803(1)	29(2)
O11	2i	0,350(5)	0,252(5)	0,425(5)	9(6)*
O12	2i	0,979(7)	0,299(8)	0,413(7)	31(10)*
O13	2i	0,158(7)	0,032(9)	0,639(7)	37(11)*
O21	2i	0,936(5)	0,299(6)	0,170(5)	19(8)*
O22	2i	0,586(5)	0,287(6)	0,159(5)	9(6)*
O23	2i	0,833(7)	0,441(8)	0,880(7)	34(10)*
O31	2i	0,481(8)	0,405(9)	0,627(7)	38(11)*
O32	2i	0,642(7)	0,050(8)	0,704(7)	35(10)*
O33	2i	0,355(9)	0,22(1)	0,92(1)	49(13)*

* isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 2.39 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Eu_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Eu1	23(1)	13,6(9)	15,3(9)	3,6(7)	-7,0(8)	-9,4(7)
Eu2	22(1)	14,0(9)	16(1)	2,4(7)	-5,9(7)	-8,8(7)
Se1	22(2)	20(2)	16(2)	-2(1)	-6(2)	-10(2)
Se2	22(2)	17(2)	18(2)	1(1)	-6(1)	-8(1)
Se3	31(2)	20(2)	14(4)	2(1)	-8(2)	-13(2)

Tabelle 2.39 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Gd_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Gd1	13,4(8)	18(1)	12(1)	0,3(8)	-4,0(8)	-5,7(6)
Gd2	11,0(8)	16(1)	14(1)	0,5(8)	-3,2(7)	-4,6(6)
Se1	16(2)	12(2)	13(2)	1(1)	-4(2)	-5(1)
Se2	13(2)	17(2)	16(2)	-3(2)	-4(2)	-4(1)
Se3	22(2)	19(2)	12(2)	-3(2)	-5(2)	-6(1)

Tabelle 2.39 c Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Er_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er1	9,4(2)	8,0(2)	9,2(2)	0,6(2)	-1,6(1)	-3,8(1)
Er2	9,0(2)	8,2(2)	10,0(2)	-0,1(2)	-1,2(1)	-3,6(1)
Se1	10,6(3)	8,8(4)	9,2(4)	-1,0(3)	-0,5(3)	-3,4(3)
Se2	10,2(4)	7,3(4)	9,8(4)	0,1(3)	-1,3(3)	-3,2(3)
Se3	13,2(4)	10,0(5)	9,8(4)	-0,5(3)	-2,5(3)	-4,6(3)
O11	11(2)	20(4)	14(3)	-4(3)	-3(2)	-7(2)
O12	14(3)	27(4)	17(4)	3(3)	-5(2)	-12(3)
O13	29(3)	15(4)	18(4)	2(3)	-1(3)	-10(3)
O21	10(2)	20(3)	13(3)	1(3)	-4(2)	-9(2)
O22	13(3)	22(4)	17(4)	-2(3)	-3(2)	-10(3)
O23	20(3)	9(3)	13(4)	4(3)	-4(2)	-6(3)
O31	22(3)	8(3)	14(4)	1(3)	-3(2)	-3(3)
O32	24(3)	7(3)	2(3)	-2(2)	-1(2)	-2(2)
O33	17(3)	25(4)	14(4)	-3(3)	-1(2)	-11(3)

Tabelle 2.39 d Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Yb_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Yb1	13,3(8)	8,9(6)	8,4(7)	-1,1(4)	-2,2(5)	-3,4(5)
Yb2	14,0(8)	7,9(6)	10,0(7)	-0,4(4)	-3,2(5)	-3,2(5)
Se1	13(2)	10(1)	10(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
Se2	15(2)	5(1)	8(1)	0,7(9)	-3(1)	-3(1)
Se3	17(2)	11(1)	10(1)	-1(1)	-4(1)	-6(1)

Tabelle 2.39 e Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Y_2(SeO_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y1	20(3)	13(3)	36(5)	-2(3)	-6(2)	-9(2)
Y2	20(3)	20(4)	38(5)	-8(3)	-8(2)	-9(2)
Se1	17(3)	24(4)	29(4)	-9(3)	-3(2)	-7(2)
Se2	19(3)	23(4)	19(4)	-4(3)	-2(2)	-9(2)
Se3	27(3)	25(4)	39(5)	-4(3)	-13(3)	-12(2)

$U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 2.40 Ausgewählte Abstände und Winkel in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Sm-Gd, Er, Yb, Y) [pm/°]

		M = Eu	Gd	Er	Yb	Y
Eu1-	O11	241(2)	246(3)	234,4(7)	235(2)	227(4)
	O12	238(3)	248(3)	244,1(7)	239(2)	221(5)
	O21	235(2)	234(2)	227,1(5)	223(2)	228(3)
	O22	232(3)	230(2)	229,9(5)	227(2)	226(3)
	O23	230(2)	223(3)	219,7(7)	215(2)	214(6)
	O32	242(2)	240(2)	232,8(7)	231(2)	227(6)
	O33	237(3)	230(3)	228,8(7)	233(2)	247(8)
Eu2-	O11	224(2)	237(2)	225,9(5)	220(2)	223(3)
	O12	239(3)	239(2)	231,2(6)	226(2)	230(4)
	O13	234(2)	233(3)	226,7(8)	224(2)	235(6)
	O21	240(2)	238(2)	236,0(6)	233(2)	237(4)
	O22	250(3)	255(3)	251,9(7)	247(2)	248(4)
	O31	241(2)	227(3)	232,1(7)	230(2)	225(6)
	O31	247(2)	255(3)	242,3(8)	244(2)	233(6)
	O32	259(2)	260(2)	256,2(7)	256(2)	265(6)
Se1-	O11	182(2)	163(3)	170,6(6)	174(2)	175(3)
	O12	178(3)	172(2)	172,7(7)	176(2)	190(5)
	O13	169(2)	171(3)	166,5(8)	169(2)	153(6)
Se2-	O21	174(2)	175(3)	171,5(6)	174(2)	170(4)
	O22	178(2)	175(3)	170,3(6)	174(2)	177(3)
	O23	164(2)	167(3)	164,6(7)	167(2)	173(6)

Tabelle 2.40 *Fortsetzung*

		M = Eu	Gd	Er	Yb	Y
Se3-	O31	170(2)	179(3)	170,5(7)	170(2)	187(6)
	O32	170(2)	172(3)	171,8(7)	172(2)	170(6)
	O33	165(3)	168(3)	167,5(7)	164(2)	155(7)
in den Ketten:						
M1-	M2	401,8(3)	399,6(3)	390,49(8)	387,6(2)	391,7(8)
		402,3(3)	401,9(3)	382,86(7)	390,8(2)	394,4(8)
M2-	M2	407,9(3)	407,1(4)	396,1(1)	393,1(3)	395,6(8)
zwischen den Ketten:						
M1-	M2 entlang (010)	462,7(3)	461,0(3)	453,7(1)	453,9(3)	453,3(8)
M1-	M1 entlang (001)	550,9(3)	549,7(4)	541,4(1)	539,7(2)	546,5(8)
		576,0(3)	574,8(4)	565,6(1)	563,2(2)	568,9(8)
O11 - Se1 - O12		90(1)	95(1)	92,4(3)	91,5(9)	86(2)
O11 - Se1 - O13		106(1)	102(1)	103,9(4)	106(1)	102(2)
O12 - Se1 - O13		102(1)	102(1)	101,9(4)	100(1)	101(3)
O21 - Se2 - O22		92(1)	94(1)	93,7(3)	92,1(8)	93(2)
O21 - Se2 - O23		105(1)	105(1)	104,1(3)	105,0(9)	104(2)
O22 - Se2 - O23		107(1)	106(1)	103,0(3)	104,3(9)	104(2)
O31 - Se3 - O32		94(1)	97(1)	93,6(3)	93,9(9)	91(3)
O31 - Se3 - O33		108(1)	106(1)	105,6(3)	106(1)	101(3)
O32 - Se3 - O33		106(1)	105(1)	105,9(3)	106(1)	104(3)

2.2.5.3 *Schwingungsspektroskopische Untersuchung*

An Proben von $Eu_2(SeO_3)_3$ und $Gd_2(SeO_3)_3$ wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden wenige Kristallite der Verbindungen mit Kaliumbromid bzw. Polyethylen verrieben, und mit den daraus hergestellten Presslingen wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Für $Eu_2(SeO_3)_3$ war aufgrund der geringen Produktmenge nur eine Messung im MIR-Bereich möglich. Die Bandenlagen und eine Zuordnung [77, 90-92] sind in Tabelle 2.41 aufgeführt.

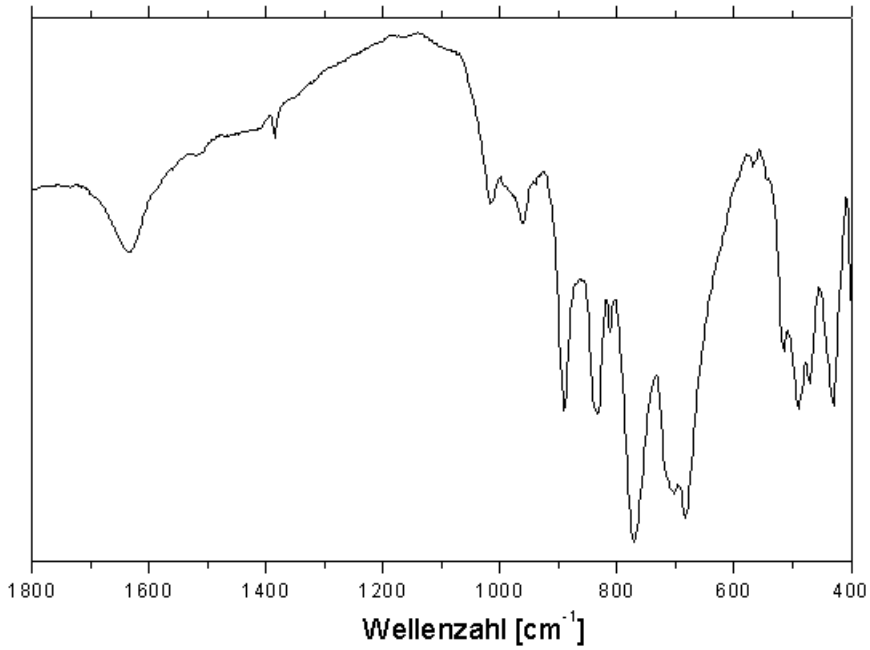


Abb. 2.33 MIR-Spektrum von $Eu_2(SeO_3)_3$

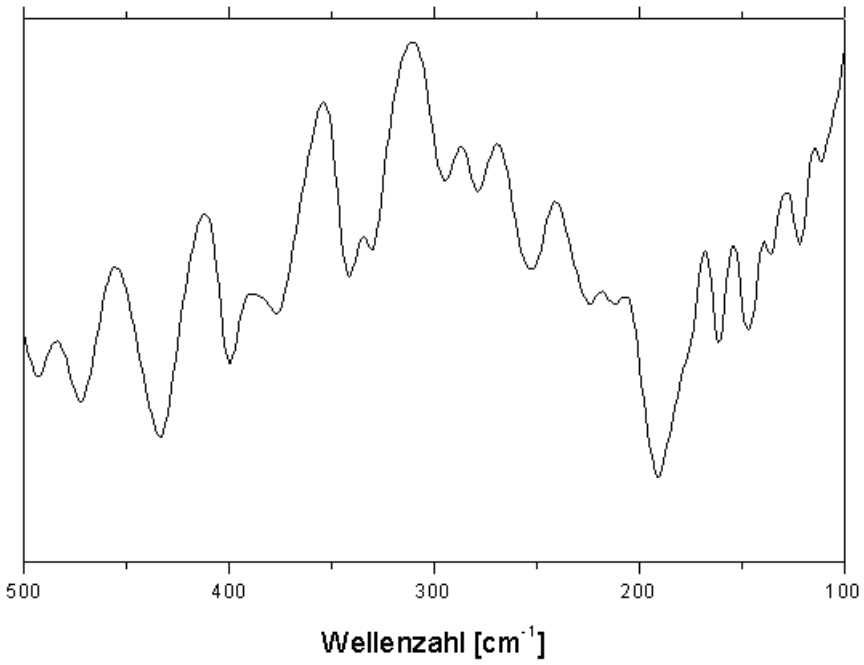


Abb. 2.34 a FIR-Spektrum von $Gd_2(SeO_3)_3$

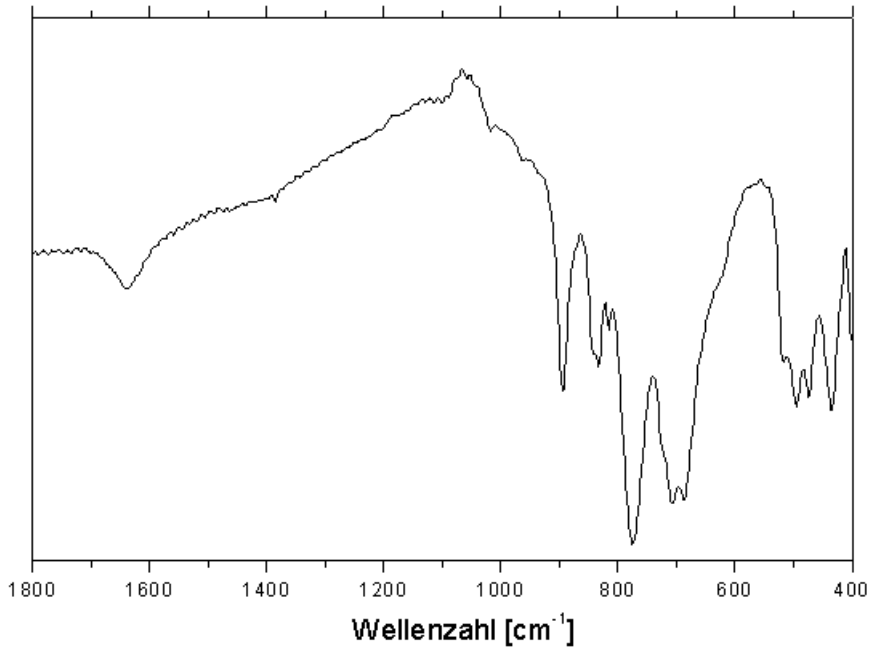


Abb. 2.34 b MIR-Spektrum von $Gd_2(SeO_3)_3$

Tabelle 2.41 IR-Banden und ihre Zuordnung für $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd) [cm^{-1}]

	$Gd_2(SeO_3)_3$		
Bande [cm^{-1}]	**Intensiät**	**Zuordnung**	**Lage im freien Ion [91]**
110,9	schwach		
121,7	mittel		
135,8	schwach		
146,5	mittel		
160,7	mittel	Metall-	
176,0	Schulter	Sauerstoff-	
190,9	stark	Schwingungen	
212,1	schwach		
224,6	schwach		
253,0	mittel		
278,6	schwach		
295,0	schwach		
330,3	mittel		
341,5	mittel	$\delta_{asymm.}$	372
376,8	mittel		
399,8	mittel		

Tabelle 2.41 *Fortsetzung*

$Eu_2(SeO_3)_3$		$Gd_2(SeO_3)_3$			
Bande [cm^{-1}]	**Intensiät**	**Bande [cm^{-1}]**	**Intensiät**	**Zuordnung**	**Lage im freien Ion [91]**
429,0	mittel	433,5	stark		
468,9	mittel	472,8	mittel		
490,7	mittel	493,4	mittel	$\delta_{symm.}$	425
515,9	mittel	516,9	schwach		
543,7	schwach				
567,8	schwach				
684,7	stark	688,0	stark		
701,6	stark	707,7	stark		
716,9	Schulter	724,6	Schulter		
770,5	sehr stark	775,4	stark	$\nu_{asymm.}$	740
812,0	schwach	816,4	schwach		
835,0	mittel	832,2	mittel		
		841,5	Schulter		
890,7	mittel	895,6	mittel		
940,4	schwach			$\nu_{symm.}$	810
962,3	schwach	964,5	schwach		
1016,9	schwach	1016,9	schwach		
1384,2	schwach	1384,2	schwach		
1635,0	mittel, breit	1639,3	mittel, breit	H_2O (aus KBr)	

2.2.5.4 Pulverdiffraktometrie in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel von $Gd_2(SeO_3)_3$

Eine Probe von $Gd_2(SeO_3)_3$ wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht (Abb. 2.35). Hierzu wurde eine Pulverprobe auf einen Platin-Flächenträger in einer Schichtdicke von etwa 0,3 mm aufgebracht und in Temperaturschritten von anfangs 25°C und später 50°C im Bereich von 30 bis 900°C Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Es zeigt sich, dass die Phase bis etwa 500°C stabil ist. Danach findet eine Phasenumwandlung statt, die neue Phase konnte nicht genauer charakterisiert werden. Bei 750°C tritt Zersetzung ein, wobei sich als Hauptprodukt das Oxid Gd_2O_3 bildet. Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten von $Gd_2(SeO_3)_3$ ist nicht sinnvoll, es konnte jedoch deren temperaturabhängige Entwicklung untersucht werden. Dabei zeigt sich, dass sich die Gitterkonstante c erheblich aufweitet, während die anderen beiden Achsen nur geringfügig größer werden

(Abb. 2.36). Auch das Zellvolumen nimmt nur vergleichsweise wenig zu (Abb. 2.38). Bei den Winkeln zeigt sich das umgekehrte Bild, alle nehmen mit Erhöhung der Temperatur ab (Abb. 2.37). Besonders bei den Messungen unterhalb von 200°C zeigt sich eine erhebliche Streuung der Werte. Mit zunehmender Temperatur wird die Abweichung von einem angenommenen linearen Verlauf der Änderung allerdings geringer. Die durch Indizierung erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.42 angegeben.

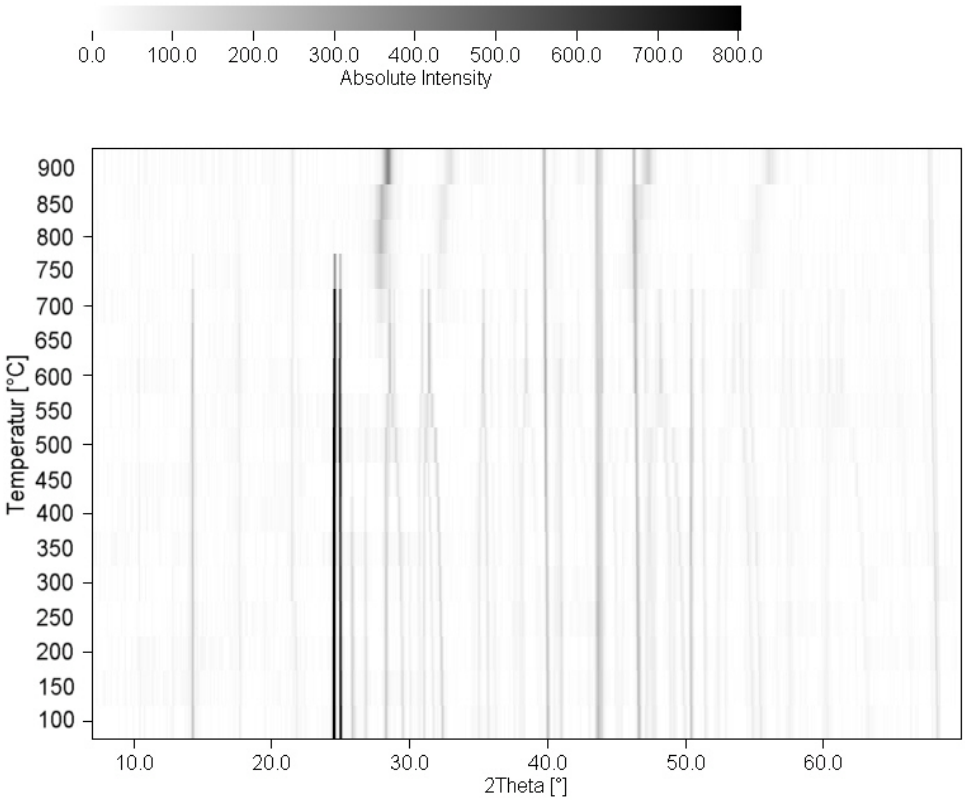


Abb. 2.35 Simon-Guinier-Darstellung der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie an $Gd_2(SeO_3)_3$

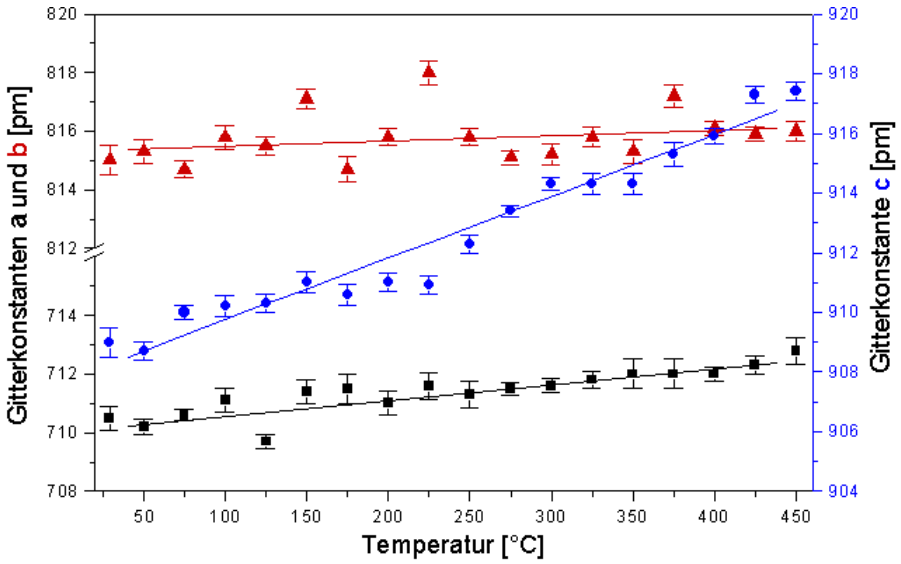


Abb. 2.36 Veränderung der Gitterkonstanten a, b und c von $Gd_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

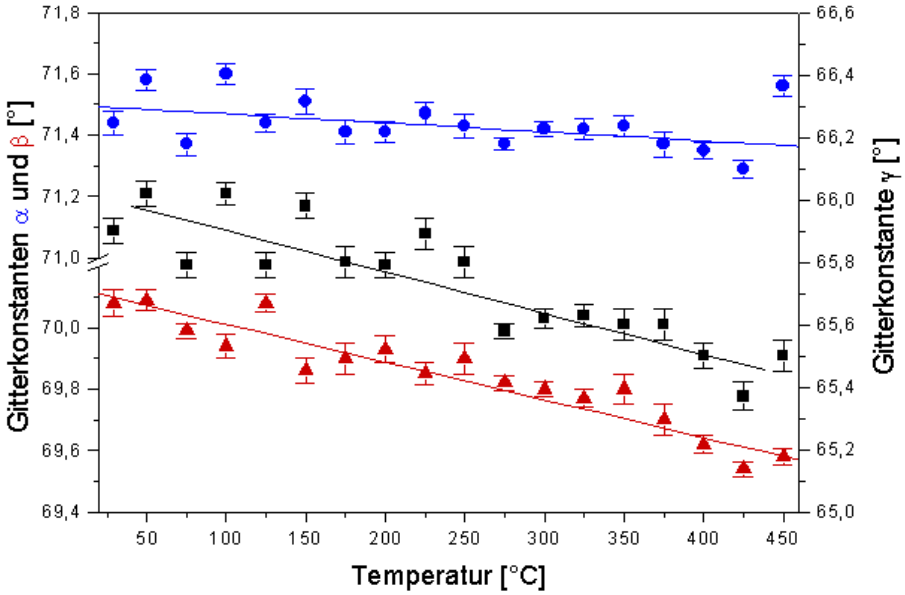


Abb. 2.37 Veränderung der Gitterparameter α, β und γ von $Gd_2(SeO_3)_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 2.41 Gitterkonstanten von $Gd_2(SeO_3)_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen; die Zahl in Klammern hinter der Anzahl der verwendeten Peaks gibt die Anzahl nicht indizierter Peaks an

T [°C]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å³]	verw. Peaks
29	710,5(8)	815(1)	909(1)	71,44(8)	70,08(9)	65,90(8)	441,5(7)	31
50	710,2(5)	815,3(8)	908,7(6)	71,58(7)	70,09(7)	66,02(8)	442,3(5)	31
75	710,6(4)	814,7(6)	910,0(5)	71,37(7)	69,99(5)	65,79(8)	441,5(4)	31(2)
100	711,1(8)	815,8(8)	910,2(7)	71,60(7)	69,94(8)	66,02(7)	443,5(5)	30(1)
125	709,7(5)	815,5(6)	910,3(6)	71,44(6)	70,08(6)	65,79(8)	441,9(4)	30
150	711,4(8)	817,1(7)	911,0(7)	71,51(8)	69,86(8)	65,98(8)	444,3(5)	31
175	712(1)	814,7(9)	910,6(7)	71,41(8)	69,9(1)	65,8(1)	442,3(8)	31
200	711,0(8)	815,8(6)	911,0(6)	71,41(7)	69,93(9)	65,79(8)	442,8(6)	31
225	711,6(9)	818,0(8)	910,9(6)	71,47(7)	69,85(7)	65,9(1)	444,6(6)	30(1)
250	711,3(9)	815,8(6)	912,3(6)	71,43(8)	69,9(1)	65,8(1)	443,4(7)	29
275	711,5(4)	815,1(5)	913,4(4)	71,37(4)	69,82(5)	65,58(5)	442,9(3)	30(1)
300	711,6(5)	815,2(7)	914,3(4)	71,42(5)	69,80(5)	65,62(6)	443,6(4)	31
325	711,8(6)	815,8(7)	914,3(7)	71,42(7)	69,77(6)	65,63(7)	444,0(5)	29
350	712(1)	815,3(8)	914,3(7)	71,43(7)	69,8(1)	65,6(1)	443,8(8)	32
375	712(1)	817,2(8)	915,3(8)	71,37(8)	69,7(1)	65,6(1)	444,9(8)	30
400	712,0(5)	816,1(5)	915,9(5)	71,35(5)	69,62(6)	65,50(8)	444,2(5)	33
425	712,3(6)	815,9(5)	917,3(6)	71,29(6)	69,54(5)	65,37(9)	444,3(5)	33
450	712,8(9)	816,0(7)	917,4(6)	71,56(7)	69,58(5)	65,5(1)	445,4(6)	31(1)

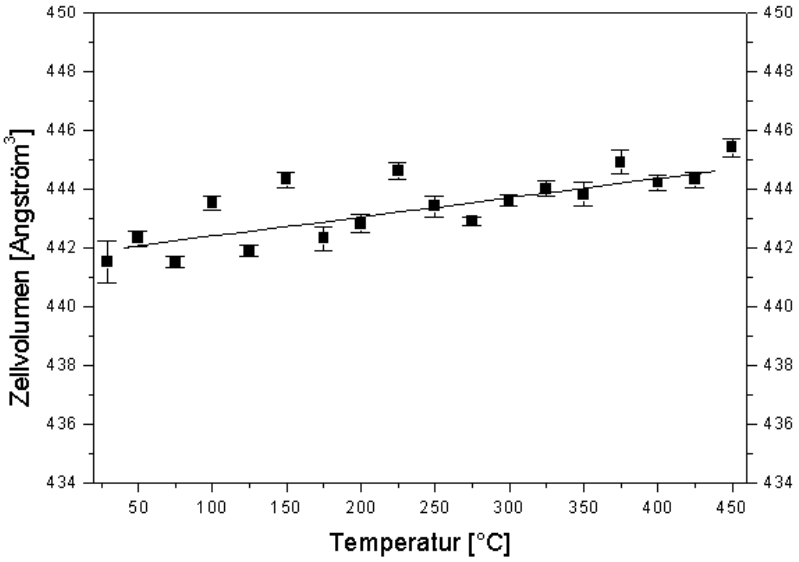


Abb. 2.38 Abhängigkeit des Zellvolumens von $Gd_2(SeO_3)_3$ von der Temperatur

2.2.4 Vergleich der Kristallstrukturen der Selten-Erd-Selenite $M_2(SeO_3)_3$

In der Reihe der Selenite der Selten-Erd-Elemente treten vier verschiedene Strukturtypen auf, die jedoch bei genauer Betrachtung Ähnlichkeiten im allgemeinen Aufbau aufweisen. Die vier Strukturtypen, die Gitterkonstanten für die einzelnen Verbindungen und die Kapitel, in denen die Kristallstrukturen genauer beschrieben sind, sind in Tabelle 2.43 vergleichend aufgeführt. Alle Strukturen enthalten Schichten aus M^{3+}-Ionen, die über SeO_3^{2-}-Gruppen innerhalb der Schicht verknüpft sind. Die Schichten werden über kristallographisch gesehen verschiedene SeO_3^{2-}-Gruppen so untereinander verknüpft, dass sich Kanäle ausbilden, in die die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppen ragen. In Kapitel 2.2.3.8 wurde bereits eine Beziehung zwischen den Kristallstrukturen des orthorhombischen $La_2(SeO_3)_3$-Typs und des monoklinen $Pr_2(SeO_3)_3$-TT-Typs beschrieben. In diesem Kapitel soll nun der Versuch unternommen werden, die Strukturtypen anhand der Muster des Kationengitters zu vergleichen. Dabei soll es somit insbesondere um die Anordnung der M^{3+}-Ionen in den Schichten gehen.

