

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

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

vorgelegt von  
**Aleksandra Goryunova**  
aus Moskau

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. L. Bohatý

Priv.-Doz. Dr. P. Becker

Tag der mündlichen Prüfung:

09.07.2003

# Inhaltsverzeichnis

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

3.5.3.1 Synthesen in ternären Systemen $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	48
3.5.3.2 Synthesen in ternären Systemen $\text{Na}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	49
3.5.3.3 Synthesen in ternären Systemen $\text{K}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	52
3.5.3.4 Synthesen in ternären Systemen $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (M=Rb und Cs)	54
3.6 Diskussion der Synthesen	54
<b>4 Strukturelle Untersuchungen</b>	<b>55</b>
4.1 Einkristallstrukturanalyse	55
4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	59
4.3 Thermoanalytische Untersuchungen	60
4.3.1 DTA	60
4.3.2 DSC	60
4.3.3 Thermomikroskopische Messungen	61
4.4 $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Verbindungen	61
4.4.1 $\text{LaB}_3\text{O}_6$	61
4.4.2 $\text{CeB}_3\text{O}_6$	64
4.4.3 $\text{PrB}_3\text{O}_6$	65
4.4.4 $\text{NdB}_3\text{O}_6$	65
4.4.5 $\text{SmB}_3\text{O}_6$	65
4.4.6 $\text{EuB}_3\text{O}_6$	65
4.4.7 $\text{GdB}_3\text{O}_6$	66
4.4.8 $\text{TbB}_3\text{O}_6$	66
4.4.8.1 Monoklines $\text{TbB}_3\text{O}_6$	66
4.4.8.2 Orthorhombisches $\text{TbB}_3\text{O}_6$	70
4.4.9 „ $\text{DyB}_3\text{O}_6$ “	73
4.4.10 „ $\text{HoB}_3\text{O}_6$ “	74
4.4.11 „ $\text{ErB}_3\text{O}_6$ “	75
4.5 $\text{SEBO}_3$ (SE=La, Pr, Nd und Sm)	75
4.5.1 $\text{LaBO}_3$	75
4.5.2 $\text{PrBO}_3$	77
4.5.3 $\text{NdBO}_3$	77
4.5.4 $\text{SmBO}_3$	77
4.6 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen	79
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>86</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>90</b>
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>

## 1 Einleitung

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

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

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf Verbindungen vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  und vom Typ  $\text{SEBO}_3$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Lu}$ . Das Ziel dieser Arbeit war:

1. Ausgehend von bekannten SE-Boraten

- die Synthesewege zu überprüfen, zu modifizieren und zu erweitern;
- die Suche nach SE-Boraten  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  für  $\text{SE}=\text{Dy-Lu}$  systematisch vorzunehmen;

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

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

4. Hochwertige Strukturanalysen durchzuführen;

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

## 2 Wasserfreie Oxoborate

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

### 2.1 Strukturelle Grundbaueinheiten der Borate

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

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

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

### 2.2 Binäre wasserfreie Borate dreiwertiger Kationen

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

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

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

### **Al<sup>3+</sup>:**

AlBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Vegas et al., 1977];

Al<sub>5</sub>BO<sub>9</sub> [Sokolova et al., 1978; Ihara et al., 1980; Mazza et al., 1992];

Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [Mazza et al., 1992].

### **Sc<sup>3+</sup>:**

ScBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Keszler und Sun, 1988].

### **Ti<sup>3+</sup>:**

TiBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964; Huber und Deiseroth, 1995].

### **V<sup>3+</sup>:**

VBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964].

### **Cr<sup>3+</sup>:**

CrBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Schmidt, 1964].

### **Fe<sup>3+</sup>:**

FeBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Diehl, 1975].

Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> [Diehl und Brandt, 1975].

### **Y<sup>3+</sup>:**

YBO<sub>3</sub> –, „Pseudo-Vaterit“-Strukturtyp [Newnham, 1963; Chadeyron et al., 1997].

YBO<sub>3</sub> –Vaterit-Strukturtyp [Morgan et al., 1977].

YBO<sub>3</sub> [Mishra et al., 1998].

Y<sub>17,33</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>16</sub> [Lin et al., 1997].

### **In<sup>3+</sup>:**

InBO<sub>3</sub> –Calcit-Strukturtyp [Cox und Keszler, 1994].

### **Bi<sup>3+</sup>:**

Bi<sub>24</sub>B<sub>2</sub>O<sub>39</sub> [Burianek et al., 2002].

Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [Hyman und Perloff, 1972].



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

$\text{BiB}_3\text{O}_6$  [Fröhlich et al, 1984].

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

Die Calcit-, Vaterit- und „Pseudo-Vaterit“-Strukturtypen sind auch kennzeichnend für Borate der Seltenen Erden; die Struktur von  $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$  entspricht der Struktur von  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  (SE=Sm-Yb). (siehe Kapitel 2.3.).

### 2.3 Kristallchemie binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

In der Literatur ist eine Verbindungsbildung in den drei Molverhältnissen  $\text{SE}_2\text{O}_3$ : $\text{B}_2\text{O}_3$ = 3:1, 1:1 und 1:3 [Gmelin, 1991] beschrieben (siehe Tabellen 1-3). Darüber hinaus existieren zusätzlich zu obigen Molverhältnissen Verbindungen wie  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$  [Huppertz et al., 2002],  $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$  [Emme und Huppertz, 2002] und  $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$  [Nikelski und Schleid, 2003]. Es werden in der Literatur außerdem Verbindungen von Europium-Boraten mit zweiwertigem Europium beschrieben, wie z. B.:  $\text{EuB}_2\text{O}_4$  [Machida et al., 1979a; Adachi et al., 1983],  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  [Machida et al., 1980],  $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$  [Machida et al., 1979b] und  $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  [Hata et al. 1977; Machida et al., 1981], diese spielen aber in dieser Arbeit keine Rolle.

#### 2.3.1 Verbindungen des Typs $\text{SEBO}_3$

Strukturelle Untersuchungen wurden in frühen Arbeiten von verschiedenen Autoren für die Verbindungen  $\text{SE}_2\text{O}_3$ : $\text{B}_2\text{O}_3$ =1:1 durchgeführt. Nach momentanem Kenntnisstand kristallisieren die  $\text{SEBO}_3$  in Strukturen, die zu den verschiedenen Modifikationen von  $\text{CaCO}_3$ -Calcit, Aragonit, „Pseudo-Vaterit“ und bei höherer Temperatur Vaterit- isotyp sind. Darüber hinaus existieren je eine monokline, eine trikline Hochtemperaturmodifikation und eine neue Hochdruckmodifikation. Die folgenden Bezeichnungen von verschiedenen  $\text{SEBO}_3$ -Typen wurden in dieser Arbeit verwendet:  $\beta$  für Calcit-,  $\lambda$  für Aragonit-,  $\mu$  für Vaterit-,  $\pi$  für „Pseudo“-Vaterit-Strukturtyp und  $\nu$  für trikline Hochtemperaturmodifikation nach Meyer (1969, 1972) und Mayer & Skokan (1971); H für monokline Hochtemperaturmodifikation nach Levin et al. (1961) und  $\chi$  für Hochdruckmodifikation nach Huppertz und von der Eltz (2002).

### 2.3.1.1 Polymorphie von $SEBO_3$ Boraten

#### *$\beta$ - $SEBO_3$ (Calcit-Typ)*

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

#### *$\lambda$ - $SEBO_3$ (Aragonit-Typ)*

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

#### *$\mu$ - $SEBO_3$ (Vaterit-Typ) und $\pi$ - $SEBO_3$ („Pseudo-Vaterit“-Typ)*

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

#### *H- $SEBO_3$ (monokline Hochtemperaturmodifikation)*

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

Hochtemperaturmodifikationen														
$\chi$ -SEBO <sub>3</sub> P1̄ [Hupertz et al., 2002]														
H-SEBO <sub>3</sub> P2 <sub>1</sub> /m	Böhlhoff et al. (1971)	Böhlhoff et al. (1971)		Roth et al. (1963)	Roth et al. (1963)									
v-SEBO <sub>3</sub> P1 [Palkina et al., 1976] P1̄ [Corbel et al., 1999]		Böhlhoff et al. (1971)	Meyer (1972)	Meyer (1972)	Palkina et al. (1976)	Corbel et al. (1999)	Meyer (1972)	Meyer (1972)	Meyer (1972)					
Vaterit (μ-SEBO <sub>3</sub> ) P6 <sub>3</sub> 22 [Bradley, 1960] P6 <sub>3</sub> /mmc [Ren et al., 1999]					Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Ren et al. (1999)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Bradley (1960)	Levin et al. (1961)
Raumtemperaturmodifikationen														
„Pseudo-Vaterit“ (π-SEBO <sub>3</sub> ) R32 [Ren et al., 1999] P6 <sub>3</sub> /mmc [Newnham et al., 1963] P6̄c2 [Bradley, 1966]		Henry (1976)	Henry (1976)	Henry (1976)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Ren et al. (1999)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Levin et al. (1961)	Newnham et al., (1963)	Bradley (1966)	Levin et al. (1961)
Aragonit (λ-SEBO <sub>3</sub> ) Pnma	Abdulaev et al. (1976)	Dzhurinskii et al. (1972)	Meyer (1969)	Levin et al. (1961)	Meyer (1969)	Meyer (1969)								
Calcit (β-SEBO <sub>3</sub> ) R3̄c													Hupertz et al. (2001)	Abrahams et al. (1971)
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Tabelle 1: In der Literatur bekannte SEBO<sub>3</sub>-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

<b>P2<sub>1</sub>/c</b>	Lin et al. (1997)		Bartram, (1963, 1964)	Bartram, (1963, 1964)										
<b>Cm</b> [Bartram, 1963, 1964] [Lin et al., 1997]														
<b>C2/m, C2, Cm</b>														Bartram, (1963, 1964)
	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>

Tabelle 2: In der Literatur bekannte SE<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

<b>I2/a</b>	Abdulaev et al. (1981)	Weidelt (1970)	Sieke et al. (2002)	Pakhomov et al. (1972)	Abdulaev et al. (1975)	Weidelt (1970)	Abdulaev et al. (1975)	Weidelt, (1970)						
<b>Pbnm, Pmn2<sub>1</sub></b>								Pakhomov et al. (1971)						
<b>?</b> [Tananaev et al., 1975]									Unbekannte Struktur					
	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>

Tabelle 3: In der Literatur bekannte SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phasen (Ein hellgraues Rechteck bedeutet, dass die Struktur nicht vollständig untersucht ist, ein dunkelgraues Rechteck zeigt an, dass die Struktur vollständig untersucht ist)

### ***v-SEBO<sub>3</sub> (trikline Hochtemperaturmodifikation)***

v-SEBO<sub>3</sub> trikline Hochtemperatur-Phasen existieren für die Elemente Ce, Pr, Nd, Sm, Eu [Levin et al., 1961; Meyer, 1972; Weidelt, 1970; Böhlhoff et al., 1971]. Speziell für Eu existiert außerdem eine Hochdruckphase, solche Hochdruckphasen sind auch für Gd, Tb, Dy bekannt [Meyer, 1972]. Alle diese Phasen sind bei Raumtemperatur metastabil, außer Sm-Borat, das von Raumtemperatur bis 1068 °C stabil ist [Roth et al., 1963, 1964]. v-SEBO<sub>3</sub> (SE=Eu-Dy) wurden aus μ-SEBO<sub>3</sub> bei 1000 °C und 10 kbar für Eu, Gd erhalten, für Tb waren bei 1000 °C Drücke von 20 kbar zur Züchtung notwendig und Dy braucht Züchtungsbedingungen von 1250 °C sowie 45 kbar [Meyer, 1972]. v-NdBO<sub>3</sub> entsteht bei 750 °C bei Abkühlen des H-NdBO<sub>3</sub> und transformiert sich bei 950 °C zurück zu H-NdBO<sub>3</sub> [Roth et al., 1963, 1964].

In Abbildung 1 ist der Stabilitätsbereich von SEBO<sub>3</sub> nach Levin et al. (1961a) und Roth et al. (1963) dargestellt.

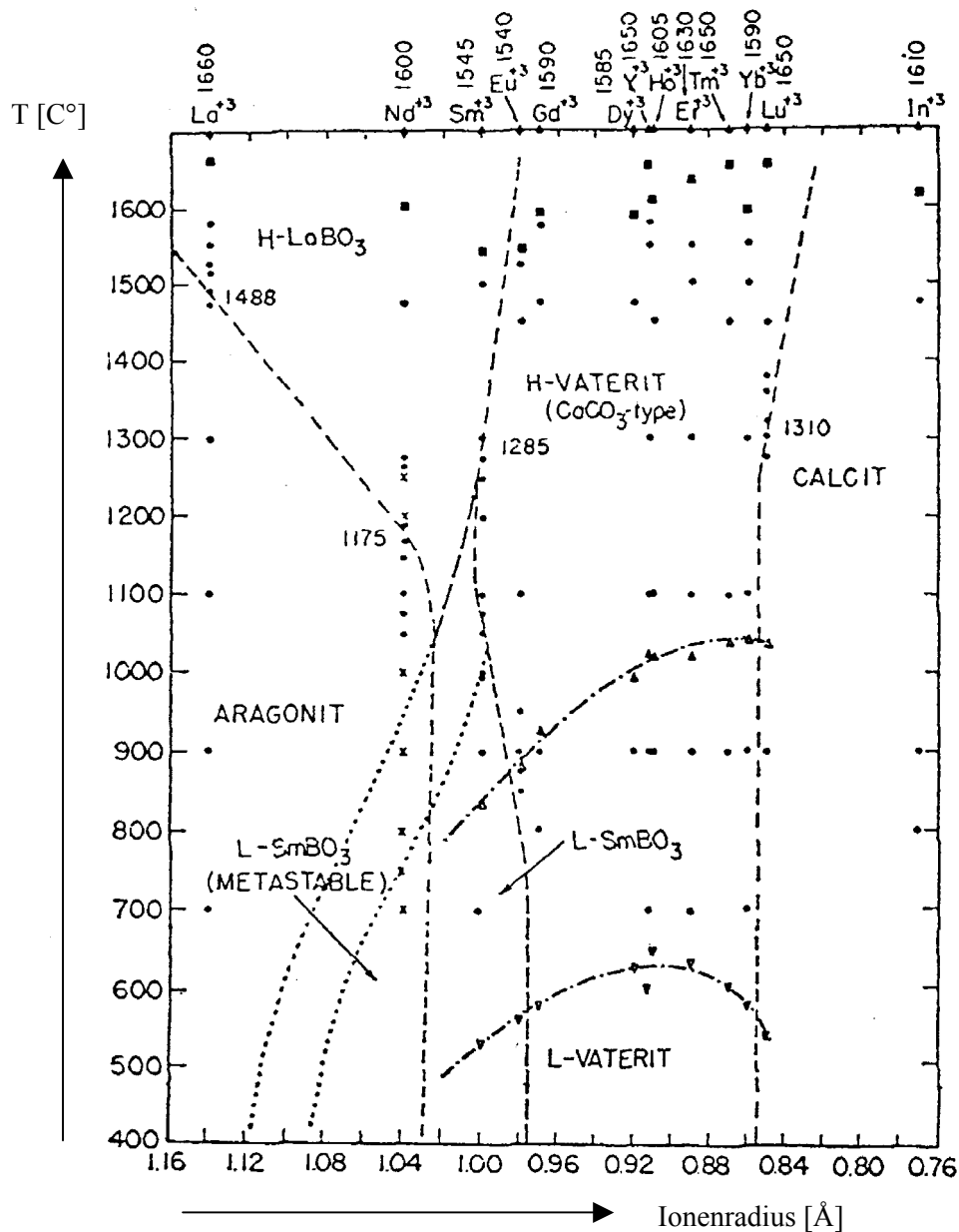


Abb. 1: Verwandtschaft der SEBO<sub>3</sub>-Typen als die Funktion von Temperatur [C°] und Ionenradius der SE-Kationen [Å] nach Levin et al., 1961a und Roth et al. 1963. H-LaBO<sub>3</sub> entspricht dem H-SEBO<sub>3</sub>-Typ. H-Vaterit entspricht dem Vaterit-Typ. L-Vaterit entspricht den „Pseudo-Vaterit“-Typ und L-SmBO<sub>3</sub> - v-SEBO<sub>3</sub>

### 2.3.1.2 Strukturen der SEBO<sub>3</sub>-Borate

#### *Calcit-Struktur (β-SEBO<sub>3</sub>)*

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

0,0311(YbBO<sub>3</sub>) verfeinert. Die Struktur besteht aus oktaedrisch koordinierten Lu-Atomen und isolierten dreieckigen [BO<sub>3</sub>]-Gruppen (Abb. 2).

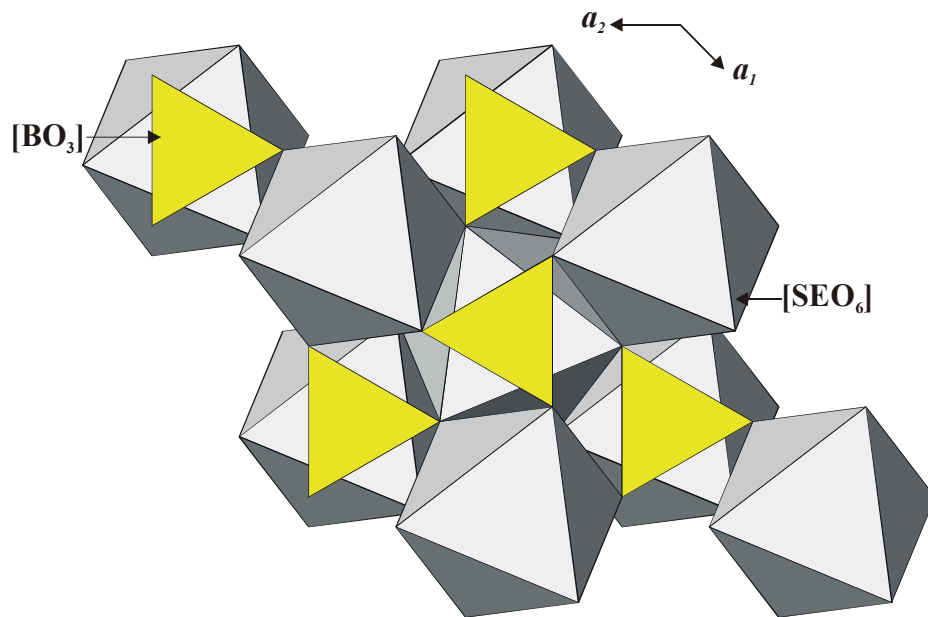
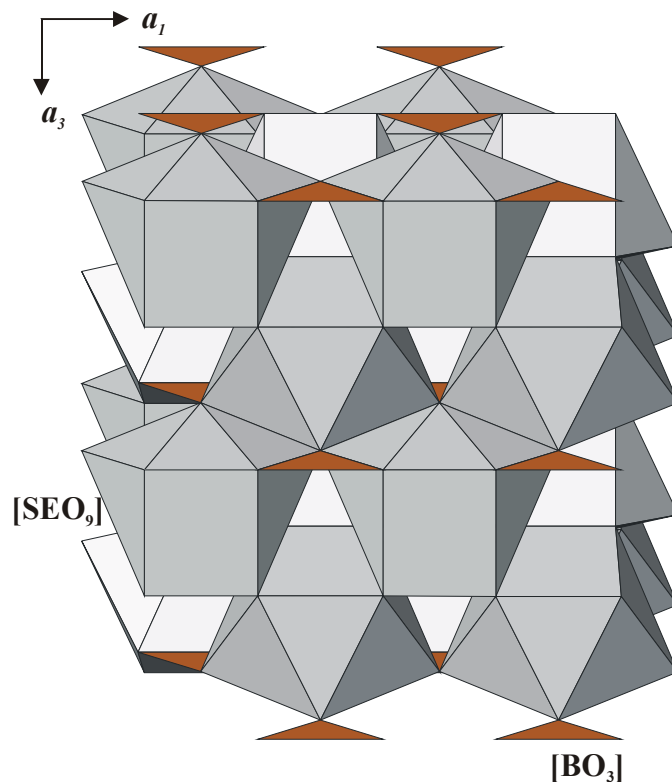


Abb. 2: Die Struktur von  $\beta$ -SEBO<sub>3</sub>

### *Aragonit-Struktur ( $\lambda$ -SEBO<sub>3</sub>)*

Die  $\lambda$ -SEBO<sub>3</sub> mit SE=La-Nd kristallisieren in der Raumgruppe Pnma [Gmelin; Abdullaev et al. (1976), Dzhurinskii et al., 1982]. Das SE-Atom ist von neun Sauerstoffatomen koordiniert und das Bor-Atom liegt in isolierten trigonal-planaren Gruppen [BO<sub>3</sub>] vor. Die [SEO<sub>9</sub>]-Polyeder sind über drei Ecken und drei Kanten mit sechs [BO<sub>3</sub>]-Gruppen verbunden (Abb. 3).

Abb. 3: Die Struktur  $\lambda$ -SEBO<sub>3</sub>

### „Pseudo-Vaterit“-Struktur ( $\pi$ -SEBO<sub>3</sub>)

Die Struktur der  $\pi$ -Phasen ist zur Zeit noch nicht vollständig geklärt. Die Struktur des TmBO<sub>3</sub> wurde 1963 von Newnham et al. (1963) anhand von Pulverdiffraktometrieaufnahmen analysiert. Die Verfeinerung des Modells erreichte jedoch nur einen R-Wert von 0,11. Newnham vermutete ein hexagonales Modell mit der Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc. In diesem strukturellen Modell liegen trigonale Borat-Gruppen parallel zur **c**-Achse und das SE-Atom ist achtfach koordiniert. Der dreifachen Koordination der Bor-Atome widersprechen die von Laperches et al. (1969) vorgenommenen IR-, NMR- und Raman- Analysen. Insbesondere letztere zeigen, dass in der Struktur sogar nur tetraedrische Gruppen [B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>9-</sup> vorliegen könnten. Bradley (1966) beschrieb die Struktur des YbBO<sub>3</sub> mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometriedaten als der Raumgruppe P $\bar{6}$ c2 zugehörig. Die Struktur basiert auf einem Ring von drei Tetraedern [B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>9-</sup>, für die Yb-Atome gibt es zwei unterschiedliche Positionen, die eine ist oktaedrisch, die andere zwölf-fach von Sauerstoffatomen umgeben. Es besteht Ähnlichkeit zur Struktur von Benitoit BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> [Fischer, 1969], die aus [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]-Ringen und sechsfachkoordinierten Kationen besteht. Die Struktur der Raumtemperaturmodifikation von GdBO<sub>3</sub> wurde von Ren et al. (1999) in der Raumgruppe



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

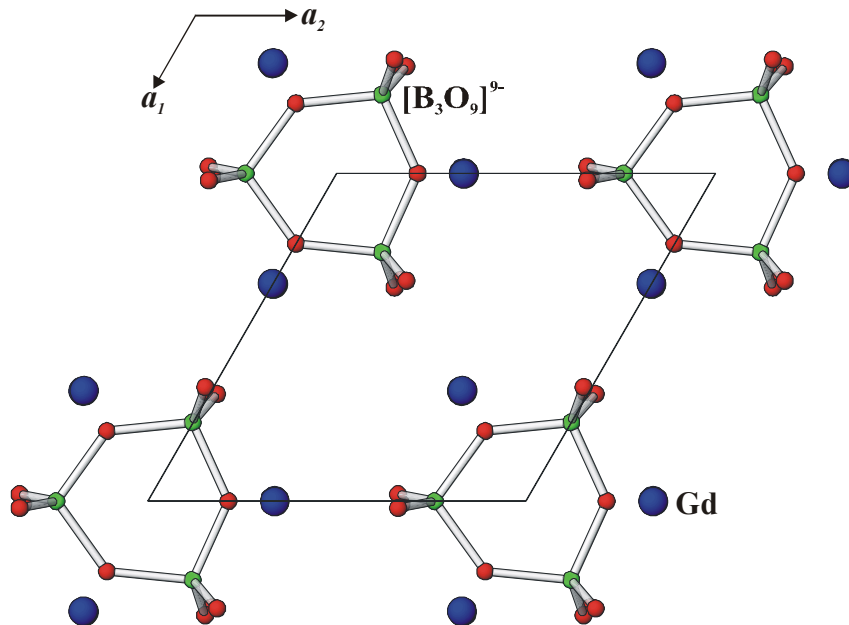


Abb. 4: Die Struktur von  $\text{GdBO}_3$  ( $\pi$ -Typ) nach Ren et al. (1999)

### Vaterit-Struktur ( $\mu$ -SEBO<sub>3</sub>)

Im Jahr 1966 unternahm Bradley die ersten Hochtemperaturröntgenuntersuchungen von  $\mu$ -YbBO<sub>3</sub> an Pulver. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurde die Raumgruppe als P6<sub>3</sub>22 bestimmt. Die Struktur besteht vermutlich aus dreieckigen planaren  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und Yb-Atomen, die oktaedrisch und zwölfmal von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Über 30 Jahre später im Jahr 1999 wurde die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{GdBO}_3$  pulverdiffraktometrisch bei 700 °C untersucht [Ren et al.]. Die reversible Phasenumwandlung  $\pi$ - $\text{GdBO}_3 \leftrightarrow \mu$ - $\text{GdBO}_3$  findet bei ca. 836°C (Aufheizen) und bei ca. 546°C (Abkühlen) statt.  $\mu$ - $\text{GdBO}_3$  kristallisiert in der Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc. Die Struktur wurde mit Hilfe der direkten Methode gelöst und mittels der Rietveld-Prozedur zu einem R-Wert von 0,031 verfeinert. In der Struktur liegen planare  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen senkrecht zur c-Achse. Die Gd-Atome sitzen zwischen  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen in einem trigonalen Antiprisma -  $[\text{GdO}_6]$  (Abb. 5) Die große thermische Hysterese der Phasenumwandlung  $\pi$ - $\text{GdBO}_3 \leftrightarrow \mu$ - $\text{GdBO}_3$  ist möglicherweise bedingt durch den Umbau von  $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$  Ringen ( $\pi$ - $\text{GdBO}_3$ ) in isolierte  $[\text{BO}_3]^{3-}$  Gruppen ( $\mu$ - $\text{GdBO}_3$ ).