Im $La_2(SeO_3)_3$-Typ [96] ergibt sich innerhalb der Schichten, die in der (010)-Ebene verlaufen, eine faltblattartige Anordnung von M^{3+}-Ionen, wobei die Kationen Vierringe ausbilden (Abb. 2.39a). Die Abstände zwischen den Kationen betragen 409 bis 435 (La), 412 und 435 (Pr-HT) bzw. 412 und 429 pm (Nd-HT).

Bei der Tieftemperatur-Modifikation von $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd) ergibt sich bereits eine weit kompliziertere Anordnung der M^{3+}-Ionen in den Schichten (Abb. 2.39b). Es bilden sich zwei geringfügig unterschiedliche Schichten in der (101)-Ebene aus, die jedoch weitgehend im

Aufbau gleich sind. Beide Schichten bestehen aus Ketten von kantenverknüpften, sesselförmigen Sechsringen einerseits und Zick-Zack-Ketten andererseits, die alternierend entlang [010] verlaufen. Diese Ketten sind untereinander zu Schichten verknüpft. Die Abstände sind, so wie alle anderen hier erwähnten Abstände, in Tabelle 2.44 angegeben. Die beiden Schichten unterscheiden sich in eben diesen Abständen sowie in den Winkeln innerhalb der Ketten.

In der Kristallstruktur von $Sm_2(SeO_3)_3$ liegt nun eine ganz andere Anordnung der M^{3+}-Ionen vor, da hier nicht mehr von Schichten im eigentlichen Sinne gesprochen werden kann. Die Struktur besteht aus Ketten von kantenverknüpften, sesselförmigen Sechsringen (Abb. 2.39 c). Die Abstände in diesen Ketten betragen 383 und 404 pm. Vergleichend zu obigen Strukturen, die immer entlang der sich ausbildenden Kanäle betrachtet werden und Schichten in einer Ebene parallel dieser Kanäle ausbilden, handelt es sich in diesem Fall vielmehr um in einer Ebene verlaufende Ketten. Die Kanäle verlaufen in dieser Struktur senkrecht zur (001)-Ebene. Die oben beschriebenen Ketten sind entlang [100] orientiert, wobei man bei Blickrichtung entlang [01$\bar{1}$] seitlich auf die Ketten blickt (Abb. 2.39 c). Der Abstand zweier Ketten innerhalb einer „Schicht“ beträgt 610 pm, der zwischen zwei Ketten benachbarter „Schichten“ 423 pm. Dies zeigt schon, dass der Ausdruck „Schichten“ bei der Beschreibung dieser Kristallstruktur nicht korrekt ist.

Noch deutlicher wird dieses bei der Kristallstruktur der Selenite der „kleineren“ Selten-Erd-Metalle Eu bis Yb und Y. Hier bilden sich ebenfalls Ketten aus kantenverknüpften, sesselförmigen Sechsringen aus M^{3+}-Ionen aus, die entlang [100] verlaufen. Betrachtet man auch hier die Kristallstruktur entlang der Kanäle, also entlang [01$\bar{1}$], blickt man auf die Ketten (Abb. 2.39 d). Zu einer „Schicht“ nach obiger Definition gehören hier nur drei M^{3+}-Ionen dieser Sechsringe, die anderen drei M^{3+}-Ionen des Sechsringes gehören bereits zur nächsten Schicht. Die Abstände von benachbarten Ketten innerhalb einer solchen „Schicht“ sind sehr lang, für Erbium betragen sie beispielsweise 543 und 556 pm. Der Abstand zwischen zwei Ketten in benachbarten Schichten beträgt für die Erbiumverbindung 454 pm und ist somit erheblich kürzer als die Abstände in den „Schichten“.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die meist gewählte Beschreibung der Kristallstrukturen der Selten-Erd-Selenite über Schichten aus M^{3+}-Ionen, die über Brücken von SeO_3^{2-}-Gruppen untereinander verknüpft sind, nur im Fall der größeren Selten-Erd-Elemente sinnvoll ist. Bei den triklinen Kristallstrukturen von $Sm_2(SeO_3)_3$ und $M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu, Gd, Er, Yb, Y) ist diese Beschreibung nur noch in der Hinsicht geeignet, dass dann die aus dem lone-pair-Effekt der SeO_3^{2-}-Gruppen resultierenden Kanäle als strukturbestimmendes Motiv angenommen werden können. Tatsächlich hat man bei der oberflächlichen Betrachtung aller Kristallstrukturen den Eindruck, dass sich diese im Aufbau ähnlich sind. Erst eine Analyse der M^{3+}-M^{3+}-Abstände (Tabelle 2.44) und natürlich die je nach Größe des Selten-Erd-Elements unterschiedliche Koordinationszahl zeigt die Unterschiede auf.

Tabelle 2.43 Kristallstrukturen von $M_2(SeO_3)_3$ und Kapitel bzw. Literaturstellen, in denen die Strukturen beschrieben sind; die kursiv geschriebenen Gitterkonstanten sind aus Pulverdaten bestimmt

M	Kristall-syst.	Raum-gruppe	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	Kap./ Lit.
$La_2(SeO_3)_3$-Typ:									
La	orthorh.	Pnma	846,7(3)	1428,6(1)	710,03(2)				[96]
Ce	*orthorh.*	*Pnma*	*836,1(7)*	*1420,1(7)*	*704,3(6)*				*2.2.2.3*
Pr(HT)	orthorh.	Pnma	833,5(9)	1453(1)	704,4(7)				2.2.3.7
Nd(HT)	orthorh.	Pnma	819,1(2)	1457,9(3)	707,0(2)				2.2.3.7
$Pr_2(SeO_3)_3$-Typ:									
Pr(RT)	monokl.	$P2_1/n$	1685,3(2)	707,9(2)	2174,6(5)		102,13(2)		2.2.3.2
Nd(RT)	monokl.	$P2_1/n$	1685,3(2)	705,7(1)	2158,3(3)		102,11(1)		2.2.3.2
$Sm_2(SeO_3)_3$-Typ:									
Sm	triklin	$P\bar{1}$	699,0(2)	793,2(2)	910,9(2)	70,20(2)	75,36(2)	63,53(2)	2.2.4
$Eu_2(SeO_3)_3$-Typ:									
Eu	triklin	$P\bar{1}$	714,9(2)	816,4(2)	914,9(3)	71,47(3)	70,26(3)	65,83(3)	2.2.5
Gd	triklin	$P\bar{1}$	714,2(2)	816,3(3)	910,5(3)	71,27(4)	69,89(2)	65,71(4)	2.2.5
Er	triklin	$P\bar{1}$	698,2(1)	800,6(1)	895,0(1)	71,38(1)	70,13(1)	65,87(1)	2.2.5
Yb	triklin	$P\bar{1}$	693,2(2)	797,4(2)	894,8(3)	71,39(3)	70,24(3)	65,94(3)	2.2.5
Y	triklin	$P\bar{1}$	700,2(5)	804,3(5)	900,4(6)	71,26(5)	69,98(5)	65,79(5)	2.2.5

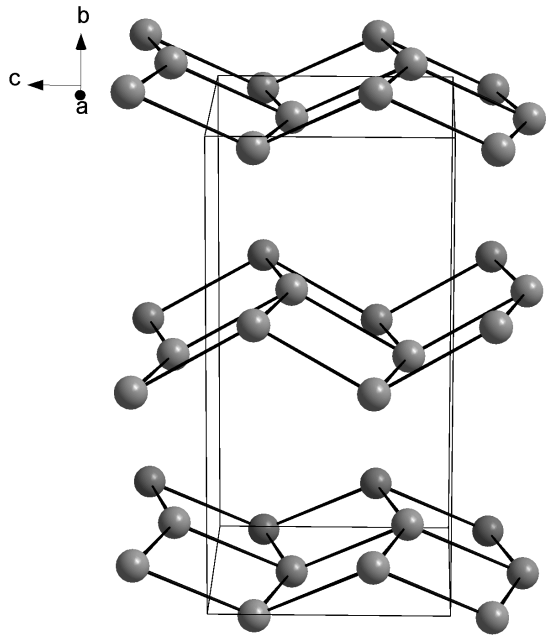


Abb. 2.39 a Schichten aus M^{3+}-Ionen in $M_2(SeO_3)_3$ (M = La, Ce, Pr(HT), Nd(HT))

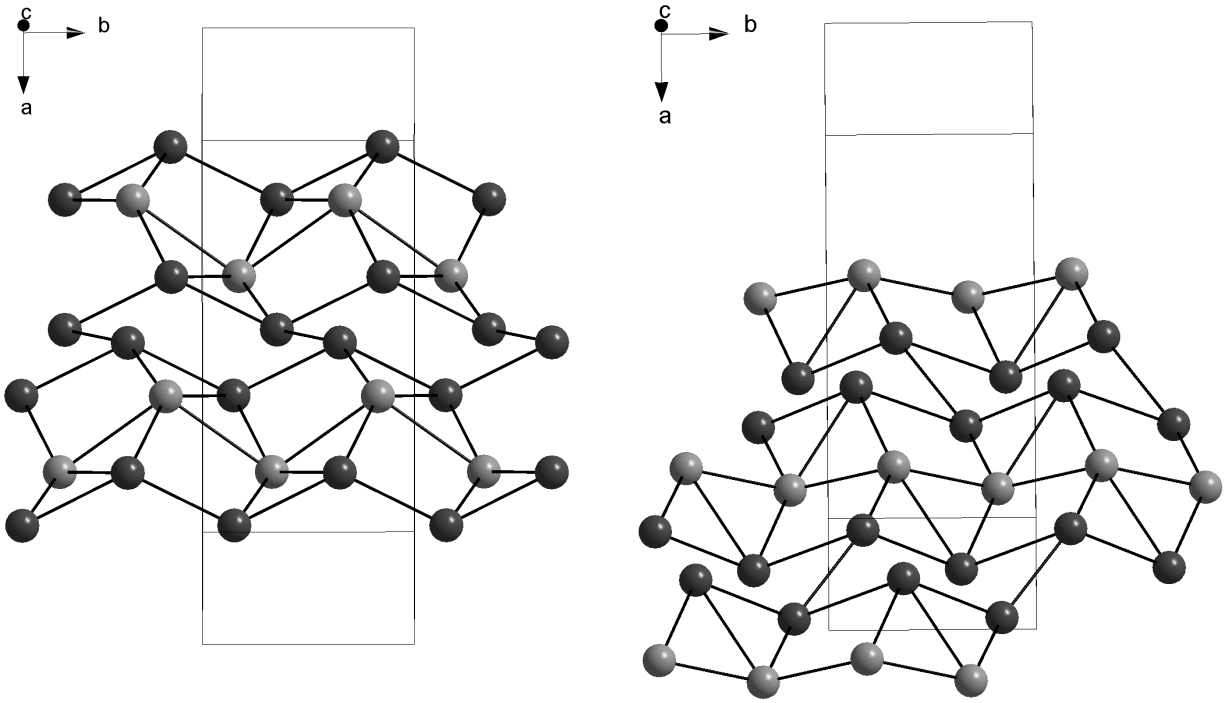


Abb. 2.39 b Schichten in $M_2(SeO_3)_3$ (M = Pr, Nd); zur Verdeutlichung sind die zu den Sechsringen gehörigen M^{3+}-Ionen dunkler eingezeichnet

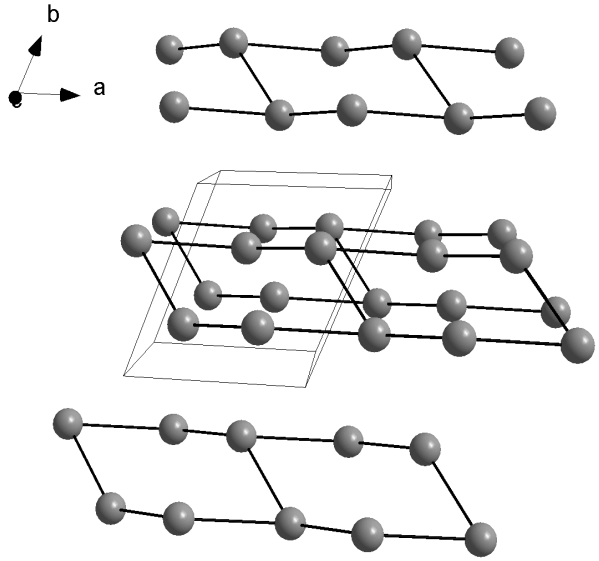


Abb. 2.39 c „Schichten“ in $Sm_2(SeO_3)_3$

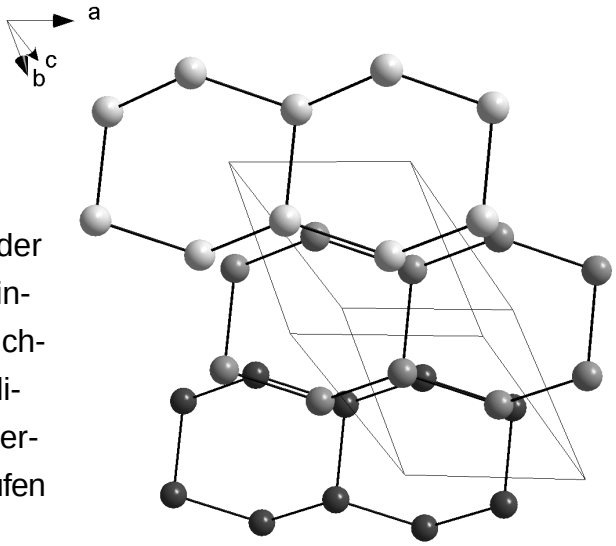


Abb. 2.39 d Blick auf die Struktur von $M_2(SeO_3)_3$ (M=Eu-Yb, Y) entlang der „Schichten“; es sind lediglich die Bindungen kürzer als 410 pm eingezeichnet; die M^{3+}-Ionen der unterschiedlichen Ketten sind zur besseren Unterscheidung in verschiedenen Graustufen gezeichnet worden

Tabelle 2.44 M^{3+}-M^{3+}-Abstände in den Selten-Erd-Seleniten $M_2(SeO_3)_3$ [pm]

$La_2(SeO_3)_3$-Typ:

	M = La	**Pr (HT)**	**Nd (HT)**
in den Schichten	409	412	412
	435	435	429
zw. den Schichten	532	533	536

$Pr_2(SeO_3)_3$-Typ:

	Schicht1		**Schicht2**	
	M = Pr	**Nd**	**M = Pr**	**Nd**
in den Ringen	407	405	396	393
	436	436	397	396
	438	437	435	431
Zick-Zack-Ketten	397	394	439	438
zw. Ringen u. Ketten	412	409	423	420
	432	429	423	421
	445	441	436	433
zw. den Schichten	468	465		
	571	573		
	585	584		

$Sm_2(SeO_3)_3$-Typ:

in den 6-Ring-Ketten	384
	404
zw. Ketten in den Schichten	610
zw. Ketten zw. zwei Schichten	423

$Eu_2(SeO_3)_3$-Typ:

	M = Eu	**Gd**	**Er**	**Yb**	**Y**
in den 6-Ring-Ketten:					
davon in den Schichten	402	400	391	388	392
	402	402	383	391	394
davon zw. den Schichten	408	407	396	393	396
zw. den Ketten:					
in den Schichten	463	461	454	454	453
zw. den Schichten	551	550	541	540	547
	576	575	566	563	569

2.3 Fluorid-Selenite

2.3.1 Einleitung

Kürzlich konnte mit $LaFSeO_3$ das erste Halogenid-Selenit anhand von Einkristalldaten charakterisiert werden [96]. Kurz darauf gelang die Synthese und Strukturaufklärung von $Gd_3(SeO_3)_4F$ [11] eines weiteren Fluorid-Derivates. Mittlerweile konnten mit $NdCl(SeO_3)$, $ErCl(SeO_3)$ [101], $Tb_5O_4Cl_3(SeO_3)_2$, $Gd_5O_4Br_3(SeO_3)_2$ und $Sm_9O_8Cl_3(SeO_3)_4$ [97] auch Verbindungen mit anderen Halogenid-Ionen strukturell charakterisiert werden. Es ist erstaunlich, dass es bisher auf diesem Gebiet nur wenige Untersuchungen gegeben hat, wohingegen die ternären Selenite mit einer zweiten Kationensorte Gegenstand zahlreicher Arbeiten war.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten für weitere Selten-Erd-Elemente Verbindungen der Zusammensetzung $M_3(SeO_3)_4F$ synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurden neben den kristallographischen Analysen auch thermische sowie schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur wurde am Beispiel von $Gd_3(SeO_3)_4F$ mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht.

2.3.2 $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy)

2.3.2.1 Synthese

Die Fluorid-Selenite $M_3(SeO_3)_4F$ können auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden. Zum einen entstehen sie bei der Zersetzung von $M_2(SeO_4)_3$ in Anwesenheit von LiF (molares Verhältnis 1:2) als Schmelzmittel bei 870°C. Dazu wird ein Gemenge der beiden Edukte in eine Goldampulle gefüllt. Die Ampulle wird im Lichtbogen zugeschweißt und abschließend mit einer Quarzglasampulle ummantelt. Die Ampulle wird im Bombenrohr in einen regelbaren Ofen gelegt, zehn Stunden auf 870°C geheizt und anschließend langsam abgekühlt. Die Einwaagen und das Temperaturprogramm sind in Tabelle 2.45 angegeben. Die Ampullen neigen aus bisher noch nicht geklärten Gründen zu Explosionen. Neben dem gewünschten Hauptprodukt entstehen Nebenprodukte, die jedoch entfernt werden können, indem man das Produktgemisch im Filter mit Wasser wäscht. Dabei muss längerer Wasserkontakt vermieden werden, da sich das Hauptprodukt in diesem Falle zersetzen würde. $M_3(SeO_3)_4F$ ist jedoch nicht luftempfindlich.

Neben diesem indirekten Syntheseweg ist auch die direkte Umsetzung von MF_3, M_2O_3 und SeO_2 (molares Verhältnis 1 / 4 / 12) möglich. Dabei kann zusätzlich als Flussmittel NaCl (molares Verhältnis M_2O_3 / NaCl: 1 / 5) zugesetzt werden. Auch hier findet die Umsetzung in einer kieselglasummantelten Goldampulle statt. Es entstehen auf diesem Wege jedoch keine Einkristalle, sondern lediglich feinkristalline Pulver. Auch hier muss das Produkt gewaschen werden, um das Flussmittel zu entfernen. Die Einwaagen und das verwendete Temperaturprogramm sind ebenfalls in Tabelle 2.45 angegeben.

Tabelle 2.45 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Synthese von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy)

Syntheseweg 1

	M = Sm		M = Dy	
Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**
$M_2(SeO_4)_3$	0,1995	$2{,}74 \cdot 10^{-4}$	0,2000	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$
LiF	0,0142	$5{,}48 \cdot 10^{-4}$	0,0138	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$

Aufheizrate	150°C/h
Zieltemperatur	870°C
Reaktionszeit	10h
Abkühlrate	2°C/h ⟶ 550°C
	5°C/h ⟶ 30°C

Syntheseweg 2

	M = Pr		M = Gd	
Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**
MF_3	0,0153	$7{,}459 \cdot 10^{-5}$	0,0150	$6{,}897 \cdot 10^{-5}$
Gd_2O_3/Pr_6O_{11}	0,0505	$4{,}944 \cdot 10^{-5}$	0,1000	$2{,}759 \cdot 10^{-4}$
SeO_2	0,0990	$8{,}951 \cdot 10^{-4}$	0,0920	$8{,}267 \cdot 10^{-4}$
NaCl			0,0810	$1{,}386 \cdot 10^{-3}$

Aufheizrate	50°C/h
Zieltemperatur	800°C
Aufheizrate	10°C/h
Zieltemperatur	850°C
Reaktionszeit	72h
Abkühlrate	2°C/h ⟶ 800°C
	5°C/h ⟶ 600°C
	10°C/h ⟶ 30°C

2.3.2.2 Kristallstruktur

Für M = Sm und Dy konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Im Falle von $Pr_3(SeO_3)_4F$ war lediglich die Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten möglich (Kapitel 2.3.2.3). Die Kristallstruktur von $Gd_3(SeO_3)_4F$ wurde bereits in einer früheren Arbeit [11] anhand von Einkristalldaten bestimmt, in dieser Arbeit erfolgte auch hier lediglich die Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten.
$M_3(SeO_3)_4F$ kristallisiert mit der hexagonalen, azentrischen Raumgruppe $P6_3mc$. Die Struktur wird zum einen durch die hexagonale Symmetrie, zum anderen durch den ausgeprägten lone-pair- Effekt der Selenit-Gruppe geprägt, was sich in Form von großen Kanälen entlang [001] widerspiegelt (Abb. 2.42). Die Kanäle haben einen Durchmesser von 663 (Sm) bzw. 652 pm (Dy).
Die M^{3+}-Ionen bilden Dreiringe, wobei der Abstand zwischen M^{3+}-Ionen im Ring 406 (Sm) bzw. 402 pm (Dy) und der kürzeste Abstand zwischen M^{3+}-Ionen zweier verschiedener Ringe 376 bzw. 368 pm beträgt. Die Anordnung der M^{3+}-Ionen in Form von Dreiringen ergibt sich aus der verklammernden Wirkung einer Selenitgruppe (Se1), die als dreizähniger Ligand von oben an diesen Dreiring angreift (Abbildung 2.41). Die Fluorid-Ionen befinden sich in der Mitte der M_3-Ringe, sind jedoch geringfügig (30 bzw. 32 pm) aus deren Ebene in Richtung [001] verschoben. Jede Kante des Dreirings ist von einem Sauerstoffatom der kristallographisch anderen Selenitgruppe $Se(2)O_3^{2-}$ überbrückt (Abbildung 2.40).
Die Koordinationssphäre des M^{3+}-Dreirings ergibt sich insgesamt gemäß $[M_3F(Se(1)O_3)_4(Se(2)O_3)_9]^{18-}$ (Abb. 2.40). Durch Stapelung dieser Einheiten entlang [001] und Verknüpfung der Baueinheiten untereinander durch beide Selenitgruppen gelangt man zur Gesamtstruktur (Abb. 2.42). Die gleichsinnige Anordnung der Baugruppen führt dabei zur Azentrizität der Struktur. Die Verbindung weist einen effizienten SHG-Effekt auf, auch wenn quantitative Untersuchungen hierzu noch ausstehen.

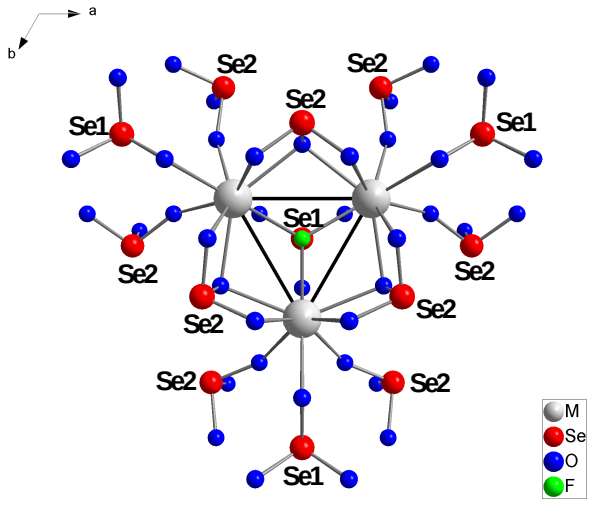


Abb. 2.40 $[M_3F(Se(1)O_3)_4(Se(2)O_3)_9]^{18-}$-Baueinheit in der Kristallstruktur von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy)

Tabelle 2.46 Kristallographische Daten von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Sm und Dy) und ihre Bestimmung

Verbindung	**$Sm_3(SeO_3)_4F$**	**$Dy_3(SeO_3)_4F$**
Molmasse [g/mol]	977,89	1014,34
Gitterkonstanten	a = 1047,4(1) pm	a = 1036,0(1) pm
	c = 702,24(7) pm	c = 686,47(7) pm
Molares Volumen [cm^3/mol]	200,90(3)	192,14(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P\,6_3mc$ (Nr. 186)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator; λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur	293 K	
Messbereich	$7° < 2\theta < 52°$	$7° < 2\theta < 52°$
Index-Bereich	$-10 \le h \le 13$	$-13 \le h \le 13$
	$-13 \le k \le 13$	$-13 \le k \le 11$
	$-8 \le l \le 8$	$-8 \le l \le 7$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 150°$; 2°	$0° < \varphi < 160°$; 2°
Anzahl der Bilder	75	80
Belichtungszeit [min]	2,5	4,5
Detektorabstand [mm]	60	
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung	
μ [mm^{-1}]	24,005	27,840
Gemessene Reflexe	3275	3609
Symmetrieunabhängige Reflexe,	471	458
davon mit $I > 2\sigma(I)$	470	449
R_{int}	0,0441	0,0654
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]	
Goodness of fit	1,324	1,074
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0479; 0,1122	0,0220; 0,0542
R1; wR2 (alle Daten)	0,0479; 0,1122	0,0224; 0,0544
Flack-x	0,00(12)	0,05(6)
Extinktionskoeffizient	0,009(1)	0,0085(9)

Tabelle 2.47 a Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Sm_3(SeO_3)_4F$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Sm1	6c	0,0742(1)	0,53710(7)	0,3581(3)	15,0(5)
Se1	2b	1/3	2/3	0,9256(7)	4(1)
Se2	6c	0,1550(2)	2x	0,5926(5)	22,1(8)
O1	6c	0,1164(3)	2x	0,0322(4)	25(5)
O2	6c	0,183(1)	2x	0,358(4)	26(5)
O3	12d	0,082(2)	0,415(2)	0,661(3)	24(4)
F1	2b	1/3	2/3	0,401(3)	7(7)

Tabelle 2.47 b Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Dy_3(SeO_3)_4F$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Dy1	6c	0,07482(6)	0,53741(3)	0,3181(1)	15,1(2)
Se1	2b	1/3	2/3	0,7531(4)	11,2(5)
Se2	6c	0,15449(8)	2x	0,0842(2)	19,0(3)
O1	6c	0,4191(6)	-x	0,642(2)	23(2)
O2	6c	0,1814(6)	2x	0,322(2)	28(2)
O3	12d	0,3347(8)	0,4168(8)	0,013(1)	21(2)
F1	2b	1/3	2/3	0,271(2)	18(4)

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

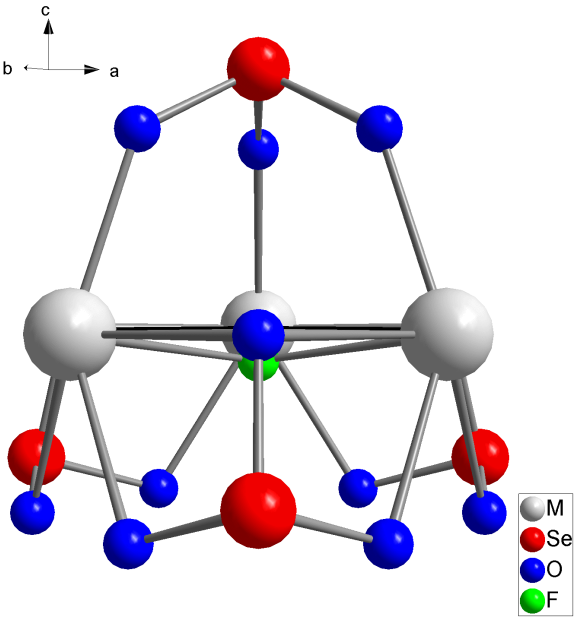


Abb. 2.41 Blick auf den von einer $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppe überkappten M^{3+}-Dreiring; jede Kante des Dreirings ist von einem Sauerstoffatom der zweiten Selenit-Gruppe $Se(2)O_3^{2-}$-Gruppe überkappt; das F^--Ion ist geringfügig aus dem Zentrum des Dreirings herausgerückt.