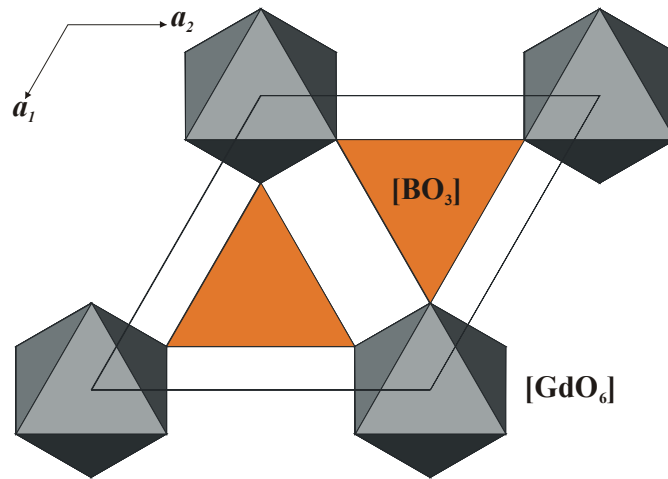


Abb. 5: Die Struktur von  $\mu\text{-GdBO}_3$  nach Ren et al. (1999)

**Monokline Hochtemperaturmodifikation H-SEBO<sub>3</sub>**

Die monoklinen Hochtemperaturphasen H-SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Ce, Sm) kristallisieren in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m. Es bestehen auffallend enge Ähnlichkeiten zum Aragonit-Typ ( $\lambda\text{-SEBO}_3$ ). In dieser Hochtemperaturstruktur liegen die planaren  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen senkrecht zu der Spiegelebene und das SE-Atom ist von neun Sauerstoffatomen, die zu sechs  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen gehören (drei Ecken und drei Kanten von  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen) umgeben [Böhlhoff et al., 1971] (Abb. 6).

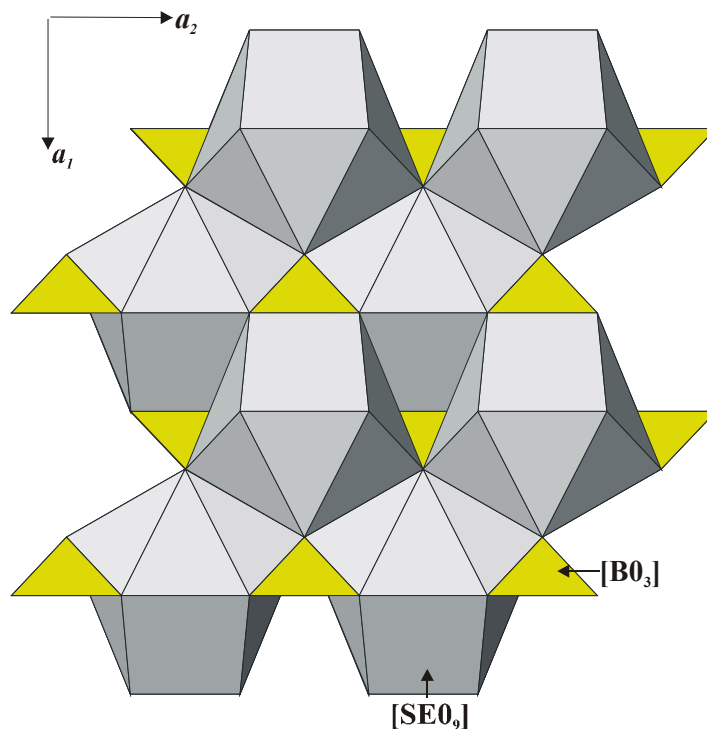


Abb. 6: Die Struktur der monoklinen Hochtemperaturmodifikation (H-Typ) nach Böhlhoff et al. (1971)

***Trikline Hochtemperaturmodifikation  $\nu$ -SEBO<sub>3</sub>***

Zum ersten Mal wurde dieser Strukturtyp 1976 an einem Einkristall von SmBO<sub>3</sub> analysiert (R-Wert: 0,069) [Palkina et al., 1976], dabei wurde die azentrische Raumgruppe P1 festgestellt. In dieser Struktur gibt es vier kristallographisch unabhängige Sm-Positionen. Im Jahr 1999 ist die Struktur von EuBO<sub>3</sub> in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$  gelöst worden (R-Wert 0,025) [Corbel et al., 1999]. Die Lumineszenzanalyse [Corbel et al., 1999] von EuBO<sub>3</sub> bestätigte die Existenz von zwei Eu-Positionen Eu(1), Eu(2), dies ist in Übereinstimmung mit der kristallographischen Untersuchung, welche die zentrosymmetrische Raumgruppe P $\bar{1}$  zeigte. Die Struktur besteht aus isolierten planaren [BO<sub>3</sub>]-Gruppen und [EuO<sub>8</sub>]-Polyedern (Abb. 7). Die Eu-Polyeder stellen Dodekaeder dar. Die Eu-Polyeder sind nur über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft, während in der SmBO<sub>3</sub>-Struktur von Palkina et al. (1976) die Sm-Polyeder auch über gemeinsame Kanten verbunden sind.

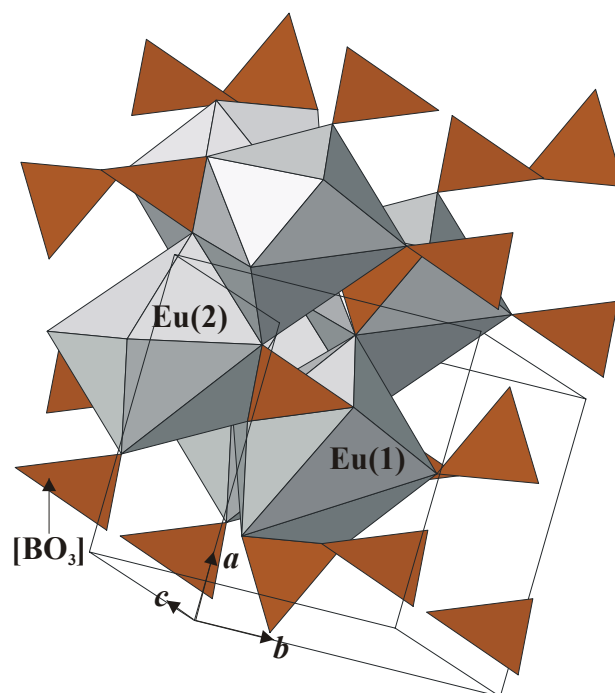


Abb. 7: Die Struktur der triklinen Hochtemperaturmodifikation  $\nu$ -SEBO<sub>3</sub> am Beispiel EuBO<sub>3</sub>

***Hochdruckmodifikation  $\chi$ -SEBO<sub>3</sub>***

$\chi$ -SEBO<sub>3</sub>- (SE=Dy, Er) Modifikationen wurden unter Hochdruck bei 8 GPa und bei 1327 °C von Huppertz et al. im Jahre 2002 zum ersten Mal synthetisiert. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe P $\bar{1}$ . In der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche, isolierte [B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>9-</sup> Einheiten, die jedoch keinen Ring bilden. Beide Einheiten

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

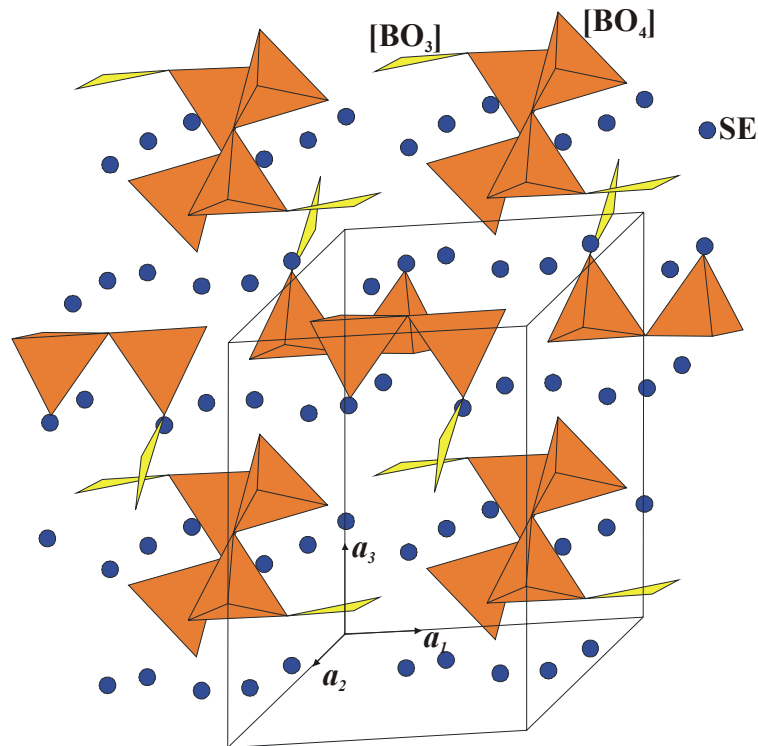


Abb. 8: Die Struktur von  $\chi$ -SEBO<sub>3</sub> (SE=Dy, Er)

### 2.3.2 Dy<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

Die Struktur des neuen Borats von Dysprosium, das unter Hochdruck (bei 8 GPa) und bei 1000°C synthetisiert wurde, ist von Huppertz et al. im Jahre 2002 bestimmt worden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C 2/c. Huppertz et al. entdeckten an dieser Struktur, dass die  $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder miteinander nicht nur über gemeinsame Ecken, sondern auch über gemeinsame Kanten verknüpft sein können (siehe Abbildung 9). Dy<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ist das erste Beispiel eines Borates mit kantenverknüpften  $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern. Die Struktur besteht aus Schichten von ecken- und kantenverknüpften  $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern; Dy<sup>3+</sup>-Kationen liegen zwischen diesen Schichten. Die kantenverknüpften  $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder formen Sechseringe mit zwei zusätzlichen eckenverknüpften  $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern. Die Verknüpfung dieser Ringe durch die zusätzlichen eckenverknüpften  $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder führt zu aus 10  $[\text{BO}_4]$ -Gruppen Ringen,

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

Über 700 °C und unter Normaldruck zersetzt sich  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$  unter Bildung von  $\pi$ -„Pseudo-Vaterit“-Typ  $\text{DyBO}_3$ ,  $\mu$ -Vaterit-Typ  $\text{DyBO}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Weiterer Temperaturanstieg bis 1100 °C führt zu einer vollständigen Umwandlung des  $\pi$ - $\text{DyBO}_3$  in  $\mu$ - $\text{DyBO}_3$ . Versuche die  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ -Phase unter Normaldruck zu synthetisieren, führten zu in einer Mischung von  $\pi$ - $\text{DyBO}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Huppertz, von der Eltz, 2002].

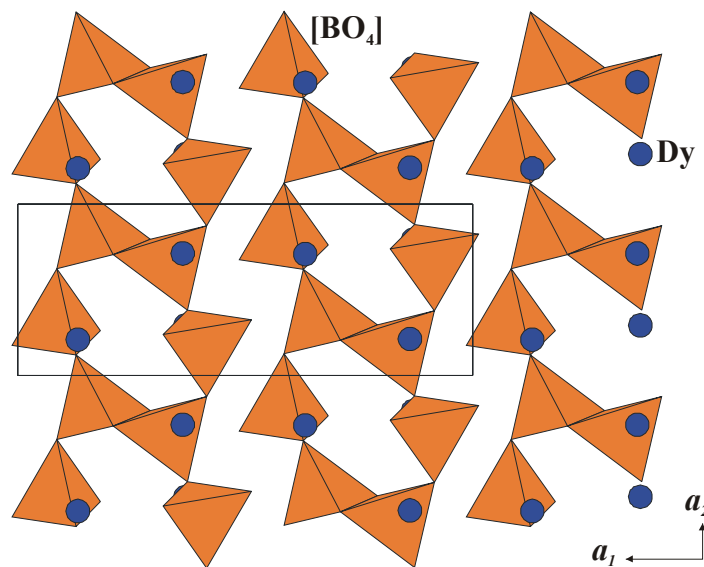


Abb. 9: Die Struktur von  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$

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

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

### 2.3.4 Verbindungen des Typs $\text{SE}_3\text{BO}_6$

Für  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  existieren nach heutigem Kenntnisstand drei verschiedene monokline Modifikationen. Die Formel von  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  könnte auch als  $(\text{SEO})_3\text{BO}_3$  geschrieben werden, um den strukturellen Verhältnissen Rechnung zu tragen.

Die  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$  kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Eine Einkristallstrukturanalyse am La-Borat zeigte, dass die genaue Stöchiometrie  $\text{La}_{26}\text{B}_8\text{O}_{51}$  ist [Lin et al., 1997]. Die Struktur beinhaltet sieben unabhängige La-Positionen und zwei  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen (Abb. 10). Die La(1), La(4) und La(6) Atome besetzen die Positionen in Würfelzentren: La(1) ist von 4 Sauerstoffen zweier  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden O umgeben; La(4) ist von 2 Sauerstoffen einer  $[\text{BO}_3]$ -Gruppe sowie sechs nicht zu Boratgruppen gehörenden O koordiniert; La(6) wird von 5 Sauerstoffen von drei  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O koordiniert. Die Koordination des SE(5)-Atoms stellt ein quadratisches Antiprisma mit vier Sauerstoffen von vier  $[\text{BO}_3]$ -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden O dar. Dagegen sind die La(2), La(3) und La(7)-Positionen siebenfach koordiniert, mit fünf nicht zu Boratgruppen gehörenden O und zwei Sauerstoffatomen von zwei Boratgruppen für La(2) und La(3) und mit drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O und vier Sauerstoffatomen von drei Boratgruppen für die Position La(7). Es besteht eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit der Fluorit-Struktur ( $\text{CaF}_2$ ). Die La- und O-Atome formen in der Struktur von  $\text{La}_{26}\text{B}_8\text{O}_{51}$  „Fluorit“-Typ-Schichten.

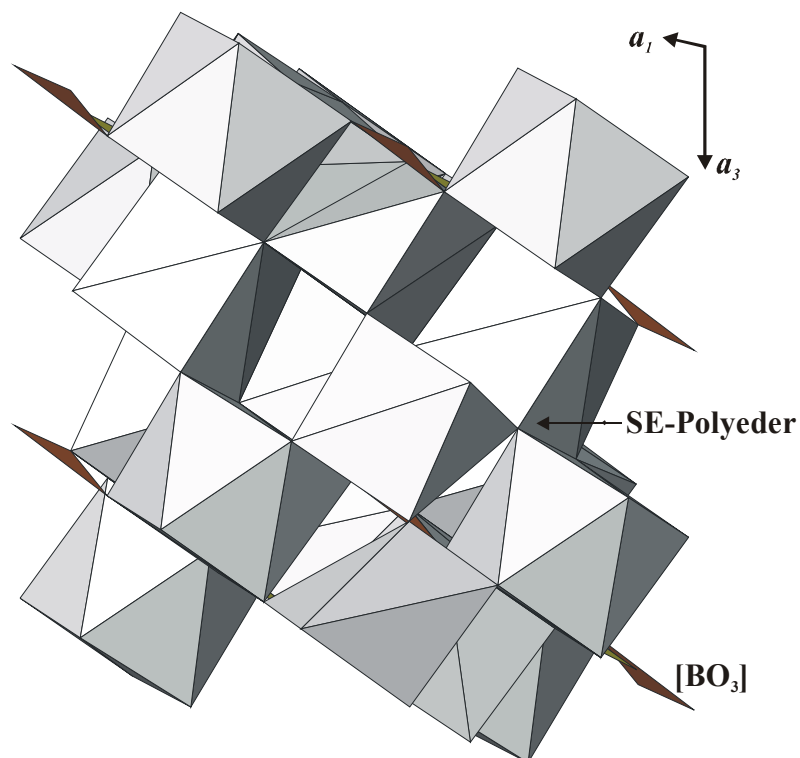


Abb. 10: Die Struktur von  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  (RG  $P2_1/c$ )

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

alle Atome auf Spiegelebenen. Im Gegensatz zu  $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$  enthält die Struktur von  $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$  bzw. der  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  (SE=Sm-Yb) zwei verschiedene Borat-Gruppen:  $[\text{BO}_3]^{3-}$  und  $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$  (Abb.11). Die Atome in der Struktur von  $\text{Y}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$  bzw. der  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  (SE=Sm-Yb) scheinen effizienter gepackt zu sein, als in der Struktur vom  $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$ . Y- bzw. SE-Atome sind irregulär sieben- und achtfach koordiniert.

Für  $\text{Lu}_3\text{BO}_6$  ist die Raumgruppe noch nicht eindeutig festgestellt, sie könnte entweder  $C2/m$  oder  $C2$  und auch  $Cm$  sein [Bartram, 1963, 1964].

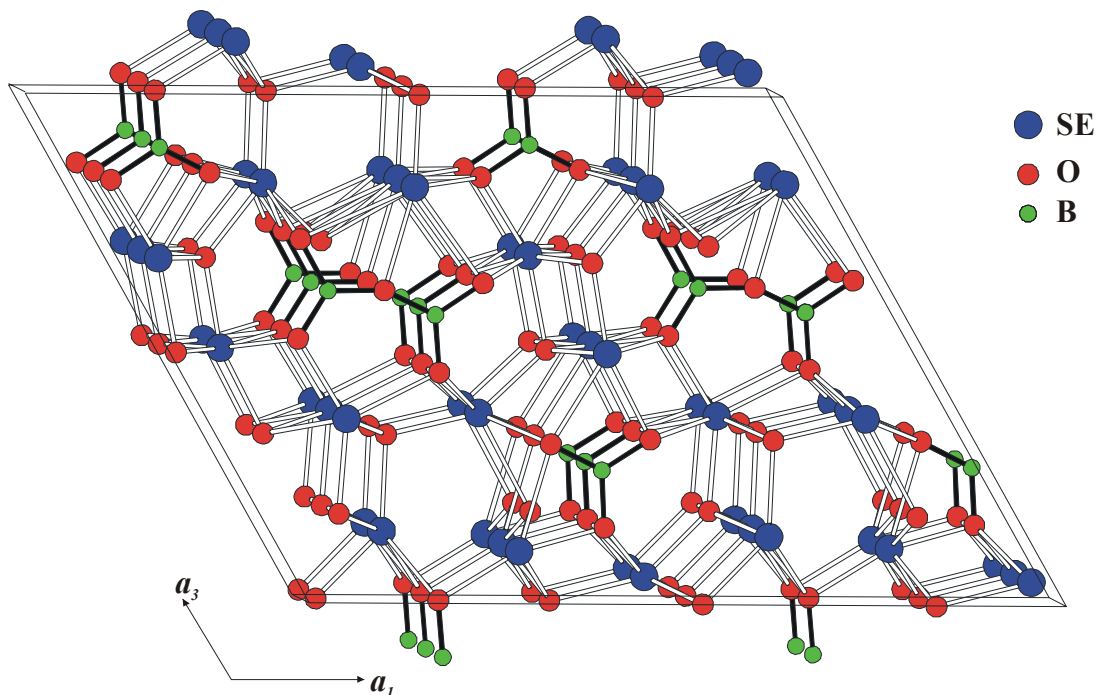


Abb. 11: Die Struktur von  $\text{SE}_3\text{BO}_6$  (SE=Sm-Yb) (RG Cm)

### 2.3.5 Verbindungen des Typs $\text{SEB}_3\text{O}_6$

Für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  sind derzeit nur die Verbindungen für SE=La-Tb bekannt, wobei in der Literatur für  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{PrB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{NdB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{SmB}_3\text{O}_6$  und  $\text{GdB}_3\text{O}_6$  Strukturanalysen vorliegen [Abdullaev et al., 1975, 1981; Sieke et al., 2002; Pakhomov et al., 1972]. Die Strukturbestimmungen weisen allerdings jeweils einen großen R-Wert (z.B. 13,4% für  $\text{NdB}_3\text{O}_6$ ) auf. Für die Verbindungen  $\text{CeB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{EuB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  [Bambauer et al. 1969; Weidelt 1970; Pakhomov et al. (1971)] ist bislang lediglich die Metrik der Elementarzelle bekannt. Nach Pakhomov et al. (1971) sind die Borate von La bis Gd untereinander isostrukturell, dagegen zeigt nach Weidelt (1970) und Bambauer et al. (1969) auch das Tb-Borat die gleiche Struktur. Die Verbindungen weisen monokline Symmetrie auf und kristallisieren in der

Raumgruppe I2/a, Z=4. Die Struktur von  $\text{PrB}_3\text{O}_6$  wurde in der Raumgruppe C2/c gelöst (siehe Sieke et al. 2002), (was der Standardaufstellung von I2/a entspricht). Die ersten Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  zeigten, daß Tb-Borat monoklin ist [Weidelt, 1970; Bambauer et al., 1969]. Die Strukturuntersuchung [Pakhomov et al., 1971] hingegen erbrachte eine orthorhombische Struktur von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  mit doppelten Achsen  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  (Raumgruppe Pbnm oder Pbn2<sub>1</sub>, Z=16). Die Strukturbestimmung des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  wurde unabhängig und nahezu gleichzeitig sowohl von Nikelski und Schleid (2002, eingereicht) als auch in dieser Arbeit vorgenommen. In dieser Struktur liegen B-Atome nur in Tetraedern  $[\text{BO}_4]$  vor und die Tb-Kationen sind achtfach koordiniert (mehr Details siehe Kapitel 4.4.8.2).

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

Für SE=Dy-Lu können der Literatur außer einem Hinweis [Tananaev et al., 1975] auf ihre Existenz keine Informationen zu den Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  entnommen werden.



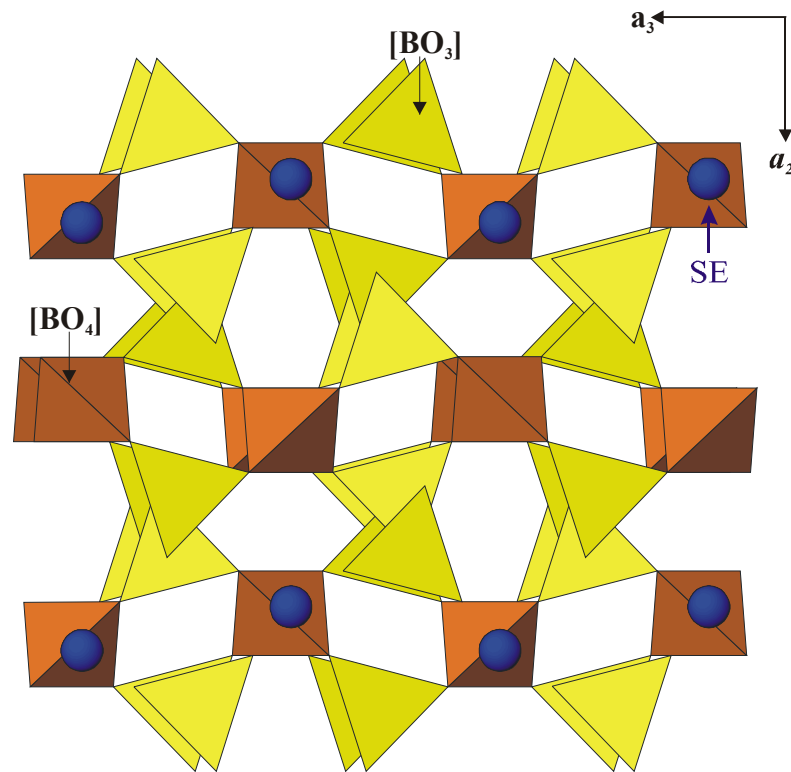


Abb. 12: Die Struktur von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  für  $\text{SE}=\text{La-Tb}$  (RG I 2/a)

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

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

### 2.3.7 Übersicht über die Koordinationssphäre der SE-Atome

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

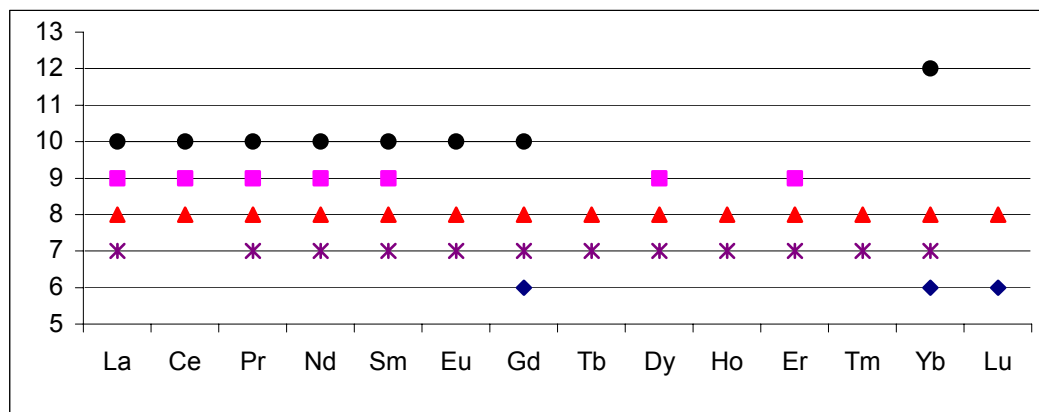


Abb. 13: Die Zahl der Sauerstoffliganden der Koordinationssphären von SE-Atomen (Y-Achse) in den bekannten SE-Boraten dreiwertiger Kationen