Tabelle 2.48 a Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] von $Sm_3(SeO_3)_4F$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	8,0(8)	25,8(7)	5,4(8)	0,6(3)	1,1(7)	4,0(4)
Se1	4(1)	= U_{11}	3(3)	0	0	2,2(6)
Se2	31(2)	11(2)	17(2)	0(1)	-0,2(6)	5,7(8)
O1	22(13)	31(10)	19(15)	-1(5)	-3(10)	11(6)
O2	38(10)	13(10)	20(13)	-3(14)	-1(7)	6(5)
O3	17(8)	40(10)	15(9)	7(8)	6(7)	14(7)
F1	11(8)	= U_{11}	0(21)	0	0	5(4)

Tabelle 2.48 b Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] von $Sm_3(SeO_3)_4F$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Dy1	13,6(3)	20,1(3)	9,4(4)	2(1)	0,4(3)	6,8(2)
Se1	13,0(6)	= U_{11}	8(1)	0	0	6,5(3)
Se2	21,0(5)	17,0(6)	17,8(8)	-0,9(5)	-0,4(3)	8,5(3)
O1	34(4)	= U_{11}	6(5)	2(2)	-2(2)	21(5)
O2	36(4)	35(5)	11(6)	10(6)	5(3)	18(3)
O3	22(3)	28(4)	15(4)	-2(3)	3(3)	16(3)
F1	21(4)	= U_{11}	13(11)	0	0	11(2)

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

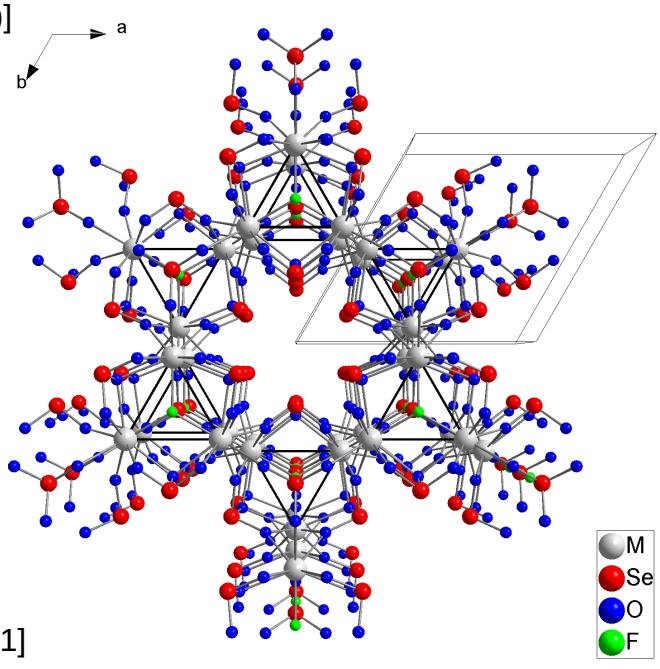


Abb. 2. 42 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Sm, Dy) entlang [001]

Tabelle 2.49 Ausgewählte Abstände und Winkel in $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Sm, Dy) [pm, °]

		M = Sm	**Dy**
M1-	F1	237,0(3)	234,1(2)
	O1	243(3)	236(1)
	O1	248(2)	244(1)
	O2 (2x)	257(1)	254,8(7)
	O3 (2x)	239(2)	233,1(7)
	O3 (2x)	251(2)	245,8(8)
Se1-	O1	171(2)	172(1)
Se2-	O2	172(3)	170(2)
	O3 (2x)	169(2)	169,8(7)
M1-	M1		
(innerhalb der Ringe)		406,3(1)	401,8(1)
M1-	M1		
(zwischen den Ringen)		376,0(1)	368,6(1)
Auslenkung des F^--Ions			
aus der Ebene des Rings		30	32
O1 - Se1 - O1 (3x)		102(1)	101,9(5)
O2 - Se2 - O3 (2x)		96,3(7)	96,5(4)
O3 - Se2 - O3		102(1)	100,8(5)

2.3.2.3 Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten

Die Gitterkonstanten von $M_3(SeO_3)_4F$ konnten für M = Pr, Gd und Dy anhand von Pulverdaten verfeinert werden (Abb. 2.43). Bei der Analyse der Pulverdaten fällt auf, dass es zwar möglich ist, das Produkt mit Wasser zu waschen, dass jedoch über längere Zeit hinweg Zersetzung eintritt. Dieses wird insbesondere bei dem Pulverdiffraktogramm von $Dy_3(SeO_3)_4F$ deutlich. Hier hat die Zersetzung bereits begonnen, aber es ist dennoch möglich, die Gitterkonstanten anhand ausgewählter Peaks zu verfeinern. Nach nochma-

ligem Waschen ist das gewünschte Produkt vollständig zerstört (Abb. 2.44), wobei sich ein bislang unbekanntes Produkt bildet. In Tabelle 2.50 sind die verfeinerten Gitterkonstanten angegeben.

Tabelle 2.50 Verfeinerung der Gitterkonstanten von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Gd, Dy)

Verbindung	**$Pr_3(SeO_3)_4F$**	**$Gd_3(SeO_3)_4F$**	**$Dy_3(SeO_3)_4F$**
Kristallsystem		hexagonal	
Raumgruppe		$P6_3mc$	
Gitterkonstanten	a = 1056,7(2)	a = 1043,3(3)	a = 1035,6(6)
[pm]	c = 718,4(1)	c = 695,5(4)	c = 685,5(5)
Zellvolumen [Å³]	V = 694,7(2)	V = 655,6(5)	V = 636,6(8)
Molvolumen [cm³/mol]	V_m = 209,18(6)	V_m = 197,4(2)	V_m = 191,7(2)
Verwendete Peaks	34	25	22
davon nicht ind.	2	2	0

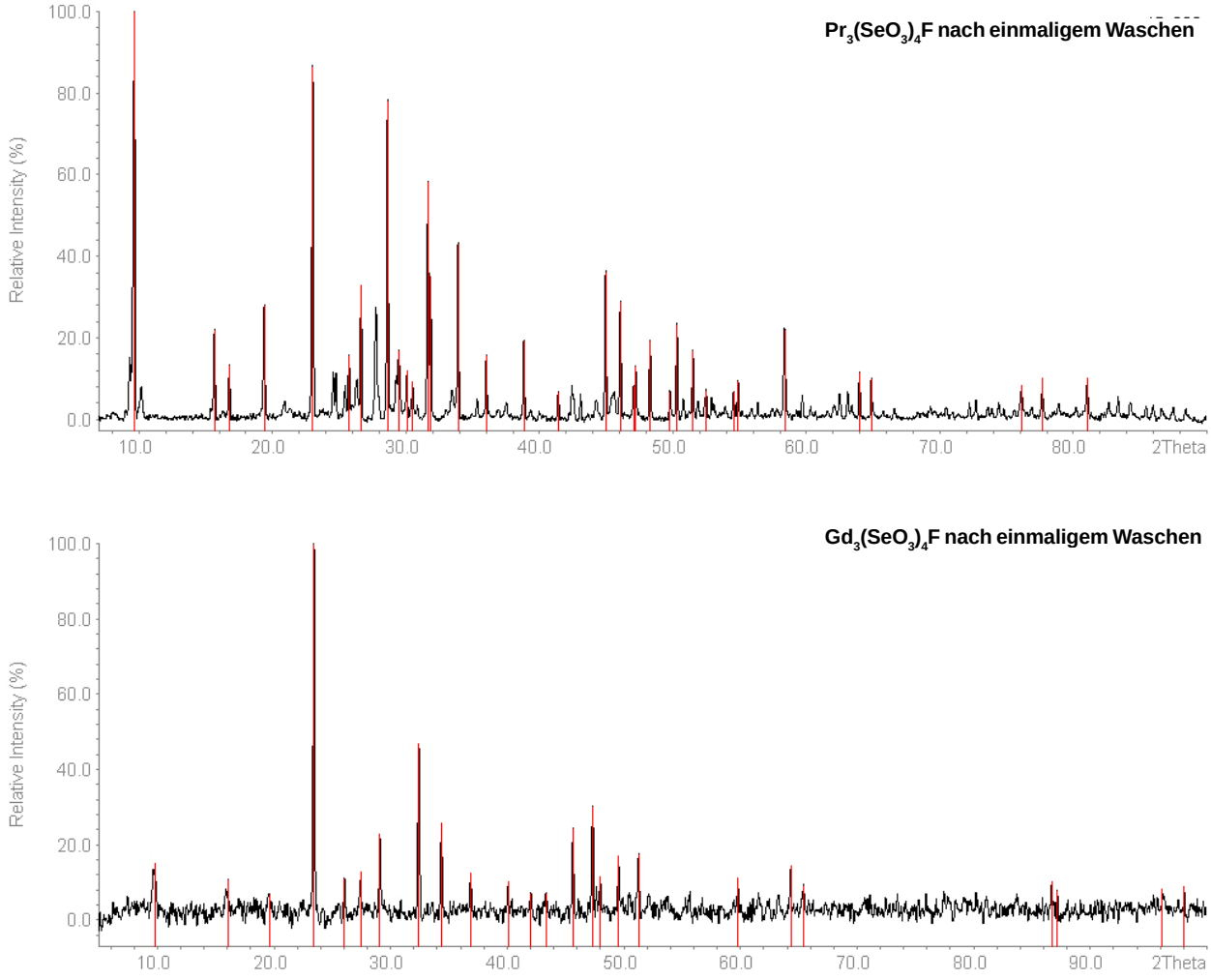


Abb. 2.43 Pulverdiffraktogramme von $Pr_3(SeO_3)_4F$ und $Gd_3(SeO_3)_4F$ und die zur Verfeinerung der Gitterkonstanten verwendeten Peaks

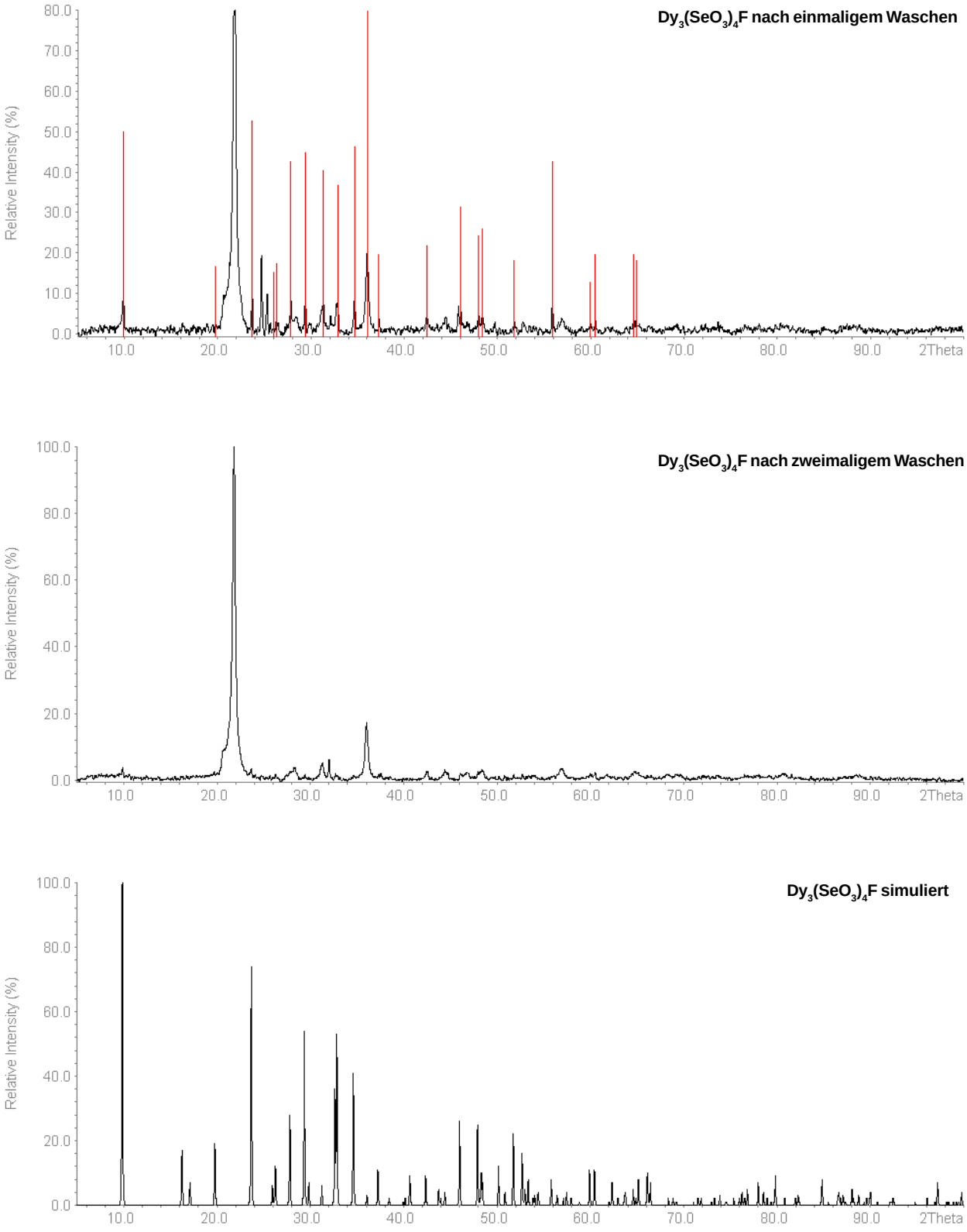
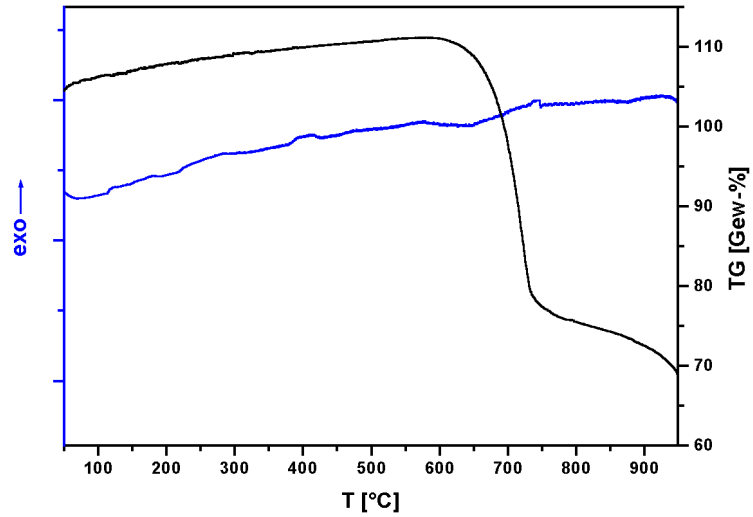


Abb. 2.44 Pulverdiffraktogramm von $Dy_3(SeO_3)_4F$ nach einmaligem (oben) und zweimaligem (Mitte) Waschen sowie das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm (unten); das obige Diffraktogramm wurde anhand der eingezeichneten Peaks indiziert

2.3.2.4 Differenzthermoanalytische Untersuchungen an $Gd_3(SeO_3)_4F$

Eine Probe von $Gd_3(SeO_3)_4F$ wurde differenzthermoanalytisch untersucht. Um die Bedingungen innerhalb der Goldampullen zu simulieren, wurde die Untersuchung in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Es zeigt sich, dass $Gd_3(SeO_3)_4F$ bei etwa 600°C in nur einem Schritt zersetzt wird. Dieses ist erstaunlich, da die Verbindung bei 870°C bzw. 850°C synthetisiert wurde. Die Zersetzung ist mit keinem DTA-Signal verbunden (Abb. 2.45a). Der Gewichtsverlust kann mit der Bildung von „$Gd_3(SeO_3)O_3F$“ erklärt werden (Massenverlust: 35,9% gegenüber berechneten 37,1%). Führt man die differenzthermoanalytische Untersuchung in einem geschlossenen Moneltiegel durch, so ist ebenfalls kein eindeutiges DTA-Signal zu erkennen (Abb. 2.45b). Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes ergibt jedoch, dass sich die Verbindung auch hier zersetzt hat, wobei als Hauptprodukt Gd_2O_3 entstanden ist (Abbildung 2.46). Die Herkunft der restlichen Peaks, die nicht dem Oxid zugeordnet werden können, ist unbekannt.

a



b

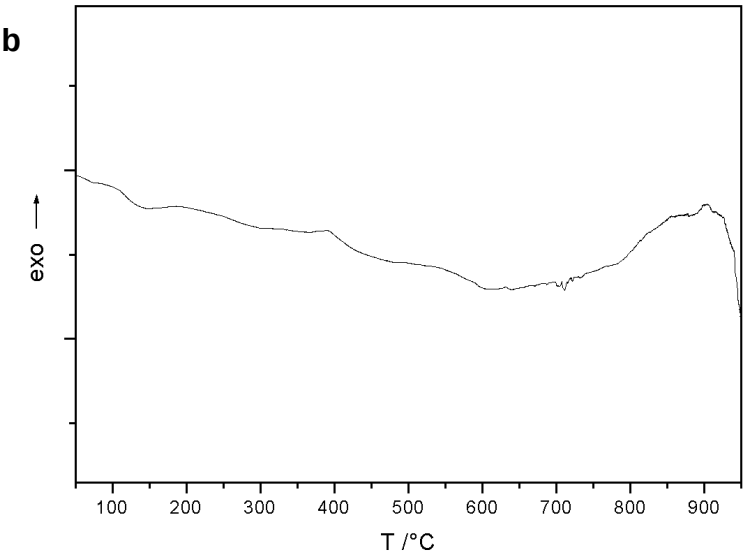


Abb. 2.45 Differenzthermoanalytische Untersuchung von $Gd_3(SeO_3)_4F$ unter Sauerstoffatmosphäre **(a)** und in geschlossenem Tiegel **(b)**

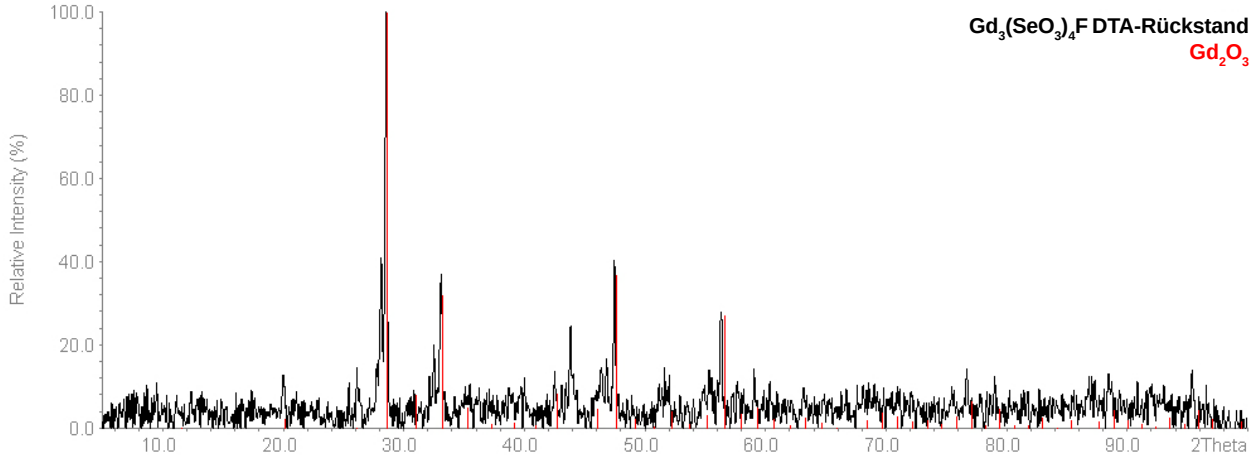


Abb. 2.46 Pulverdiffraktogramm des Rückstandes aus der DTA-Untersuchung von $Gd_3(SeO_3)_4F$ in einem geschlossenen Moneltiegel; zusätzlich sind die zu Gd_2O_3 gehörenden Peaks eingezeichnet

2.3.2.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung an $Gd_3(SeO_3)_4F$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Probe von $Gd_3(SeO_3)_4F$ wurde zusätzlich mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde eine Pulverprobe auf einen Platin-Flächenträger in einer Schichtdicke von etwa 0,3 mm aufgebracht und in Temperaturschritten von 25°C im Bereich von 30 bis 900°C Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Zersetzung von $Gd_3(SeO_3)_4F$ tritt bei 725°C ein (Abb. 2.47). Es entsteht auch hier als Hauptprodukt das Oxid Gd_2O_3 (Abb. 2.48). Zu welchen Produkten die restlichen im Pulverdiffraktogramm enthaltenen Peaks gehören, kann nicht geklärt werden. Die Zersetzung tritt im Vergleich zur DTA-Untersuchung später auf, was mit den unterschiedlichen Heizraten erklärt werden kann. Die nach der thermogravimetrischen Untersuchung postulierte Bildung einer neuen Verbindung der Zusammensetzung $Gd_3(SeO_3)O_3F$ kann nicht verifiziert werden. Der temperaturabhängige Verlauf der Gitterkonstanten konnte auch hier durch Indizierung identischer Peaks bei den bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Diffraktogrammen untersucht werden. Während sich die Gitterkonstante a im untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 700°C kaum ändert, ist bei der Gitterkonstante c und dem Zellvolumen V ein deutlicher Anstieg zu beobachten. Die aus der Indizierung resultierenden Werte für die Gitterkonstanten und das Zellvolumen sowie die Anzahl der verwendeteten Peaks sind in Tabelle 2.51 angegeben. Aufgrund der Messgeometrie können diese Werte auch hier nicht absolut als Verfeinerung der Gitterkonstanten dienen, sondern sollen nur die relative Änderung der Konstanten mit der Temperatur verdeutlichen. Abbildung 2.49 soll diesen Verlauf graphisch illustrieren.

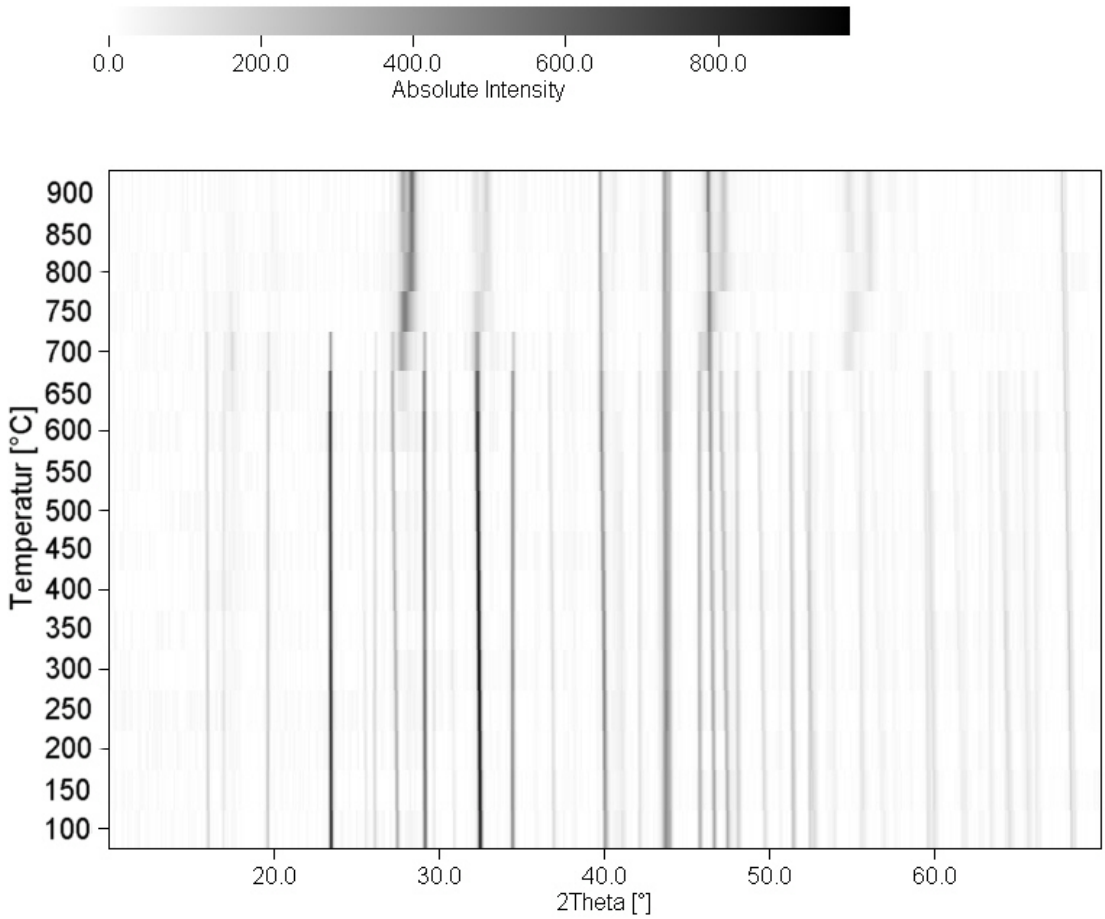


Abb. 2.47 Simon-Guinier-Darstellung der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrischen Untersuchung an $Gd_3(SeO_3)_4F$

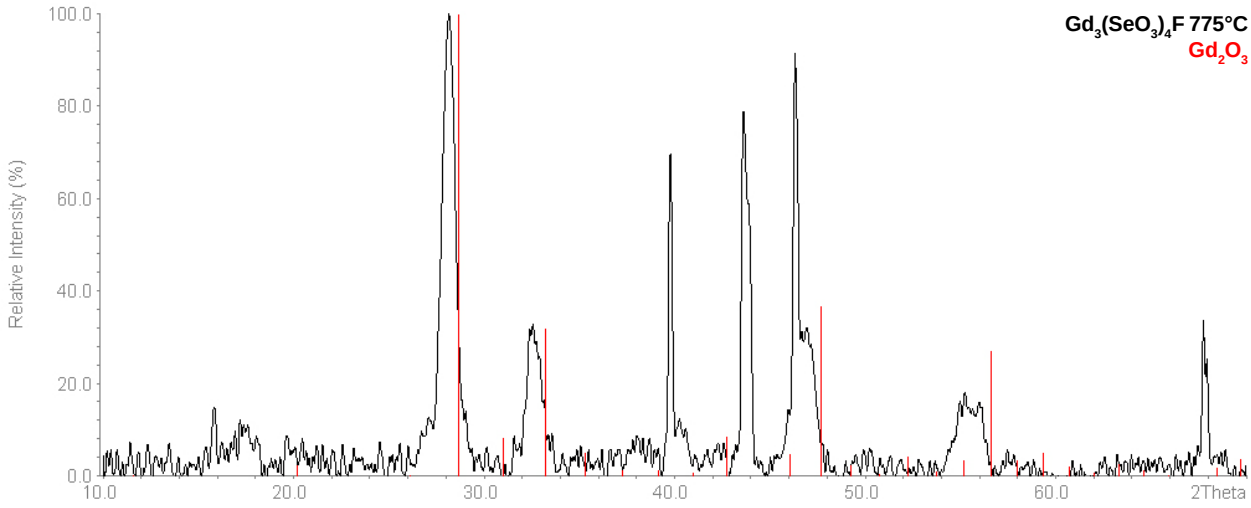


Abb. 2.48 Pulverdiffraktogramm bei 775°C und Vergleich mit den simulierten Peaks von Gd_2O_3; aufgrund der hohen Messtemperatur sind die Peaks gegenüber jenen aus der Literatur verschoben

Tabelle 2.51 Temperaturabhängige Änderung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens von $Gd_3(SeO_3)_4F$

Temperatur [°C]	a [pm]	c [pm]	V [Å³]	beobachtete Peaks	davon nicht ind.
32	1037,7(4)	693,2(2)	646,5(4)	29	0
50	1037,8(2)	693,4(1)	646,8(1)	29	0
75	1038,3(2)	693,5(2)	647,5(2)	29	0
100	1038,5(2)	693,7(2)	647,9(2)	30	0
125	1038,5(2)	694,0(2)	648,2(2)	29	0
150	1038,6(2)	694,34(9)	648,6(1)	29	0
175	1038,9(2)	694,3(1)	649,0(2)	29	1
200	1039,0(2)	694,8(1)	649,5(1)	29	0
225	1038,6(1)	695,2(1)	649,5(1)	29	0
250	1038,5(3)	695,4(2)	649,5(2)	29	0
275	1038,9(2)	696,0(1)	650,6(2)	29	0
300	1038,9(2)	696,3(1)	650,8(2)	29	0
325	1038,7(2)	696,9(1)	651,1(1)	29	0
350	1039,0(2)	697,1(1)	651,7(2)	29	0
375	1039,0(3)	697,5(2)	652,1(2)	29	0
400	1038,6(3)	697,7(2)	651,7(2)	29	0
425	1038,9(2)	698,1(1)	652,5(1)	28	0
450	1038,8(2)	698,7(2)	653,0(2)	29	2
475	1039,1(2)	698,9(2)	653,5(2)	27	0
500	1039,1(2)	699,5(2)	654,1(2)	29	0
525	1039,0(3)	699,5(2)	654,0(2)	29	0
550	1038,9(2)	700,1(2)	654,5(2)	29	1
575	1038,8(3)	700,5(2)	654,7(2)	29	1
600	1038,8(2)	701,4(2)	655,5(2)	28	1
625	1038,6(2)	702,1(2)	655,8(2)	29	1
650	1038,5(2)	702,3(1)	656,0(1)	29	2

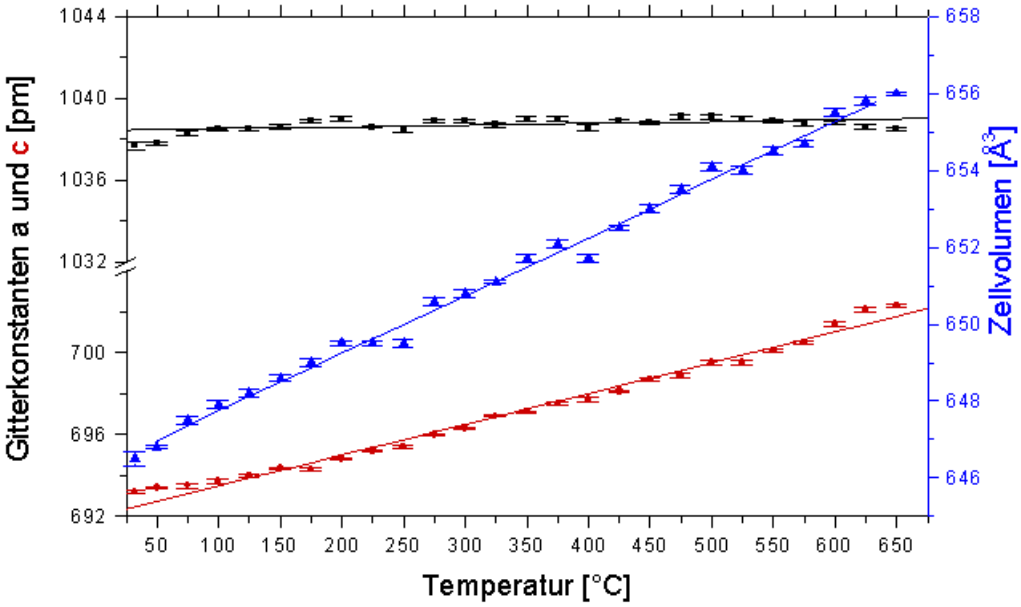


Abb. 2.49 Änderung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens von $Gd_3(SeO_3)_4F$ in Abhängigkeit von der Temperatur

2.3.2.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchung an $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Gd)

Schwingungsspektren von $M_3(SeO_3)_4F$ wurden für die Praseodym- bzw. Gadoliniumverbindung aufgenommen. Dazu wurde eine geringe Menge von $Pr_3(SeO_3)_4F$ mit Polyethylen verrieben und zu einem Pressling verarbeitet. Von diesem wurde ein FIR-Spektrum detektiert (Abb. 2.50). Mit einer geringen Menge von $Gd_3(SeO_3)_4F$ wurde hingegen ein Kaliumbromid-Pressling hergestellt und ein MIR-Spektrum aufgenommen (Abb. 2.51). Die erhaltenen Schwingungsbanden und deren Zuordnung sind in Tabelle 2.52 angegeben.