## 3 Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

### 3.1 Übersicht über bekannte Phasendiagramme

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

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

#### 3.1.1 Binäre Phasendiagramme

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

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

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

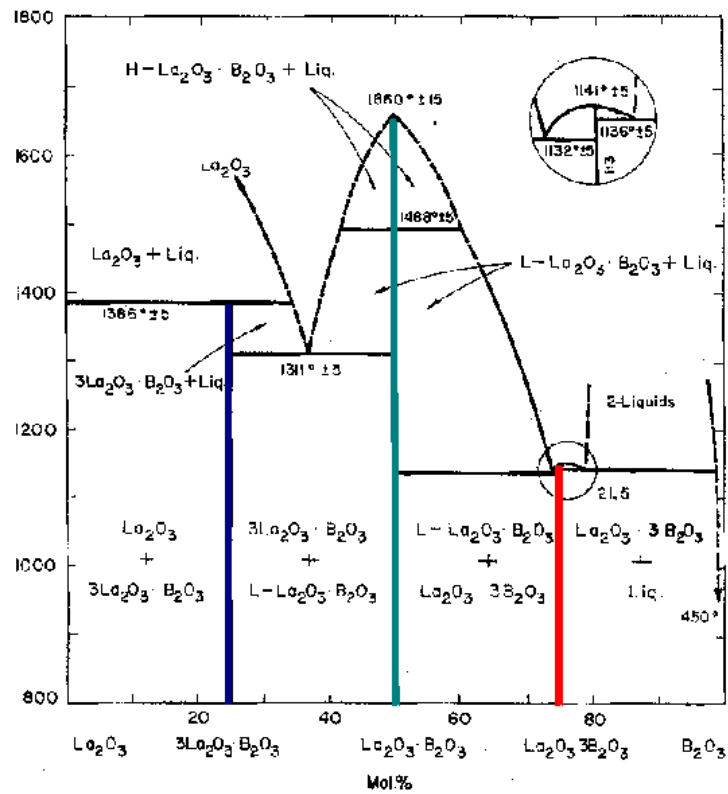


Abb. 14: Das System  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1961a)

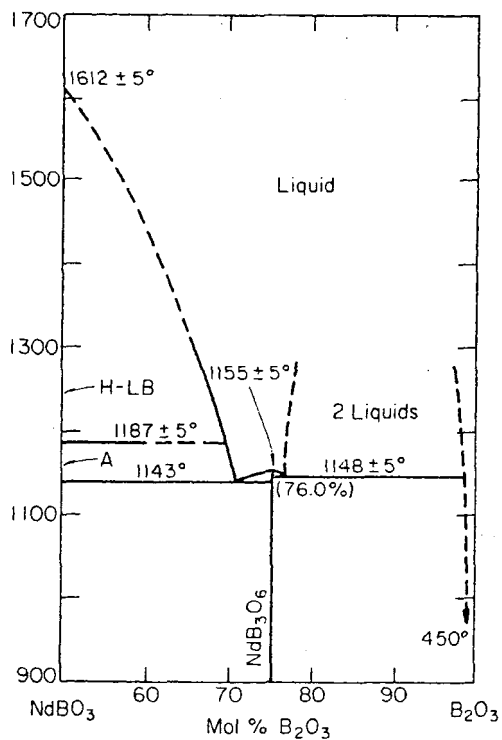


Abb. 15: Das System  $\text{NdBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

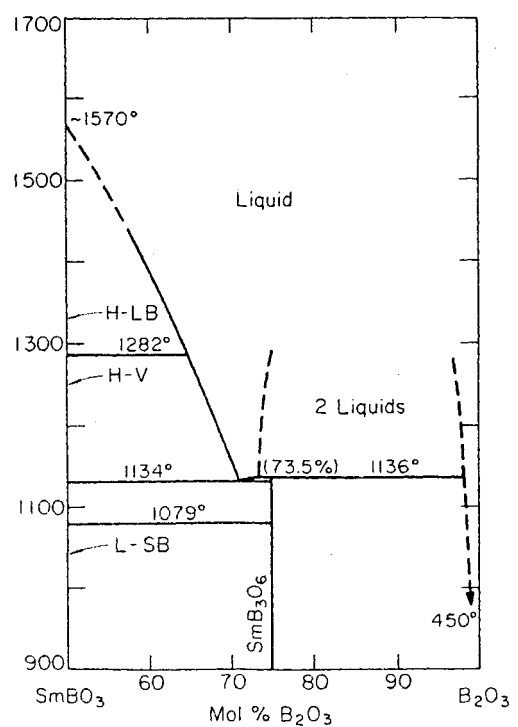


Abb. 16: Das System  $\text{SmBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

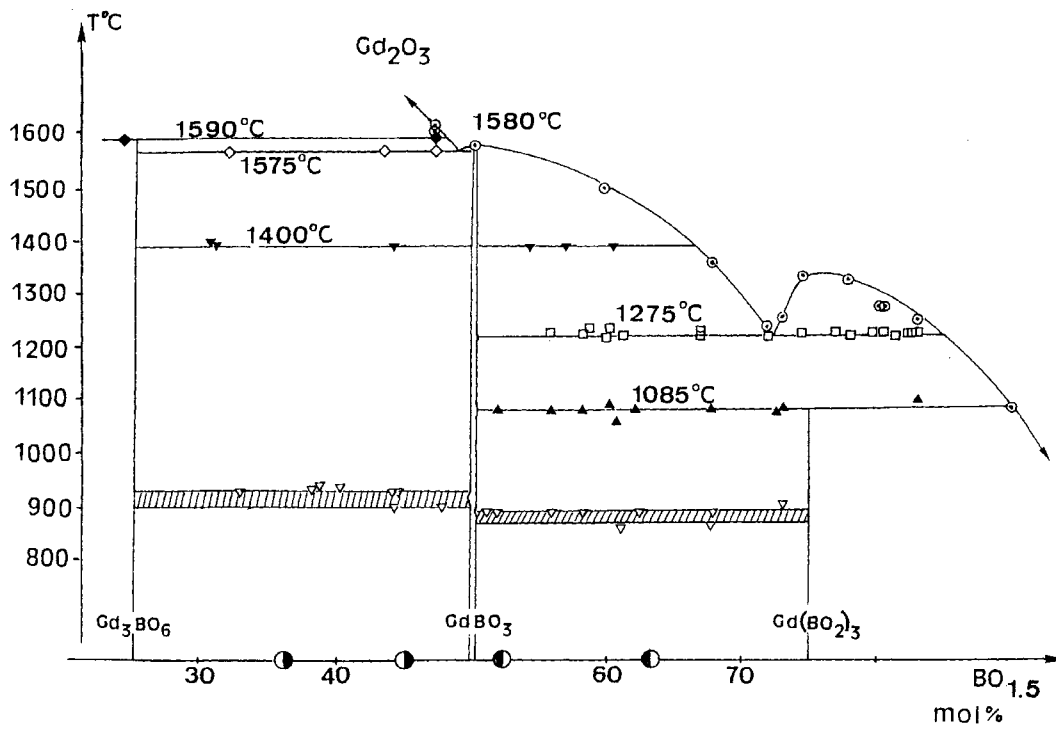


Abb. 17: Das System  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Cohen-Adad et al. (2000)

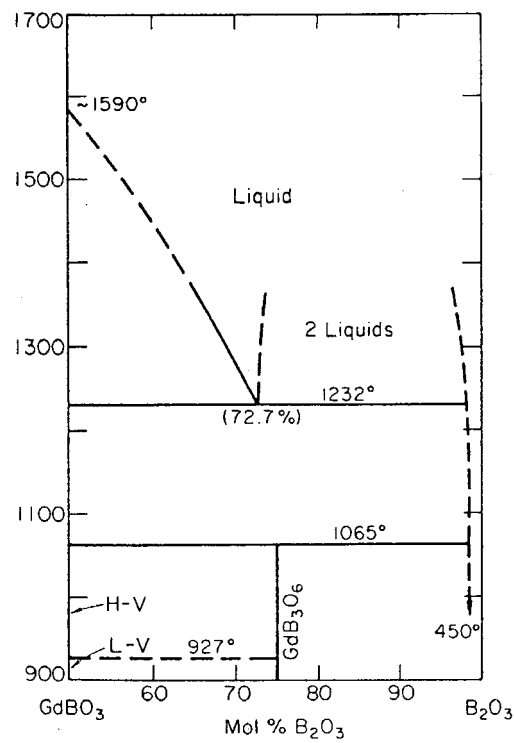


Abb. 18: Das System  $\text{GdBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

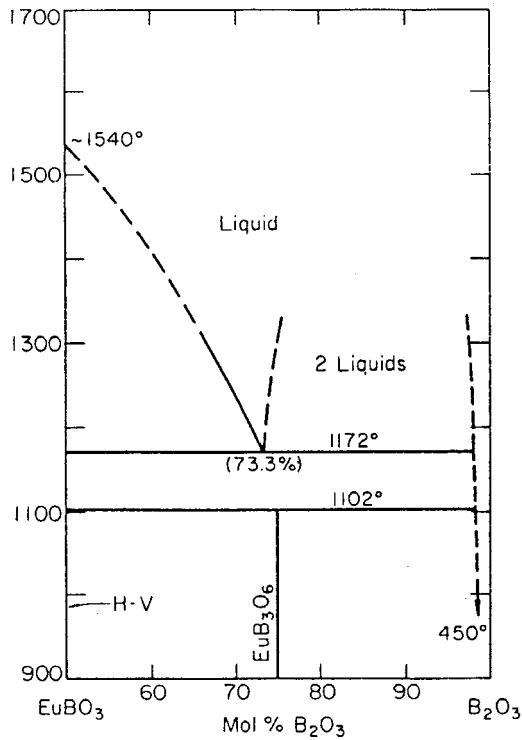


Abb. 19: Das System  $\text{EuBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

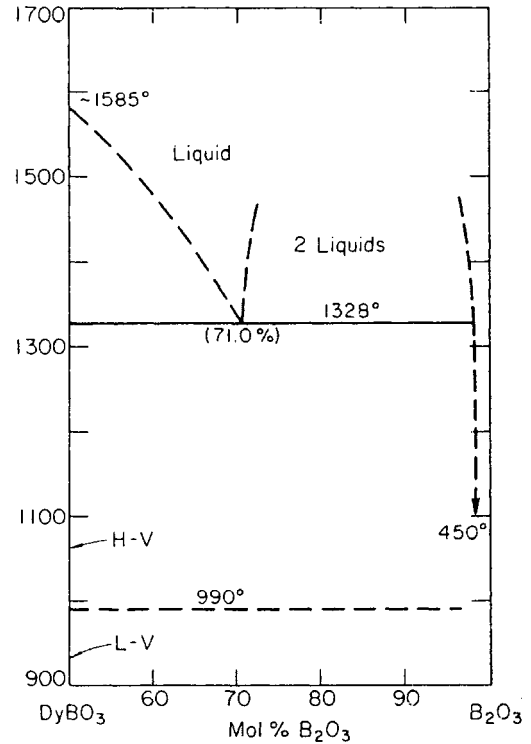


Abb. 20: Das System  $\text{DyBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

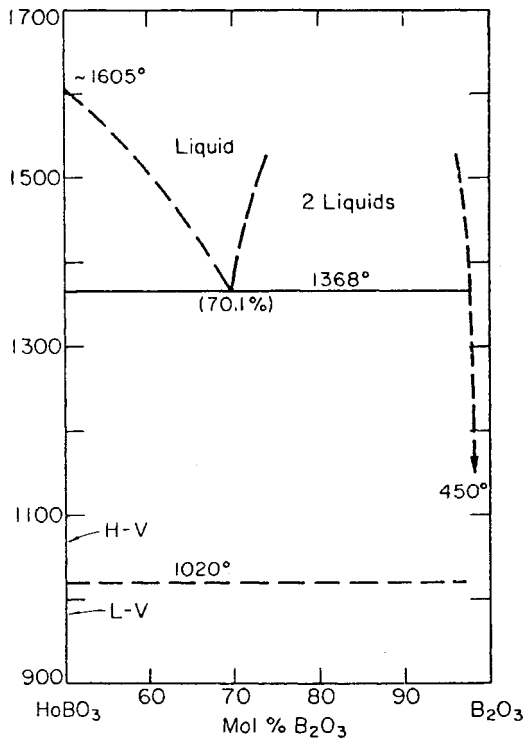


Abb. 21: Das System  $\text{HoBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

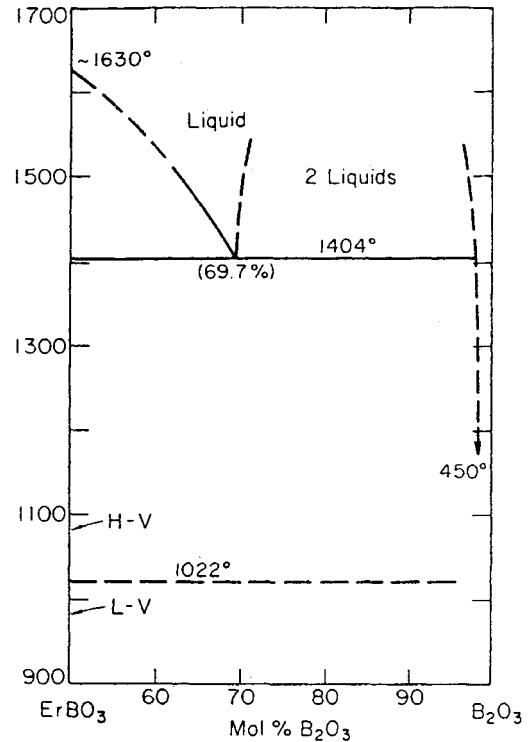


Abb. 22: Das System  $\text{ErBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

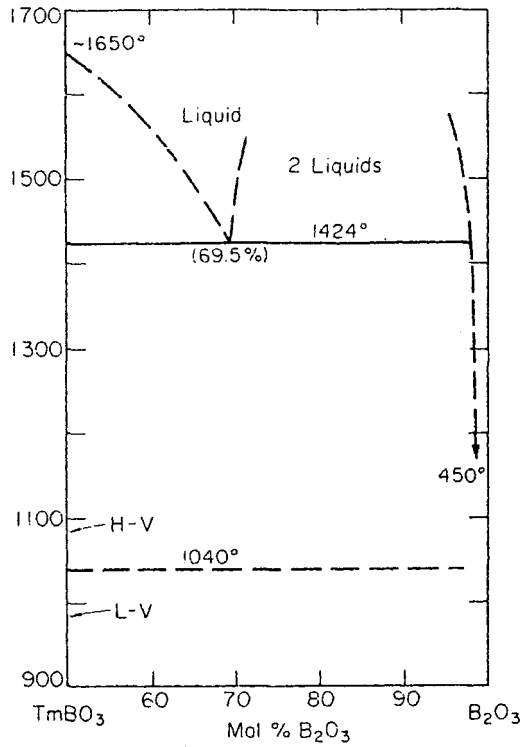


Abb. 23: Das System  $\text{TmBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

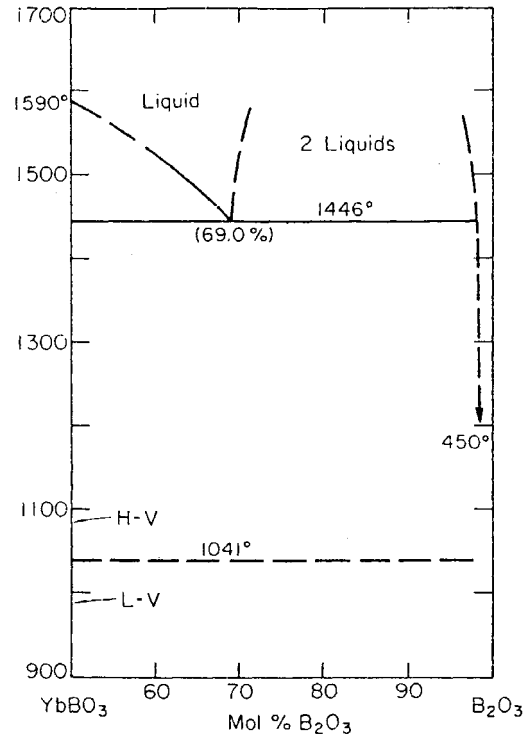


Abb. 24: Das System  $\text{YbBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

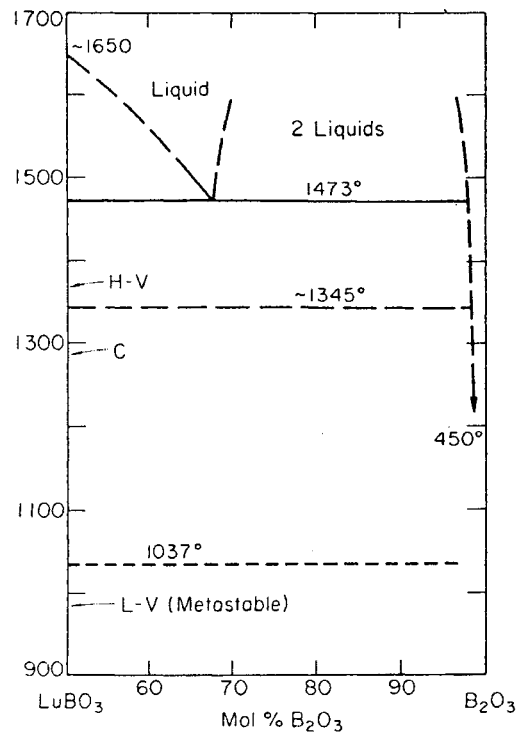


Abb. 25: Das System  $\text{LuBO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  nach Levin et al. (1970)

#### 3.1.2 Ternäre Phasendiagramme

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

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



### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

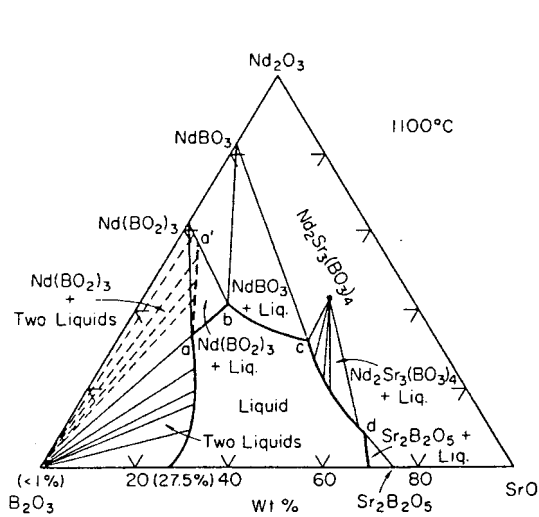


Abb. 26: Das System SrO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Levin et al. (1970)

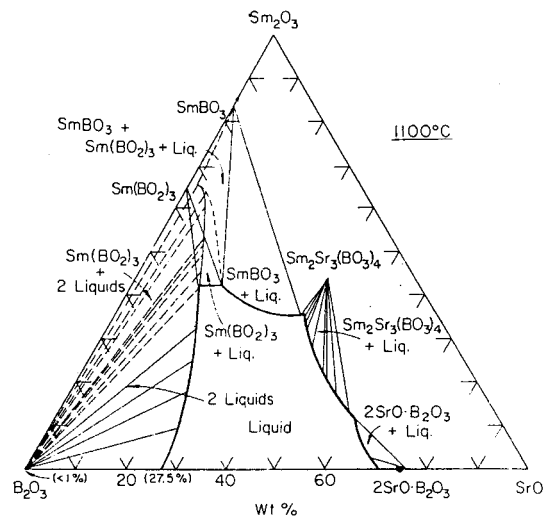


Abb. 27: Das System SrO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Levin et al. (1970)

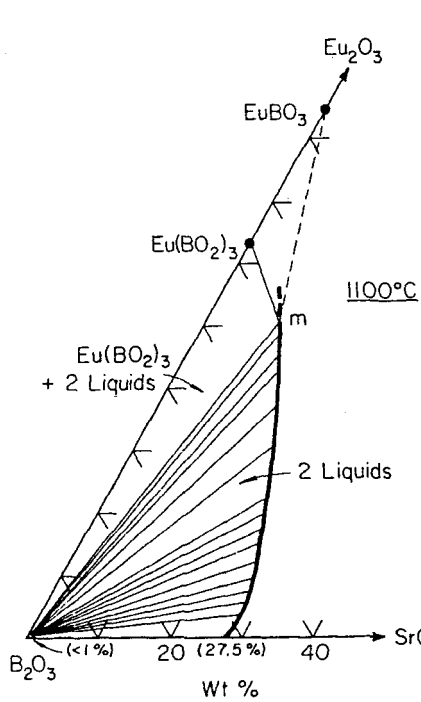


Abb. 28: Das System SrO-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Levin et al. (1970)

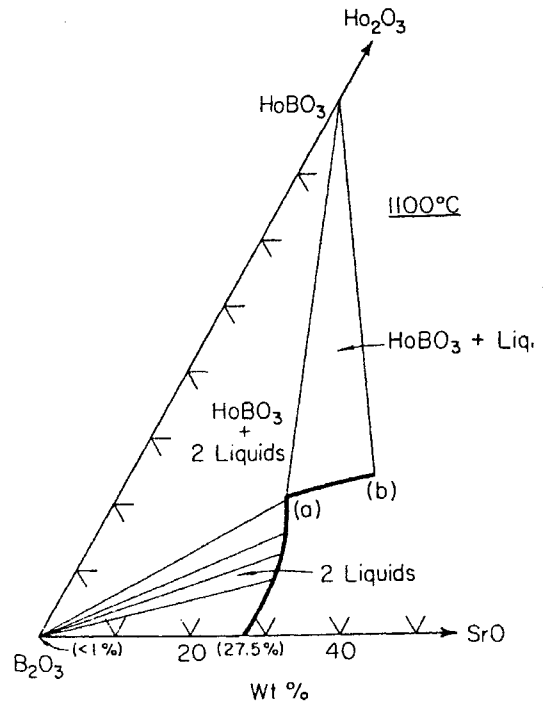


Abb. 29: Das System SrO-Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Levin et al. (1970)

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

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

Das Ziel dieser Untersuchung war es, geeignete Bedingungen für die Kristallzüchtung vor allem der Phasen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  zu finden. Für die Züchtung großer Einkristalle ist eine genaue Kenntnis des Phasensystems, insbesondere die Lage des Peritektikums, Eutektikums und Monotektikums und der Verlauf der Liquiduslinie, von entscheidender Bedeutung.

Da die Ermittlung der Phasendiagramme der Vorbereitung der Einkristallzüchtung der  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phasen diene, erfolgte die Bearbeitung dieser Systeme zunächst nur im züchtungsrelevanten Zusammensetzungsbereich.

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

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

Der Messaufbau stellt ein System mit freistehenden gleichartigen Tiegel, gefüllt mit Probenmaterial einerseits und Referenzmaterial (Aluminiumoxidpulver  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) andererseits, dar. Bei diesem System wird die Temperaturdifferenz mit Thermoelementen gemessen, die jeweils mit den Böden der Tiegel in thermischem Kontakt stehen. Der Probenraum wird während der Messung mit Argon gespült, um eine Oxidation der Proben innerhalb des Probenraums zu verhindern. Die Ofentemperatur selbst wird mit einem dritten Thermoelement erfasst. Die Tiegel bestehen aus Platin. Für die Messung wird der Probentiegel mit reinem Probenmaterial gefüllt. Der Referenztiegel wird bis zur gleichen Füllhöhe nur mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllt, um thermische Symmetrie anzunähern. Die Auswertung der Messung erfolgt mittels eines Computers.

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

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

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

Die Ausgangskomponenten für die drei Systeme waren:

1.  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Heraeus 99,9%) und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Merck 99,8%)
2.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Alfa Aesar 99,9%) und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Merck 99,8%)
3.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99,9%) und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Merck 99,8%)

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

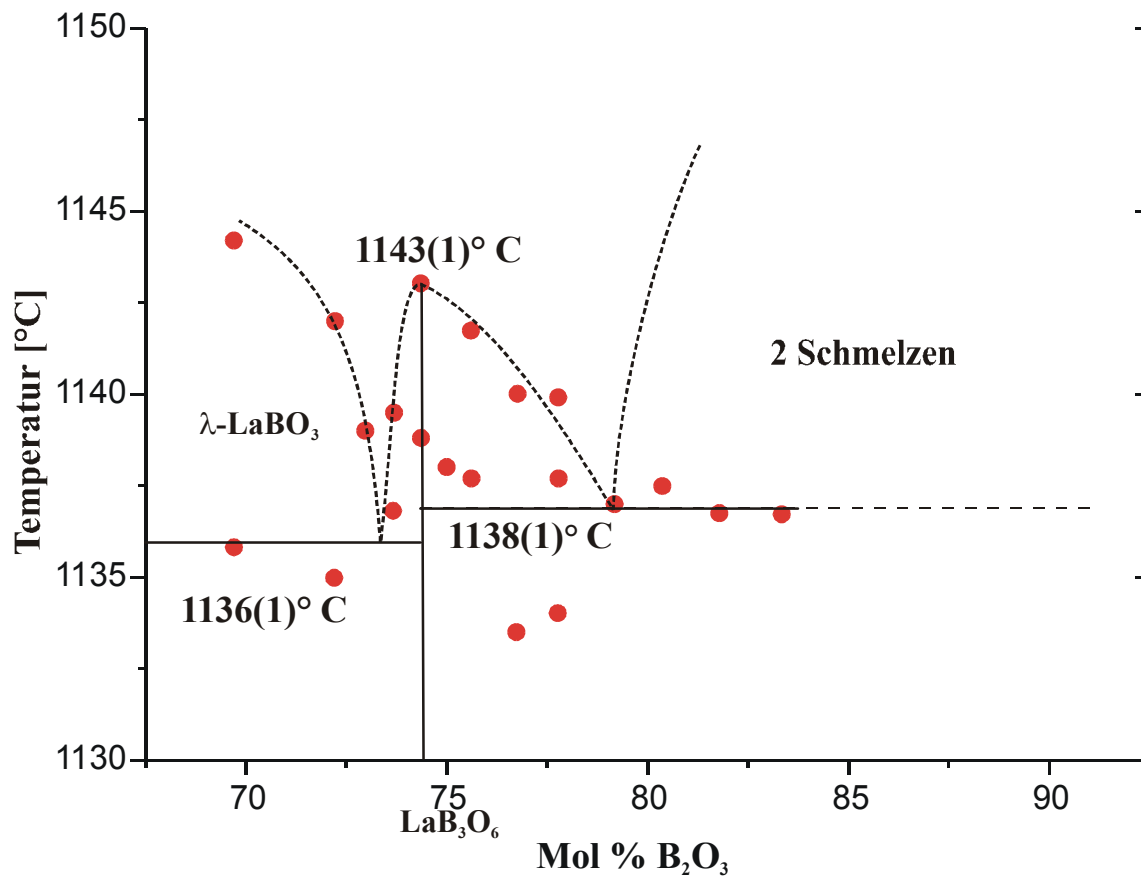
Für die Untersuchungen der Phasendiagramme wurden zwei verschiedene Präparationswege für die Proben getestet:

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

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

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

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

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

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

Das Eutektikum zwischen  $\text{LaBO}_3$  und  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  liegt bei ca.  $1136^\circ\text{C}$ . Das Monotektikum liegt bei 79,2 Mol %  $\text{B}_2\text{O}_3$  und ca.  $1138^\circ\text{C}$ . Der Bereich der Nichtmischbarkeit der Schmelzen wurde experimentell bis 83,3 Mol %  $\text{B}_2\text{O}_3$  verfolgt.  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  schmilzt kongruent, der gemessene kongruente Schmelzpunkt liegt jedoch nicht genau bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 75 Mol %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 25 Mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  sondern bei der Zusammensetzung von 74,36 Mol %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 25,66 Mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ein möglicher Grund für diese geringe Abweichung könnte in Fehlern bei der Probenpräparation liegen. Vor allem kann es bei den  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  siehe Kapitel 3.2.3) zu Verlusten an dem eingewogenen Material kommen, da diese Ausgangskomponenten sehr feinkörnig sind. Damit besteht die erhöhte Gefahr, dass bei der Homogenisierung im Achat-Mörser kleinere Mengen von  $\text{SE}_2\text{O}_3$  in Poren des Mörsers und des Achat-Pistills hängen bleiben. Eine vollkommene Homogenisierung ist praktisch auch unmöglich.