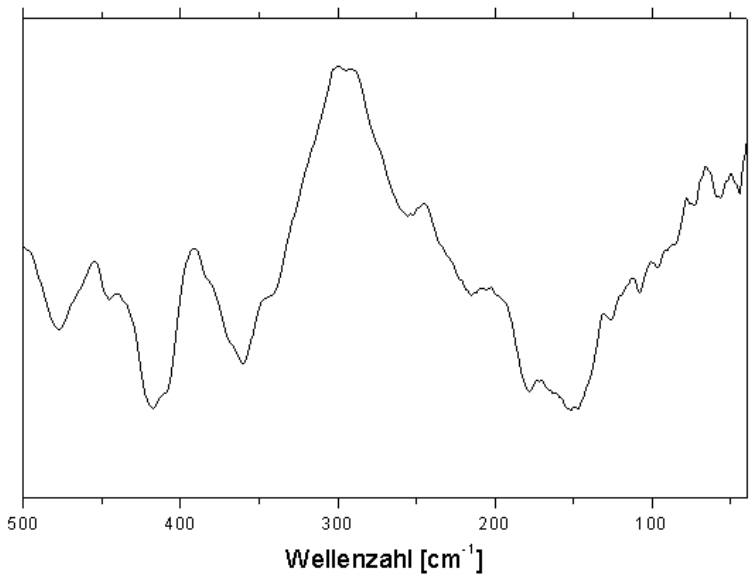


Abb. 2.50 FIR-Spektrum von $Pr_3(SeO_3)_4F$

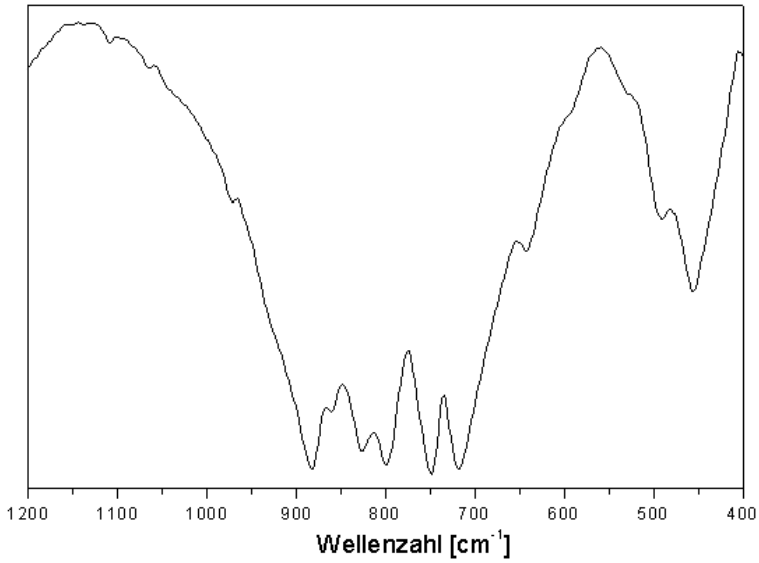


Abb. 2.51 MIR-Spektrum von $Gd_3(SeO_3)_4F$

Tabelle 2.51 Schwingungsbanden von $M_3(SeO_3)_4F$ (M = Pr, Gd) und ihre mögliche Zuordnung

$Pr_3(SeO_3)_4F$				$Gd_3(SeO_3)_4F$			
Bande [cm^{-1}]	**Intensität**	**Zuord.**	**freies Ion [91]**	**Bande [cm^{-1}]**	**Intensität**	**Zuord.**	**freies Ion [91]**
44,7	schwach			455,9	mittel		
57,1	schwach			491,2	mittel	$\delta_{symm.}$	425
59,2	schwach			530,5	Schulter		
73,2	schwach			592,7	Schulter		
76,6	schwach			643,3	schwach		
96,9	schwach			717,9	stark	$\nu_{asymm.}$	740
107,9	schwach			749,4	stark		
126,7	schwach			799,7	stark		
147,4	stark	äußere		827,2	stark		
152,4	stark	Schw.		860,6	schwach	$\nu_{symm.}$	810
178,8	stark			883,1	stark		
214,9	mittel			972,1	schwach		
256,4	mittel			1064,5	schwach		
342,9	Schulter			1109,8	schwach		
360,7	stark	$\delta_{asymm.}$	372				
408,8	Schulter						
417,6	stark	$\delta_{symm.}$	425				
445,4	schwach						
477,4	mittel						

3 Selenit-Selenate von Selten-Erd-Elementen

3.1 Einleitung

Selten-Erd-Verbindungen, die sowohl Selenit- als auch Selenat-Ionen enthalten und somit in Bezug auf Selen gemischvalent sind, waren bisher bis auf zwei Ausnahmen gänzlich unbekannt. So sind lediglich eine Erbiumverbindung, $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4)\bullet 2H_2O$ [98], und eine Lanthanverbindung, $La(HSeO_3)(SeO_4)\bullet 2H_2O$ [99], beschrieben worden. Beide Verbindungen erhalten jedoch Kristallwasser, weil sie auf hydrothermalem Wege hergestellt wurden. Das Auftreten von sowohl SeO_3^{2-}- als auch SeO_4^{2-}-Gruppen musste im Fall der Erbiumverbindung mit Hilfe von XANES-Messungen nachgewiesen werden, da eine Fehlordnung der SeO_3^{2-}-Ionen in der Kristallstruktur keine endgültige Aussage zuließ.
In der vorliegenden Arbeit wurde nun ein anderer Syntheseweg beschritten, und tatsächlich konnten mit $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ (Kapitel 3.2) und $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) (Kapitel 3.3) nun erstmals wasserfreie Selenit-Selenate hergestellt und charakterisiert werden. Dabei wurde ein festkörperchemischer Ansatz für die Präparation gewählt.

3.2 $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

3.2.1 Synthese

Ein Gemisch aus $Pr_2(SeO_4)_3$ und LiF (molares Verhältnis 1 / 2) wird in eine Goldampulle gefüllt. Die Ampulle wird lediglich mechanisch verschlossen, d. h. zugedrückt, jedoch nicht verschweißt und mit einer Kieselglasampulle ummantelt. Die Probe wird in einem regelbaren Ofen 24 Stunden auf 870°C geheizt. Danach wird langsam abgekühlt. Die Einwaagen sowie das verwendete Temperaturprogramm sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Synthese von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**molares Verhältnis**
$Pr_2(SeO_4)_3$	0,2001	$2{,}81\bullet 10^{-4}$	1
LiF	0,0147	$5{,}62\bullet 10^{-4}$	2
Aufheizrate	150°C/h		
Zieltemperatur	870°C		
Reaktionszeit	24h		
Abkühlrate	1°C/h ⟶	550°C	
	2°C/h ⟶	300°C	
	5°C/h ⟶	30°C	

3.2.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ kann mit der monoklinen Raumgruppe C2/c beschrieben werden (Tabelle 3.2). Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterscheidbare Pr^{3+}-Ionen, die beide eine Koordinationszahl von zehn aufweisen. Ein Pr^{3+}-Ion (Pr1) wird von sechs F^--Ionen und zwei $Se(1)O_3^{2-}$-Gruppen koordiniert, wobei beide SeO_3^{2-}-Gruppen chelatisierend angreifen (Abb. 3.1). Das andere Pr^{3+}-Ion (Pr2) ist von vier F^--Ionen, vier $Se(1)O_3^{2-}$- und zwei $Se(2)O_4^{2-}$-Gruppen umgeben. Hier greift eine SeO_4^{2-}-Gruppe chelatisierend an (Abb. 3.1). Die SeO_3^{2-}-Gruppe verknüpft somit fünf, die SeO_4^{2-}-Gruppe vier Pr^{3+}-Ionen miteinander. Zwei der drei kristallographisch unterscheidbaren F^--Ionen koordinieren zu drei, ein F^--Ion zu vier Pr^{3+}-Ionen. In der Struktur sind die Pr^{3+}-Ionen über die SeO_3^{2-}-Gruppe und die F^--Ionen zu gewellten Doppelschichten in der (001)-Ebene in der Weise verknüpft, dass die F^--Ionen in die Schicht hineinragen, während die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppe auf der Oberfläche der Schicht liegen. Die Schichten sind über die SeO_4^{2-}-Gruppe untereinander verbrückt. Es bilden sich Kanäle entlang [001] aus, in die die Sauerstoffatome der SeO_4^{2-}-Gruppe und auch die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppe ragen (Abb. 3.3). Die gegenüberliegenden Selenatome der SeO_3^{2-}-Gruppe sind 428 pm voneinander entfernt. Betrachtet man lediglich das Kationengitter, so ergeben sich Ketten aus kantenverknüpften Dreiecken (Abb. 3.2). Die Pr^{3+}-Pr^{3+}-Abstände in diesen Ketten liegen zwischen 403 und 415 pm. Die Ketten sind untereinander zu den oben bereits beschriebenen Schichten in der (001)-Ebene verknüpft. Die Metall-Metall-Abstände betragen hier 431 bis 446 pm. Die nächsten Abstände zwischen Pr^{3+}-Ionen zweier Schichten sind mit 584 pm deutlich länger. Alle Abstände sind in Tabelle 3.5 angegeben.

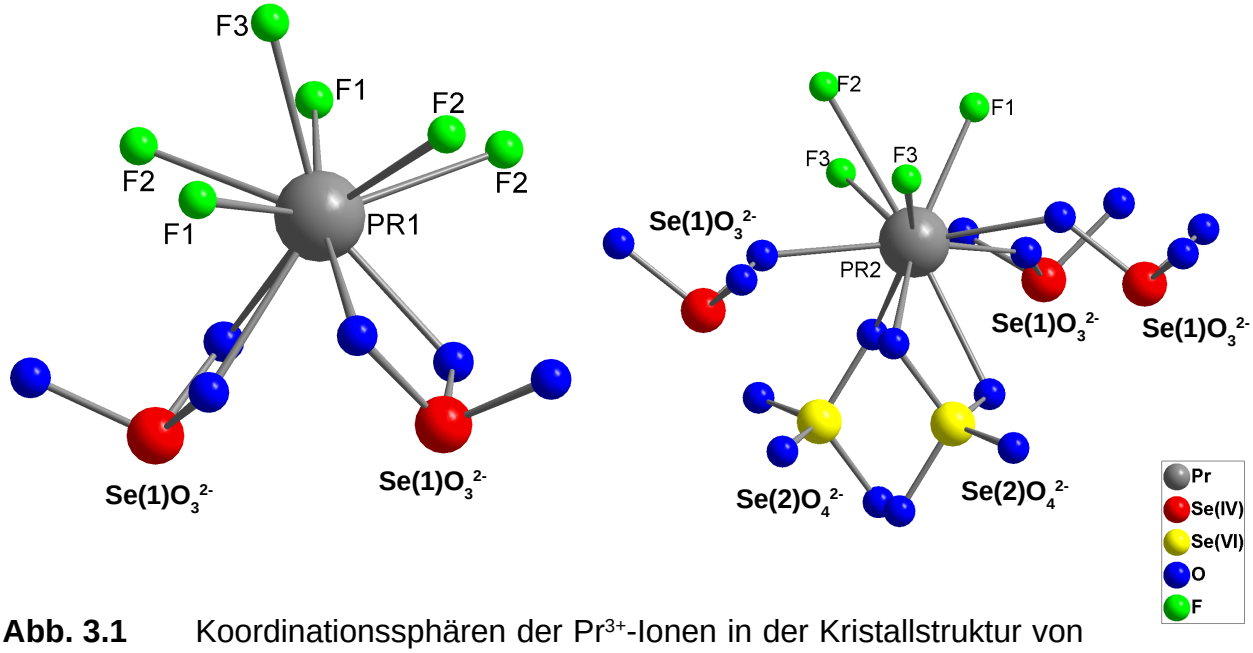


Abb. 3.1 Koordinationssphären der Pr^{3+}-Ionen in der Kristallstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

Tabelle 3.2 Kristallographische Daten von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	1074,52
Gitterkonstanten	a = 2230,5(3) pm
	b = 710,54(9) pm
	c = 835,6(1) pm
	β = 98,05(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	197,5(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Meßgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich	5° < 2θ < 54°
Index-Bereich	-29 ≤ h ≤ 29
	-9 ≤ k ≤ 9
	-10 ≤ l ≤ 10
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 250°; 2°
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	4
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	23,05
Gemessene Reflexe	6863
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1425
davon mit I >2σ(I)	1188
R_{int}	0,0511
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,983
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0262; 0,0652
R1; wR2 (alle Daten)	0,0341; 0,0679

Tabelle 3.3 Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Pr1	8f	0,21148(1)	0,07414(4)	0,67248(4)	9,4(1)
Pr2	8f	0,12930(2)	0,58384(4)	0,53354(4)	11,3(1)
Se1	8f	0,09129(3)	0,07727(7)	0,36946(8)	9,1(2)
Se2	4e	0	0,6141(2)	0,25	20,2(2)
O11	8f	0,1144(2)	0,1406(6)	0,1937(6)	19(1)
O12	8f	0,1265(2)	0,2355(6)	0,5073(5)	15,1(9)
O13	8f	0,1430(2)	0,1041(5)	0,9018(6)	14,4(9)
O21	8f	0,9825(3)	0,725(1)	0,0811(9)	51(2)
O22	8f	0,9392(2)	0,4870(9)	0,2521(7)	34(1)
F1	8f	0,2772(2)	0,2464(5)	0,8653(5)	16,1(7)
F2	8f	0,1787(2)	0,4626(6)	0,7974(5)	18,2(8)
F3	8f	0,2547(2)	0,1005(5)	0,4219(5)	18,7(8)

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

Tabelle 3.4 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	11,5(2)	9,0(2)	7,6(2)	1,4(1)	1,6(1)	0,1(1)
Pr2	19,0(2)	6,9(2)	8,2(2)	-0,6(1)	2,4(1)	-0,9(1)
Se1	10,7(3)	7,4(3)	9,2(3)	-0,4(2)	1,6(2)	-0,4(2)
Se2	12,1(5)	29,5(5)	18,2(5)	0	-0,4(4)	0
O11	26(3)	17(2)	13(2)	6(2)	3(2)	2(2)
O12	21(2)	9(2)	13(2)	-2(2)	-3(2)	0(2)
O13	20(2)	10(2)	15(2)	-5(2)	6(2)	-5(2)
O21	41(4)	63(4)	47(4)	25(3)	3(3)	20(3)
O22	18(3)	50(3)	35(3)	-14(3)	7(2)	-8(2)
F1	19(2)	11(2)	17(2)	-2(1)	-1(2)	-2(1)
F2	16(2)	25(2)	14(2)	5(2)	5(2)	-1(2)
F3	28(2)	15(2)	15(2)	-4(1)	8(2)	-6(2)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 3.5 Ausgewählte Abstände und Winkel in $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ [pm/°]

Pr1-	O11	267,4(5)	Pr2-	O11	242,0(5)
	O12	246,6(4)		O12	248,5(4)
	O13	262,1(5)		O13	251,3(4)
	O13	284,3(5)		O21	273,4(7)
	F1	236,3(4)		O22	256,2(6)
	F1	236,8(4)		O22	273,6(6)
	F2	255,4(4)		F1	243,0(4)
	F3	243,1(4)		F2	241,4(4)
	F3	250,0(4)		F2	247,7(4)
	F3	258,9(4)		F3	287,8(4)
Se1-	O11	168,5(5)	Se2-	O21(2x)	161,7(6)
	O12	171,9(4)		O22(2x)	163,1(5)
	O13	172,6(4)			
in den Ketten:					
Pr1-	Pr2	402,5	Pr1-	Pr1(2x)	407,8
	Pr2	403,0		Pr2	415,1
in den Schichten:					
Pr1-	Pr2	430,6	Pr1-	Pr1	434,6
	Pr1(2x)	430,9		Pr2	446,3
zwischen den Schichten:					
Pr1-	Pr1	581,9	Pr1-	Pr2	591,8
	Pr2	598,9			
O11 - Se1 - O12		104,0(2)°	O21 - Se2 - O22(2x)		111,2(3)°
O11 - Se1 - O13		93,2(2)°	O21 - Se2 - O22(2x)		100,4(3)°
O12 - Se1 - O13		98,7(2)°	O21 - Se2 - O21		121,5(6)°
			O22 - Se2 - O22		112,8(4)°

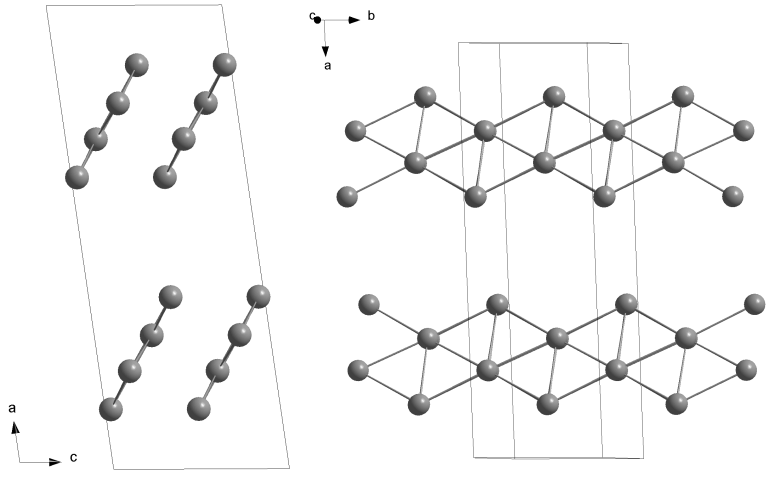


Abb. 3.2 Kationengitter in $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ entlang [010] (links) und [001] (rechts)

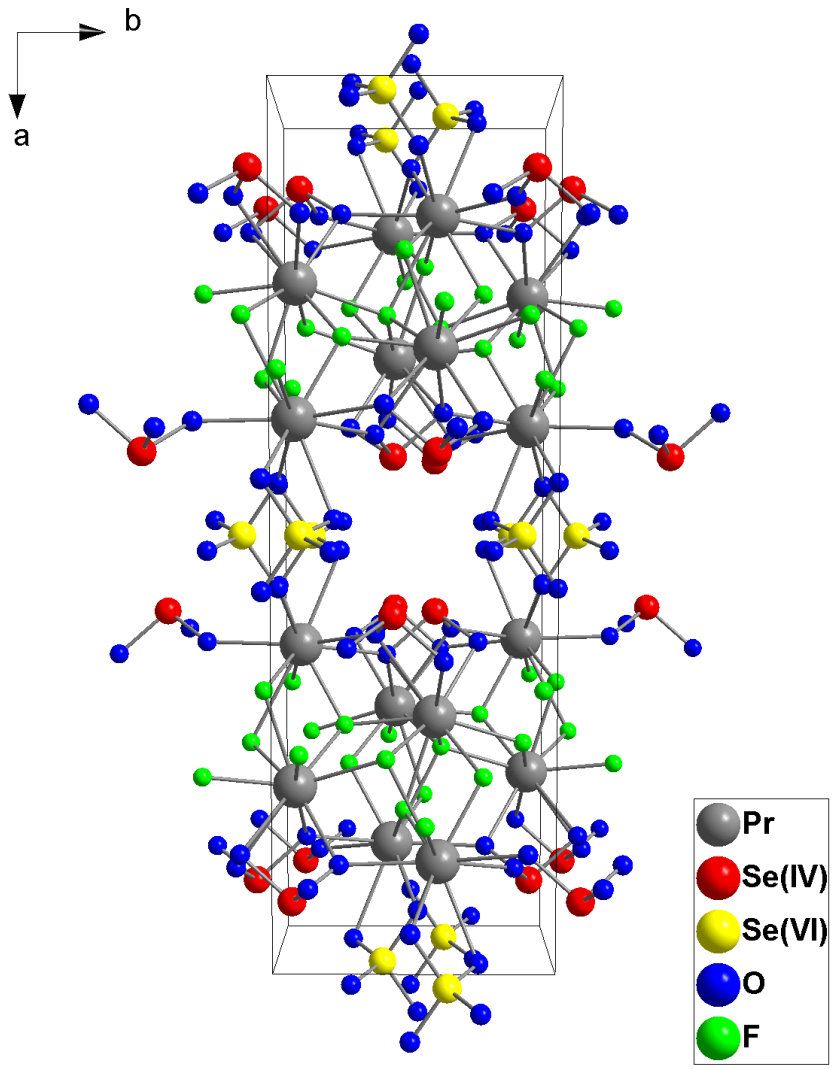


Abb. 3.3 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ entlang [001]

3.2.3 Vergleich der Kristallstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ mit den Kristallstrukturen von $La_2(SeO_3)_3$ und $La(SeO_3)F$

Betrachtet man die Kristallstruktur von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ entlang [001], so fallen direkt Ähnlichkeiten zu den Kristallstrukturen der Selten-Erd-Selenite (Kapitel 2.2) ins Auge. Insbesondere werden Analogien zur Struktur des $La_2(SeO_3)_3$-Typs (Kapitel 2.2.3.7,[96]) deutlich. So enthalten beide Verbindungen die gleiche Art von Kanälen, in die die freien Elektronenpaare der SeO_3^{2-}-Gruppe hineinragen, lediglich die die Schichten verknüpfenden SeO_3^{2-}-Gruppen sind bei $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ durch SeO_4^{2-}-Gruppen ersetzt. Des Weiteren sind aus den einfachen gewellten Schichten hier, bedingt durch den Einbau von F^--Ionen, doppelte Schichten entstanden. Dieser geordnete Einbau von F^--Ionen in die Struktur kann auch bei der Kristallstruktur von $La(SeO_3)F$ beobachtet werden (Abb. 3.4) [95]. Durch den geringeren Anteil von F^--Ionen in dieser Verbindung ist nur in jede zweite

Schicht aus La^{3+}-Ionen eine Schicht F^--Ionen eingebaut, wobei sich dann ebenfalls La^{3+}-Doppelschichten ergeben. Da sich in den drei Strukturen nur die Stapelung der Schichten ändert, bleiben die Gitterkonstanten in der Ebene der Schicht in allen drei Verbindungen nahezu gleich. Lediglich die zur Schicht senkrecht stehende Achse verlängert sich durch den sukzessiven Einbau von F^--Ionen von 1429 pm ($La_2(SeO_3)_3$) über 1820 pm ($La(SeO_3)F$) auf 2231 pm ($Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$) (Tabelle 3.6).
Betrachtet man nun erneut nur das Kationengitter, so ergeben sich auch hier interessante Analogien. Im $La_2(SeO_3)_3$ bilden sich Zick-Zack-Ketten mit La^{3+}-La^{3+}-Abständen von 409 pm aus, die untereinander zu gewellten Schichten mit Abständen von 435 pm verknüpft sind (Abb. 3.5). Im $La(SeO_3)F$ sind die Schichten, die keine F^--Ionen enthalten, mit Abständen von 410 und 436 pm exakt analog aufgebaut (Abb. 3.6). Die fluoridhaltigen Doppelschichten sind wiederum analog des Schichten-Aufbaus von $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ (Abb. 3.2) aus Ketten von kantenverknüpften Dreiecken aufgebaut (La^{3+}-La^{3+}-Abstände 408 bis 418 pm). Die Abstände zwischen diesen Ketten betragen in der Lanthanverbindung 438 bis 448 pm. Alle M^{3+}-M^{3+}-Abstände der drei Verbindungen sind in Tabelle 3.7 vergleichend aufgeführt.

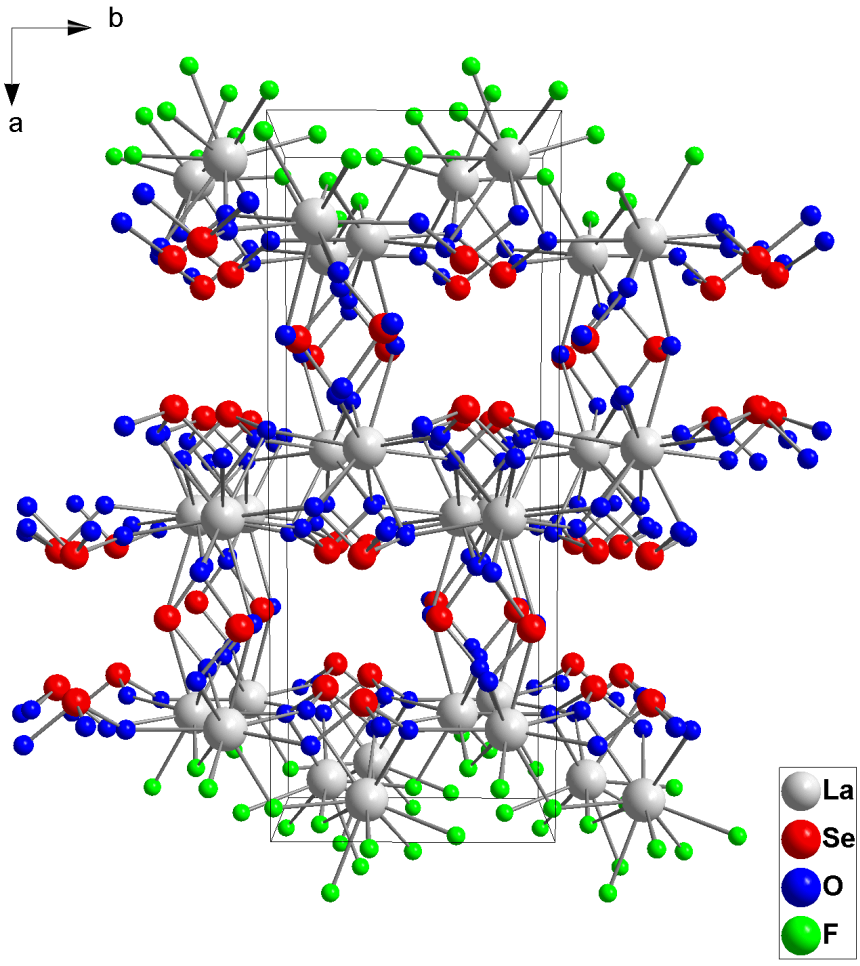


Abb. 3.4 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $La(SeO_3)F$ [96]

Tabelle 3.6 Gegenüberstellung der Gitterkonstanten von $La_2(SeO_3)_3$, $La(SeO_3)F$ [96] und $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ („Stapelachse“ hervorgehoben)

Verbindung	**$La_2(SeO_3)_3$ [96]**	**$La(SeO_3)F$ [96]**	**$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$**
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Pnma	$P2_1/c$	C2/c
Gitterkonstanten	a = 846,7(1)	a = 1819,8(3)	a = 2230,5(3)
[pm/°]	b = 1428,6(1)	b = 715,75(8)	b = 710,54(9)
	c = 710,4(2)	c = 846,4(1)	c = 835,6(2)
		β = 96,89(2)	β = 98,05(2)

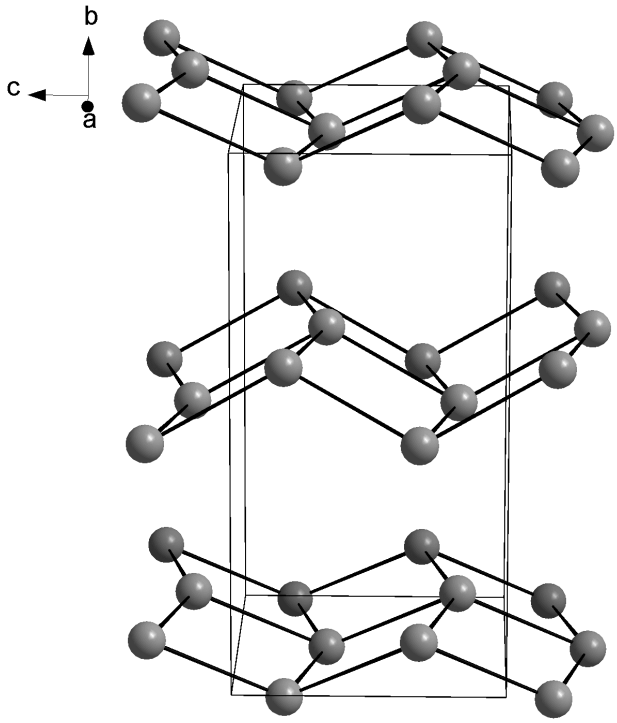


Abb. 3.5 Kationengitter in $La_2(SeO_3)_3$

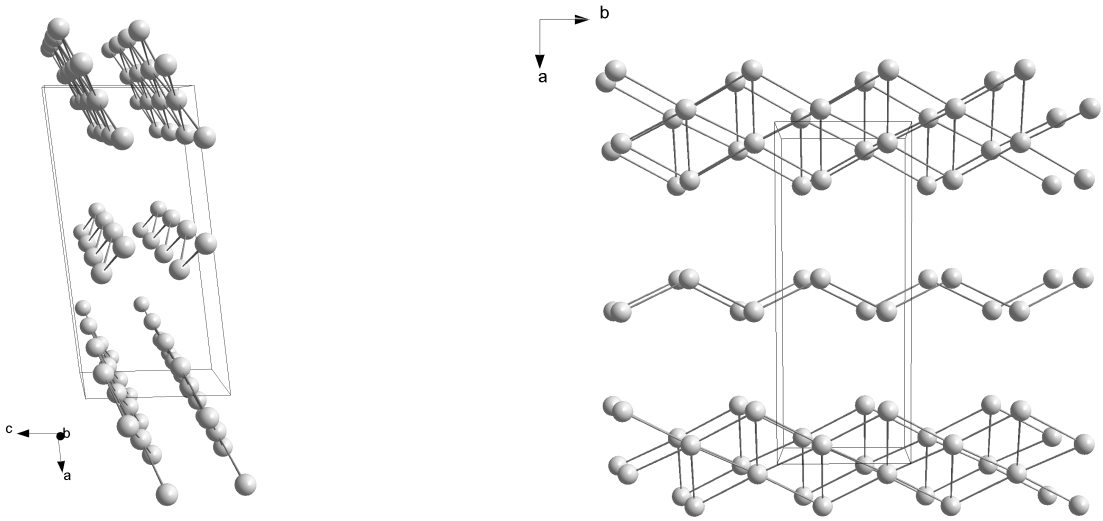


Abb. 3.6 Blick auf das Kationengitter in $La(SeO_3)F$ entlang [010] (links) und [001] (rechts)

Tabelle 3. 7 M^{3+}-M^{3+}-Abstände in $La_2(SeO_3)_3$, $La(SeO_3)F$ [96] und $Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$ [pm]

		$La_2(SeO_3)_3$ [96]	$La(SeO_3)F$ [96]	$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$
zu Ketten innerhalb der Schichten ohne F^--Ionen:				
M-	M	408,9	409,7	
zu Schichten ohne F^--Ionen:				
M-	M	435,1	436,1	
zu Ketten innerhalb der Schichten mit F^--Ionen:				
M1-	M2		411,4	402,5
			417,3	403,0
			417,8	415,1
M1-	M1(2x)		408,3	407,8
zu Schichten mit F^--Ionen:				
M1-	M1(2x)		439,2	430,9
	M1		437,8	434,6
	M2		443,1	430,6
	M2		443,1	446,3

3.3 $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm)

3.3.1 Synthese

Bei der Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 im molaren Verhältnis 2 / 1 / 1 in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Kieselglasampulle entsteht als Hauptprodukt die Verbindung $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm). Sie kristallisiert in Form von farblosen bzw. hellgelben Plättchen. Na_2SeO_4 dient hierbei als Flussmittel, die Probe wird 48 Stunden auf 820°C geheizt und anschließend langsam abgekühlt. Die Einwaagen sowie das verwendete Temperaturprogramm sind in Tabelle 3.8 angegeben. Der große Untergrund der Pulverdiffraktogramme des Produktes (Kapitel 3.3.3) weist darauf hin, dass neben $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) auch amorphe Produkte entstanden sein müssen. Diese konnten jedoch nicht identifiziert werden. Auch bei der Umsetzung der Edukte im molaren Verhältnis 1 / 1 / 1 entsteht das gleiche Produktgemisch. Auch hier ist im Pulverdiffraktogramm ein hoher Untergrund zu erkennen. Von der Samarium-Verbindung konnten zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle ausgewählt und in Markröhrchen präpariert werden. Die Gitterkonstanten der isotypen Lanthan-Verbindung wurden anhand von Pulverdaten verfeinert.