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

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

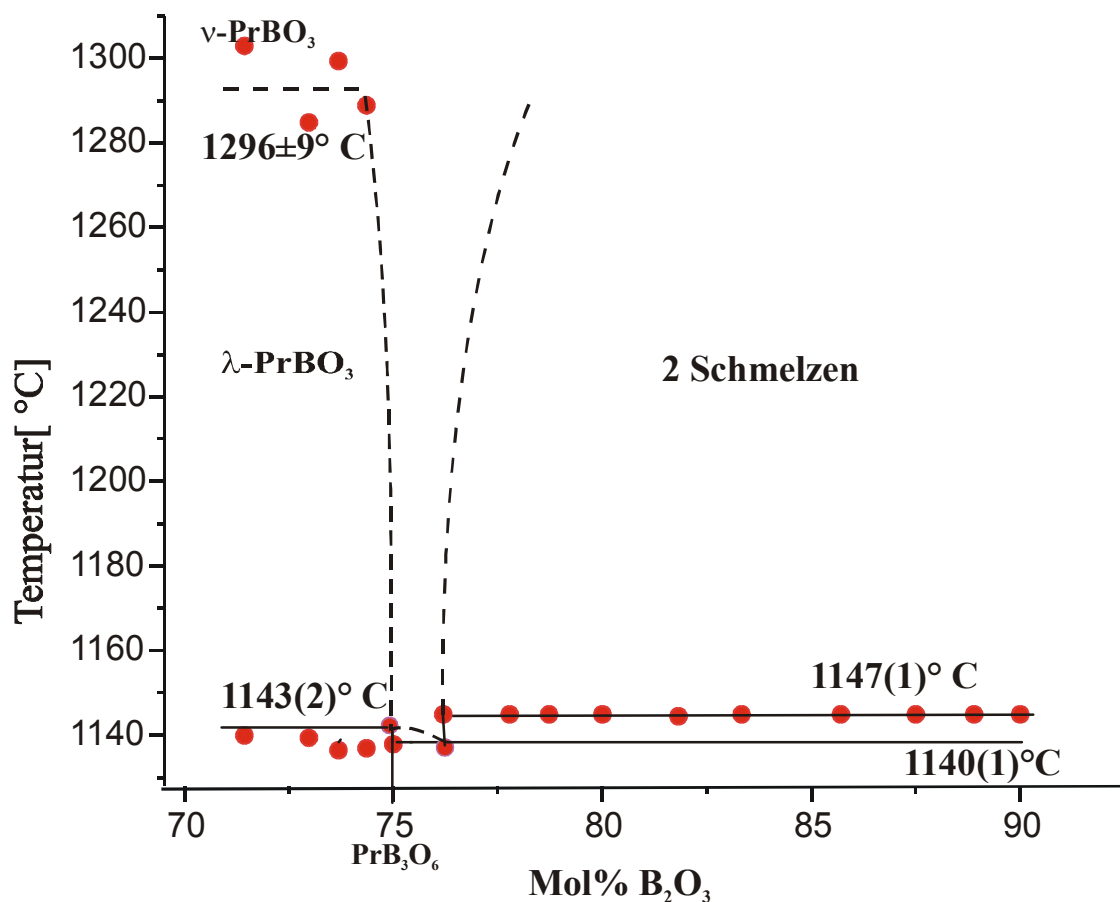
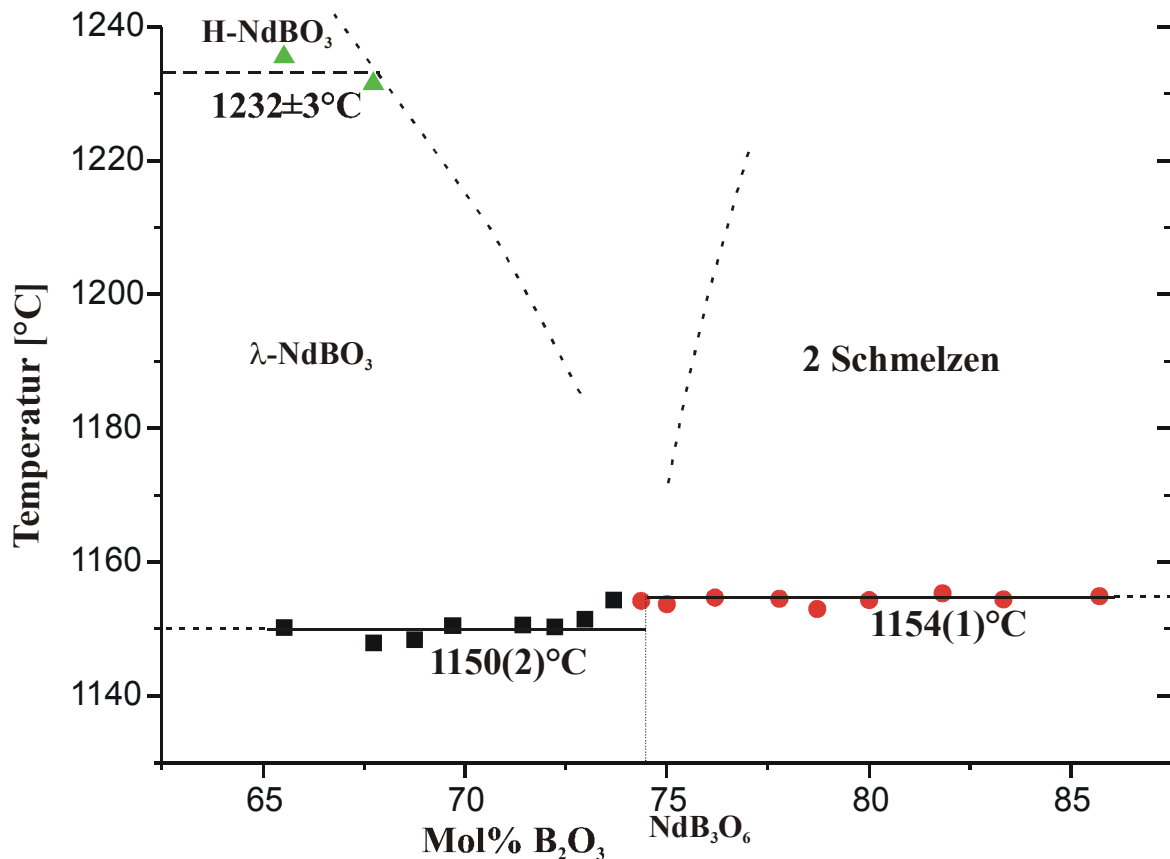


Abb. 31: Das Phasendiagramm des Systems  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Zu diesem System liegen in der Literatur keine Angaben vor.

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

Das Phasendiagramm des  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}$  Systems weist ebenfalls einen Bereich von Nichtmischbarkeit von Schmelzen, der sich bis zu fast reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$  erstreckt, auf. Bei  $1296 \pm 9^{\circ}\text{C}$  transformiert sich die trikline Hoch-Temperatur-Form von  $\text{PrBO}_3$  in die Raumtemperatur-Form, welche die Aragonitstruktur aufweist. Das Peritektikum der Bildung von  $\text{PrB}_3\text{O}_6$  liegt bei ca.  $1143^{\circ}\text{C}$ .

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

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

Der Verlauf der Liquidus-Kurven ist bei diesem System besonders schwierig zu bestimmen. Die Lage des Eutektikums zwischen  $\text{NdBO}_3$  und  $\text{NdB}_3\text{O}_6$  und des Monotektikums ist mit Hilfe der DTA-Messungen nicht eindeutig zu ermitteln. Die Temperatur des Eutektikums und des Monotektikums entspricht innerhalb der Fehler mit den Werten von Levin (1970). Der Bereich der Nichtmischbarkeit von zwei Schmelzen erstreckt sich, genauso wie bei den  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  Systemen bis zu fast reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Bei  $1232 \pm 3^\circ\text{C}$  transformiert sich die monokline Hochtemperaturform von  $\text{NdBO}_3$  in die Form mit Aragonitstruktur. Die ermittelte Transformationstemperatur unterscheidet sich deutlich von den Literaturangaben (zum Vergleich: diese Phasenumwandlungstemperatur liegt bei  $1187 \pm 5^\circ\text{C}$  nach Levin et al., 1970). Diese Abweichungen könnten sich durch unterschiedliche Präparation und Messmethoden erklären lassen.

### 3.3 Übersicht über bekannte Wege der Synthese von SE-Boraten

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

- Synthese aus  $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen (siehe Kapitel 3.2, 3.4.1 und 3.5.1)
- Sinterung von Pulvermischung der Komponenten  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  (siehe Kapitel 3.2)
- Rekristallisation von Gläsern (siehe Kapitel 3.5.1)
- Synthese aus  $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen [Huppertz et al., 2002]
- Synthese aus ternären Systemen  $\text{MO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{M}=\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ , und  $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.3) mit  $\text{M}=\text{Na}$  (siehe Kapitel 3.4.2), sowie  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{M}=\text{Cr}$
- Synthese mit Hilfe von hydrothermalen Methoden
- Synthese von wasserhaltigen SE-Boraten im wässrigen Milieu, z. B. Fällung von „ $\text{SEBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ “ aus wässriger Lösung von  $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$  durch eine ammoniakalische Lösung eines Ammoniumborates und ausschließende Entwässerung und Kristallisation bei hoher Temperatur
- Synthese durch Oxidation der Boride  $\text{SEB}_4$  und  $\text{SEB}_6$  an Luft bei hohen Temperaturen

### 3.4 Synthesen von $\text{SEBO}_3$

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

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

---

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

#### 3.4.1 Synthesen in binären Systemen $SE_2O_3$ - $B_2O_3$

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

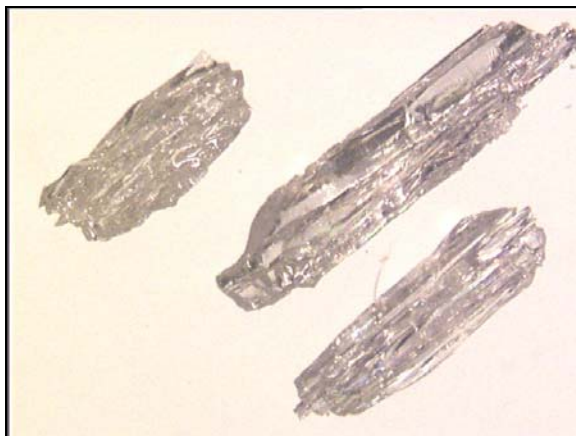


Abb. 33: Kristalle von  $LaBO_3$  aus dem System  $La_2O_3$ - $B_2O_3$  (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)



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

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



### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

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

Tabelle 4: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den binären Systemen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.4.2 Synthesen in ternären Systemen Na<sub>2</sub>O-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Es ist bekannt, dass eine dritte Komponente z. B. Na<sub>2</sub>O oder MO (M=Ba, Sr, Pb) (siehe Kapitel 3.3) die Temperatur der Reaktion zwischen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzieren kann. Mit dieser Methode wurden Versuche durchgeführt, um größere Einkristalle von SEBO<sub>3</sub> sowie SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.3) für Einkristallstrukturbestimmungen zu erhalten.

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

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

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

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

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

---

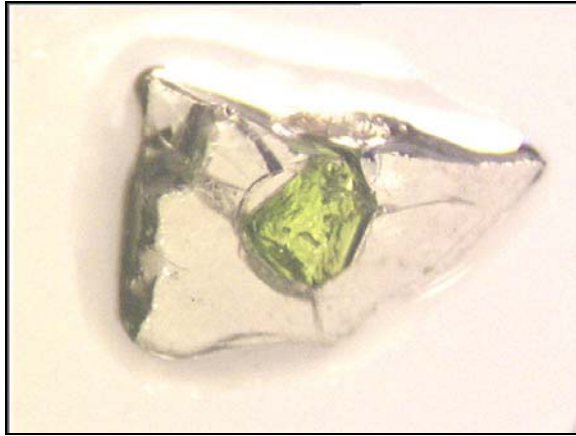


Abb. 35: Kristall von  $\text{PrBO}_3$  aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  in Glas (Bildgröße 3,0 x 2,3 mm)

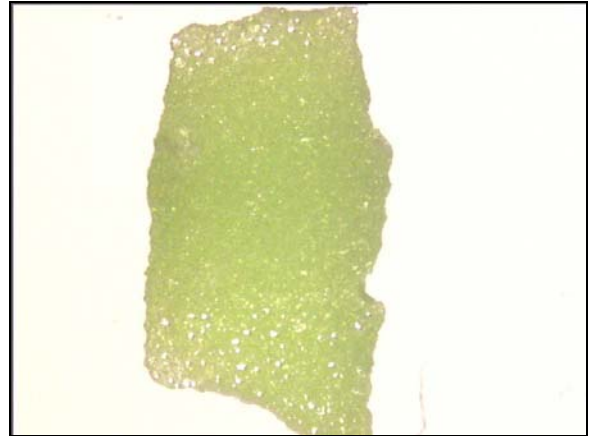


Abb. 36: Feinkristallines Material von  $\text{PrBO}_3$  aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  (Bildgröße 4,0 x 3,0 mm)

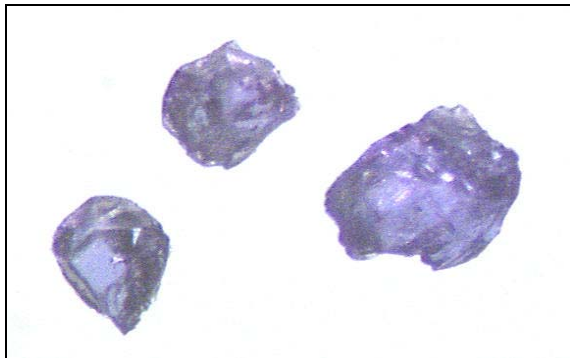


Abb. 37: Kristalle von  $\text{NdBO}_3$  aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  im Glas (Bildgröße 3,0 x 2,0 mm)

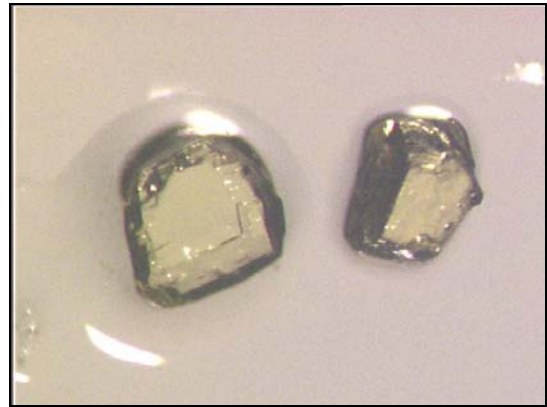


Abb. 38: Kristalle von  $\text{SmBO}_3$  aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

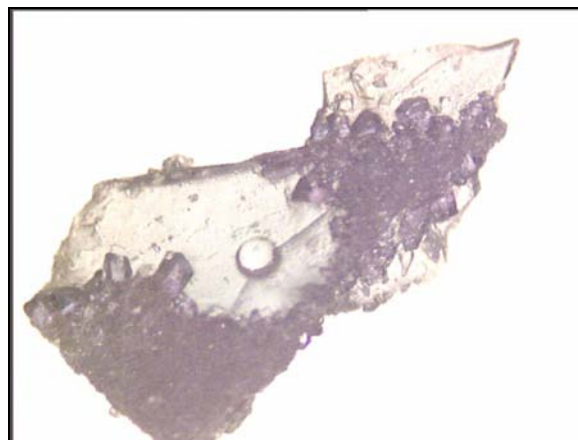


Abb. 39: Feinkristallite von  $\text{NdBO}_3$  aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  in Glas (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)

### 3.5 Synthesen von $\text{SEB}_3\text{O}_6$

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

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

$\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La, Nd, Pr) wurden aus homogenisierten Pulvermischungen der Komponenten (siehe Tabelle 6) bei langsamem Aufheizen in geschlossenen Pt-Tiegeln, Schmelzen und anschließendem langsamem Abkühlen synthetisiert (siehe Anhang 4). Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen transparenten Gläser in die monokline  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phase (siehe Tabelle 6) durch eine Temperatur-Oszillation (siehe Anhang 5) zwischen 1000 und 1100 °C für einen Zeitraum von zwei Tagen in kristalline Form überführt. Die erreichte Größe der Einkristalle liegt dabei zwischen 1-3 mm (Abbildungen 40 bis 42).



Abb. 40: Kristalle von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  aus dem System  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (Bildgröße 5,0 x 3,6 mm)



Abb. 41: Kristall von  $\text{PrB}_3\text{O}_6$  aus dem System  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)



Abb. 42: Kristalle von  $\text{NdB}_3\text{O}_6$  aus dem System  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (Bildgröße 2,5 x 1,8 mm)

Einige Versuche wurden durchgeführt, um  $\text{SmB}_3\text{O}_6$ -,  $\text{GdB}_3\text{O}_6$ - und  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ - Phasen aus den stöchiometrischen Mischungen  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  zu präparieren. Nach dem Abkühlen konnte jedoch nur sehr feinkristallines Material der  $\text{SEBO}_3$  Phasen erhalten werden, welches für  $\text{SE}=\text{Gd}$  und  $\text{Tb}$  der Raumtemperaturmodifikation mit der „Pseudo-Vaterit“-Struktur entspricht. Für  $\text{SE}=\text{Sm}$  ergaben sich zwei Phasen, sowohl eine Raumtemperaturphase mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur als auch eine trikline Hochtemperaturmodifikation ( $\nu$ -Typ), die auch bei Raumtemperatur vorlag. Feinkristallines Pulver der  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  Phasen für  $\text{SE}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$  wurde durch teilweise Umwandlung der  $\text{SEBO}_3$  mittels Temperatur-Oszillation zwischen 800 und 850°C (in Analogie zum Temperatur-Oszillationsprogramm in Anhang 6) innerhalb von vier Tagen präpariert (Tabelle 6).

Die Versuche, die  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ - Phasen ( $\text{SE}=\text{Dy-Lu}$ ) aus binären Systemen zu präparieren, waren nicht erfolgreich. In allen Fällen resultieren stets nur  $\text{SEBO}_3$ -Phasen (siehe Kapitel 3.4).

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

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

Tabelle 6: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den binären Systemen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.5.2 Synthesen in ternären Systemen MO-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Sr, Ba, Pb)

#### 3.5.2.1 Synthesen in ternären Systemen SrO-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pakhomov et al. (1969, 1971) präparierten SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=Pr, Nd, Sm, Eu und Gd) aus dem ternären Systemen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO. In Anlehnung an diese Arbeit wurden einige Versuche nach folgendem Muster durchgeführt: SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=La-Tb) wurden aus homogenisierten Pulvermischungen der Komponenten SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (für SE=La, Nd-Gd), bzw. Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> mit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und SrCO<sub>3</sub> bei langsamer Aufheizung in geschlossenen Pt-Tiegeln aufgeschmolzen und anschließend langsam abgekühlt (siehe Anhang 7). Die Schmelze bestand aus zwei nichtmischbaren Phasen, die während der Abkühlung in zwei Schichten getrennt kristallisierten: Die untere Schicht bestand weitgehend aus Strontium-Borat (SrB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>), die obere Schicht aus fast reinem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das SE-Oxid war in der unteren Phase gelöst. Die Größe der Einkristalle von SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=La-Gd) erreichen 1-7 mm. (siehe Tabelle 7 und Abbildungen 43 bis 51). Alle Kristalle zeigen gute Spaltbarkeit. Im

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

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

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

Tabelle 7: Übersicht über die erhaltenen Phasen aus den ternären Systemen SrO-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

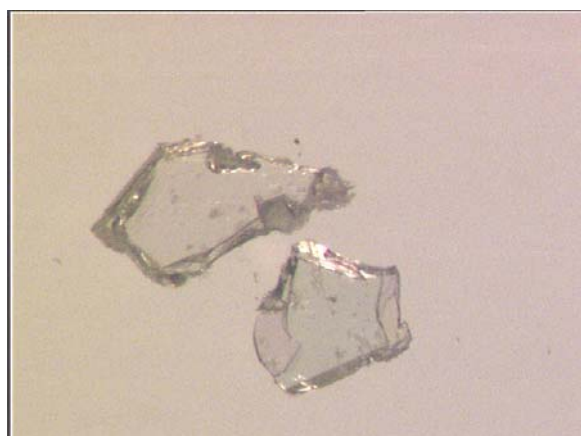


Abb. 43: Flache Kristalle von  $LaB_3O_6$  aus dem System SrO- $La_2O_3$ -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)



Abb. 44: Dunkel-grüne, flache Kristalle von  $CeB_3O_6$  aus dem System SrO-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in braunem Glas (Bildgröße 10,0 x 7,5 mm)

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

---



Abb. 45: Kristalle von PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

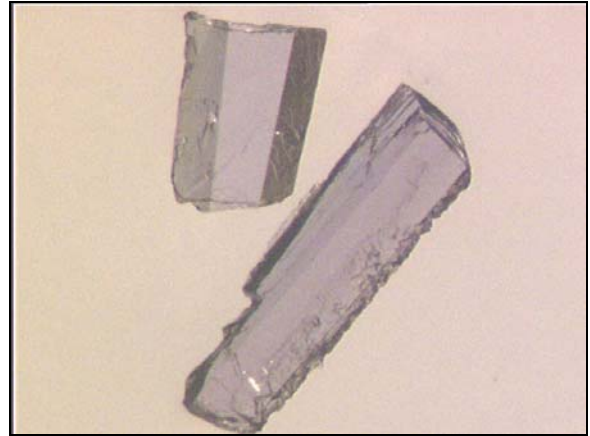


Abb. 46: Kristalle von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 2,5 x 1,8 mm)

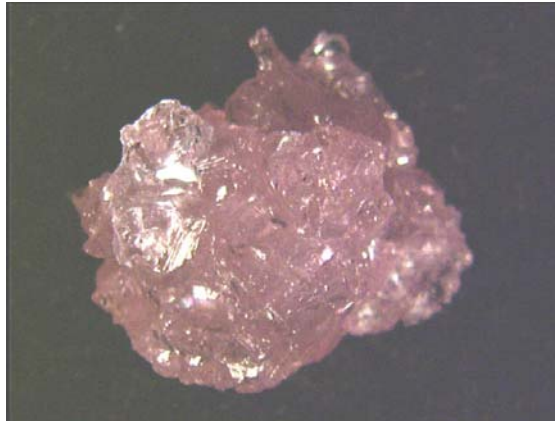


Abb. 47: Kristallines Aggregat von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 10,0 x 7,5 mm)

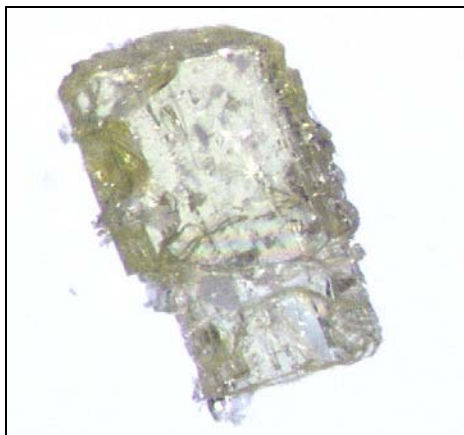


Abb. 48: Kristall von SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 1,9 x 1,9 mm)



Abb. 49: Kristalle von EuB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)





Abb. 50: Kristalle von GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

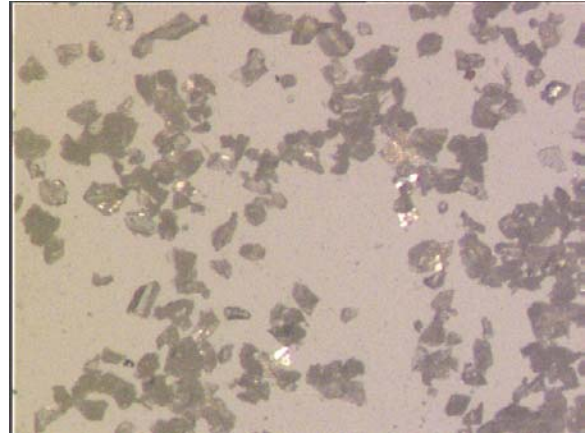


Abb. 51: Feine Kristallite von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem System SrO-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bildgröße 1,9 x 1,5 mm)

In Analogie zu SE=La-Tb wurden ähnliche Synthesewege durchgeführt, um SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> für SE=Dy-Lu zu präparieren. Die Komponenten SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SE=Dy-Lu), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> im Molverhältnis SrO:SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,5:1:20 wurden bis 730 °C aufgeheizt. Dabei entstanden stets nur sehr kleine SEBO<sub>3</sub>-Kristalle mit „Pseudo-Vaterit“-Struktur sowie Strontium-Borat (SrB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>).

#### **3.5.2.2 Synthese im ternären System BaO-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

In Analogie zu der beschriebenen in Kapitel 3.5.3.1 Synthesemethode, wurde der Syntheseweg für TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> in dem ternären System BaO-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den Ausgangskomponenten Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> versucht, um geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung zu erhalten (siehe Anhang 8). Als Resultat der Synthese wurde die monokline TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phase als sehr feinkristallines Material erhalten.

#### **3.5.2.3 Synthesen im ternären System PbO-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Ein weiterer Versuch wurde aus Schmelzen mit Pb-Borat als Flussmittel durchgeführt, um geeignete Kristalle von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> für die Einkristallstrukturbestimmung zu präparieren. Dieser Syntheseweg wird in der Literatur für SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phasen nicht erwähnt. Als Ausgangskomponenten wurden Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und PbO verwendet. Die Proben mit den verschiedenen molaren Verhältnissen PbO:Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Anhang 9) sind bei ca. 940 °C aufgeschmolzen, und langsam (3,4-3,6 °C/h) abgekühlt worden. Dabei entstand die monokline TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Phase (RG I 2/a). Geeignete Einkristalle für Kristallstrukturbestimmung wurden nur im Molverhältnis PbO: Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5:1:20 erhalten. Die so erhaltene Phase

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

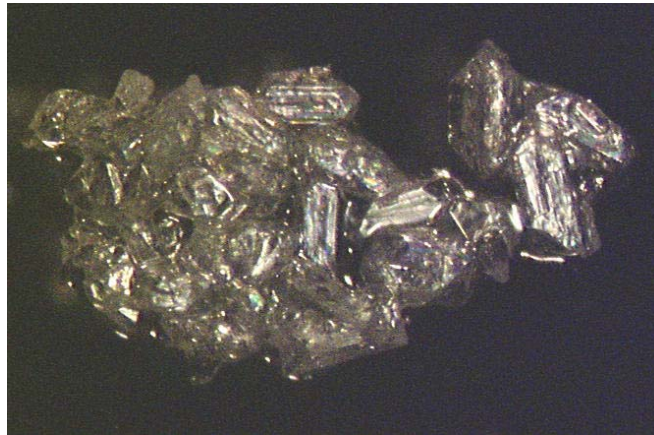


Abb. 52: Kristallines Aggregat von  $TbB_3O_6$  (monokline Phase) aus dem System  $PbO-Tb_2O_3-B_2O_3$  (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

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

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

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

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

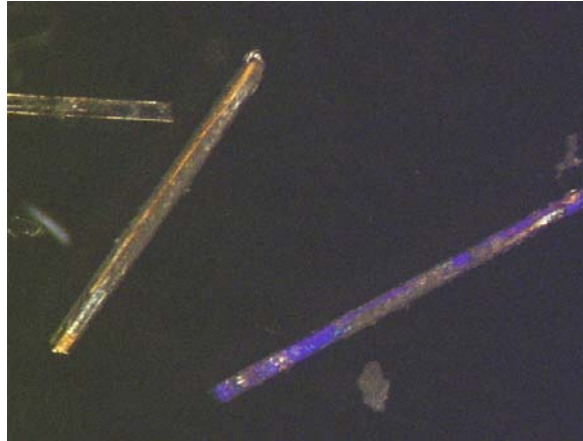


Abb. 53: Kristalle von  $TbB_3O_6$  (orthorhombische Phase) aus dem System  $Li_2O-Tb_2O_3-B_2O_3$  (Bildgröße 4,0 x 3,0 mm)

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

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

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

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

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

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

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

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



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

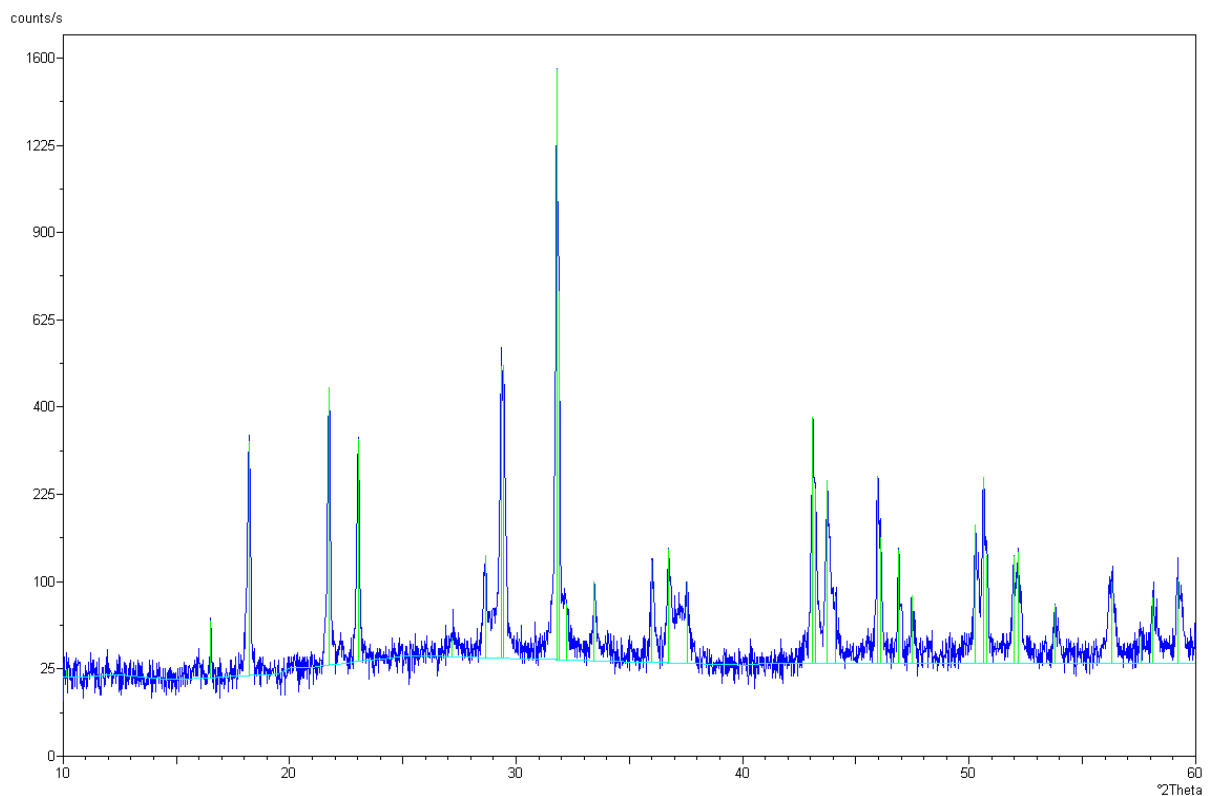


Abb. 55: Das Pulverdiagramm des erhaltenen Dy-Borats aus dem ternären System  $Na_2O-Dy_2O_3-B_2O_3$

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

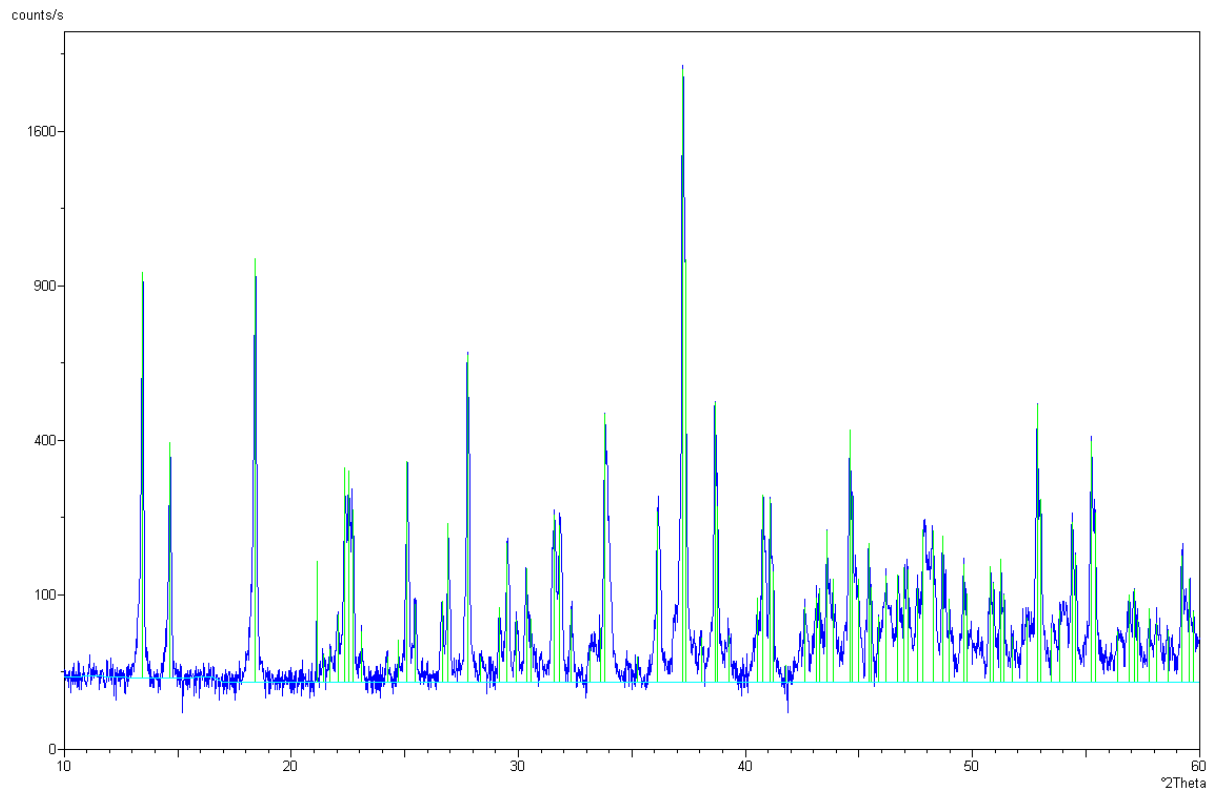


Abb. 56: Das Pulverdiagramm des erhaltenen Ho-Borats aus dem ternären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

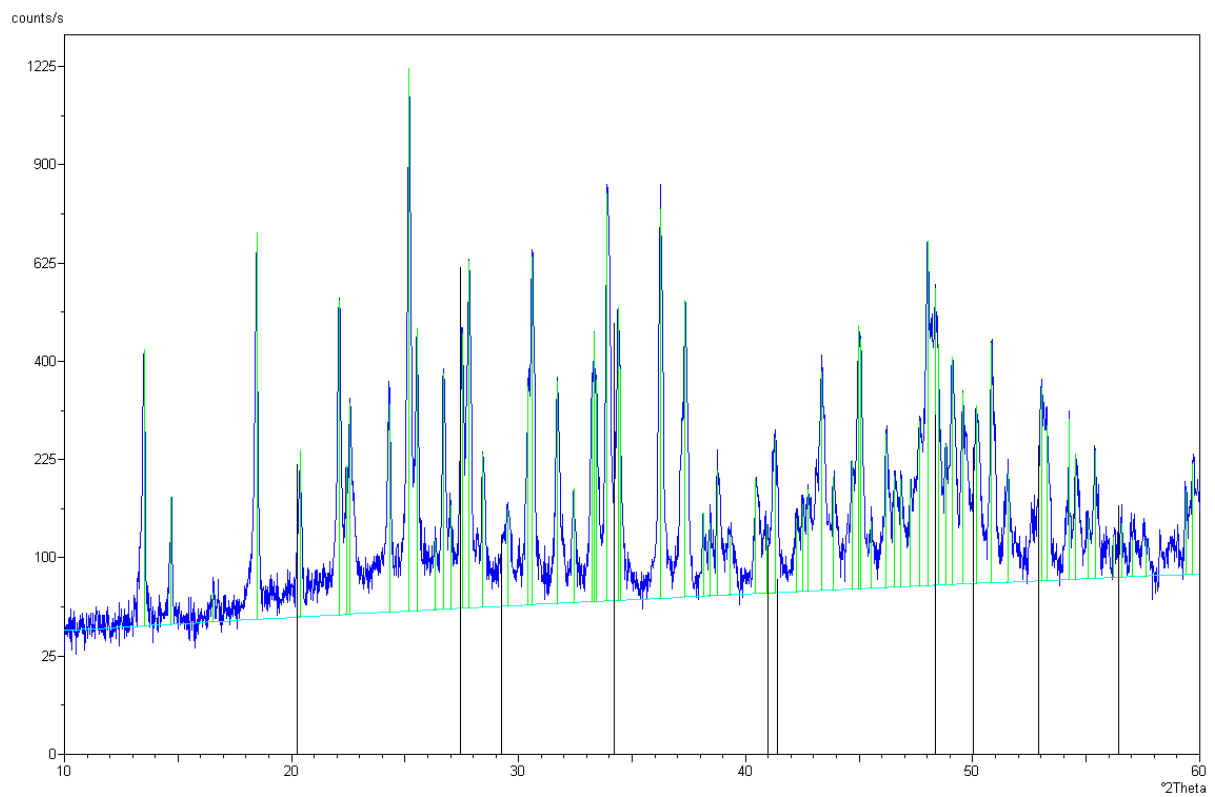


Abb. 57: Das Pulverdiagramm von vermutlichem  $\text{ErB}_3\text{O}_6$  und  $\text{ErBO}_3$  aus dem ternären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Er}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  (vertikale Linien zeigen die  $\text{ErBO}_3$  Phase)

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

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

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

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

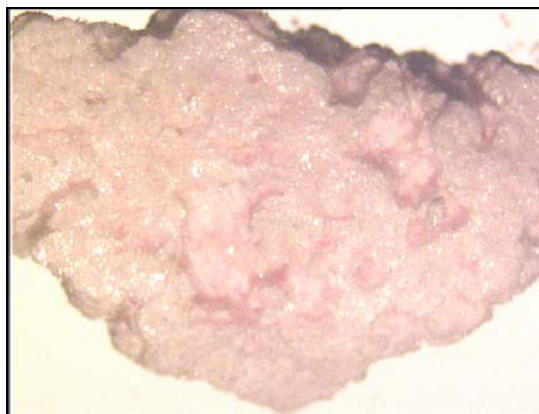


Abb. 58: Feinkristallines Aggregat, vermutlich von  $ErB_3O_6$  aus dem System  $K_2O-Er_2O_3-B_2O_3$  (Bildgröße 6,0 x 4,6 mm)

### 3. Synthese binärer wasserfreier Borate der Seltenen Erden

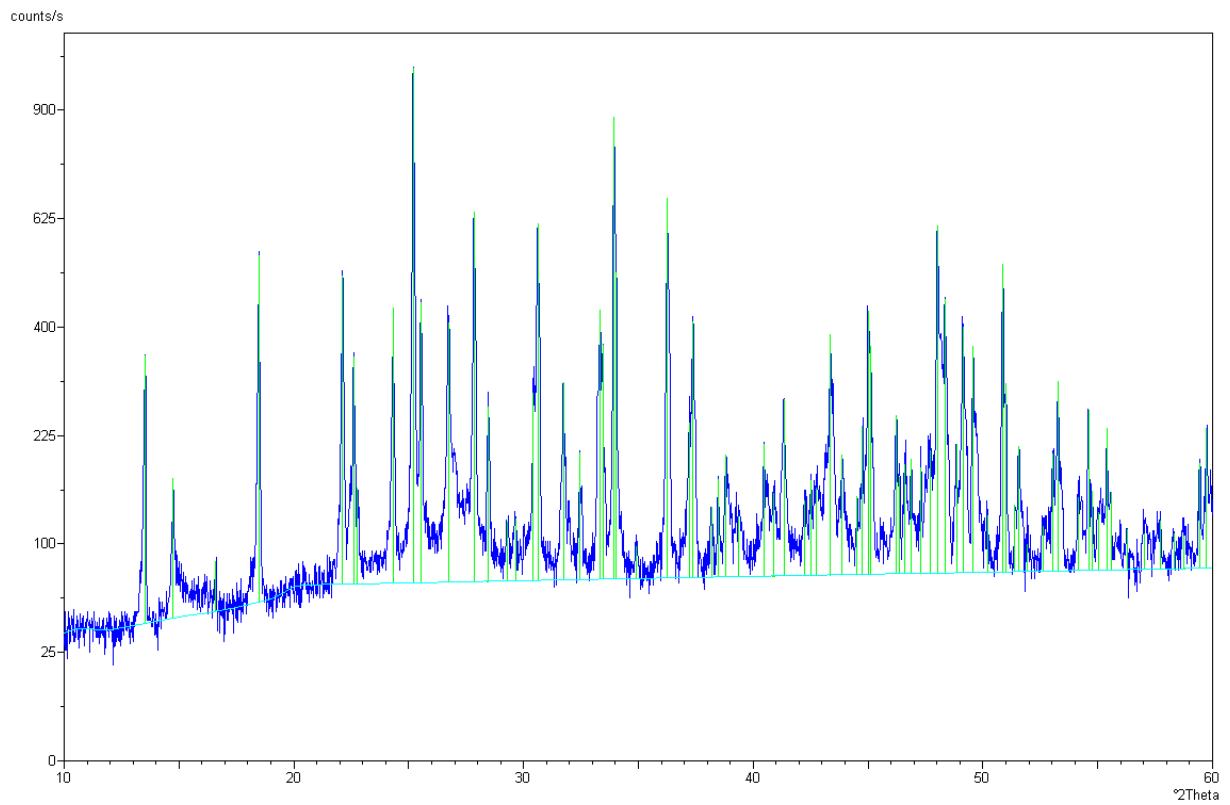


Abb. 59: Das Pulverdiagramm von wahrscheinlichen  $\text{ErB}_3\text{O}_6$ -Phase aus dem ternären System  $\text{K}_2\text{O}-\text{Er}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

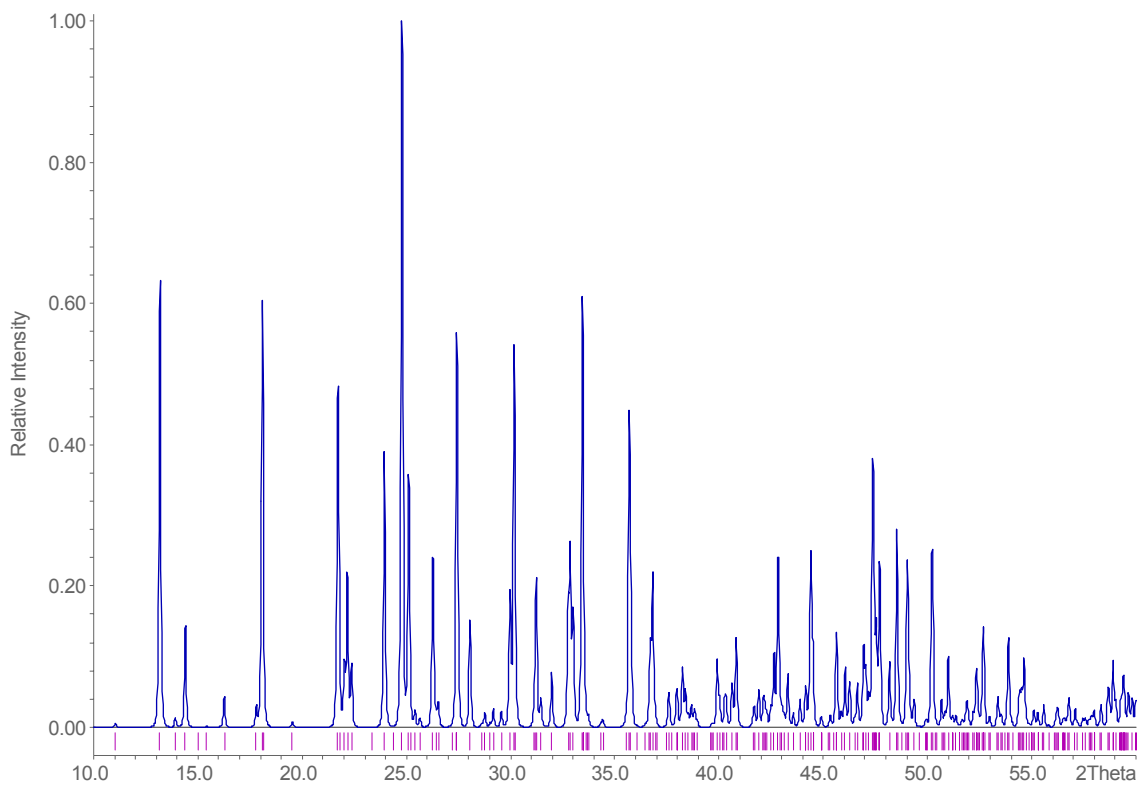


Abb. 60: Aus Strukturdaten gerechnetes Pulverdiagramm des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ .

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

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

### 3.6 Diskussion der Synthesen

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

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

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

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



# 4 Strukturelle Untersuchungen

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

Die Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) wurden mittels DTA, DSC, Thermomikroskopie und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht, um Aussagen über mögliche Phasenumwandlungen dieser Verbindungen zu treffen. Für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  können der Literatur keine Information zu Phasenumwandlungen entnommen werden. Die Messungen sind in Kapitel 4.2 und 4.3 dargestellt

## 4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturen der Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) und  $\text{SEBO}_3$  (SE=La, Pr, Nd und Sm) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Strukturuntersuchungen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer MACH3 der Firma NONIUS oder mittels eines Imaging Plate Diffraction System IPDS der Firma STOE and Cie GmbH durchgeführt ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung).

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

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

Auswertung der Ergebnisse:

- Graphische Darstellung der Kristallstruktur

### **Probenpräparation**

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

## 4. Strukturelle Untersuchungen

---

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

### Datenkollektion

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

GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (aus dem ternären System Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O) und SmBO<sub>3</sub> wurden mittels IPDS gemessen. Bei der IPDS-Methode werden die auftretenden Reflexe auf einer Bildplatte gespeichert. Ein weiteres Bild kann bei der Drehung des Kristalls um einen definierten Winkel aufgenommen werden. In Tabelle 8 sind die Messparameter von GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma) und SmBO<sub>3</sub> wiedergegeben.

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

Tabelle 8: Die Messparameter für GdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma) und SmBO<sub>3</sub>

Die Datenkollektion wurde bei allen Substanzen bei Raumtemperatur durchgeführt.

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

### Datenreduktion

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

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

Der lineare Absorptionskoeffizient ( $\mu$ ) stieg in Abhängigkeit vom Probendurchmesser von  $\mu = 10,13 \text{ mm}^{-1}$  bei  $\text{CeB}_3\text{O}_6$  bis  $\mu = 24,56 \text{ mm}^{-1}$  bei  $\text{SmBO}_3$ . Daher war eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten unerlässlich. Eine empirische Absorptionskorrektur für alle Kristalle, die am Vierkreisdiffraktometer MACH3 gemessen wurden, wurde anhand von  $\psi$ -scans durchgeführt. Für  $\text{GdB}_3\text{O}_6$  und  $\text{SmBO}_3$  wurde eine numerische Absorptionskorrektur verwendet (Programme X-RED und X\_SHAPE der Firma STOE and Cie GmbH).

#### Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung

Kennt man alle Strukturfaktoren ( $F_0$ ) mit ihren Phasen, so kann die Elektronendichtefunktion ( $\rho$ ) mit einer Fouriersynthese und somit die Kristallstruktur berechnet werden:

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

---

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

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

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

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

dabei ist  $F_0$ : beobachteter Strukturfaktor;

$F_c$ : berechneter Strukturfaktor;

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

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

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

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

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

Die Kristalldaten und die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnungen für alle untersuchten Substanzen sind in Anhang 15, 16, 17, 30, 34 und 40 zusammengefasst. Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren der Atome von  $\text{SeB}_3\text{O}_6$  sowie anisotrope thermische Parameter für die Atome werden im Anhang 18 bis 25; 31; 35 bis 37 und 41 aufgeführt. Für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma) wurde die Struktur isotrop mit einem R-Wert von 0,0426 verfeinert. Die anisotrope Strukturverfeinerung für  $\text{SmBO}_3$  weist allerdings einen R-Wert von 0,0784 auf, dabei konnte die Lage von vier Sauerstoffatomen nicht positiv bestimmt werden, da die numerische Absorptionskorrektur nicht ausreichend war.

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

### 4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle in dieser Arbeit vorgestellten strukturellen Untersuchungen an Pulverproben wurden mittels eines STOE Pulverdiffraktometersystems STADIP-MP der Firma STOE & CIE durchgeführt (CuK<sub>α1</sub> –Strahlung, Germanium-Monochromator). An diesem Diffraktometer kann man die Daten bei Raum- und Tieftemperatur messen. Mittels des STADIP-MP Diffraktometers wurden folgende Verbindungen analysiert: TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bei Raumtemperatur und bei –173,2°C, DyB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> und HoB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bei Raumtemperatur.

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

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

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

Die Messparameter der einzelnen Messungen sind im Anhang 44 tabelliert.

Die Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, DyB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> und HoB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> werden in Kapitel 4.4.8, 4.4.9 und 4.4.10 wiedergegeben.

Die Auswertung der Messungen der Verbindungen SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=Tb, Dy und Ho) wurden durch ein schlechtes, auf das Auftreten der Fluoreszenzstrahlung bei Verwendung der Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung zurückzuführendes Signal-Untergrund Verhältnis erschwert.

### 4.3 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 4.3.1 DTA

Erhaltene kristalline Proben von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) (siehe Kapitel 3.5) wurden in verdünnter HCl (ca. 1%) als auch in verdünnter Essigsäure (ca. 3%) gekocht, um die Kristalle von Glas abzutrennen. Alle Proben wurden pulverisiert und mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Alle Messungen wurden mit einer DTA 7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt (siehe auch Kapitel 3.2). Alle Proben wurden im Temperaturbereich zwischen 50 und 1100 °C mit Heizrate 15 °C/min gemessen.

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

#### 4.3.2 DSC

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

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

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

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

Die DSC-Analyse wurde an den  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) Substanzen durchgeführt. In dieser Arbeit wurden die Messungen sowohl an Pulver als auch an Einkristallen vorgenommen.

Es wurde folgendes Messprogramm gewählt:

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

Die Ergebnisse für jede Verbindung sind in Kapitel wiedergegeben.

### 4.3.3 Thermomikroskopische Messungen

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

Mit Hilfe des Thermomikroskops wurden die Kristalle von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) Substanzen untersucht.