Tabelle 3.8 Einwaagen und Temperaturprogramm für die Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4

	M = La		M = Sm	
Substanz	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**	**Einwaage [g]**	**Stoffmenge [mol]**
$M_2(SeO_4)_3$	0,1995	$2,83 \cdot 10^{-4}$	0,1009	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Na_2SeO_3	0,0245	$1,42 \cdot 10^{-4}$	0,0119	$6,85 \cdot 10^{-5}$
Na_2SeO_4	0,0265	$1,42 \cdot 10^{-4}$	0,0132	$6,85 \cdot 10^{-5}$
Aufheizrate		10°C/h		
Zieltemperatur		820°C		
Reaktionszeit		48h		
Abkühlrate		1°C/h ⟶ 790°C		
		5°C/h ⟶ 700°C		
		10°C/h ⟶ 30°C		

3.3.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Verbindung $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) kann mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ beschrieben werden. Das M^{3+}-Ion ist zehnfach von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.7). Die Sauerstoffatome gehören zu fünf SeO_3^{2-}- und zwei SeO_4^{2-}-Gruppen, wobei jeweils eine SeO_3^{2-}- und SeO_4^{2-}-Gruppe chelatisierend angreift. Die Metall-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 240 bis 277 pm. Die Koordination des Na^+-Ions kann mit 5+1+1 angegeben werden (Abb. 3.7). Fünf Sauerstoffatome koordinieren in einem Abstand von 234 bis 251 pm. Diese Sauerstoffatome gehören zu fünf SeO_4^{2-}-Gruppen. Eine SeO_4^{2-}-Gruppe ist so orientiert, dass sie chelatisierend angreift. Das zweite Sauerstoffatom dieser Gruppe koordiniert jedoch mit einem Abstand von 283 pm recht schwach. Im Abstand von 299 pm befindet sich ein weiteres Sauerstoffatom. Dieses gehört zu einer SeO_3^{2-}-Gruppe, welche somit fünf M^{3+}- und ein Na^+-Ion miteinander verknüpft. Die SeO_4^{2-}-Gruppe koordiniert zu zwei M^{3+}- und fünf Na^+-Ionen (Abb. 3.8). Die Gesamtstruktur setzt sich abwechselnd aus zwei Arten von Schichten in der (100)-Ebene zusammen (Abb. 3.9). Die eine Schicht enthält ausschließlich M^{3+}-Ionen, die andere nur Na^+-Ionen. Lässt man den mit 299 pm sehr langen Natrium-Sauerstoffabstand außer Acht, so verknüpfen die SeO_3^{2-}-Gruppen nur die M^{3+}-Ionen untereinander zur ersten Schicht, während die SeO_4^{2-}-Gruppen einerseits mit den Na^+-Ionen die zweite Schicht ausbilden und andererseits die beiden Schichten untereinander verknüpfen. Die SeO_3^{2-}-Gruppen sind so orientiert, dass ihre freien Elektronenpaare in Hohlräume entlang [001] ragen (Abb. 3.9).

Tabelle 3.9 Kristallographische Daten von $NaSm(SeO_3)(SeO_4)$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	443,26
Gitterkonstanten	a = 1066,9(2) pm
	b = 691,7(2) pm
	c = 825,9(2) pm
	β = 91,00(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	91,8(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	$5° < 2\theta < 56°$
Index-Bereich	$-15 \leq h \leq 15$
	$-9 \leq k \leq 10$
	$-11 \leq l \leq 12$
Drehwinkel; φ–Inkrement	$0° < \varphi < 200°$; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	4
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	21,64
Gemessene Reflexe	5857
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1457
davon mit $I > 2\sigma(I)$	1039
R_{int}	0,0608
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [60]
Goodness of fit	0,912
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0292; 0,0519
R1; wR2 (alle Daten)	0,0531; 0,0569
Extinktionskoeffizient	0,0023(2)

Tabelle 3.10 Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $NaSm(SeO_3)(SeO_4)$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} \cdot 10^{-1}/pm^2$
Sm1	4e	0,58373(5)	0,15274(6)	0,80579(4)	9,3(1)
Na1	4e	0,0639(4)	0,1278(6)	0,3120(4)	19,9(8)
Se1	4e	0,32895(8)	0,1717(1)	0,55466(7)	9,0(2)
Se2	4e	0,83937(7)	0,1427(1)	0,04289(7)	11,7(2)
O11	4e	0,4092(6)	0,9971(9)	0,6603(6)	17(1)
O12	4e	0,5526(5)	0,8417(9)	0,9352(5)	12(1)
O13	4e	0,3425(6)	0,3836(9)	0,8590(6)	24(1)
O21	4e	0,6973(5)	0,2242(9)	0,0790(5)	14(1)
O22	4e	0,8140(5)	0,0633(9)	0,8583(6)	17(1)
O23	4e	0,9427(6)	0,3144(10)	0,0482(6)	24(1)
O24	4e	0,8800(6)	0,9750(10)	0,1681(7)	28(1)

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

Tabelle 3.11 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $NaSm(SeO_3)(SeO_4)$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	13,0(2)	7,2(2)	7,7(2)	-0,3(1)	-0,2(1)	-1,0(2)
Na1	23(2)	19(2)	18(1)	-2(1)	2(1)	1(2)
Se1	10,4(4)	7,6(4)	8,9(3)	-0,2(2)	-0,7(2)	-0,8(3)
Se2	10,4(4)	13,5(4)	11,1(3)	-0,6(3)	1,1(2)	-0,4(3)
O11	25(3)	13(3)	13(2)	4(2)	-2(2)	-1(2)
O12	11(2)	9(3)	16(2)	-1(2)	0(2)	0(2)
O13	43(4)	18(3)	10(2)	2(2)	-9(2)	-8(3)
O21	8(2)	24(3)	9(2)	-3(2)	2(2)	1(2)
O22	17(3)	21(3)	13(2)	-6(2)	2(2)	-1(2)
O23	19(3)	29(4)	24(3)	-6(2)	10(2)	-9(3)
O24	25(3)	31(4)	27(3)	8(3)	-6(2)	3(3)

$U_{ij} = \exp\ [-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 3.12 Ausgewählte Abstände und Winkel in $NaSm(SeO_3)(SeO_4)$ [pm/°]

Sm1-	O11	240,0(6)	Na1-	O22	234,3(6)
	O11	244,8(6)		O23	245,7(8)
	O12	242,7(6)		O23	239,3(6)
	O12	260,8(5)		O24	247,9(9)
	O12	277,2(5)		O24	251,0(8)
	O13	244,5(6)		O23	282,5(7)
	O21	240,4(5)		O13	299,1(8)
	O21	259,0(5)			
	O22	256,3(6)			
Se1-	O11	171,0(6)	Se2-	O21	165,0(5)
	O12	172,7(6)		O22	163,8(5)
	O13	166,9(5)		O23	162,0(6)
				O24	160,8(6)
O11 - Se1 - O12		95,5(3)	O21 - Se2 - O22		98,4(3)
O11 - Se1 - O13		106,3(3)	O21 - Se2 - O23		111,8(3)
O13 - Se1 - O12		97,3(3)	O21 - Se2 - O24		111,6(3)
			O22 - Se2 - O23		111,8(3)
			O22 - Se2 - O24		113,3(3)
			O23 - Se2 - O24		109,6(3)

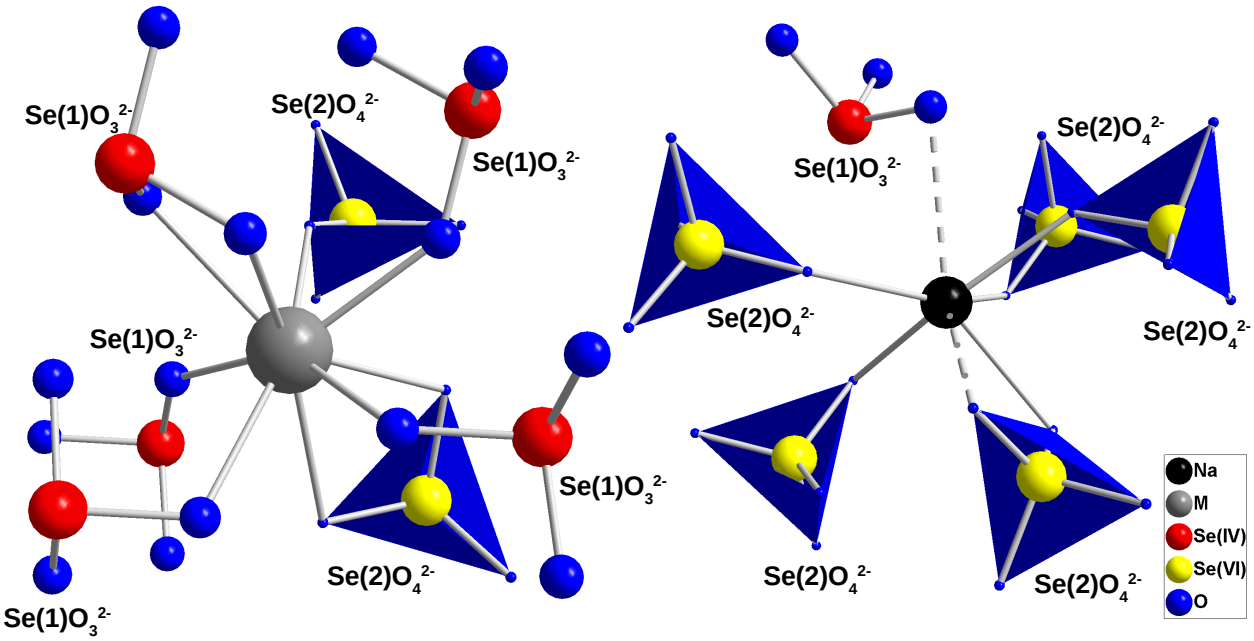


Abb. 3.7 Koordinationssphären von M^{3+} und Na^{+}; die gestrichelten Linien kennzeichnen die deutlich längeren Bindungen

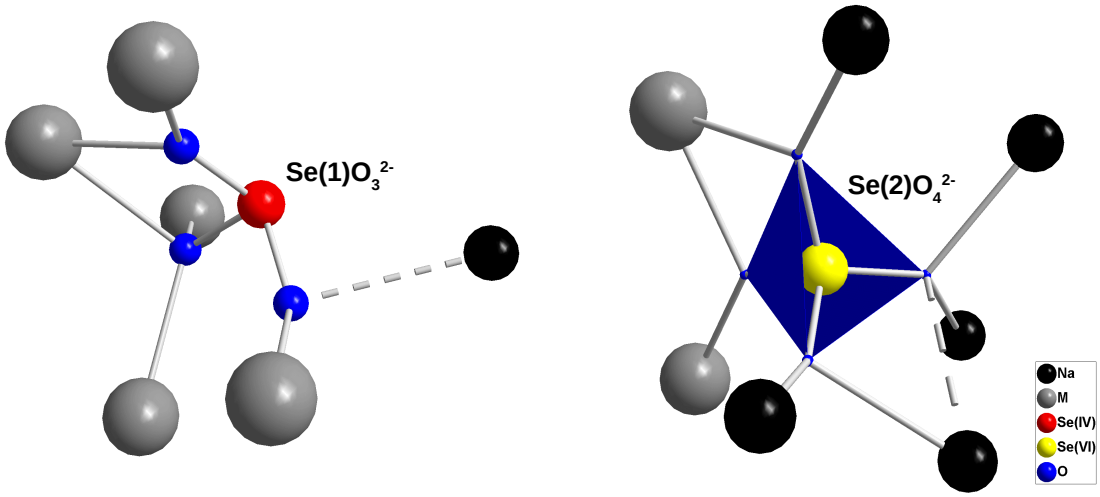


Abb. 3.8 Umgebung der SeO_3^{2-}- (links) und SeO_4^{2-}-Gruppe in der Struktur von $NaM(SeO_3)(SeO_4)$; die gestrichelten Linien kennzeichnen die längeren Natrium-Sauerstoff-Abstände

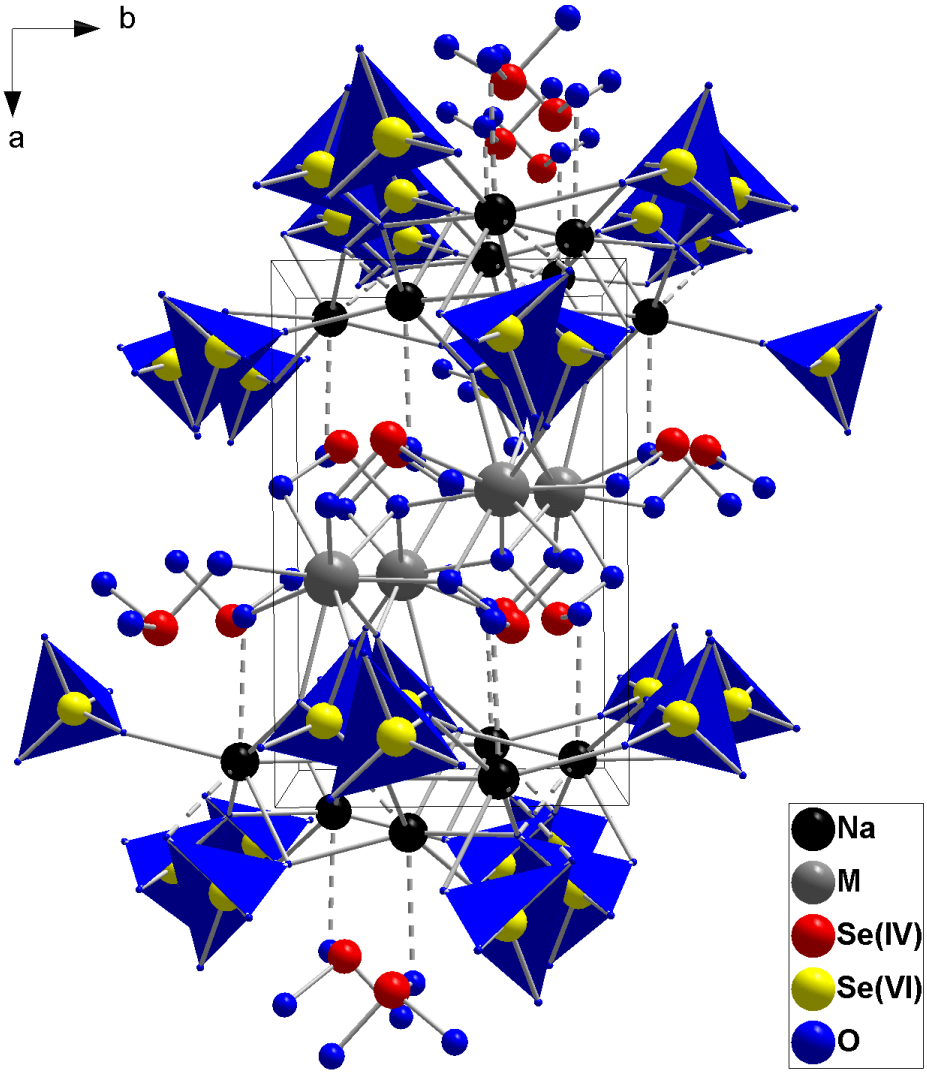


Abb. 3.9 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ entlang [001]

3.3.3 Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten

Von Pulverproben der Produkte aus der Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. (Abb. 3.10). Diese weisen einen sehr hohen Untergrund auf. Dieses deutet darauf hin, dass neben dem Hauptprodukt $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ weitere amorphe Produkte entstanden sind. Die intensiven Peaks konnten dem Hauptprodukt zugeordnet werden. Anhand dieser Peaks wurden die Gitterkonstanten verfeinert (Tabelle 3.13).

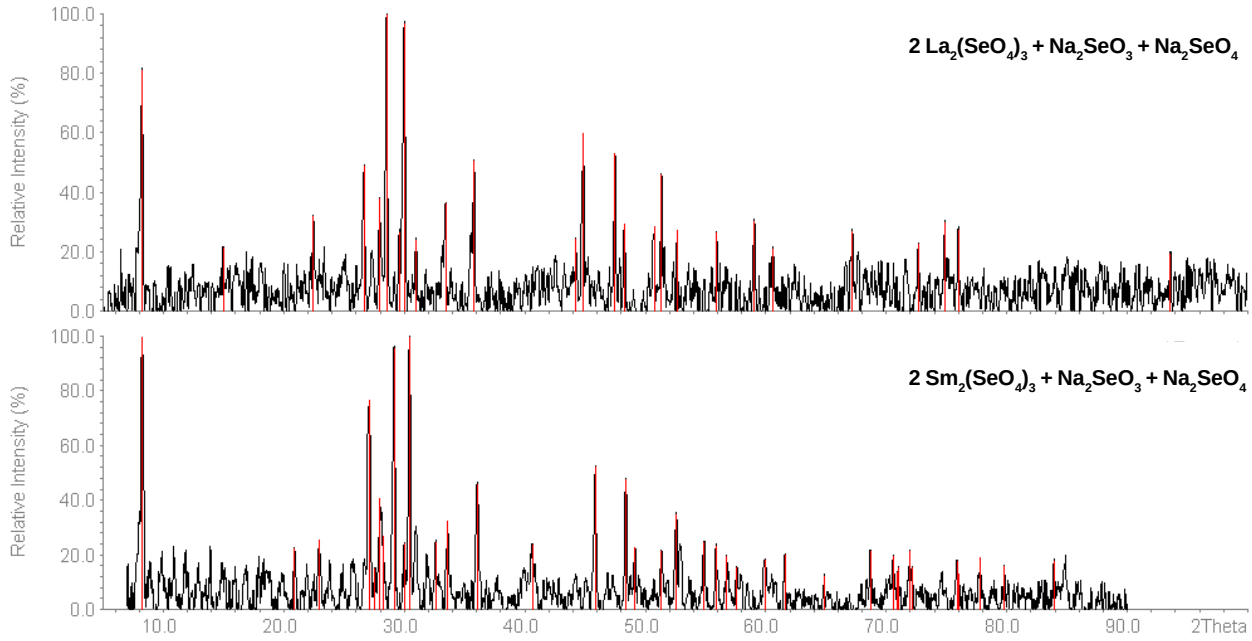


Abb. 2.10 Pulverdiffraktogramme der Produkte aus der Umsetzung von $La_2(SeO_4)_3$ (oben) bzw. $Sm_2(SeO_4)_3$ (unten) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 und die zur Indizierung von $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ verwendeten Peaks

Tabelle 3.13 Verfeinerung der Gitterkonstanten von $NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) anhand von Pulverdaten

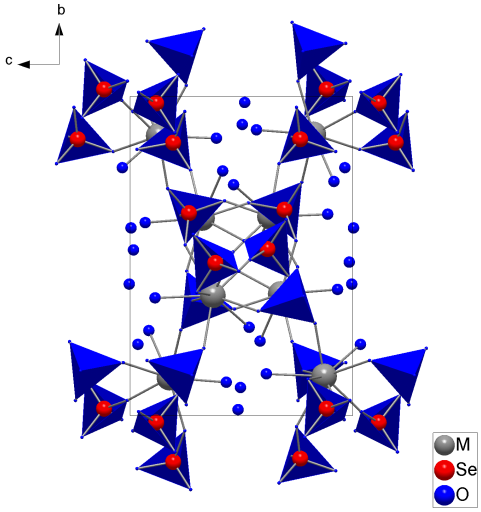
Verbindung	$NaLa(SeO_3)(SeO_4)$	$NaSm(SeO_3)(SeO_4)$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 1071,8(8) pm	a = 1065,7(3) pm
	b = 706,1(5) pm	b = 691,2(2) pm
	c = 844,7(9) pm	c = 824,6(2) pm
	β = 90,82(6)°	β = 91,02(2)°
Zellvolumen [Å^3]	V = 639,1(12)	V = 607,3(4)
Verwendete Peaks	26	37
davon nicht indiziert	3	1

4 Zusammenfassung

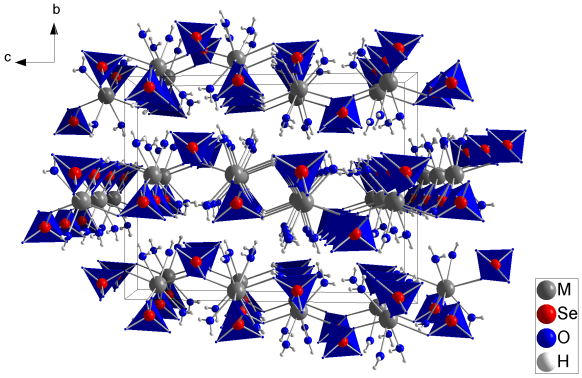
Selenat-Hydrate

Bei der Umsetzung von Selten-Erd-Oxiden mit Selensäure entstehen je nach Konzentration der Säure und abhängig vom verwendeten Selten-Erd-Element Selenate mit unterschiedlichem Wassergehalt. Bei 20%iger Selensäure sind dies **$M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (M = La-Pr) (Kapitel 1.1.2)** und **$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (M = Nd-Lu, Y) (Kapitel 1.1.3)**. Die Oktahydrate treten in zwei verschiedenen Formen auf. Es wurden die Kristallstrukturen der Verbindungen aufgeklärt und teilweise erfolgte eine Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten. Verwendet man konzentrierte Selensäure, so entstehen Selenate mit geringerem Hydratgehalt. Dabei konnten Kristalle der Zusammensetzung **$Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$** erhalten werden **(Kapitel 1.1.4)**. Des Weiteren konnten für Scandium zwei verschiedene Modifikationen von **$Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$** strukturell charakterisiert werden **(Kapitel 1.1.5)**. Diese fallen bei der Zersetzung von $(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ an, welches bei der Umsetzung von 20%iger Selensäure mit Sc_2O_3 zunächst entsteht.
Dabei bildet sich erst $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-II, welches sich dann in kurzer Zeit in die Form I umwandelt.

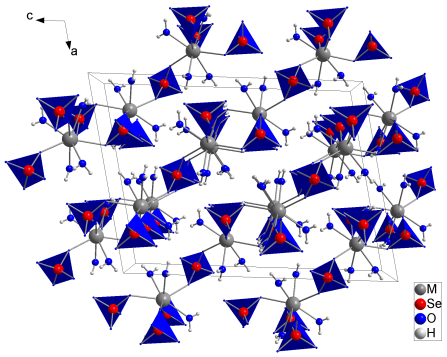
		$M_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$		
		M = La	**Ce**	**Pr**
Kristallsystem:			monoklin	
Raumgruppe:			$P2_1/c$ (Nr.14)	
Gitterkonstanten:	**a =**	1076,1(2)	1071,5(1)	1065,9(2)
[pm/°]	**b =**	1419,9(4)	1411,2(2)	1404,6(2)
	c =	987,9(2)	986,5(1)	985,1(2)
	β =	92,78(3)	93,15(2)	93,02(2)
R-Werte:				
R1 (alle Daten)		0,1262	0,0289	0,1435
wR2 (alle Daten)		0,0847	0.0676	0,0990



		β-$M_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$			
		M = Sm	**Eu**	**Gd**	**Tb**
Kristallsystem:			monoklin		
Raumgruppe:			C2/c (Nr.15)		
Gitterkonstanten:	**a =**	702,18(7)	700,4(1)	700,7(1)	697,2(2)
[pm/°]	**b =**	1389,8(2)	1388,9(2)	1386,8(3)	1382,4(2)
	c =	1815,4(2)	1816,7(3)	1814,6(3)	1810,4(4)
	β =	99,357(8)	99,37(2)	99,14(2)	99,10(3)
R-Werte:					
R1 (alle Daten)		0,0191	0,1339	0,1121	0,0817
wR2 (alle Daten)		0,0375	0,2962	0,0728	0,0702

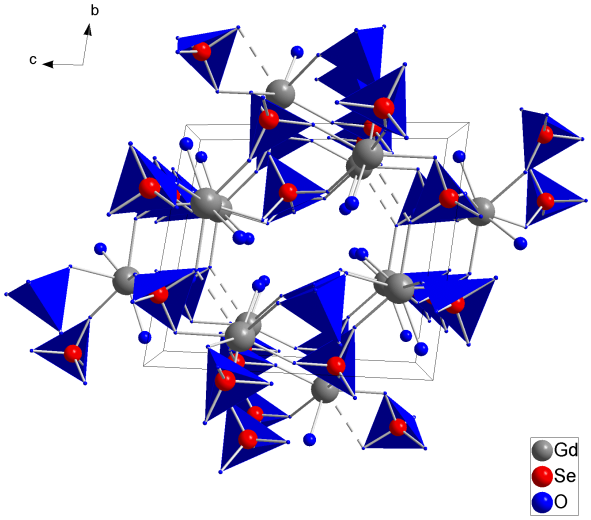


		α-$M_2(SeO_4)_3$•$8H_2O$		
		M = Ho	**Er**	**Y**
Kristallsystem:			monoklin	
Raumgruppe:			C2/c (Nr.15)	
Gitterkonstanten:	**a =**	1376,3(2)	1372,8(2)	1377,2(2)
[pm/°]	**b =**	689,64(8)	687,51(7)	688,30(7)
	c =	1864,6(2)	1860,2(3)	1865,0(3)
	β =	101,96(2)	101,85(2)	101,84(1)
R-Werte:				
R1 (alle Daten)		0,0460	0,0518	0,0370
wR2 (alle Daten)		0,0721	0,0570	0,0327

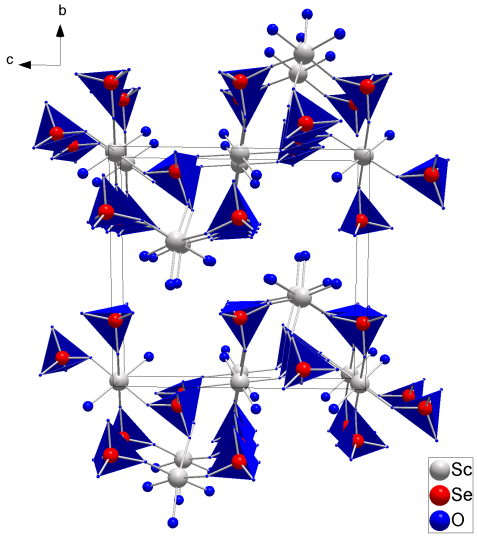


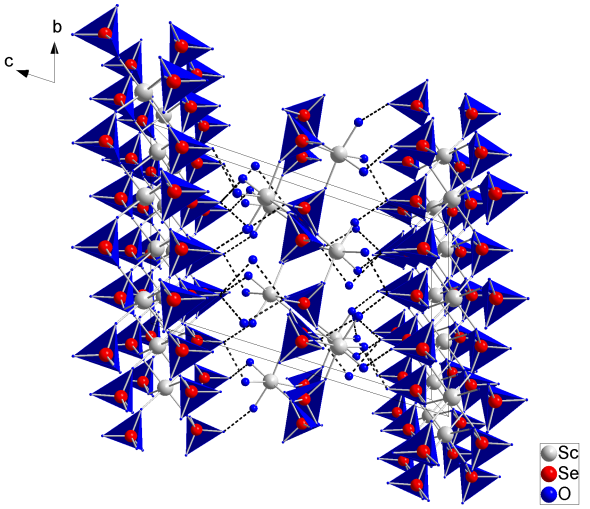
$Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$

Kristallsystem:		triklin
Raumgruppe:		$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten:	**a =**	694,7(1)
[pm/°]	**b =**	931,7(2)
	c =	1088,2(2)
	α =	94,81(2)
	β =	106,88(2)
	γ =	99,33(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0779
wR2 (alle Daten)		0,1312



		$Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-I	**$Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$-II**
Kristallsystem:		triklin	triklin
Raumgruppe:		$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten:	**a =**	578,9(1)	910,9(1)
[pm/°]	**b =**	1123,9(2)	1063,1(1)
	c =	1185,1(2)	1728,6(2)
	α =	89,06(2)	72,211(9)
	β =	88,82(2)	79,838(9)
	γ =	79,82(2)	89,867(9)
R-Werte:			
R1 (alle Daten)		0,0644	0,0704
wR2 (alle Daten)		0,1091	0,0680



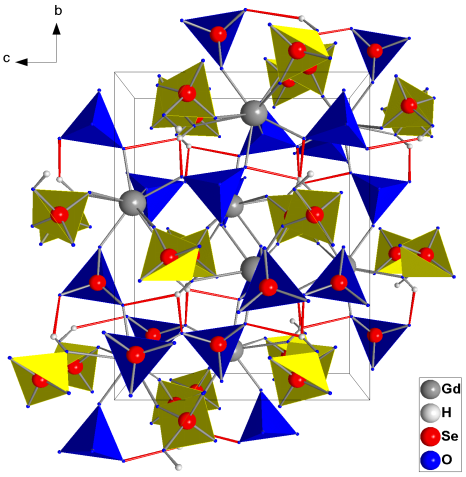


Saure Selenate

Bei der Umsetzung von Selten-Erd-Oxiden mit stärker konzentrierter Selensäure entstehen saure Selenate. So konnte bei der Umsetzung von Gd_2O_3 mit 70%iger Selensäure **$Gd(HSeO_4)(SeO_4)$** erhalten werden **(Kapitel 1.2.2)**. Die Umsetzung von Sc_2O_3 mit 20%iger Selensäure führt zu der Bildung von **$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$ (Kapitel 1.2.3)**. Von dieser Verbindung konnte neben der Bestimmung der Kristallstruktur der thermische Abbau anhand von DSC/TG- Messungen und mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht werden. Dabei ergaben sich unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten. Während die DSC/TG-Messung die zwischenzeitliche Bildung von $Sc(HSeO_4)(SeO_4)$ und Zersetzung zu Sc_2O_2Se nahelegt, bildet sich bei der pulverdiffraktometrischen Messung in einem ersten Schritt das wasserfreie Selenat $Sc_2(SeO_4)_3$. Als Endstufe findet man zum Teil das Oxid Sc_2O_3, es treten jedoch weitere Peaks im Diffraktogramm auf, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten.