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

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

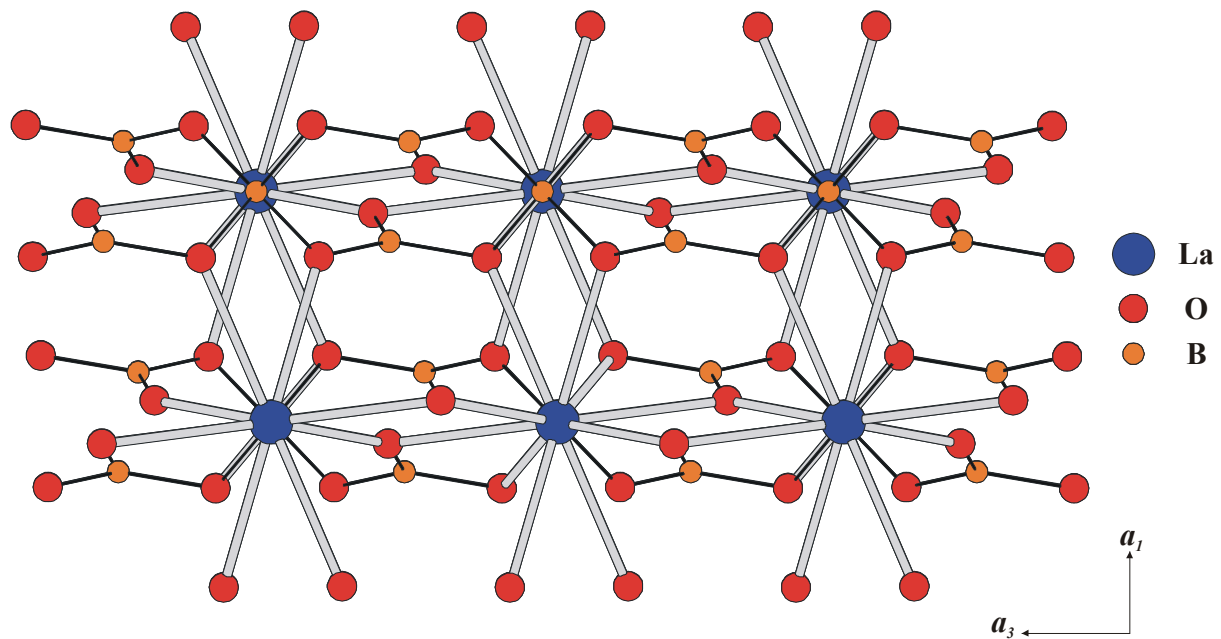
## 4.4 $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Verbindungen

In diesen Kapitel sind die Ergebnisse der strukturellen Arbeiten von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Er) und der thermoanalytischen Untersuchungen an  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) wiedergegeben.

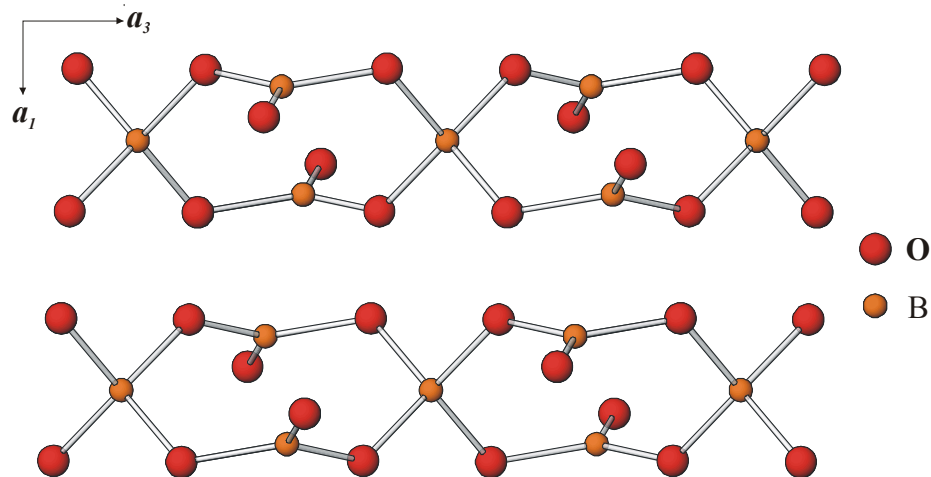
### 4.4.1 $\text{LaB}_3\text{O}_6$

$\text{LaB}_3\text{O}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I 2/a. Die gemessenen Gitterkonstanten der Elementarzelle sind:  $a_1=6,4978(6)$ ,  $a_2=8,1645(6)$ ,  $a_3=7,9540(8)$  Å,  $\alpha_2$  93,663(12)°.

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

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

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

Abb. 62: Unendliche Ketten  $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$  in der Struktur von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 

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



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

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

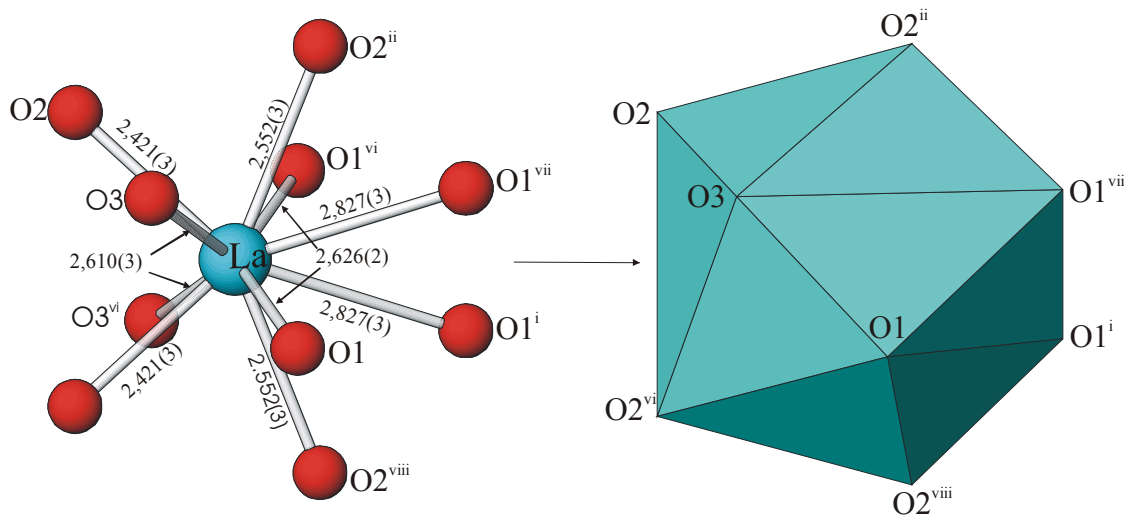
Die mittleren Bindungswinkel und Bindungslängen in den [BO<sub>3</sub>]- und [BO<sub>4</sub>]-Gruppen sind in guter Übereinstimmung mit den B-O -Abständen in ähnlichen bekannten Verbindungen.

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

#### **[LaO<sub>10</sub>]- Polyeder:**

Das La-Atom liegt in spezieller Lage (0,25, y, 0,5) auf der zweizähligen Achse und wird von zehn Sauerstoffatomen in Form eines doppelt überkappten, quadratischen Antiprismas umgeben (Abbildung 63). Diese zehn Koordinations-Sauerstoffatome formen fünf Paare mit gleichen Abständen zum Zentralkation innerhalb jedes Paares (siehe Anhang 29). Die kürzesten La-O Abstände in [LaO<sub>10</sub>] -Polyedern bestehen zwischen La und O2, den Nichtbrücken-Sauerstoffatomen in den [BO<sub>3</sub>]-Gruppen. Die La-O Abstände betragen 2,4206(3) Å bis 2,827(2) Å mit einem mittlerem Wert von 2,607(3) Å (Anhang 29).

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

Abb. 63:  $[\text{LaO}_{10}]$ -Polyeder in der Struktur von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 

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

Die thermoanalytischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3) ergaben, dass  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  im Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung erfährt.

#### 4.4.2 $\text{CeB}_3\text{O}_6$

$\text{CeB}_3\text{O}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I\ 2/a$ . Die gemessenen Gitterkonstanten der Elementarzelle sind:  $a_1=6,4468(2)$ ,  $a_2=8,1266(3)$ ,  $a_3=7,9300(2)$  Å,  $\alpha_2=93,639(6)^\circ$ . Die Struktur von  $\text{CeB}_3\text{O}_6$  ist zu der Struktur von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  isotyp. Die allgemeine Charakterisierung des Strukturtyps ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben (siehe auch die Abbildungen 61, 62 und 63). Die Ortskoordinaten von  $\text{CeB}_3\text{O}_6$  sind in Anhang 19 tabelliert. Für  $\text{CeB}_3\text{O}_6$  betragen die B-O Abstände in den trigonal-planaren Gruppen  $1,331(8)$  bis  $1,409(8)$  Å, bei einem mittleren Abstand von  $1,372(8)$  Å, dagegen liegen die entsprechenden Abstände in den tetraedrischen Gruppen bei  $1,464(8)$  bis  $1,481(8)$  Å, mit einem mittleren Abstand von  $1,473(8)$  Å (siehe Anhang 27). Die Bindungswinkel in den  $[\text{BO}_3]$ - und  $[\text{BO}_4]$ -Gruppen schwanken von  $117,0(6)^\circ$  bis  $125,9(7)^\circ$  für die  $[\text{BO}_3]$ -Gruppe und von  $103,8(3)^\circ$  bis  $117,8(9)^\circ$  für die  $[\text{BO}_4]$ -Gruppe. Die Ce-O Abstände reichen von  $2,400(5)$  bis  $2,831(5)$  Å (mittlerer Abstand  $2,590(5)$  Å) (siehe Anhang 29).

$\text{CeB}_3\text{O}_6$  zeigt im Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  (Kapitel 4.3) keinen thermischen oder thermooptischen Effekt, der auf eine Phasenumwandlung hinweisen könnte.

### 4.4.3 PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe I 2/a ( $a_1=6,4117(3)$ ,  $a_2=8,0988(3)$ ,  $a_3=7,9083(2)$  Å,  $\alpha_2=93,720(3)^\circ$ ). Die Struktur von PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ist zu der Struktur von LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> isotyp (siehe Kapitel 4.4.1). Die Strukturbeschreibung dieses Strukturtyps findet sich in Kapitel 4.1 Die Ortsparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel in den [BO<sub>3</sub>]- und [BO<sub>4</sub>]-Gruppen sowie der [PrO<sub>10</sub>]-Polyeder sind in Anhang 20 und 26 bis 29 wiedergegeben.

Die Thermoanalyse von PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (siehe auch Kapitel 4.3) gibt keine Hinweise auf Phasenumwandlungen dieser Verbindung in Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C.

### 4.4.4 NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

Die Struktur von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ist isotyp zu der Struktur von LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG I 2/a). Dieser Strukturtyp ist in Kapitel 4.4.1 am Beispiel des LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> beschrieben. Die gemessenen Parameter der Elementarzelle von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> sind  $a_1=6,3702(5)$ ,  $a_2=8,0816(5)$ ,  $a_3=7,8903(4)$  Å,  $\alpha_2=93,736(6)^\circ$  (Anhang 16). Die strukturelle Charakterisierung von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (die Ortsparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel) sind in Anhang 21, 26 bis 29 tabelliert.

Die thermischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3) ergaben, dass NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung durchläuft.

### 4.4.5 SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> kristallisiert monoklin im Strukturtyp von LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG I 2/a) mit folgenden Gitterparametern:  $a_1=6,3142(5)$ ,  $a_2=8,0548(6)$ ,  $a_3=7,8607(8)$  Å,  $\alpha_2=93,69(1)^\circ$ . Die allgemeine Beschreibung des Strukturtyps findet sich in Kapitel 4.4.1. Anhänge 22, 26 bis 29 informieren über die Ortskoordinaten, die interatomaren Abstände und Winkel in der Struktur von SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Auch für SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> konnte mittels thermoanalytischer Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen -160°C und 1100°C keine Phasenumwandlung detektiert werden. (siehe auch Kapitel 4.3).

### 4.4.6 EuB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

EuB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> kristallisiert in der Raumgruppe I 2/a ( $a_1=6,2830(9)$ ,  $a_2=8,0331(6)$ ,  $a_3=7,8406(7)$  Å,  $\alpha_2=93,70(1)^\circ$ ). Die Struktur von EuB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ist zur Struktur von LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> isotyp und ist am Beispiel des La-Borats in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Die Ortsparameter und die

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

Das Eu-Borat zeigt anhand thermischer Untersuchungen keine Hinweise auf Phasenumwandlungen im Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$ . (siehe auch Kapitel 4.3).

### 4.4.7 $\text{GdB}_3\text{O}_6$

Die Kristallstruktur von  $\text{GdB}_3\text{O}_6$  (RG I 2/a;  $a_1=6,2472(10)$ ,  $a_2=8,0232(17)$ ,  $a_3=7,8274(12)$  Å,  $\alpha_2=93,648(13)$ ) ist zu der von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  isotyp. Der Strukturtyp ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Die Ortsparameter, die Bindungslängen und Bindungswinkel in den  $[\text{BO}_3]$ - und  $[\text{BO}_4]$ -Gruppen sowie in den  $[\text{GdO}_{10}]$ -Polyedern sind in Anhang 24 und 26 bis 29 tabelliert.

Die thermoanalytischen Untersuchungen (siehe auch Kapitel 4.3) ergaben, dass  $\text{GdB}_3\text{O}_6$  zumindest in Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung durchläuft.

### 4.4.8 $\text{TbB}_3\text{O}_6$

Zwei unterschiedliche Phasen für Terbium-Borat der Zusammensetzung  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  wurden während der Syntheseveruche erhalten: ein monoklines Tb-Borat aus dem ternären System  $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (siehe Kapitel 3.5.2.3) und ein orthorhombisches Tb-Borat aus dem ternären System  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (siehe Kapitel 3.5.3.1).

#### 4.4.8.1 *Monoklines $\text{TbB}_3\text{O}_6$*

$\text{TbB}_3\text{O}_6$ , das in der Raumgruppe RG I 2/a kristallisiert, beendet die Reihe der isostrukturellen monoklinen Borate  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La-Tb}$  (siehe auch Kapitel 4.4.1-4.4.7). Die gemessenen Gitterkonstanten betragen  $a_1=6,2147(4)$ ,  $a_2=8,0225(5)$ ,  $a_3=7,8111(7)$  Å,  $\alpha_2=93,44(1)^\circ$ . Die Strukturbeschreibung findet sich am Beispiel des La-Borats in Kapitel 4.4.1. Die Atomkoordinaten, die Bindungslängen und Bindungswinkel für die Struktur von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  sind in Anhang 25 bis 29 tabellarisch wiedergegeben.

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

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

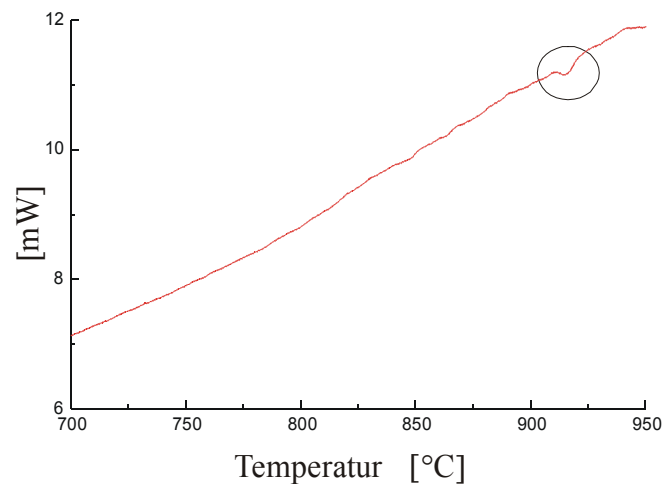


Abb. 64: Die DTA-Kurve von Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG I2/a)

Temperaturabhängige polarisationsoptische Untersuchungen an Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (siehe Kapitel 4.3.3) zeigten, dass im Temperaturbereich von ca.  $-120^{\circ}$  bis  $-140^{\circ}$  C eine diskontinuierliche Änderung der Interferenzfarben der Kristalle auftritt, bei der die Kristalle schlagartig ihre Transparenz verlieren. Außerdem entluden sich die inneren Spannungen so plötzlich und stark, dass die Kristalle während der Messungen hüpfen. Diesem Effekt konnte man entgegenwirken, in dem man eine Glasplatte über die Kristalle auflegte. Bei Raumtemperatur waren die ursprünglichen Interferenzfarben wieder zu sehen. Die Qualität der Kristalle hatte jedoch deutlich gelitten, sie waren mehr oder weniger stark in Einzelstücke zerrissen. Das deutet auf eine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich hin. Diese Problematik wurde mit Hilfe temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie näher analysiert.

Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen wurden an Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $-173,2^{\circ}$  C durchgeführt (siehe Kapitel 4.2). Die Röntgenpulveraufnahmen sind in Abbildung 65 dargestellt und belegen das Auftreten struktureller Veränderungen von Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bei der Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen  $-120^{\circ}$  und  $-140^{\circ}$  C.

Anhand der gemessenen Pulverdaten wurde die Metrik der Tieftemperaturmodifikation von Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bestimmt. Mit Hilfe des Peakanalyseprogramms Win XPOW wurde für jeden Reflex Winkellage ( $2\theta$ ), Intensität und Halbwertsbreite berechnet. Die Positionen von Standardreflexen wurden überprüft und damit eine  $2\theta$ -Nullpunktkorrektur vorgenommen. Diese Methode wurden auch für die Verbindungen DyB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, HoB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> und ErB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> verwendet (siehe Kapitel 4.4.9, 4.4.10, 4.4.11). Für Tb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bei  $-173,2^{\circ}$  C konnte das entsprechend vorbereitete Pulverdiagramm nach dem TREOR-Verfahren mit einer orthorhombischen

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

---

Elementarzelle und den Metrikparametern  $a_1=6,141(3)$ ,  $a_2=8,213(3)$ ,  $a_3=7,780(8)$  Å (FOM 4,3) vollständig indiziert werden. Im Vergleich mit der Metrik des orthorhombischen Tb-Borats (RG Pnma) (siehe Kapitel 4.4.8.2) können die Gitterkonstanten von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  bei  $-173,2^\circ\text{C}$  folgendermaßen beschrieben werden:  $a_1 \approx \frac{1}{2} a_3$ ;  $a_2 \approx \frac{1}{2} a_1$ ;  $a_3 \approx a_2$ , wobei  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  die Metrik von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma) ist.

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

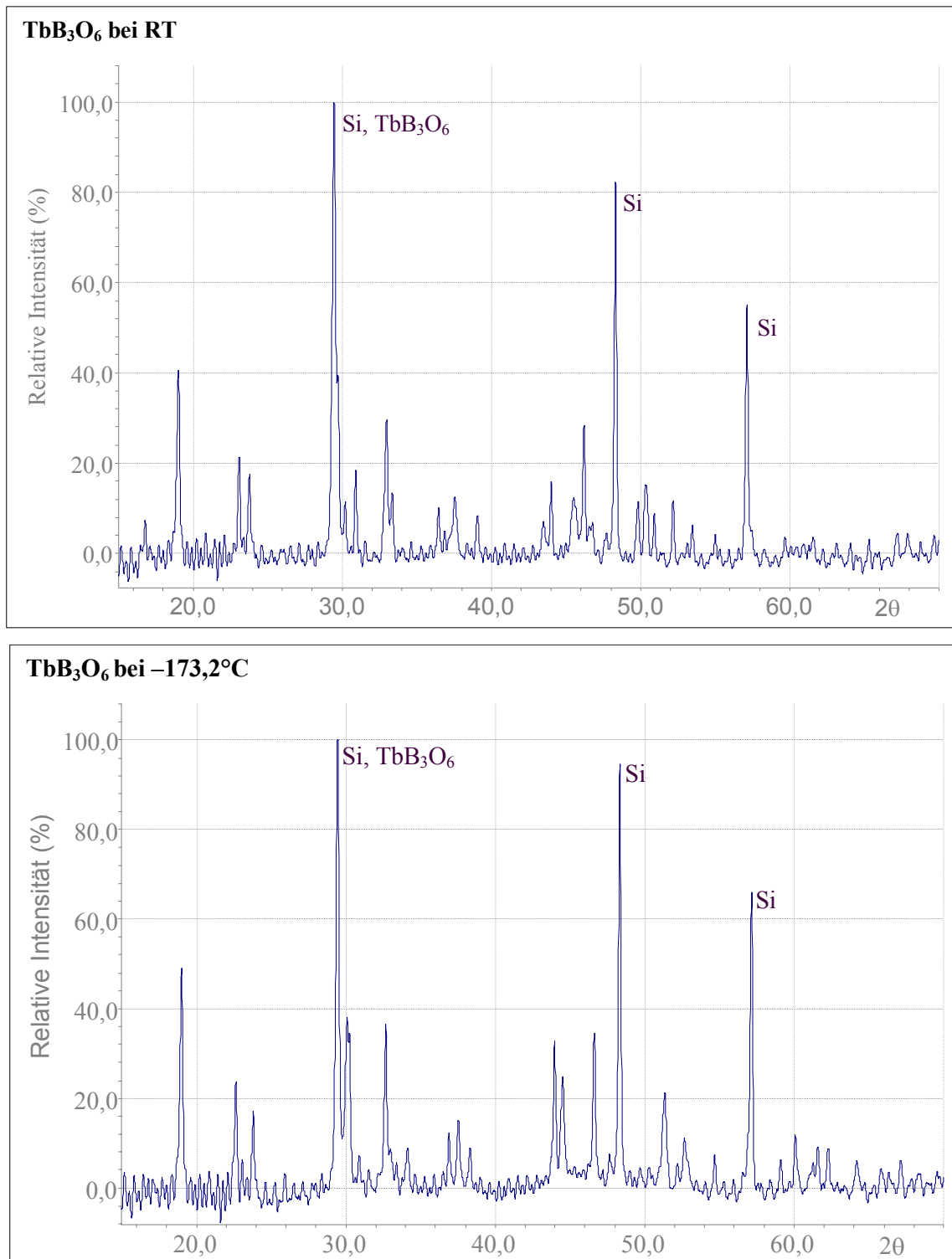


Abb. 65: Ausschnitte aus den Röntgenpulverdiagrammen der Raum- und Tieftemperaturphase (bei -173,2°C) von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. In den Diagrammen sind die Peaks von Si (Standard) bezeichnet

##### 4.4.8.2 Orthorhombisches $TbB_3O_6$

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

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

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

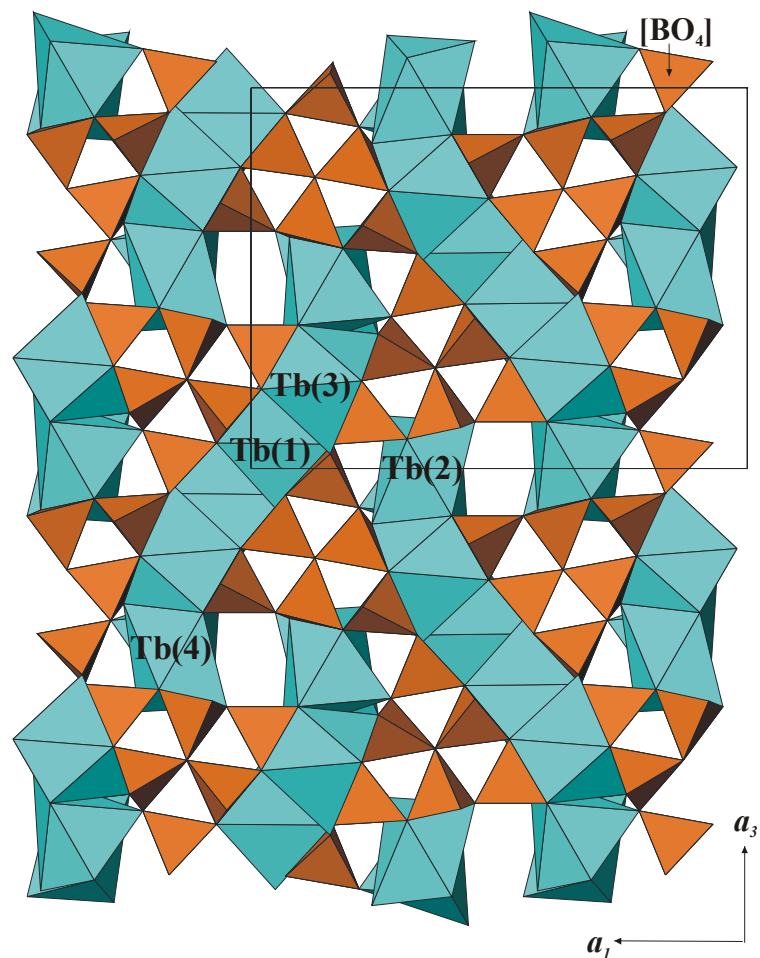


Abb. 66: Die Struktur des orthorhombischen  $TbB_3O_6$  entlang  $[010]$



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

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

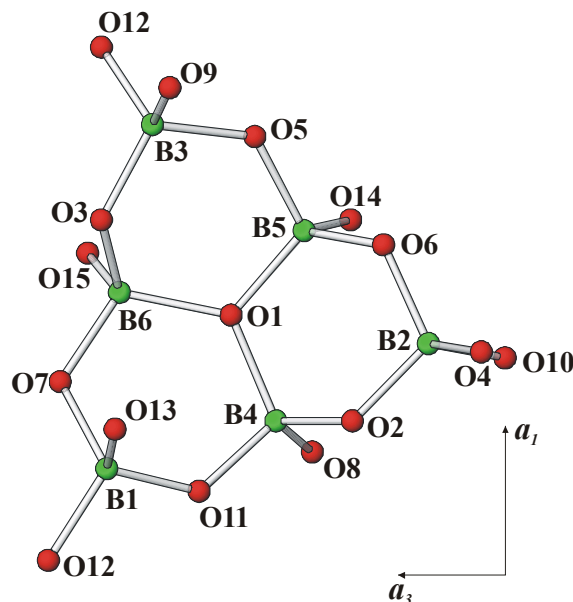


Abb. 67:  $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ -Gruppe in der Struktur des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma)

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

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

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

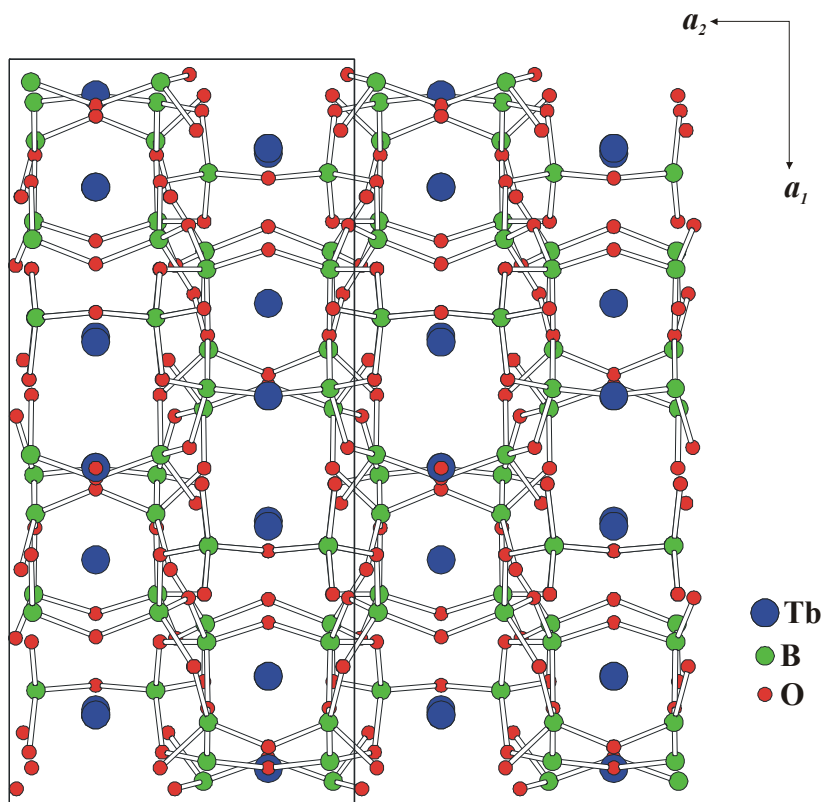


Abb. 68: Die Struktur des orthorhombischen  $TbB_3O_6$  (RG Pnma) entlang [001]

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

#### [ $TbO_8$ ]-Polyeder:

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

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

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

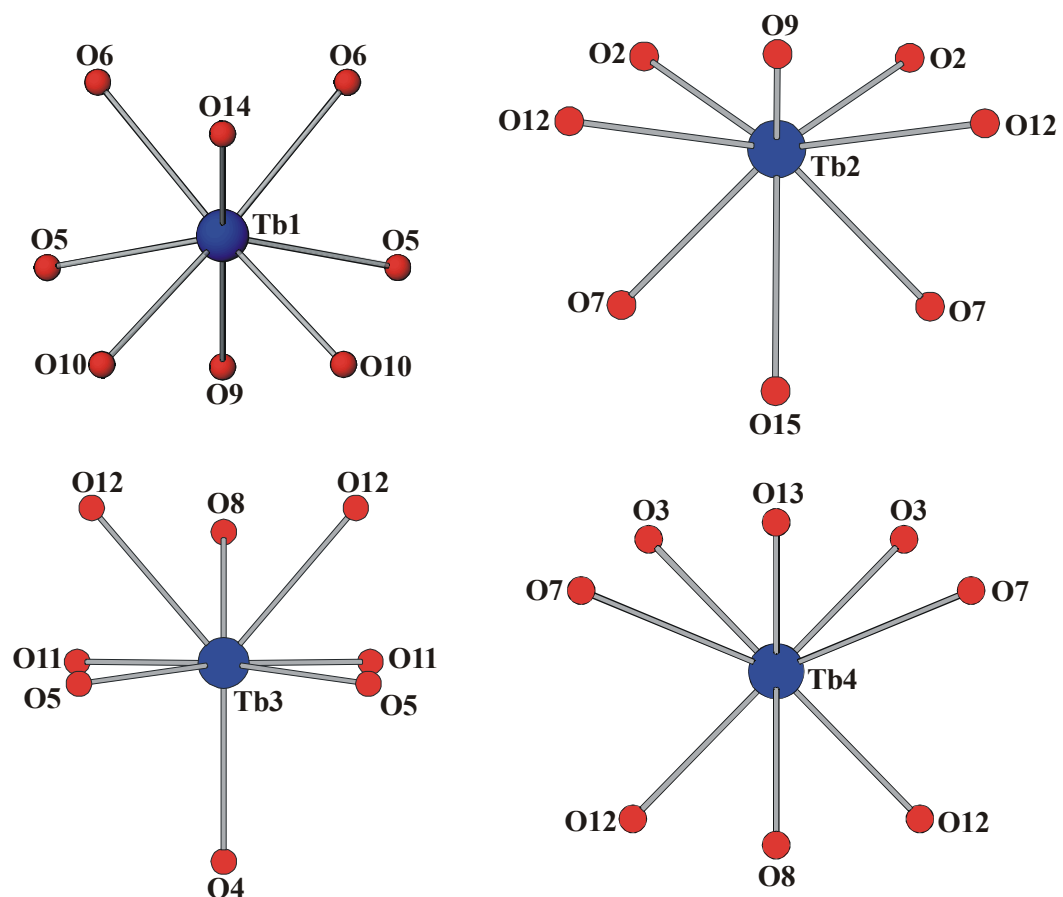


Abb. 69:  $[\text{TbO}_8]$ -Polyeder in der Struktur von orthorhombischem  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma)

#### 4.4.9 „ $\text{DyB}_3\text{O}_6$ “

Dysprosium-Borat wurde an einem Röntgenpulverdiffraktometer STADIP-MP gemessen (siehe auch Kapitel 4.2). Die Röntgenpulverdiagramme der Dy-Boratphase und der Tieftemperaturform von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  sind einander ähnlich, so dass angenommen werden kann,

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

dass es sich um  $\text{DyB}_3\text{O}_6$  handelt (siehe Abbildungen 70 und 65). Die Metrik der Elementarzelle wurde in Analogie zum Tieftemperaturform von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (siehe Kapitel 4.4.8.1) mittels des DICVOL-Verfahrens (Louer's Algorithmus) in orthorhombischer Symmetrie bestimmt:  $a_1=6,117(7)$  Å  $a_2=8,223(8)$ ,  $a_3=7,764(17)$ , (FOM 5,7).

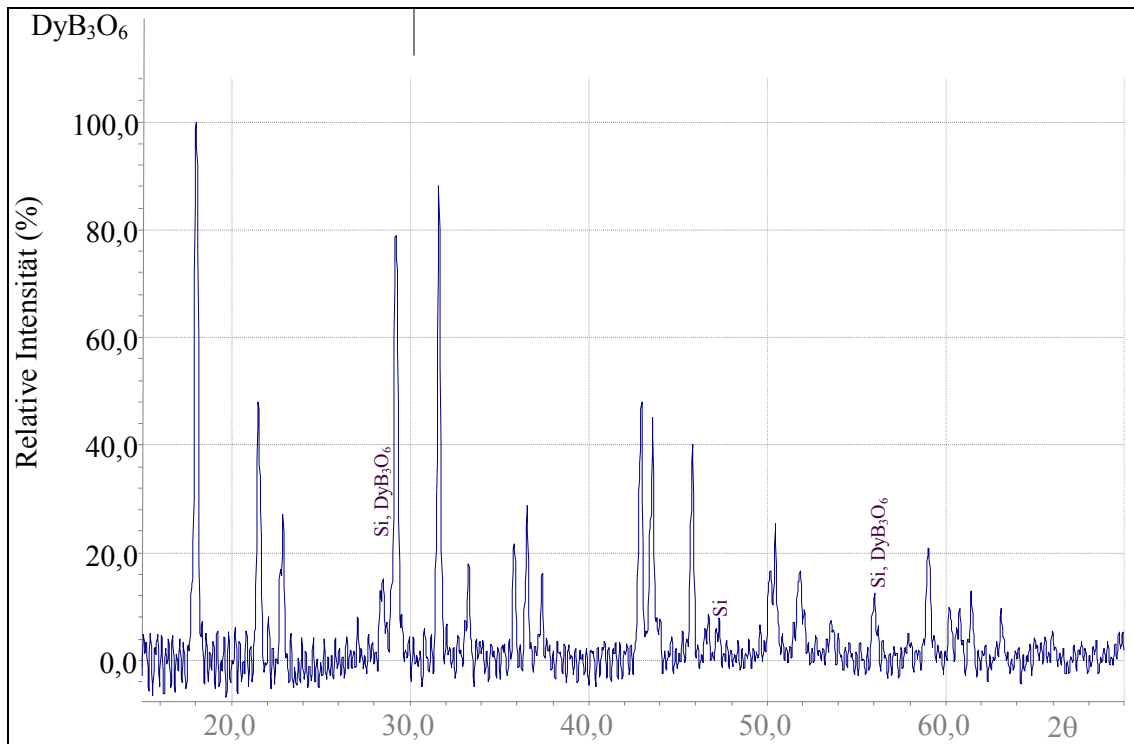


Abb. 70: Das Röntgenpulverdiagramm von „ $\text{DyB}_3\text{O}_6$ “ (STADIP-MP Diffraktometer). Im Diagramm sind die Peaks des Si-Standards gekennzeichnet

#### 4.4.10 „ $\text{HoB}_3\text{O}_6$ “

Mit Hilfe der Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen am STADIP-MP Diffraktometer (siehe Kapitel 4.2) wird das erhaltene Pulverdiagramm für Ho-Borat analysiert und die Metrik der Elementarzelle mittels des TREOR- und des DICVOL-Verfahrens bestimmt:  $a_1=15,9318$ ,  $a_2=7,4006$ ,  $a_3=12,9318$  Å (FOM 3,6) (nach TREOR-Verfahren) und  $a_1=15,927(8)$ ,  $a_2=7,392(9)$ ,  $a_3=12,233(8)$  Å (FOM 5,3) (nach DICVOL-Verfahren). Die Gitterkonstanten wurden in der Raumgruppe  $Pnma$  verfeinert:  $a_1=15,927(8)$ ,  $a_2=7,392(9)$ ,  $a_3=12,233(8)$  Å. Diese Gitterkonstanten der Elementarzelle sind vergleichbar mit denen des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG  $Pnma$ ) (siehe auch Kapitel 4.4.8.2).

### 4.4.11 „ErB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>“

Die Metrik von Er-Borat wurde anhand von an einem Röntgen-Pulverdiffraktometer PW1800 (PHILIPS) gemessenen Daten nach dem TREOR-Verfahren bestimmt und in der Raumgruppe Pnma verfeinert:  $a_1=15,875(4)$ ,  $a_2=7,3818(19)$ ,  $a_3=12,1972(23)$  Å (FOM 1,2). Auch für Er-Borat ist die Metrik sehr ähnlich der des orthorhombischen TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma) (siehe Kapitel 4.4.8.2).

## 4.5 SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Pr, Nd und Sm)

### 4.5.1 LaBO<sub>3</sub>

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

In der Struktur liegen zwei Sauerstoffatome einer [BO<sub>3</sub>]-Gruppe parallel zu der Achse  $a_1$ ; außerdem liegt eine Spiegelebene senkrecht zur [BO<sub>3</sub>]-Gruppe (Abbildung 71). Innerhalb ihrer Standardabweichung können die [BO<sub>3</sub>]-Gruppen als planar angesehen werden.

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

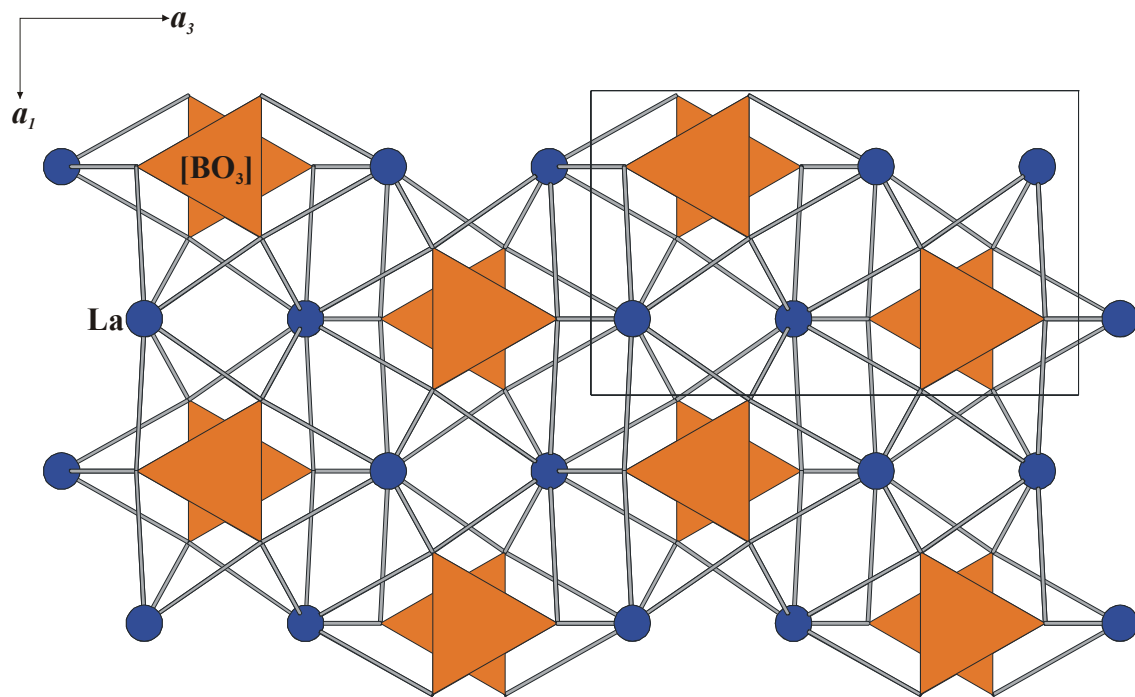


Abb.71: Projektion der Struktur von  $\text{LaBO}_3$  (Aragonit-Typ) parallel  $[010]$

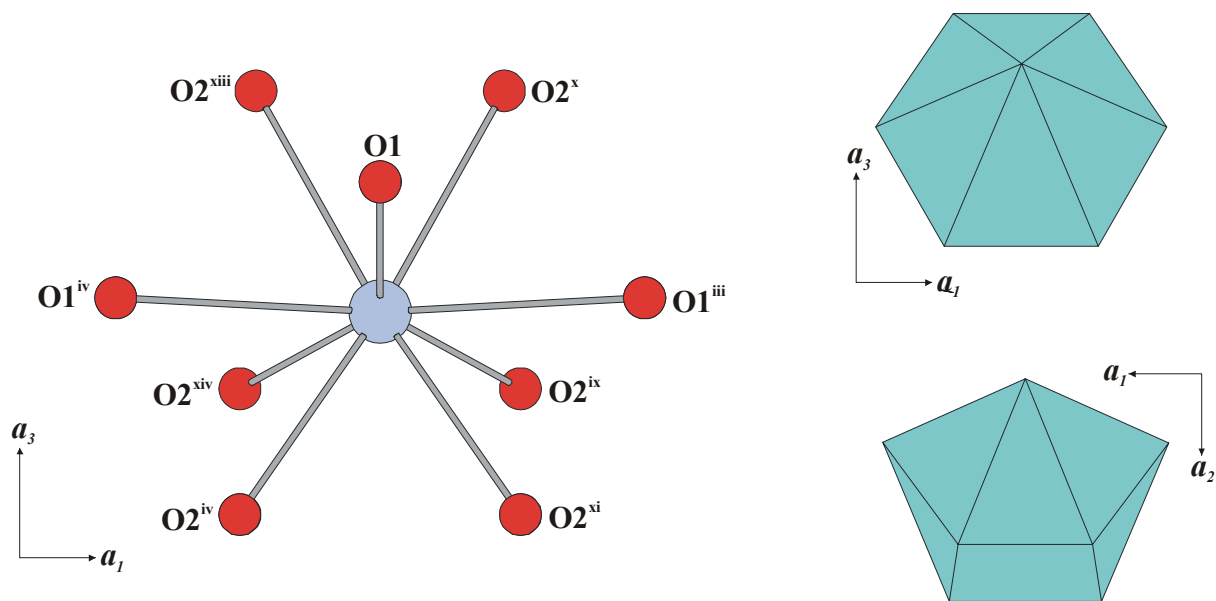


Abb. 72: Koordinationspolyeder um das La-Atom in der Struktur von  $\text{LaBO}_3$  (Aragonit-Typ)

### 4.5.2 PrBO<sub>3</sub>

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

Die Strukturparameter für PrBO<sub>3</sub> sind in Anhang 36, 38, 39 tabelliert.

### 4.5.3 NdBO<sub>3</sub>

Das Nd-Borat ist zum La-Borat isostrukturell (RG Pnma;  $a_1=5,0436(2)$ ,  $a_2=5,7308(4)$ ,  $a_3=8,0812(4)$  Å). Dieser (Aragonit)-Strukturtyp wird in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die Ortsparameter und die Charakterisierung der Geometrie der [BO<sub>3</sub>]- und der [NdO<sub>9</sub>]- Polyeder sind in Anhang 37, 38 und 39 wiedergegeben.

### 4.5.4 SmBO<sub>3</sub>

Das erhaltene Sm-Borat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit folgenden Gitterkonstanten der Elementarzelle:  $a_1=6,243(2)$ ,  $a_2=6,5067(9)$ ,  $a_3=6,5067(8)$  Å,  $\alpha_1=93,369(9)$ ,  $\alpha_2=107,78(5)$ ,  $\alpha_3=107,83(5)^\circ$ . Die Messdaten und die Atomkoordinaten sind in Anhang 40 und 41 tabelliert. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch unterschiedlichen isolierten planaren [BO<sub>3</sub>]-Gruppen und zwei unterschiedlichen [SmO<sub>8</sub>]-Polyedern (siehe Abbildungen 73 und 74). Die Sm-Polyeder sind miteinander über gemeinsamen Ecken und Kanten verknüpft.

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

Die Strukturparameter von SmBO<sub>3</sub> sind in Anhang 41 bis 43 tabelliert.

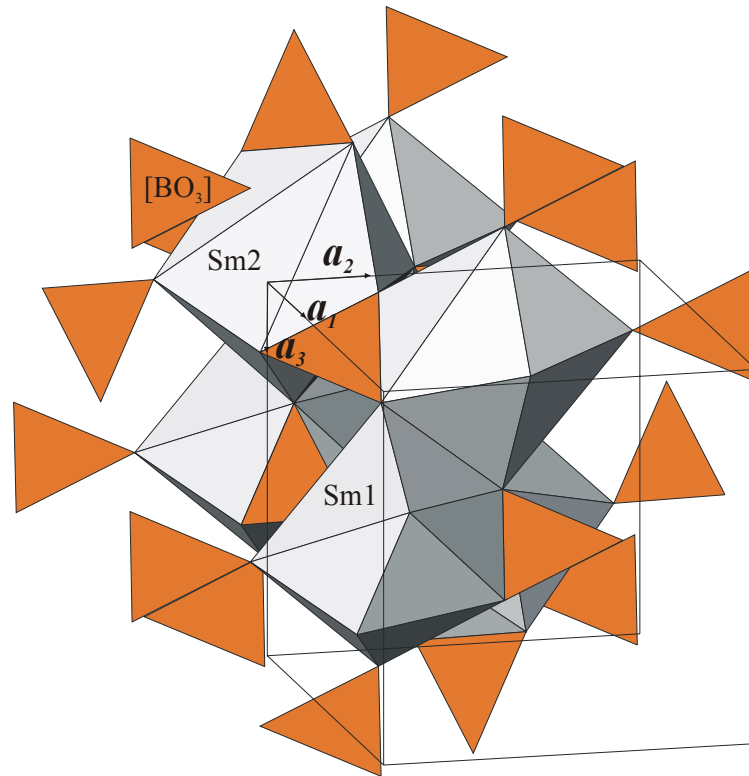


Abb. 73: Die Struktur von SmBO<sub>3</sub> (RG  $P\bar{1}$ )

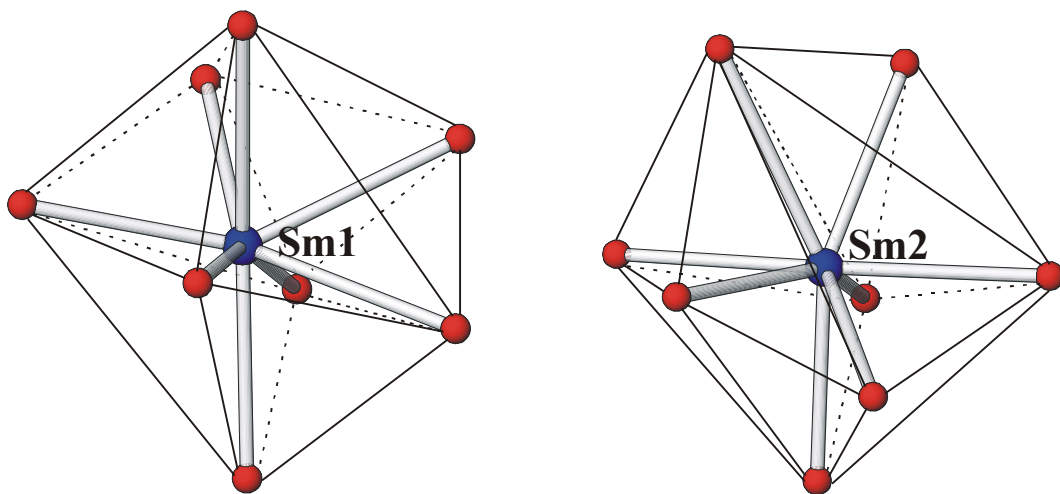


Abb. 74: Die [SmO<sub>8</sub>]-Polyeder in der Struktur von SmBO<sub>3</sub> (RG  $P\bar{1}$ )



### 4.6 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen

Die Strukturen der monoklinen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb), des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma) und von  $\text{SEBO}_3$  (SE=La, Pr-Sm) wurden in dieser Arbeit vollständig untersucht. Für die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  und für die Dy-, Ho-, Er-Borate vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  wurde die Metrik bestimmt.

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

Die Strukturen der monoklinen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) sind isotyp. Alle Verbindungen in der Reihe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe I 2/a. Die Gitterkonstanten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und das Volumen der Elementarzelle nehmen, wie erwartet, mit steigendem SE-Radius zu. Dies kann man deutlich in den Abbildungen 75 und 76 beobachten.

Die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  und Raumtemperaturmodifikation von  $\text{DyB}_3\text{O}_6$  sind wahrscheinlich isostrukturell. Die beiden Verbindungen haben eine ähnliche Metrik, sie besitzen Gitterkonstanten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , deren Werte vergleichbar sind mit denen der monoklinen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) (siehe Tabelle 9 und Abbildung 75), sie weisen jedoch orthorhombische Symmetrie auf.

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

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

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

Tabelle 9: Die gemessene Metrik von SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=La-Er) ist den Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt. \* TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem ternären System PbO-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \*\*\* TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> aus dem ternären System Li<sub>2</sub>O-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; \*\* Tieftemperaturmodifikation von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Die Metrik der orthorhombischen SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=Tb, Ho, Er) wird in der RG Pbnm beschrieben

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

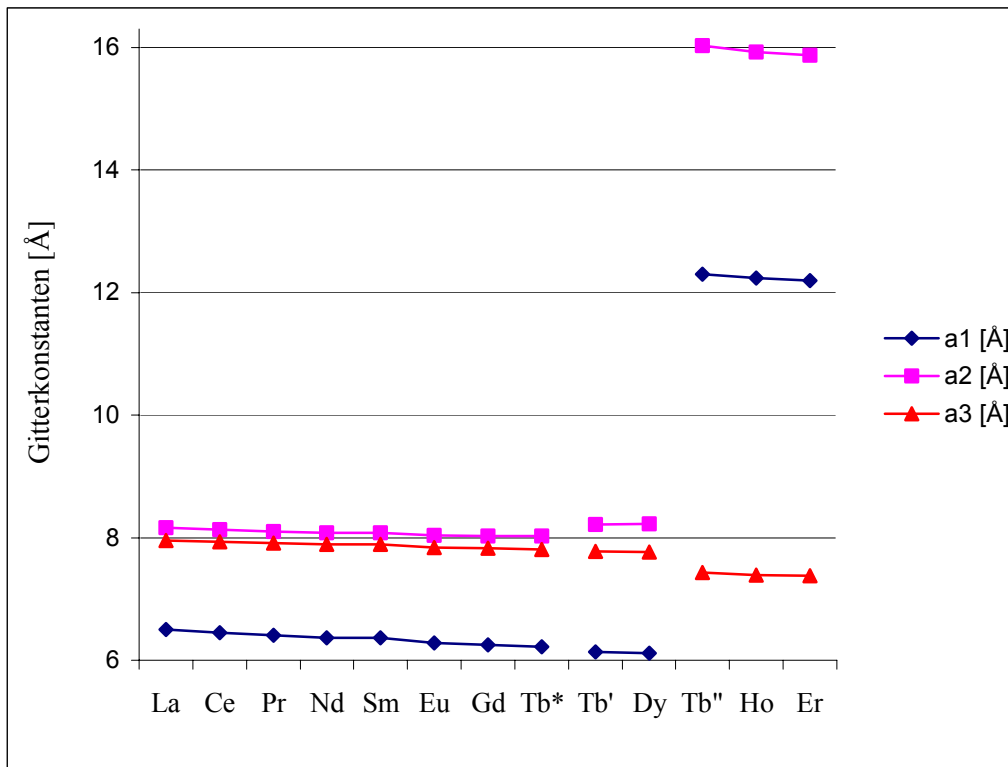


Abb. 75: Grafische Darstellung der Gitterkonstanten der Elementarzellen von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Er), wobei Tb\* für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG I2/a) aus dem ternären System  $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  und Tb' für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma) aus dem ternären System  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  steht; Tb'' stellt die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  dar