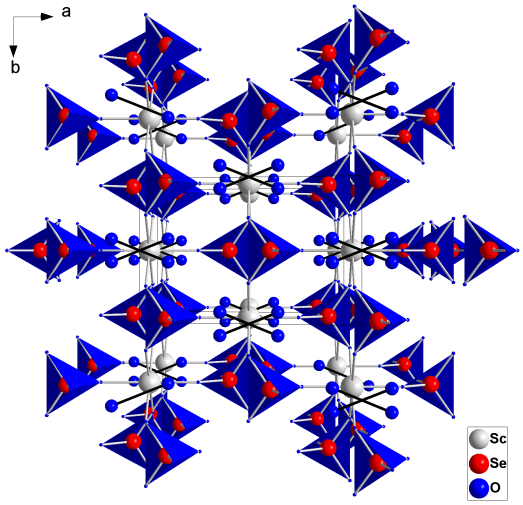
$Gd(HSeO_4)(SeO_4)$

Kristallsystem:		orthorhombisch
Raumgruppe:		Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten:	**a =**	920,4(1)
[pm/°]	**b =**	1351,6(2)
	c =	1004,0(1)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0276
wR2 (alle Daten)		0,0356



$(H_5O_2)Sc(SeO_4)_2$

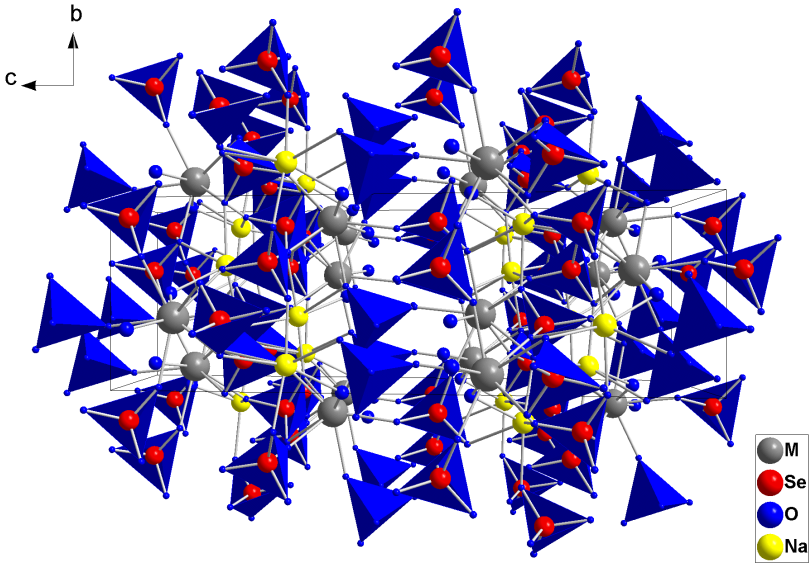
Kristallsystem:		monoklin
Raumgruppe:		C2/m (Nr. 12)
Gitterkonstanten:	**a =**	868,4(3)
[pm/°]	**b =**	561,4(1)
	c =	908,3(3)
	β =	101,75(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0465
wR2 (alle Daten)		0,0699



Ternäre Selenate

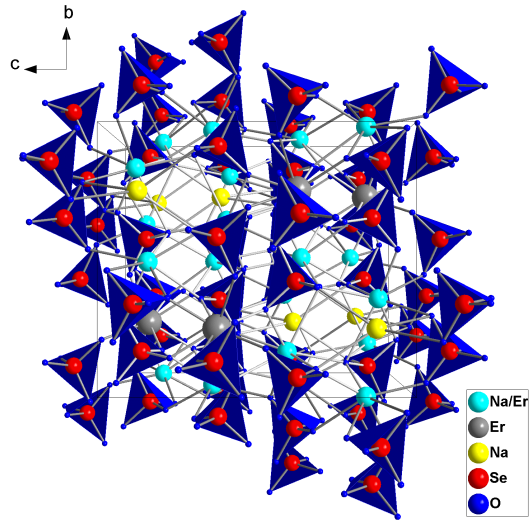
Bei der Umsetzung von Na_2SeO_4 mit Er_2O_3 im molaren Verhältnis 1 / 1 in 20%iger Selensäure entstehen Kristalle der Verbindung **$NaEr(HSeO_4)(SeO_4)•5H_2O$ (Kapitel 1.3.2)**. Damit konnte diese Verbindung, die bereits anhand von Einkristalldaten strukturell untersucht wurde, das erste Mal gezielt hergestellt werden. Sie zersetzt sich nach etwa einem Jahr unter Bildung von **$Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$**, welches auch direkt durch die Umsetzung von Na_2SeO_4 mit Er_2O_3 im molaren Verhältnis 3 / 1 in 20%iger Selensäure einkristallin erhalten werden konnte **(Kapitel 1.3.4)**. Auf drei unterschiedlichen Synthesewegen konnte die Verbindung **$NaM(SeO_4)_2•2H_2O$ (M = La, Ce, Sm)** erhalten werden **(Kapitel 1.3.3)**. Während die Lanthan-Verbindung bei der Umsetzung von Na_2SeO_4 mit La_2O_3 (molares Verhältnis 1 / 1) unter Zusatz von Selensäure entsteht, bildet sich die Cer-Verbindung bei Verwendung von Na_2CO_3 und $Ce_2(CO_3)_3$ (molares Verhältnis 1 / 1). Die Samarium-Verbindung schließlich wurde bei der Umsetzung von Na_2SeO_3 mit Sm_2O_3 in 20%iger Selensäure (molares Verhältnis 2 / 1) erhalten.

		$NaM(SeO_4)_2•2H_2O$		
		M = La	**Ce**	**Sm**
Kristallsystem:			monoklin	
Raumgruppe:			$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten:	**a =**	1119,5(2)	1121,0(2)	1107,7(2)
[pm/°]	**b =**	714,7(1)	712,25(9)	703,53(7)
	c =	2225,3(4)	2224,5(4)	2199,2(2)
	β =	101,24(2)	101,54(2)	101,85(2)
R-Werte:				
R1 (alle Daten)		0,1385	0,1071	0,0625
wR2 (alle Daten)		0,0679	0,0755	0,0593



$Na_{4,1}Er_{1,3}(SeO_4)_4$

Kristallsystem:		tetragonal
Raumgruppe:		$I4_1/a$ (Nr. 88)
Gitterkonstanten:	**a =**	1067,7(1)
[pm/°]	**c =**	1235,8(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0522
wR2 (alle Daten)		0,1072

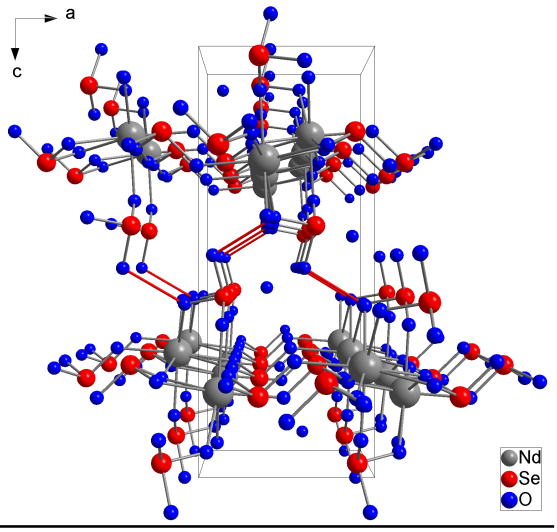


Selenit-Hydrate

Löst man $Nd_2(CO_3)_3$ bis zur Sättigung in 20%iger Seleniger Säure, so bildet sich ein feinkristallines Pulver. Aus diesem Pulver können auf hydrothermalem Wege Einkristalle der Verbindung **$Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$** erhalten werden **(Kapitel 2.1.2)**. Neben der Bestimmung der Kristallstruktur wurde die Verbindung auch schwingungsspektroskopisch untersucht.

$Nd(HSeO_3)(SeO_3)•2H_2O$

Kristallsystem:		orthorhombisch
Raumgruppe:		$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten:	**a =**	674,3(1)
[pm/°]	**b =**	709,3(1)
	c =	1642,4(3)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0193
wR2 (alle Daten)		0,0438

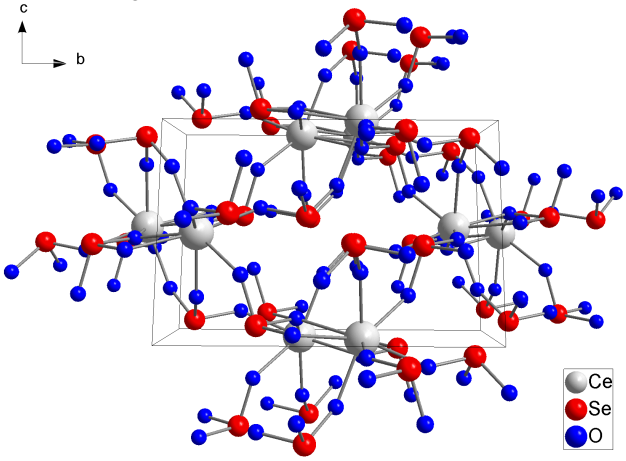


Wasserfreie Selenite

Bei der Umsetzung von Selten-Erd-Oxiden mit SeO_2 bei 830°C entstehen Einkristalle der wasserfreien Selenite. Bei der Synthese wurde häufig NaCl als Flussmittel zugesetzt, welches sich nach Beendigung der Reaktion mit Wasser entfernen ließ. Bei Einsatz von CeO_2 bildet sich ein Gemisch aus Einkristallen von **$Ce(SeO_3)_2$** und einem Pulver der Zusammensetzung **$Ce_2(SeO_3)_3$ (Kapitel 2.2.2)**. Das Cer(III)-selenit kristallisiert isotyp zum bereits bekannten $La_2(SeO_3)_3$, die Gitterkonstanten konnten anhand des Pulverdiffraktogrammes verfeinert werden. Setzt man Pr_6O_{11} bzw. Nd_2O_3 ein, so entstehen die Selenite **$Pr_2(SeO_3)_3$** bzw. **$Nd_2(SeO_3)_3$ (Kapitel 2.2.3)** in einer monoklinen Kristallstruktur. Mit Hilfe der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass eine Phasenumwandlung bei 150°C bzw. 325°C stattfindet. Die sich dann bildende Hochtemperaturmodifikation adaptiert die Kristallstruktur von $La_2(SeO_3)_3$. Die temperaturabhängige Veränderung der Gitterkonstanten der Tief- wie auch der Hochtemperaturmodifikation konnte anhand der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme ermittelt werden. Die Hochtemperaturmodifikationen von $Pr_2(SeO_3)_3$ bzw. $Nd_2(SeO_3)_3$ wurden auch am Einkristall untersucht. Dabei zeigte sich, dass im Gegensatz zum $La_2(SeO_3)_3$ eine SeO_3^{2-}-Gruppe fehlgeordnet in der Struktur vorliegt. Des Weiteren wurden Schwingungsspektren der Tieftemperaturmodifikationen aufgenommen und analysiert. **$Sm_2(SeO_3)_3$** kristallisiert in einer triklinen Struktur **(Kapitel 2.2.4)**. Auch hier wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. **$M_2(SeO_3)_3$ (M = Eu-Yb und Y)** besitzt eine andere Kristallstruktur mit ebenfalls trikliner Elementarzelle **(Kapitel 2.2.5)**. Die temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, die an einer Probe von $Gd_2(SeO_3)_3$ durchgeführt wurden, zeigten auch hier bei etwa 500°C eine Phasenumwandlung. Die neue Phase konnte bisher nicht genauer identifiziert werden. Die temperaturabhängige Änderung der Gitterkonstanten der triklinen Phase konnte im Temperaturbereich von 30°C bis 450°C untersucht werden. Zusätzlich wurden von $Eu_2(SeO_3)_3$ und $Gd_2(SeO_3)_3$ Schwingungsspektren aufgenommen. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen von $M_2(SeO_3)_3$ wurden anhand des Kationengitters verglichen. Hierbei konnten interessante Unterschiede, aber auch Ähnlichkeiten erkannt werden **(Kapitel 2.2.6)**.

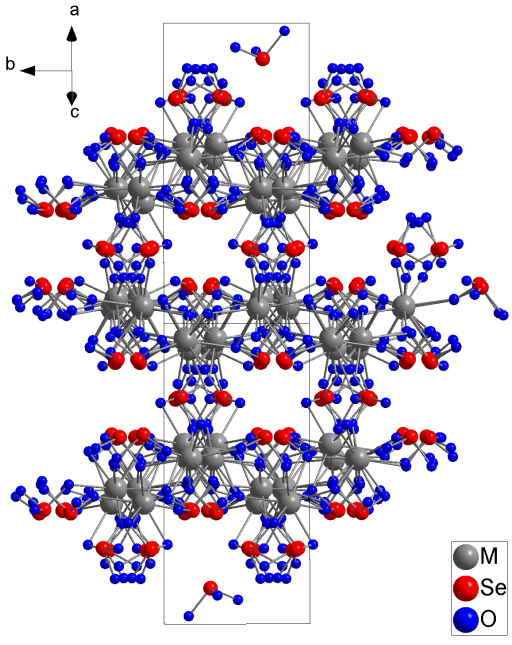
$Ce(SeO_3)_2$

Kristallsystem:		monoklin
Raumgruppe:		$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten:	**a =**	705,3(2)
[pm/°]	**b =**	1062,8(2)
	c =	730,2(2)
	β =	107,04(3)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0476
wR2 (alle Daten)		0,0549



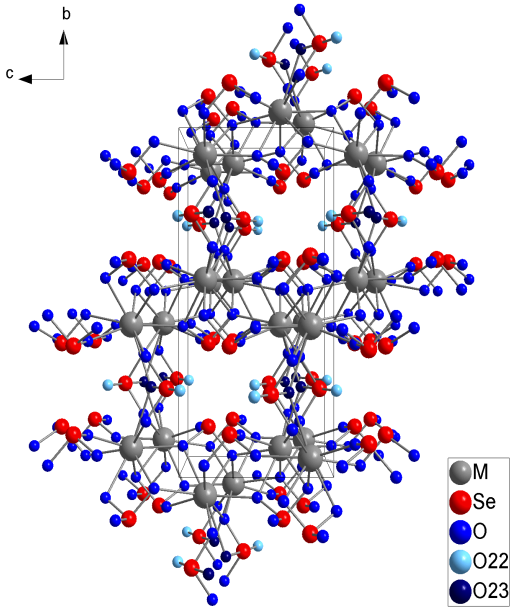
$M_2(SeO_3)_3$, Tieftemperatur-Modifikation

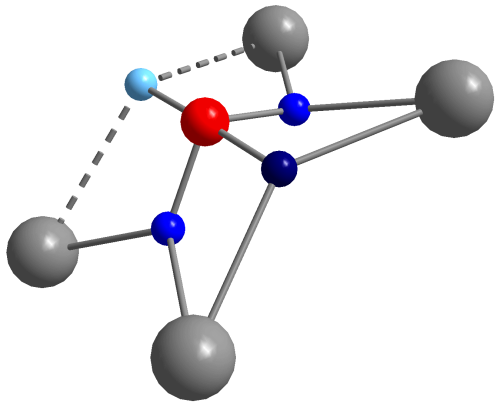
		M = Pr	**Nd**
Kristallsystem:		monoklin	monoklin
Raumgruppe:		$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten:	**a =**	1688,3(4)	1685,3(2)
[pm/°]	**b =**	707,9(2)	705,7(1)
	c =	2174,6(2)	2158,3(3)
	β =	102,13(2)	102,11(1)
R-Werte:			
R1 (alle Daten)		0,0901	0,0779
wR2 (alle Daten)		0,1486	0,0996



$M_2(SeO_3)_3$, Hochtemperatur-Modifikation

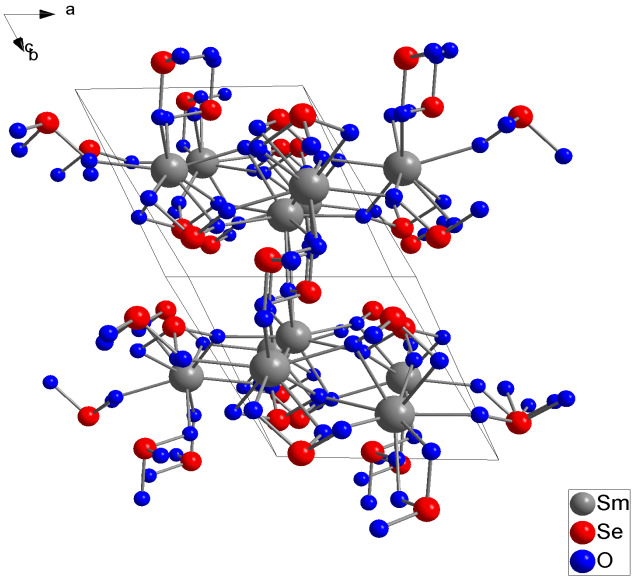
		M = Pr	Nd
Kristallsystem:		orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe:		Pnma (Nr. 62)	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten:	**a =**	833,5(9)	819,1(2)
[pm/°]	**b =**	1453(1)	1457,9(3)
	c =	704,4(7)	707,0(2)
R-Werte:			
R1 (alle Daten)		0,0391	0,0762
wR2 (alle Daten)		0,0999	0,0951





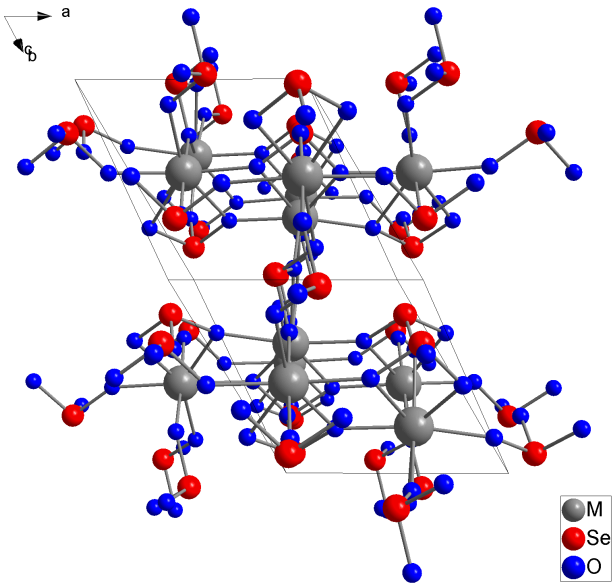
$Sm_2(SeO_3)_3$

Kristallsystem:		triklin
Raumgruppe:		$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten:	**a =**	699,0(2)
[pm/°]	**b =**	793,2(2)
	c =	910,9(2)
	α =	70,20(2)
	β =	75,36(2)
	γ =	63,53(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0536
wR2 (alle Daten)		0,0839



		$M_2(SeO_3)_3$	
		M = Eu	**Gd**
Kristallsystem:		triklin	triklin
Raumgruppe:		$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten:	**a =**	714,9(2)	714,2(2)
[pm/°]	**b =**	816,4(2)	816,3(3)
	c =	914,9(3)	910,5(3)
	α =	71,47(3)	71,27(4)
	β =	70,26(3)	69,89(2)
	γ =	65,83(3)	65,71(4)
R-Werte:			
R1 (alle Daten)		0,1513	0,1183
wR2 (alle Daten)		0,2197	0,1595

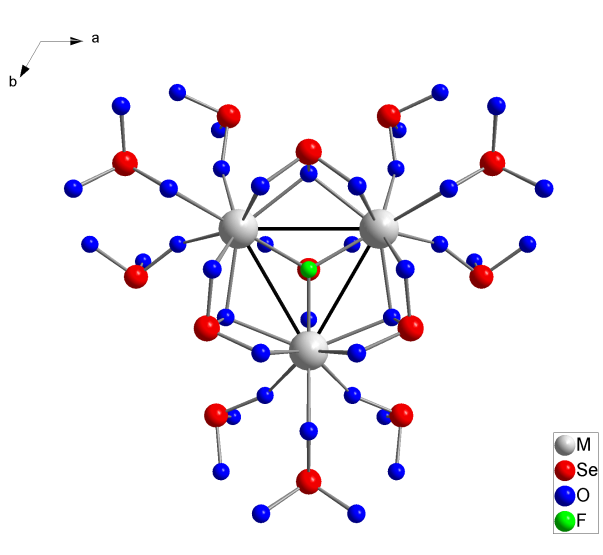
		M = Er	**Yb**	**Y**
Kristallsystem:		triklin	triklin	triklin
Raumgruppe:		$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten:	**a =**	698,2(1)	693,2(2)	700,2(5)
[pm/°]	**b =**	800,6(1)	797,4(2)	804,3(5)
	c =	895,0(1)	894,8(3)	900,4(6)
	α =	71,38(1)	71,39(3)	71,26(5)
	β =	70,13(1)	70,24(3)	69,98(5)
	γ =	65,87(1)	65,94(3)	65,79(5)
R-Werte:				
R1 (alle Daten)		0,0364	0,0946	0,2496
wR2 (alle Daten)		0,0774	0,1729	0,3660

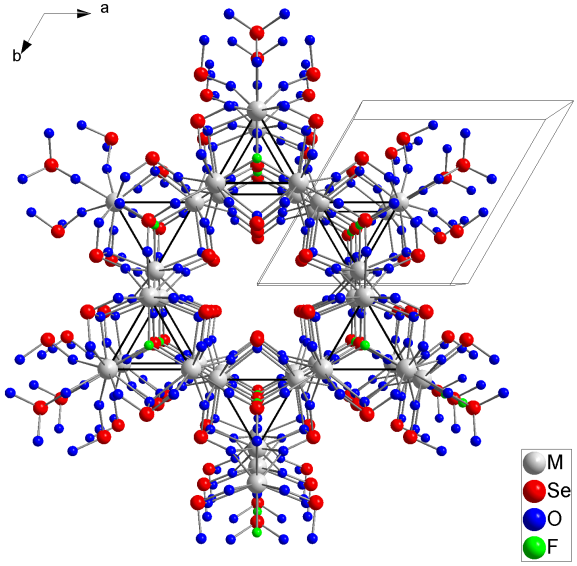


Fluorid-Selenite

Bei der Umsetzung von $M_2(SeO_4)_3$ (M = Pr, Sm, Gd, Dy) mit LiF entsteht das Fluorid-Selenit **$M_3(SeO_3)_4F$ (Kapitel 2.3.2)**. Die Verbindung kann auch durch die direkte Synthese von M_2O_3 mit MF_3 und SeO_2 (molares Verhältnis 1 / 4 / 12) in einer NaCl-Schmelze erhalten werden. Sie ist luftbeständig und kann bei kurzzeitigem Wasserkontakt ohne Zersetzung gewaschen werden. Fluorid-Selenite $M_3(SeO_3)_4F$ konnten für die Selten-Erd-Elemente Samarium und Dysprosium einkristallin hergestellt werden. Die Praseodym-Verbindung wurde anhand von Pulverdaten identifiziert, und die Gitterkonstanten konnten, wie auch jene von $Gd_3(SeO_3)_4F$ und $Dy_3(SeO_3)_4F$, verfeinert werden. Von $Pr_3(SeO_3)_4F$ und $Gd_3(SeO_3)_4F$ wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Die Azentrizität der Verbindung konnte durch die Detektierung eines sehr effizienten SHG-Effektes zusätzlich nachgewiesen werden. Der thermische Abbau wurde an einer Probe von $Gd_3(SeO_3)_4F$ sowohl mit verschiedenen DSC-Messungen, als auch mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Entwicklung der Gitterkonstanten konnte dabei in einem Temperaturbereich von 30 bis 650°C ermittelt werden. Bei etwa 725°C tritt Zersetzung ein. Als Endprodukt entsteht hauptsächlich das Oxid Gd_2O_3.

		$M_3(SeO_3)_4F$	
		M = Sm	**Dy**
Kristallsystem:		hexagonal	hexagonal
Raumgruppe:		$P6_3mc$ (Nr. 186)	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Gitterkonstanten:	**a =**	1047,4(1)	1036,0(1)
[pm/°]	**c =**	702,24(7)	686,47(7)
R-Werte:			
R1 (alle Daten)		0,0479	0,0224
wR2 (alle Daten)		0,1122	0,0544



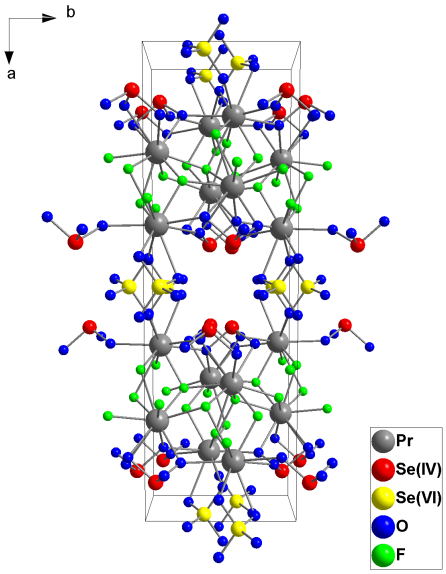


Selenit-Selenate

Bei der Umsetzung von $Pr_2(SeO_4)_3$ mit LiF in einer nicht vollständig verschlossenen Goldampulle entsteht mit **$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$** die erste in Bezug auf das Selen gemischtvalente, wasserfreie Selten-Erd-Verbindung **(Kapitel 3.2)**. Die Kristallstruktur weist große Analogien zu denen des Selenites $La_2(SeO_3)_3$ sowie des Fluorid-Selenites $La(SeO_3)F$ auf. Setzt man $M_2(SeO_4)_3$ (M = La, Sm) mit Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 im molaren Verhältnis 2 / 1 / 1 um, so bildet sich **$NaM(SeO_3)(SeO_4)$ (M = La, Sm) (Kapitel 3.3)**. Von der Samariumverbindung konnte die Kristallstruktur anhand von Einkristalldaten gelöst werden. Bei der Lanthanverbindung war lediglich die Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand von Pulverdaten möglich.

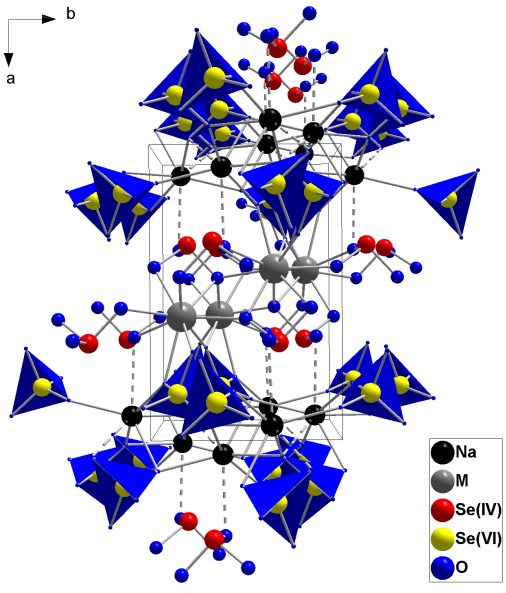
$Pr_4(SeO_3)_2(SeO_4)F_6$

Kristallsystem:		monoklin
Raumgruppe:		C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten:	**a =**	2230,5(3)
[pm/°]	**b =**	710,54(9)
	c =	835,6(1)
	β =	98,05(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0341
wR2 (alle Daten)		0,0679



$NaSm(SeO_3)(SeO_4)$

Kristallsystem:		monoklin
Raumgruppe:		P 2_1/c (Nr. 14)
Gitterkonstanten:	**a =**	1066,9(2)
[pm/°]	**b =**	691,7(2)
	c =	825,9(2)
	β =	91,00(2)
R-Werte:		
R1 (alle Daten)		0,0531
wR2 (alle Daten)		0,0569



5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf einer breiten Basis Erkenntnisse über die Kristallchemie der Oxo-Selenate (IV/VI) der Selten-Erd-Elemente gewonnen werden. Dennoch bleibt eine Reihe offener Fragen, die eine weitere Auseinandersetzung mit der Thematik lohnenswert erscheinen lassen.

Selenate

Während die Selenat-Hydrate mittlerweile sehr gut untersucht sind, sind die Kristallstrukturen der wasserfreien Selenate immer noch, bis auf jene von $Yb_2(SeO_4)_3$ [100] gänzlich unbekannt. Da Pulver dieser Verbindungen leicht zu erhalten sind, muss hier vor allem die Suche nach geeigneten Flussmitteln im Vordergrund stehen. Bislang scheiterten alle Flussmittel daran, dass ihr Schmelzpunkt entweder über dem Zersetzungpunkt des Selenates zum Selenit liegt oder aber das Selenat in der Schmelze nicht löslich genug ist.
Auch auf dem Gebiet der sauren Selenate ist noch Pionierarbeit zu leisten. Durch weitere Konzentrierung der Selensäure bis hin zur Verwendung von festem H_2SeO_4 müsste sich ein breites Spektrum an Verbindungen erschließen lassen.
Von ternären Selenaten wird in der Literatur zwar oft berichtet, Einkristalldaten dieser Verbindungen sind jedoch eher rar. Auch hier muss die Kristallisation der Substanzen im Vordergrund stehen.

Selenite

Im Gegensatz zu den Selenaten sind Selenit-Hydrate weitgehend unbekannt. Dies liegt besonders in der schweren Löslichkeit der Verbindungen begründet. Durch die Verwendung von hydrothermalen Methoden sollte es jedoch möglich sein, auch diese Substanzklasse strukturell weiter zu erschließen.
Es konnte im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden, einen Überblick über die Kristallstrukturen der wasserfreien Selenite zu erhalten. Lediglich das bei den kleineren Selten-Erd-Elementen auftretende Zwillingsproblem ist noch nicht vollständig geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.
Interessanter ist weiter das große Feld der ternären Selenite. Zum einen ist der Einbau weiterer Kationen, neben den Alkalimetallen bieten sich auch Übergangsmetalle an, denkbar, zum anderen bedürfen auch die anionisch derivatisierten Selenite einer weiteren Untersuchung. Auch der Einbau von Kationen, die ihrerseits einen lone-pair-Effekt aufweisen, kann zu interessanten strukturellen Eigenschaften führen.
Das vorgestellte Fluorid-Selenit ist sicherlich aufgrund seiner Azentrizität die Verbindung

dieser Arbeit mit dem größten Anwendungspotential. Um dieses weiter zu untersuchen, ist jedoch zunächst die Synthese großer Einkristalle nötig, wozu mit den thermoanalytischen Untersuchungen bereits die ersten Schritte unternommen wurden. Durch die vorgestellte neue Synthese ist nun auch eine preiswerte Herstellung der Substanz möglich, eine der vielen Voraussetzungen für die Herstellung großer Einkristalle. Aufgrund des mit 725°C doch relativ geringen Zersetzungspunktes muss nun ein geeignetes Flussmittel gefunden werden. Sind große Einkristalle vorhanden, können durch physikalische Messungen die Eigenschaften von $M_3(SeO_3)_4F$ bestimmt werden.

Selenit-Selenate

Wasserfreie Selenit-Selenate waren bislang gänzlich unbekannt, auch Selenit-Selenate-Hydrate sind lediglich an zwei Beispielen untersucht worden. Aufgrund der Gemischtvalenz des Selens ergeben sich interessante Untersuchungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Hier wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt, genaue Aussagen konnten jedoch noch nicht getroffen werden. Für physikalische Messungen ist es unabdingbar, dass phasenreines Produkt vorliegt, dies ist bislang noch nicht geglückt. Da die Verbindungen luftempfindlich sind, muss die Bearbeitung unter Schutzgas erfolgen. Es ist somit nicht möglich, sie analog zu den Fluorid-Seleniten mit Wasser von den restlichen Produkten zu befreien.
Des Weiteren sind bislang alle Selenit-Selenate ternäre Verbindungen, sie enthalten somit entweder eine zweite Kationen- oder eine zusätzliche Anionensorte. Auch hierfür konnten bislang keine Gründe gefunden werden.

Es lassen sich sicherlich noch viele weitere Fragestellungen aufwerfen, für deren Klärung sich weitere Untersuchungen lohnen. Auch die Verwendung von komplexen Anionen mit anderen Zentralatomen öffnet ein weites Feld für zukünftige Aufgaben. Die Kombination von Oxo-Selenaten(IV/VI) mit diesen Anionen dürfte zu interessanten Verbindungsklassen führen, die auch zum Verständnis der Strukturchemie insbesondere der Selenit-Selenate beitragen können. Besonders mögliche Selenit-Sulfate oder -Chromate sind hier von Interesse.

IV Literatur

[1] M. S. Wickleder *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011.

[2] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*,11.

[3] Y. I. Smolin; Y. F. Shepelev; A. I. Domanskii *Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, *27*, 2, 146.

[4] F. Favier; J. L. Pascal; F. Cunin; A. N. Fitch; G. Vaughan *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1776.

[5] M. S. Wickleder; W. Schäfer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 309.

[6] C. Belin; F. Favier; J. L. Pascal; M. Thillard-Charbonnel *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1872.

[7] S. P. Sirotinkin; V. A. Efremov; L. M. Kovba; A. N. Prokovskii *Kristallografiya* **1977**, *22*, 1272.

[8] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1548.

[9] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1468.

[10] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* zur Publikation angenommen.

[11] I. Göhausen, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2000**.

[12] M. Koskenlinna, I. Mutikainen; M. Leskelä; L. Niinistö *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 1384.

[13] R. Morris; W. T. A. Harrison; D. Stucky; A K. Cheetham *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1182.

[14] G. G. Gospodinov, M. G. Stanceva *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 725.

[15] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1987**, *32*, 1148.

[16] L. D. Iskhakova *Kristallografiya* **1995**, *40*, 631.

[17] Y. M. Gasamov; L. D. Iskhakova; V. K. Trunov *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, *30*, 3047.

[18] L. D. Iskhakova; S. M. Ovanisyan; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1990**, *35*, 1083.

[19] L. D. Iskhakova; S. M. Ovanisyan; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1990**, *35*, 1099.

[20] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova *Kristallografiya* **1989**, *34*, 57.

[21] J. Valkonen; L. Niinistö *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 266.

[22] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova; V. A. Efremov; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1988**, *33*, 63.

[23] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova; V. K. Trunov *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 896.

[24] L. A. Gómez Madrazo; J. G. Ribas Bernat; F. J. Arnáiz García *Ion* **1973**, *33*, 242.

[25] W. Massa *„Kristallstrukturbestimmung“* 2. Auflage, Teubner, **1996**, Stuttgart.

[26] H. Krischner; B. Koppelhuber-Bitschnau *„Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode“* 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, **1994**, Braunschweig.

[27] U. Müller *„Anorganische Strukturchemie“* 3. Auflage, Teubner, **1996**, Stuttgart.

[28] W. G. Hemminger; H. K. Cammenga *„Methoden der thermischen Analyse“* 1. Auflage, Springer, **1989**, Berlin.

[29] K. Yvon; W. Jeitschko; E. Parthé, LAZY-PULVERIX, *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 73.
[30] Stoe & Cie, VISUAL X-POW 1.03, Darmstadt, **1996**.
[31] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
[32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
[33] Stoe & Cie, X-SHAPE 1.01, Darmstadt, **1996**.
[34] Stoe & Cie, X-RED 1.01, Darmstadt, **1996**.
[35] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A 39*, 158.
[36] G. Berghoff, DIAMOND 2.1c, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn, **1999**.
[37] Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I, S.425.;
L. I. Gilbertson; G. B. King, *Inorg. Synth.* **1950***, 3*, 137.;
L. I. Gilbertson;G. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 180.
[38] A. Miller; C. H. Wilkins *Analytical Chemistry* **1952**, *24*, 1253.
[39] G. Meyer; L. R. Morss (Ed.) „Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds“ Kluwer Academic Publishers, **1991**; Prof. Dr. G. Meyer, *persönliche Mitteilung*.
[40] *Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25* **1962**, *1*, 14.
[41] O. Greis, *Technical Univ., Hamburg-Harburg, Germany, Powder Diffraction* **1995**, 10.
[42] S. Karvinen; L. Niinistö *Lanthanide Actinide Res.* **1986**, *1*, 169.
[43] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1988**, *33*, 69.
[44] L. Hiltunen; L. Niinistö *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, *5*, 567.
[45] L. D. Iskhakova; L. G. Makarevich *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 1102.
[46] J. Valkonen; L. Niinistö; B. Eriksson; L. O. Larsson; U. Skoglund *Acta Chem. Scand.* **1975**, *A29*, 866.
[47] L. A. Aslanov; I. S. A. Farag; V. M. Ionov; M. A. Poral-Koshits *Russ. J. Phys. Chem.* **1973**, *47*, 1233.
[48] I. S. Ahmed Farag; M. A. El Kordy; N. A. Ahmed *Z. Kristallogr.* **1981**, *155*, 165.
[49] P. C. Junk; C. J. Kepert; B. W. Skelton; A. H. White *Aus. J. Chem.* **1999**, *52*, 601.
[50] M. S. Wickleder, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
[51] A. Dereigne; G. Pannetier *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 174.
[52] H. Bartl; E. Rodek. *Z. Kristallogr.* **1983**, *162*, 13.
[53] N. V. Podverezskaya; S. Borisov *Zh. Struk. Khim.* **1976**, *17*, 186.
[54] H.-U. Hummel; E. Fischer; T. Fischer; P. Joerg; G. Pezzei *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 805.
[55] L. Hiltunen; L. Niinistö *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, *5*, 561.
[56] E. Gebert Sherry *J. Solid State Chem.* **1976**, *19*, 271.

[57] L. O. Larsson; S. Linderbrandt; L. Niinistö; U. Skoglund *Suomen Kemitilehti B* **1973**, *46*, 341.
[58] S. Bede *Jiegon Huaxue* **1987**, *6*, 70.
[59] A. Dereigne; J. M. Manoli; G. Pannetier, P. Herpin *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 269.
[60] A. J. C. Wilson (Ed.), *International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. C*, **1992**, Kluver Academic Press (Dordrecht / Holland).
[61] H. D. Lutz *Struct. Bonding* [Berlin] **1988**, *69*, 97.
[62] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1583.
[63] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 621.
[64] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1347.
[65] H.-U- Hummel; P. Joerg; G. Pezzei; A. Wolski *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 347.
[66] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1707.
[67] M. S. Wickleder *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3212.
[68] B. M. Gatehouse; A. Pring *J. Solid State Chem.* **1981**, *38*, 116.
[69] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1439.
[70] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 474.
[71] I. Göhausen; M. S. Wickleder *Z. Anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1115.
[72] L. D. Iskhakova; S. M. Ovanisyan; V. K. Trunov *Zh. Struk. Khim.* **1991**, *32*, 30.
[73] J. Valkonen *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3064.
[74] L. D. Iskhakova, A. I. Tursina *Kristallografiya* **1989**, *34*, 1414.
[75] H. A. Zick *Acta Crystallogr.* **1960**, *13,* 161.
[76] G. G. Gospodinov, M. G. Stancheva *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 1031.
[77] V. P. Verma *Thermochim. Acta* **1999**, *327*, 63.
[78] P. Bukovec; L. Golic *Doc. Chem. Yougosl.* **1975**, *22*, 19.
[79] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova; V. K. Trunov *Kristallografiya* **1986**, *31*, 1081.
[80] S. M. Ovanisyan; L. D. Iskhakova *Kristallografiya* **1988**, *33*, 1375.
[81] H. U. Hummel; P. Joerg; G. Pezzei; A. Wolski *Z. Naturforsch. b* **1994**, *49*, 60.
[82] L. Niinistö; L. O. Larsson *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2250.
[83] A. Castro; R. Enjabert; M. De Pedro; J. C. Trombe *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 418.
[84] J. Valkonen; M. Leskelä *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1323.
[85] J. Valkonen; P. Ylinen *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 2378.
[86] M. Stancheva; R. Petrova; J. Macicek *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 699.
[87] M. Koskenlinna; J. Valkonen *Acta Chem. Scand.* **1977**, *A31*, 457.
[88] M. de Pedro; R. Enjalbert; A. Castro; J. C. Trombe; J. Galy *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 87.
[89] B. Engelen; K. Bildt; K. Unterderweide; U. Bäumer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 331.

[90] J. Weidlein, U. Müller; K. Dehnicke *„Schwingungsspektrokopie“* Thieme, Stuttgart, New York, **1988**.
[91] H. Siebert *„Anwendung der Schwingungspektroskopie in der Anorganischen Chemie“*, S. 57, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1966**.
[92] K. Sathianandan; L. D. McCory; J. L. Margrave *Spektrochim. Acta* **1964**, *20*, 957.
[93] H. Oppermann; M. Zhang-Preße; St. Weck; S. Liebig *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 81; und daraus Lit [1-5];
M. Zhang-Preße, *Doktorarbeit*, Universität Dresden, **2001**.
[94] M. de Pedro; J. C. Trombe; A. Castro *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 994.
[95] C. Delage; A. Carpy; A. H´Naifi; M. Goursolle *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1475.
[96] M. S. Wickleder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 547.
[97] J. Wontcheu, Th. Schleid *unveröffentlichte Ergebnisse*.
[98] R. E. Morris; A. P. Wilkinson; A. K. Cheetham *Inorg. Chem.* **1992**, *31* , 4774.
[99] W. T. A. Harrison; Z. Zhang *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 599.
[100] L. D. Iskhakova; S. M. Ovanisyan *Zh. Neorg. Khim.* **1995**, *40*, 1768.
[101] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch*. **2002,** *576*, Dezember.

V Anhang

5.1 Kristallstruktur von $Na_2Ca(HSeO_4)_4$

Bei dem Versuch der Umsetzung von Gd_2O_3 mit 80%iger Selensäure in einer geschlossenen Glasampulle entstehen durch die Reaktion der Selensäure mit der Containerwand Einkristalle der Zusammensetzung $Na_2Ca(HSeO_4)_4$. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, sowohl das Na^+- als auch das Ca^{2+}-Ion sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, die zu sechs $HSeO_4^-$-Gruppen gehören (Abb. 5.1). Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden, es war jedoch aufgrund längerer Sauerstoff-Selen-Abstände möglich, die Gruppen als $HSeO_4^-$-Gruppen zu identifizieren (Tabelle 5.2). Die beiden kristallographisch unterscheidbaren $HSeO_4^-$-Gruppen verknüpfen jeweils zwei Na^+- und ein Ca^{2+}-Ion miteinander. In der Struktur sind Ketten von kantenverknüpften $[NaO_6]$-Oktaedern enthalten. Diese Ketten sind über $HSeO_4^-$-Gruppen (Se1) in der (001)-Ebene verknüpft (Abb. 5.2). Die so gebildeten Schichten werden durch isolierte $[CaO_6]$-Oktaeder miteinander verbunden (Abb. 5.3).

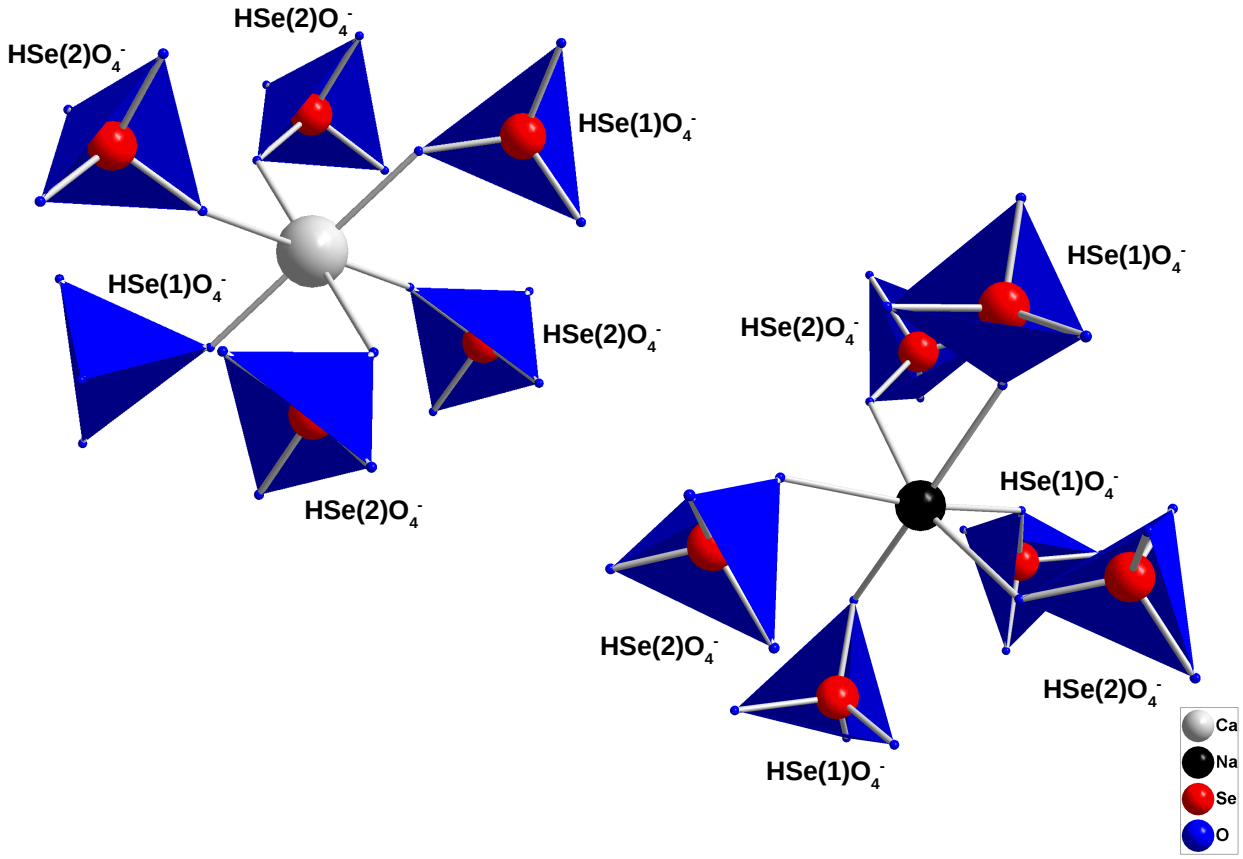


Abb. 5.1 Verzerrt oktaedrische Umgebung der Ca^{2+}- (links) und Na^+-Ionen (rechts) in der Kristallstruktur von $Na_2Ca(HSeO_4)_4$

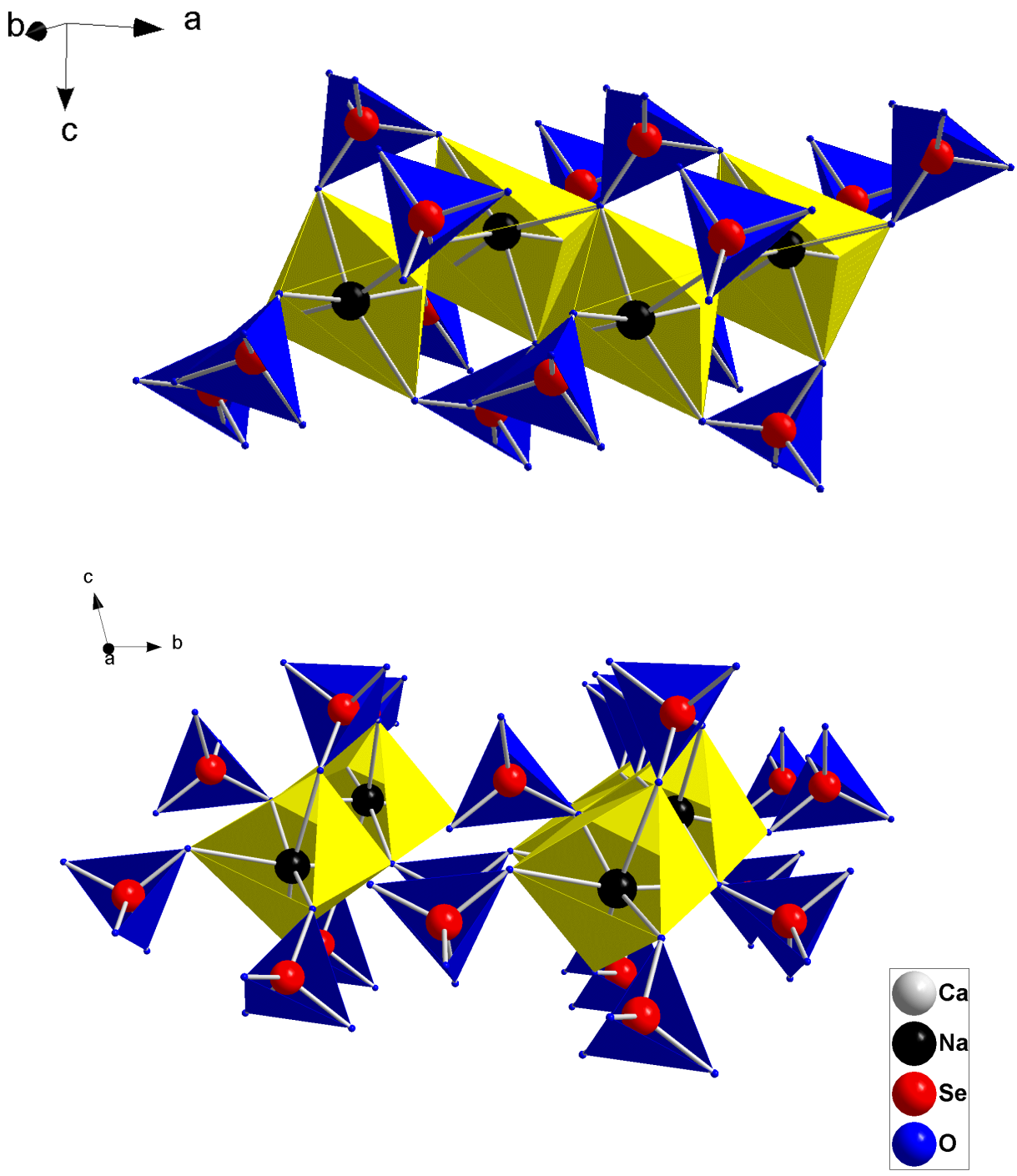


Abb. 5.2 Ketten kantenverknüpfter $[NaO_6]$-Oktaeder (oben) und Verknüpfung dieser Ketten durch $HSe(1)O_4^-$-Gruppen (unten)

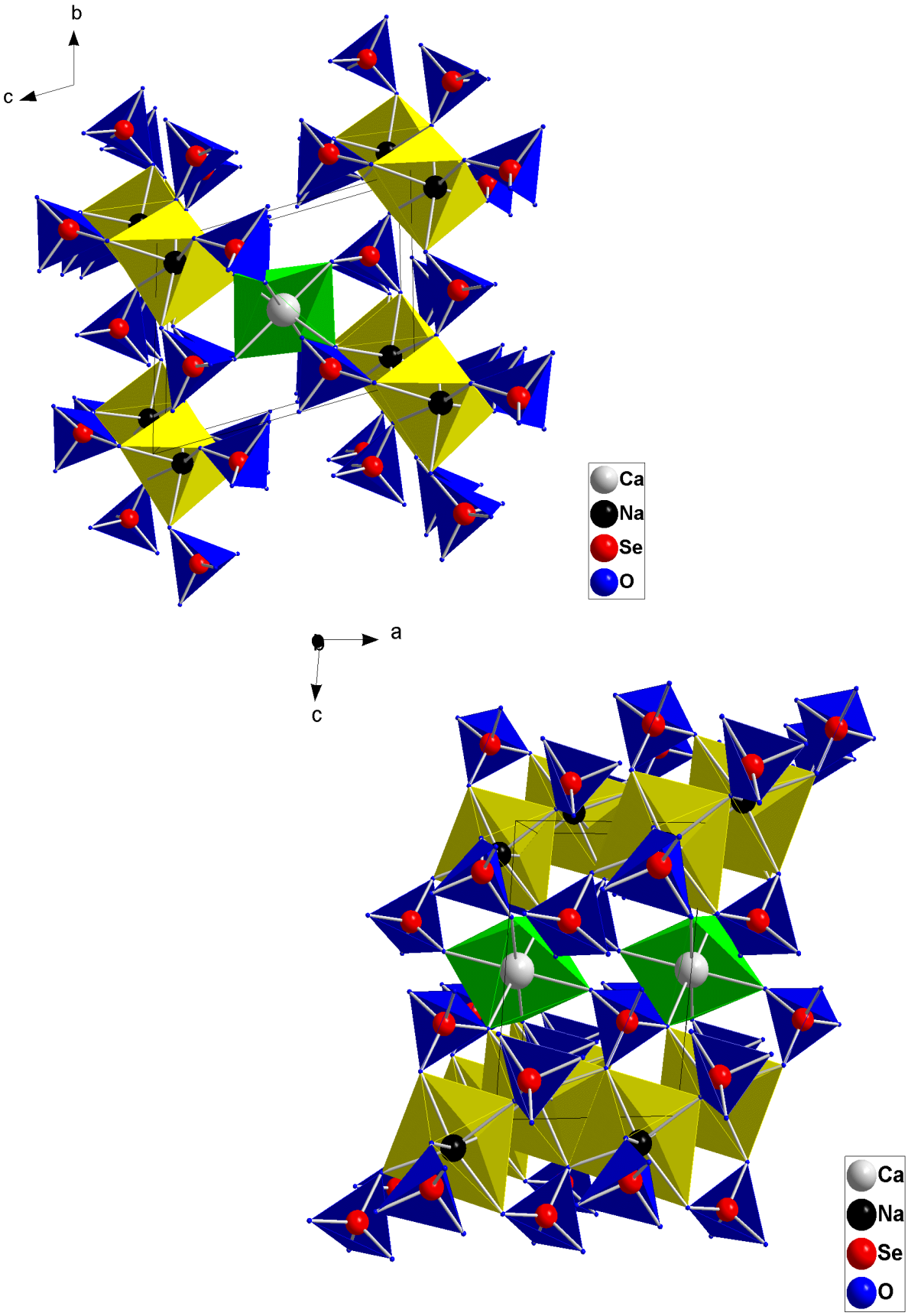


Abb. 5.3 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Na_2Ca(HSeO_4)_4$ entlang [100] (oben) und [010] (unten)

Tabelle 5.1 Kristallographische Daten von $Na_2Ca(HSeO_4)_4$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	657,88
Gitterkonstanten	a = 586,1(2) pm
	b = 726,0(3) pm
	c = 893,8(3) pm
	α = 105,04(4)°
	β = 91,66(4)°
	γ = 105,11(4)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	212,4(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Meßtemperatur	170 K
Meßbereich	5° < 2θ < 52°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7
	-8 ≤ k ≤ 8
	-11 ≤ l ≤ 11
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	DIFABS [34]
μ [mm^{-1}]	10,913
Gemessene Reflexe	3081
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1288
davon mit I >2σ(I)	969
R_{int}	0,1337
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,112
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0436; 0,1208
R1; wR2 (alle Daten)	0,0593; 0,1283

Tabelle 5.2 Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Na_2Ca(HSeO_4)_4$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Ca1	1g	0	0,5	0,5	74(1)
Na1	2i	-0,1941(6)	0,1293(6)	1,0827(4)	23,5(8)
Se1	2i	0,2080(2)	0,3586(1)	0,84175(9)	19,9(3)
Se2	2i	0,3327(2)	0,1706(1)	1,32603(9)	19,2(3)
O11	2i	0,119(1)	0,179(1)	0,9213(7)	24(2)
O12	2i	0,260(1)	0,579(1)	0,9634(7)	25(2)
O13	2i	0,031(1)	0,335(1)	0,6887(7)	25(2)
O14	2i	0,475(1)	0,348(1)	0,7682(7)	28(2)
O21	2i	0,561(1)	0,352(1)	1,4325(7)	25(2)
O22	2i	0,423(1)	0,057(1)	1,1688(7)	24(2)
O23	2i	0,108(1)	0,256(1)	1,3030(7)	26(2)
O24	2i	0,262(1)	0,017(1)	1,4425(7)	27(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 5.3 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Na_2Ca(HSeO_4)_4$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	82(3)	80(4)	65(3)	22(3)	14(2)	30(3)
Na1	24(2)	26(2)	21(2)	7,3(16)	3(1)	8(2)
Se1	22,0(5)	20,1(7)	17,8(5)	6,6(4)	0,6(3)	5,0(4)
Se2	20,5(5)	20,4(6)	16,1(5)	4,2(4)	2,6(3)	5,4(4)
O11	27(3)	25(4)	27(3)	15(3)	8(3)	10(3)
O12	25(3)	21(4)	24(3)	3(3)	-4(3)	4(3)
O13	23(3)	31(5)	21(3)	11(3)	-1(2)	6(3)
O14	29(4)	35(5)	21(3)	8(3)	5(3)	8(3)
O21	27(4)	22(4)	22(3)	4(3)	2(3)	3(3)
O22	30(4)	26(5)	15(3)	2(3)	6(2)	10(3)
O23	29(4)	30(5)	17(3)	2(3)	0(3)	11(3)
O24	33(4)	28(5)	24(3)	15(3)	5(3)	6(3)

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 5.4 Ausgewählte Abstände in $Na_2Ca(HSeO_4)_4$ [pm]

Ca1-	O13 (2x)	233,6(6)	Se1-	O11	162,2(6)
	O21 (2x)	250,3(7)		O12	163,0(7)
	O23 (2x)	238,2(7)		O13	163,7(6)
				O14	172,5(7)
Na1-	O11	237,9(7)			
	O11	238,0(8)	Se2-	O21	166,8(7)
	O12	238,2(8)		O22	161,2(6)
	O23	242,2(7)		O23	162,3(6)
	O22	244,6(7)		O24	170,0(6)
	O22	236,8(7)			

Tabelle 5.5 Ausgewählte Winkel in $Na_2Ca(HSeO_4)_4$ [°]

O11 - Se1 - O12	113,9(3)	O21 - Se2 - O22	109,1(3)
O11 - Se1 - O13	112,5(3)	O21 - Se2 - O23	110,6(4)
O11 - Se1 - O14	108,9(3)	O21 - Se2 - O24	102,4(3)
O12 - Se1 - O13	111,3(3)	O22 - Se2 - O23	116,0(3)
O12 - Se1 - O14	105,7(4)	O22 - Se2 - O24	109,6(4)
O13 - Se1 - O14	103,8(3)	O23 - Se2 - O24	108,3(3)

5.2 Kristallstruktur von $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)\cdot 2H_2O$

Bei der Umsetzung von Na_2SeO_4 und Er_2O_3 in 20%iger H_2SeO_4 entstehen als Nebenprodukt farblose, durchscheinende Einkristalle der Zusammensetzung $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)\bullet 2H_2O$. Die Kristallstruktur lässt sich mit der monoklinen Raumgruppe Ia beschreiben. In der Struktur sind fünf unterscheidbare Na^+-Ionen enthalten, die alle sechsfach von Sauerstoffatomen umgeben sind (Abb. 5.4). Bei drei Na^+-Ionen (Na1-3) gehören diese Sauerstoffatome zu fünf $HSeO_4^-$-Gruppen und einer SeO_4^{2-}-Gruppe, es ergibt sich eine oktaedrische Umgebung. Ein Na^+-Ion (Na4) ist oktaedrisch von drei $HSeO_4^-$- und drei SeO_4^{2-}-Gruppen umgeben. Na5 ist trigonal-prismatisch von Sauerstoffatomen umgeben, die zu zwei $HSeO_4^-$-Gruppen und vier Wassermolekülen gehören. Im Abstand von 297 pm befindet sich in diesem Fall ein siebtes Sauerstoffatom einer bereits koordinierenden $HSeO_4^-$-Gruppe, so dass der Koordinationspolyeder als einfachüberkapptes trigonales Prisma beschrieben werden kann. Die SeO_4^{2-}-Gruppe (Se1) und zwei der drei $HSeO_4^-$-Gruppen (Se3 und 4) verknüpfen sechs Na^+-Ionen miteinander,

während die dritte $HSeO_4^-$-Gruppe (Se2) zu acht Na^+-Ionen koordiniert (Abb. 5.5). Die Wasserstoffatome der $HSeO_4^-$-Gruppen und der Wassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden, die $HSeO_4^-$-Gruppen wurden deshalb anhand der langen Selen-Sauerstoff-Abstände zu einem Sauerstoffatom der Gruppen ermittelt (Tabelle 5.7). In der Struktur bilden sich Kanäle entlang [100] aus, in die die Sauerstoffatome der Wassermoleküle ragen (Abb. 5.7). Diese verbinden jeweils zwei $Na(5)^+$-Ionen miteinander, so dass sich Zick-zack-Ketten entlang [100] ergeben (Abb. 5.6).

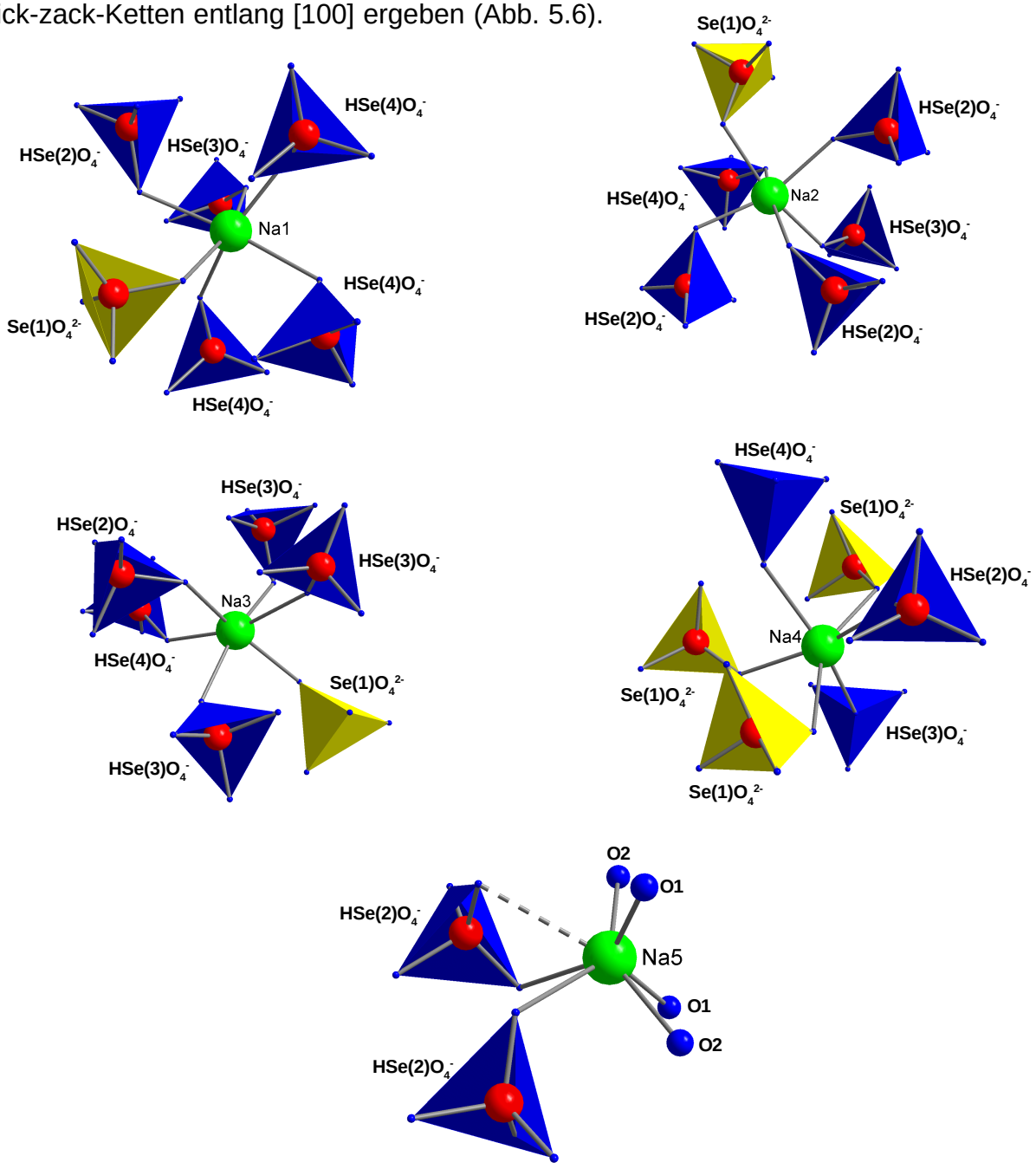


Abb. 5.4 Koordination der fünf Na^+-Ionen in $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$; die $HSeO_4^-$-Polyeder sind blau, die SeO_4^{2-}-Polyeder gelb eingezeichnet; die gestrichelte Linie kennzeichnet den langen Natrium-Sauerstoff-Abstand

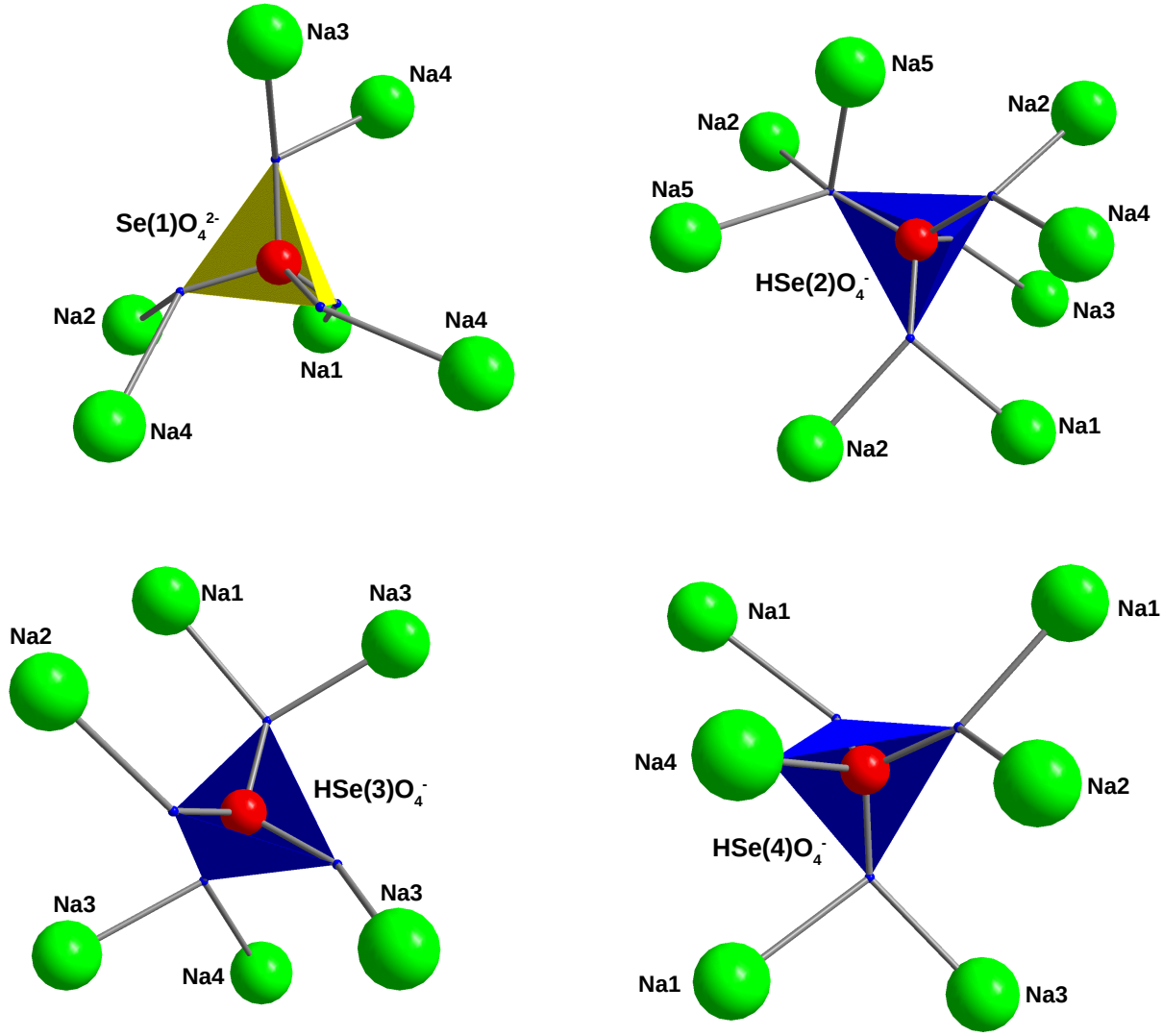


Abb. 5.5 Verknüpfung der SeO_4^{2-}- und der $HSeO_4^-$-Gruppen zu Na^+-Ionen in $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$

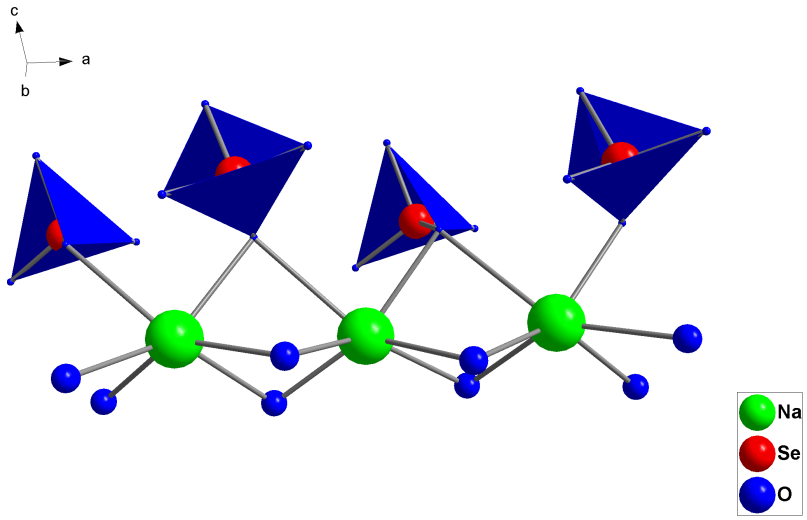


Abb. 5.6 Verknüpfung der $Na(5)^+$-Ionen über Wassermoleküle zu Zick-Zack-Ketten in $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$; die gestrichelte Linie soll den mit 297 pm deutlich längeren Abstand verdeutlichen

Tabelle 5.6 Kristallographische Daten von $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)\cdot 2H_2O$ und ihre Bestimmung

Molmasse [g/mol]	722,80
Gitterkonstanten	a = 706,5(1) pm
	b = 1318,4(4) pm
	c = 1823,2(4) pm
	β = 99,97(2)°
Molares Volumen [cm^3/mol]	251,83(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I a (Nr. 9)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator;
	λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293 K
Messbereich	6° < 2θ < 50°
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 8
	-17 ≤ k ≤ 17
	-24 ≤ l ≤ 24
Drehwinkel; φ–Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	nummerisch, nach Kristalloptimierung
μ [mm^{-1}]	8,993
Gemessene Reflexe	7339
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2813
davon mit I >2σ(I)	965
R_{int}	0,1972
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C [59]
Goodness of fit	0,613
R1; wR2 (I_0 > 2σ(I))	0,0578; 0,1269
R1; wR2 (alle Daten)	0,1778; 0,1874
flack-x	0,30(8)
Extinktionskoeffizient	0,0002(2)

Tabelle 5.7 Atomkoordination und äquivalente Auslenkungsparameter für $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq} • 10^{-1}/pm^2
Na1	4a	0,720(4)	0,171(2)	0,425(2)	27(6)*
Na2	4a	0,016(3)	0,327(2)	0,335(1)	15(5)
Na3	4a	-0,533(4)	0,164(2)	0,039(1)	27(6)
Na4	4a	0,272(4)	0,157(2)	0,225(2)	26(6)*
Na5	4a	-0,755(3)	0,485(1)	0,1766(8)	54(4)*
Se1	4a	-0,2463(7)	0,1291(6)	0,2296(3)	16(2)
Se2	4a	-0,5136(9)	0,3897(6)	0,3250(3)	17(2)
Se3	4a	-0,0257(7)	0,3726(6)	0,5348(3)	15(2)
Se4	4a	0,2403(9)	0,1118(6)	0,4388(3)	20(2)
O11	4a	-0,431(4)	0,183(2)	0,178(2)	11(7)*
O12	4a	-0,071(4)	0,210(2)	0,231(2)	15(7)*
O13	4a	-0,279(4)	0,094(2)	0,313(1)	8(6)*
O14	4a	-0,176(4)	0,022(2)	0,195(2)	15(7)*
O21	4a	-0,704(5)	0,320(3)	0,289(2)	22(9)*
O22	4a	-0,548(5)	0,416(2)	0,413(2)	16(7)*
O23	4a	-0,324(5)	0,315(2)	0,332(2)	28(9)*
O24	4a	-0,493(5)	0,501(3)	0,286(2)	22(9)*
O31	4a	0,162(5)	0,333(3)	0,590(2)	35(11)*
O32	4a	0,053(4)	0,406(2)	0,458(1)	19(7)*
O33	4a	-0,215(4)	0,302(2)	0,523(2)	16(8)*
O34	4a	-0,071(5)	0,485(3)	0,573(2)	23(9)*
O41	4a	0,047(4)	0,175(2)	0,419(2)	17(7)*
O42	4a	0,312(5)	0,082(3)	0,355(2)	35(10)*
O43	4a	0,217(5)	0,008(3)	0,483(2)	20(9)*
O44	4a	0,419(5)	0,174(2)	0,484(2)	16(8)*
O1	4a	-0,029(4)	0,109(2)	0,624(1)	54(8)*
O2	4a	-0,489(3)	0,383(2)	0,136(1)	34(5)*

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

* isotrope Temperaturfaktoren

Tabelle 5.8 Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [10^{-1} pm^2] für $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na2	12(8)	13(7)	23(8)	-7(5)	9(5)	-1(5)
Na3	29(10)	22(9)	31(9)	5(6)	3(6)	-7(7)
Se1	13(5)	15(4)	21(4)	7(3)	3(3)	-1(3)
Se2	14(5)	16(4)	20(4)	2(3)	2(3)	-2(3)
Se3	13(5)	19(4)	14(4)	-6(3)	4(3)	1(3)
Se4	14(5)	19(4)	28(5)	-4(3)	6(3)	1(3)

$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

Tabelle 5.9 Ausgewählte Abstände in $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$ [pm]

Na1-	O13	227(3)	Na2-	O12	245(3)	Na3-	O11	252(4)
	O23	252(4)		O21	228(4)		O22	251(4)
	O33	248(4)		O23	240(4)		O31	249(4)
	O41	234(4)		O24	243(4)		O33	236(4)
	O43	259(5)		O32	244(3)		O34	246(5)
	O44	254(4)		O41	251(4)		O44	236(4)
Na4-	O11	242(4)	Na5-	O24	249(4)			
	O12	254(4)		O24	283(4)			
	O14	245(4)		O1	236(3)	Se1-	O11	164(3)
	O21	244(4)		O1	258(4)		O12	163(3)
	O31	246(4)		O2	243(3)		O13	165(2)
	O42	253(4)		O2	253(3)		O14	166(3)
				O21	297(4)			
Se2-	O21	167(3)	Se3-	O31	160(4)	Se4-	O41	159(3)
	O22	171(3)		O32	165(3)		O42	174(4)
	O23	166(3)		O33	161(3)		O43	161(4)
	O24	164(4)		O34	169(4)		O44	161(3)

Tabelle 5.10 Ausgewählte Winkel in $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$ [°]

O11 - Se1 - O12	104,8(14)	O21 - Se2 - O22	104,2(15)
O11 - Se1 - O13	115,5(14)	O21 - Se2 - O23	106,9(17)
O11 - Se1 - O14	114,2(15)	O21 - Se2 - O24	116,6(17)
O12 - Se1 - O13	113,6(13)	O22 - Se2 - O23	107,0(15)
O12 - Se1 - O14	106,6(15)	O22 - Se2 - O24	105,3(16)
O13 - Se1 - O14	102,0(13)	O23 - Se2 - O24	115,9(17)
O31 - Se3 - O32	104,7(16)	O41 - Se4 - O42	106,3(15)
O31 - Se3 - O33	118,0(17)	O41 - Se4 - O43	113,8(17)
O31 - Se3 - O34	103,0(17)	O41 - Se4 - O44	114,9(16)
O32 - Se3 - O33	115,7(14)	O42 - Se4 - O43	108,9(17)
O32 - Se3 - O34	103,3(15)	O42 - Se4 - O44	104,1(16)
O33 - Se3 - O34	110,5(16)	O43 - Se4 - O44	108,3(17)

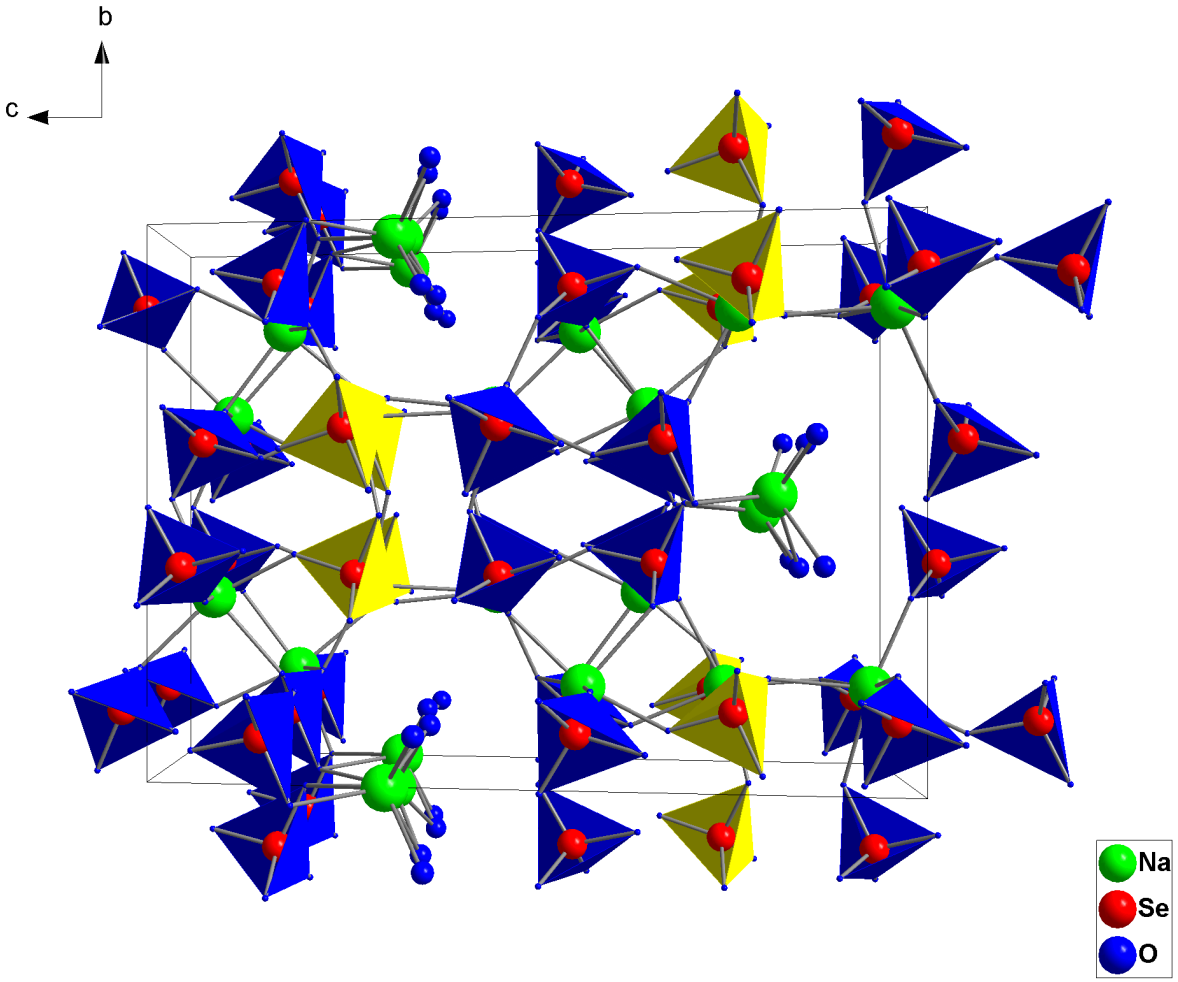


Abb. 5.7 Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $Na_5(HSeO_4)_3(SeO_4)•2H_2O$ entlang [100]

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in 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 den angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.
Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privat-Dozent Dr. Mathias S. Wickleder betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

[1] M. S. Wickleder, I. Göhausen: $Gd_3(SeO_3)_4F$: Ein Fluoridselenit mit μ^3-SeO_3^{2-}-und μ^3-F^--überkappten Gd_3-Ringen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1725-1727.

[2] I. Göhausen, M. S. Wickleder: Selenite der Selten-Erd-Elemente: Synthese und Kristallstruktur von $Er_2(SeO_3)_3$ und $Dy_3(SeO_3)_4F$. *Z. Kristallogr.* **2001,** *Suppl.* 17, 143.

[3] I. Göhausen, M. S. Wickleder: Hydrogenselenate der Selten-Erd-Elemente: Synthese und Kristallstruktur von $La(HSeO_4)_3$ und $Gd(HSeO_4)(SeO_4)$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1115-1117.

[4] I. Krügermann, M. S. Wickleder: Selenites of Rare Earth Elements: Syntheses and Crystal structure of $Er_2(SeO_3)_3$ and $Dy_3(SeO_3)_4F$, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 113.

[5] I. Krügermann, M. S. Wickleder: Selenit-Selenate der Selten-Erd-Elemente *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 147.

[6] I. Krügermann, M. S. Wickleder: Kristallstruktur und Phasenumwandlung von $Nd_2(SeO_3)_3$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2197.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater, Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder, der mir immer, auch in stressigen Zeiten, mit Rat und Unterstützung zur Seite stand. Die Freude am „Entdecken“ neuer Verbindungen, die er vermittelte, half stets neue Wege zu suchen und diese auch zu finden.

Besonders möchte ich auch Herrn Prof. Dr. G. Meyer für seine Unterstützung danken, die er unserer „Untergruppe“ und natürlich auch mir gab, wo immer sie nötig war (und auch noch ist). Des Weiteren danke ich ihm für die Übernahme des Koreferates, sowie das stete Interesse an meiner Arbeit.

Dr. Claudia Wickleder danke ich für die erste Sichtung der Arbeit und natürlich für die vielen netten Gespräche.

Bei Herrn Prof. Dr. L. Bohatý möchte ich mich besonders für sein Engagement für das Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“ und damit verbunden für seine Unterstützung der Stipendiaten und sein stets offenes Ohr bedanken.

Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller gilt mein besonderer Dank für das zahlreiche Hunten und Messen von Einkristallen, auch wenn es mal wieder ein Oktahydrat oder der x-te Zwilling war (vielleicht ist der ja jetzt mal besser ??). Besonders Ingo musste in den letzten Wochen allzu oft irgendwelche Datensätze für mich suchen.

Dr. Dirk Hinz-Hübner danke ich für die Hilfe bei vielen kleinen Problemen und natürlich für die Messungen, insbesondere der temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme, auch für 2Theta-Werte kleiner als 10!!

Frau Regina Schulze gilt mein Dank für die Messung der IR-Spektren und für die DTA-Messungen. Herrn Horst Schuhmacher danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme. Auch Frau Astrid Baum bin ich für die Messung von IR-Spektren zu Dank verpflichtet.
Heinrich Billeter danke ich für sein Engagement während des F-Praktikums.

Allen Mitgliedern des AK Meyer (ob blaue oder gelbe Etage) und natürlich besonders meinen „Labor-Kollegen“ Daniel und Sven danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen schönen Stunden bei diversen Festivitäten und Tagungen. Stefan danke ich besonders dafür, dass er mich während des Druckens ertragen hat.

Last but not least gilt mein besonderer Dank meinem Mann Christof für das viele Zuhören und dafür, dass er mich stets auf den Teppich zurückholt, wenn mich mal wieder die Panik-Attacken quälen (das schaffe ich bestimmt nicht!).

Ohne die vielfältige Unterstützung meiner Mutter wären mein Studium und der erfolgreiche Abschluss sicherlich nicht möglich gewesen. Danke!!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Ina Krügermann geb. Göhausen
Geburtstag:	22.05.1976
Geburtsort:	Köln
Anschrift:	Am Solperts Garten 48, 40764 Langenfeld
Eltern:	Dr. Hans-Jürgen Göhausen und Waltraud Göhausen geb. Gante
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulbesuch

1982 bis 1986	kath. Grundschule St. Paulus, Langenfeld-Berghausen
1986 bis 1995	Konrad-Adenauer Gymnasium, Langenfeld Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/1995 bis 07/2000	Chemie an der Universität zu Köln
05/1998	Vordiplom
07/2000	Diplom

Promotion

07/2000 bis 12/2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
seit 01/2001	Stipendiatin im Graduiertenkolleg 549 ²Azentrische Kristalle“