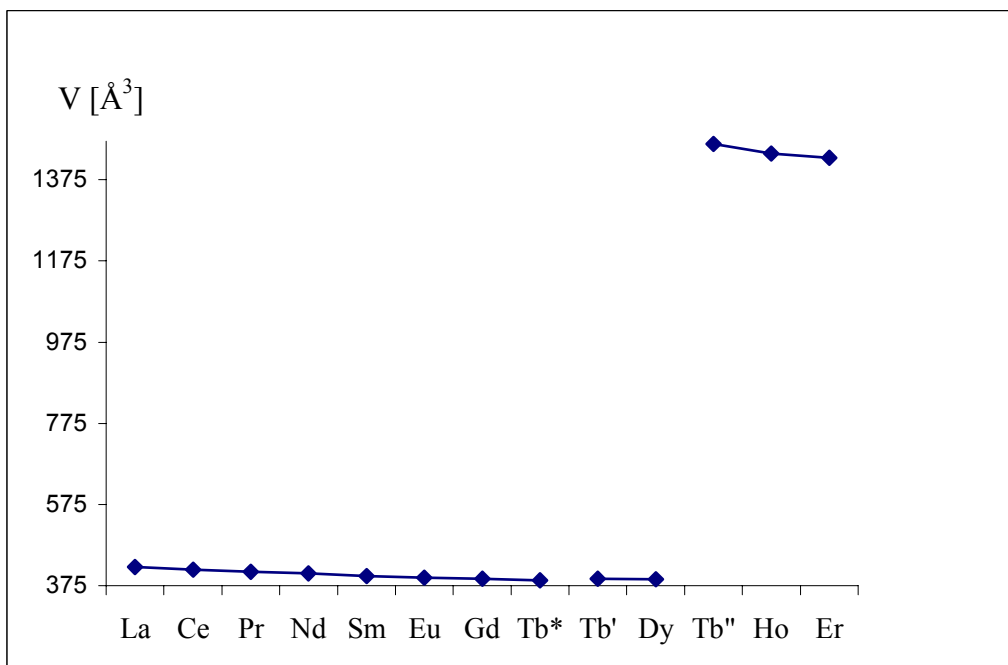


Abb. 76: Grafische Darstellung des Volumens der Elementarzellen von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Er), wobei Tb\* für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG I2/a) aus dem ternären System  $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  und Tb' für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma) aus dem ternären System  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  steht; Tb'' stellt die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  dar

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

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

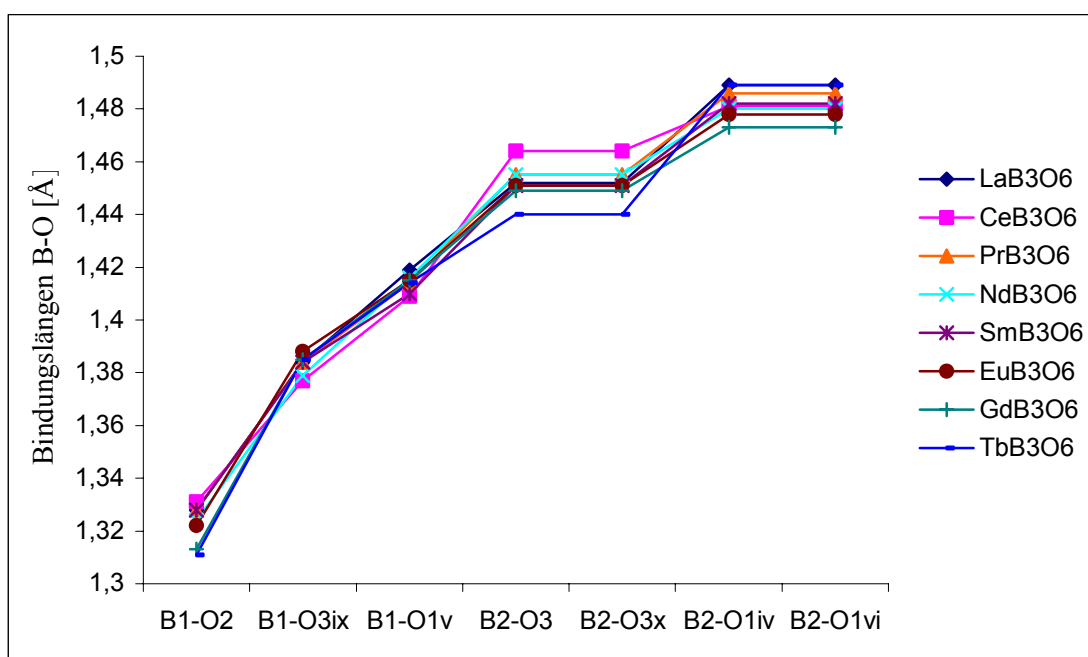


Abb. 77: Vergleich der ermittelten Abstände B-O [Å], innerhalb der  $[B_6O_{12}]_n^{6-}$ -Gruppe in der Reihe von  $SEB_3O_6$  ( $SE=La-Tb$ )

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

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

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

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

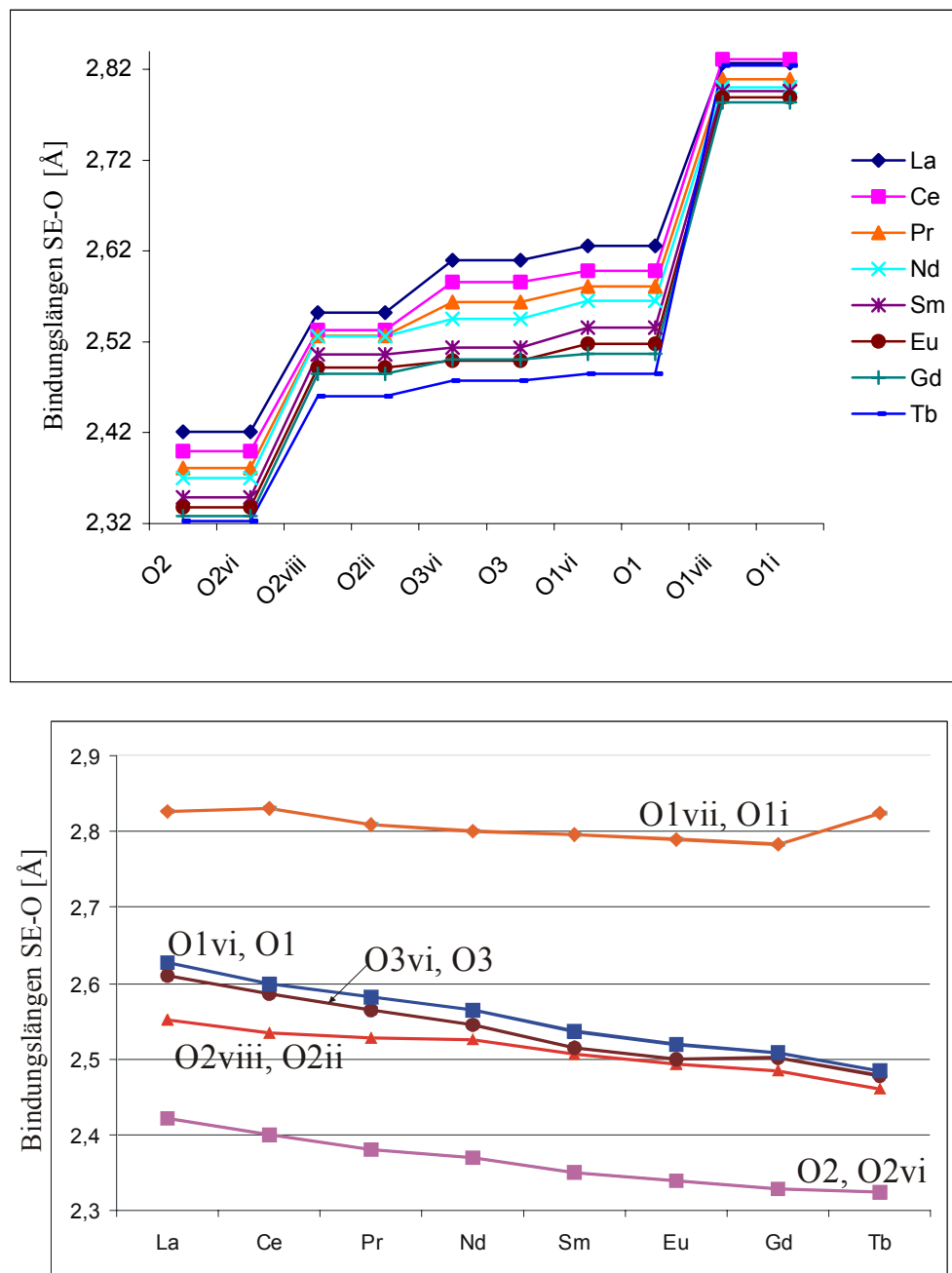


Abb. 78: Grafische Darstellungen der Bindungslängen SE-O [Å] in den  $[SEO_{10}]$ -Polyeder, mit SE=La-Tb

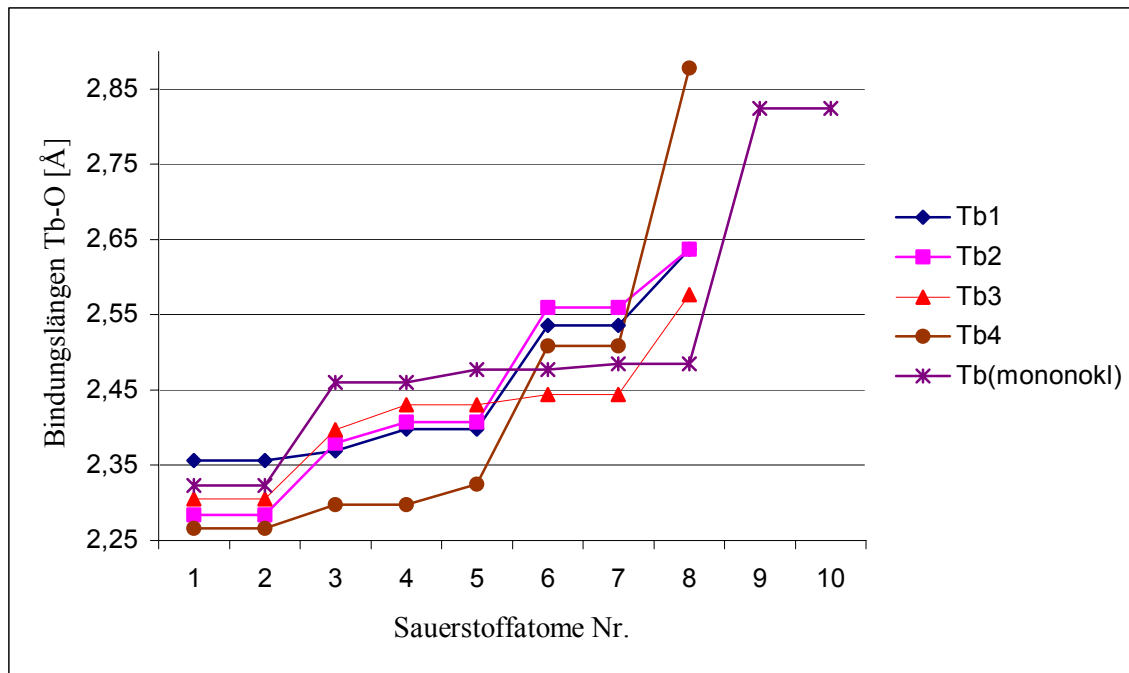


Abb.79: Vergleich der ermittelten Tb-O Abstände [Å], innerhalb der  $[\text{TbO}_8]$ -Polyeder des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  und der entsprechenden Abstände in dem  $[\text{TbO}_{10}]$ -Polyeder des monoklinen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$

Die strukturellen Untersuchungen von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Er) zeigten, dass  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  eine wichtige Rolle in der Reihe von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit SE=La-Lu spielt. Einerseits ist das monokline Tb-Borat das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit SE=La-Tb, andererseits könnte  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die „ $\text{B}_3\text{O}_6$ -Borate“ der kleinen Seltenerd- Elemente darstellen.

Die Verbindungen  $\text{SEBO}_3$  (SE=La, Pr und Nd) bilden eine isostrukturelle Reihe mit Aragonit-Strukturtyp. Tabelle 10 gibt die ermittelten Gitterkonstanten der Elementarzelle (farbig hervorgehoben) zusammen mit den Gitterkonstanten aus der Literatur wieder. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle und SE-O Abstände (siehe Abbildung 80) steigen wie schon bei der SE-Umgebung in der Struktur von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit steigendem SE-Radius.

#### 4. Strukturelle Untersuchungen

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

Tabelle 10: Die gemessene Metrik von SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Pr und Nd) ist den Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt

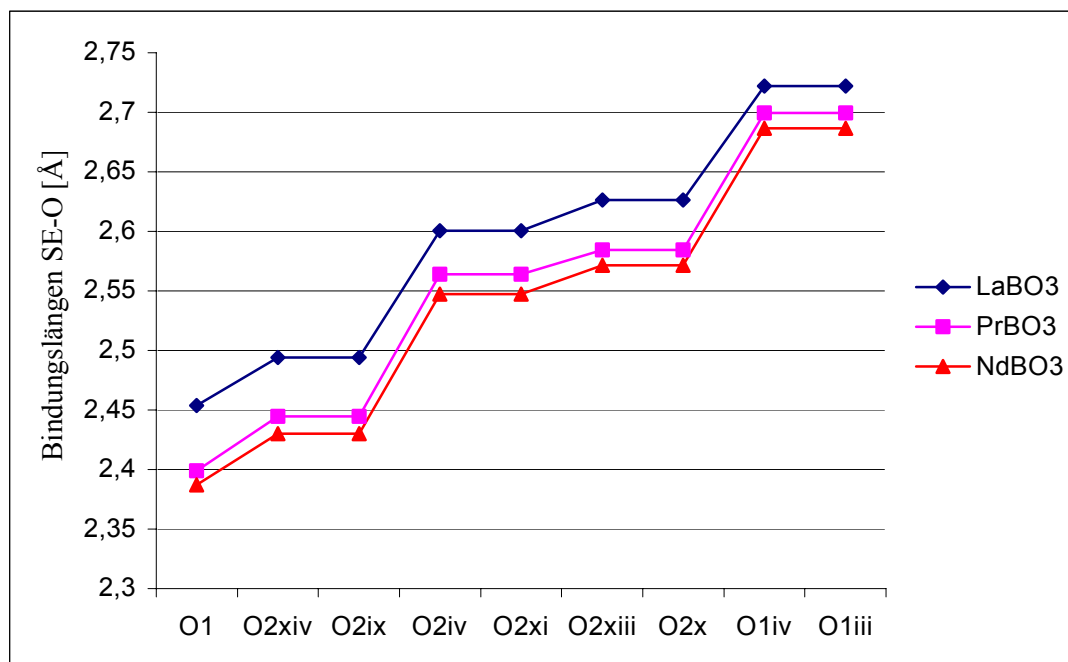


Abb. 80: Grafische Darstellungen der Bindungslängen SE-O [Å] in den [SEO<sub>9</sub>]-Polyedern in der Struktur von SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Pr, Nd) (Aragonit-Typ)

SmBO<sub>3</sub> kristallisiert triklin in der Hochtemperaturmodifikation vom v-Typ, die die stabile Phase von SmBO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur ist.

## 5 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Substanzfamilien von Boraten der Seltenen Erden mit den Zusammensetzungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  und  $\text{SEBO}_3$  untersucht. Alle bearbeiteten Boratverbindungen wurden durch Festkörperreaktion und/oder aus Schmelzlösungen oder Schmelzen synthetisiert.

Um  $\text{SEBO}_3$ - und  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phasen mit  $\text{SE}=\text{La-Lu}$  zu präparieren, wurden verschiedene Synthesewege experimentell ausgelotet, denen sowohl binäre, als auch ternäre Phasensysteme zugrunde liegen. Insbesondere für die Züchtung geeigneter Einkristalle für die Kristallstrukturbestimmung wurden die folgenden ternären Systeme herangezogen:  $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{La-Tb}$ );  $\text{BaO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ ;  $\text{PbO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ ;  $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{Tb-Er}$ );  $\text{Na}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{Nd, Sm-Lu}$ ) und für  $\text{SEBO}_3$  ( $\text{SE}=\text{La-Dy}$ );  $\text{K}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{Tb-Lu}$ );  $\text{Rb}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{DyB}_3\text{O}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{Dy}$  und  $\text{Er}$ ). Kristalline  $\text{SEBO}_3$ -Phasen konnten für alle SE-Kationen präpariert werden. Im Falle von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ist es gelungen, die entsprechende Phase für  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Tb}$  und vermutlich auch für  $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$  und  $\text{Er}$  zu synthetisieren. Die ternären Systeme mit  $\text{SrO}$  erweisen sich als besonders geeignet für die Züchtung größerer Kristalle von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Gd}$ . Für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  zeigten die Syntheseveruche aus den ternären Systemen  $\text{PbO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  die besten Ergebnisse bezüglich Kristallgröße und Kristallqualität. Für  $\text{SE}=\text{Dy}$  bis  $\text{Er}$  konnte nur sehr feinkristallines Material von nach röntgenographischen Untersuchungen vermutlich  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phasen aus den ternären Systemen mit Alkalioxiden ( $\text{M}_2\text{O}$ ) mit  $\text{M}=\text{Na}$  für  $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$  und  $\text{Er}$  und  $\text{M}=\text{K}$  für  $\text{Er}$  erhalten werden. Die Versuche,  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phasen für  $\text{SE}=\text{Tm-Lu}$  zu synthetisieren, waren erfolglos.

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

Mit dem Ziel einer Aufklärung der Phasenbeziehungen in den Systemen  $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  speziell im Zusammensetzungsbereich nahe der Phasen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  über den Literatur-Kennntnisstand (siehe Kapitel 3.1) hinaus, wurden Versuche zur thermoanalytischen Untersuchung der Systeme mittels DTA (Differential-Thermoanalyse) unternommen.



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

In dieser Arbeit wurden die Strukturen der  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La-Tb}$  vollständig bestimmt. Die monoklinen Phasen von  $\text{CeB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{EuB}_3\text{O}_6$  und  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  wurden erstmalig in dieser Arbeit strukturell untersucht. Alle Verbindungen weisen monokline Symmetrie auf. Von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  konnte im ternären System  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  darüber hinaus eine orthorhombische Modifikation gezüchtet werden, deren Struktur hier ebenfalls bestimmt wurde. Für  $\text{SEBO}_3$  konnten Strukturanalysen für  $\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$  durchgeführt werden. An den nur pulverförmig synthetisierten Dy-, Ho-, Er-Boraten vom Typ „ $\text{SEB}_3\text{O}_6$ “ wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie die Metrik bestimmt.

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

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

Die orthorhombische Struktur von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  basiert auf gewellten Schichten  $[(\text{BO}_2)^-]_{\infty}$ , die aus tetraedrischen Gruppen  $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$  bestehen, und vier kristallographisch unterschiedlichen achtfach koordinierten Tb-Kationen.

Die Ho und Er-Borate vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  weisen eine ähnliche Metrik auf wie die Metrik des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma). Diese drei Verbindungen bilden vermutlich eine isotype Reihe in der Raumgruppe Pnma.

Dagegen reiht sich das ebenfalls orthorhombische Dy-Borat vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  bezüglich seiner Metrik Werte nicht in diese Gruppe ein.

Die Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Tb}$  wurden im Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  thermoanalytisch (DTA, DSC) und thermooptisch (temperaturabhängige Polarisationsmikroskopie) auf strukturelle Phasenumwandlungen hin untersucht. Für die Verbindungen mit  $\text{SE}=\text{La-Gd}$  konnten im genannten Temperaturbereich keinerlei Modifikationswechsel detektiert werden. Dagegen zeigt monoklines  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  im untersuchten Temperaturbereich von  $-160^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  zwei thermische Effekte, die möglicherweise von Phasenumwandlungen zeugen. Ein vermutlicher Phasenübergang findet bei ca.  $970^\circ\text{C}$  statt. Thermoanalytisch ist dieser Phasenübergang von einer geringen Wärmetönung bei DTA-Messungen begleitet. Die zweite Phasenumwandlung von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  wurde im Bereich zwischen ca.  $-120^\circ$  und  $-140^\circ\text{C}$  thermomikroskopisch festgestellt. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen in diesem Temperaturbereich ergaben, dass sich die monokline Phase in eine orthorhombische Phase von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  transformiert, die jedoch metrisch mit der bereits beschriebenen orthorhombischen Modifikation nicht übereinstimmt. Die Gitterkonstanten dieser Tieftemperatur-Modifikation sind nahezu identisch mit denen des monoklinen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ . Das oben erwähnte Dy-Borat vom Typ von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  zeigt eine zu dieser Tieftemperaturmodifikation des von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  sehr ähnliche Metrik, was die Vermutung enger struktureller Verwandtschaft, eventuell sogar von Isotypie, nahe legt.

Die strukturellen Untersuchungen von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{La-Er}$ ) zeigen, dass  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  eine wichtige Rolle in der Reihe der  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La-Er}$  spielt. Einerseits ist das monokline  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit  $\text{SE}=\text{La-Tb}$  (RG I 2/a), andererseits könnte  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die „ $\text{B}_3\text{O}_6$ -Borate“ der kleinen Seltenerd-Elemente ( $\text{SE}=\text{Dy-Lu}$ ) darstellen.

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

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

## 6 Anhang

### Anhang 1: Verwendete Chemikalien

BaCO<sub>3</sub> Merck 98%

Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O Alfa Aesar 99,9%

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ventron 99,9%

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Meldform metals 99,9%

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Meldform metals 99,9%

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Meldform metals 99,9%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Merck 99,9%

Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Morton Thiokol 99,9%

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heraeus 99,9%

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Fluka 98%

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Merck 85%

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

PbO Riedel-deHaën 99%

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> Alfa Aesar 99,9%

Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ventron 99,9%

SrCO<sub>3</sub> Merck 98%

Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Alfa Aesar 99,9%

Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alfa Aesar 99,9%

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Morton Thiokol 99,9%

## 6. Anhang

### Anhang 2: Durchgeführte Synthesen für SEBO<sub>3</sub> (SE=La-Lu) aus den binären Systemen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Kation SE	Molverhältnis SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>1</sub> und T <sub>2</sub>	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>2</sub> und RT
La	1:3	1250	950	ca. 5	ca. 40
Pr	1:3	1250	950	ca. 5	ca. 40
Nd	1:2,7	1250	900	ca. 5	ca. 40
Sm	1:3	1250	900	ca. 5	ca. 40
Eu	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
Gd	1:2,7	1250	900	ca. 5	ca. 40
Tb	1:2,7	1250	900	ca. 5	ca. 40
Dy	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
Ho	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
Er	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
Tm	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
Yb	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
	1:1,08	1500	1360	2,0	ca. 40
Lu	1:2,6	1250	900	ca. 5	ca. 40
	1:1,08	1500	1360	2,0	ca. 40

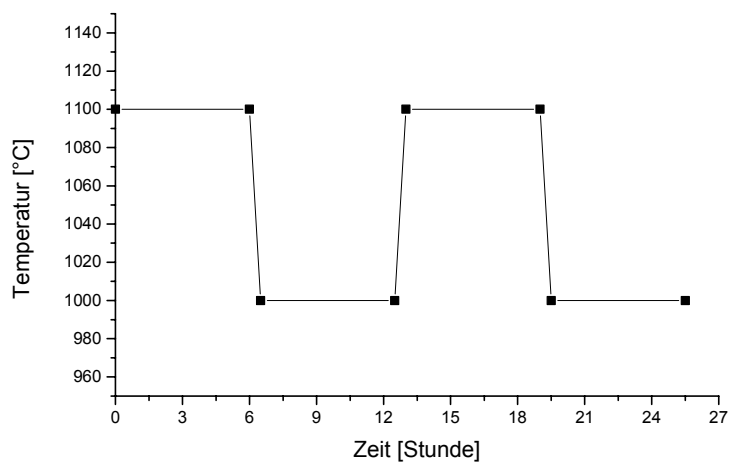
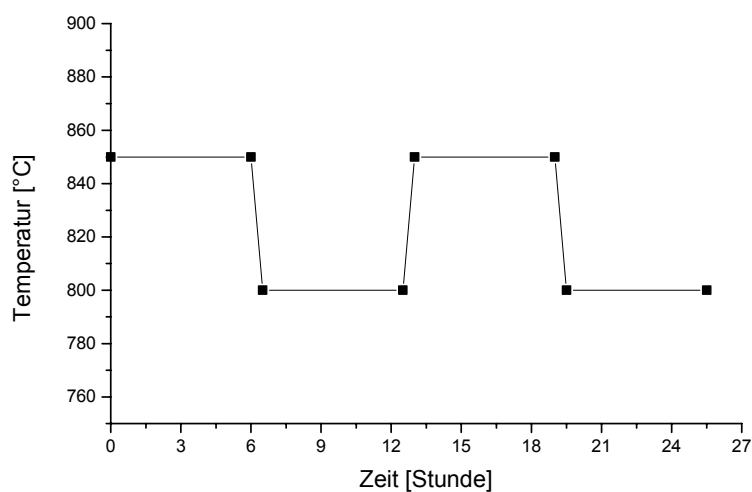
Für diese und alle nachfolgenden Tabellen gilt, dass zwischen T<sub>1</sub> (maximale Temperatur) und T<sub>2</sub> der Temperaturbereich der Synthese liegt.

### Anhang 3: Durchgeführte Synthesen für SEBO<sub>3</sub> (SE=La-Dy) aus den ternären Systemen Na<sub>2</sub>O-SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molverhältnis Na <sub>2</sub> O:SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>1</sub> und T <sub>2</sub>	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>2</sub> und RT
0,262: 0,213 : 0,525	1050	750	3,1 – 4,1	ca. 40

### Anhang 4: Durchgeführte Synthesen für SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (SE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) aus den binären Systemen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Kation SE	Molverhältnis SE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>1</sub> und T <sub>2</sub>	Abkühlrate [°C/h] zwischen T <sub>2</sub> und RT
La	1:4	1250	950	6	ca. 40
Pr	1:1,45	1250	950	6	ca. 40
Nd	1:3	1200	900	6	ca. 40
Sm	1:3	1250	950	6	ca. 40
Gd	1:3	1250	950	6	ca. 40
Tb	1:3	1250	950	6	ca. 40

Anhang 5: Das Temperatur-Oszillationsprogramm für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La, Pr, Nd)Anhang 6: Das Temperatur-Oszillationsprogramm für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=Sm, Gd)Anhang 7: Durchgeführte Synthesen für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Tb) aus den ternären Systemen  $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 

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

## 6. Anhang

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

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

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

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

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

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

## 6. Anhang

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

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

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

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



## 6. Anhang

---

Anhang 13: Durchgeführte Synthese für  $\text{DyB}_3\text{O}_6$  aus dem ternären System  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

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

Anhang 14: Durchgeführte Synthesen für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=Dy, Er) aus den ternären Systemen  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

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

Anhang 15: Messdaten für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=La-Pr)

Verbindung	$\text{LaB}_3\text{O}_6$	$\text{CeB}_3\text{O}_6$	$\text{PrB}_3\text{O}_6$
<b>Kristalldaten</b>			
$a_1$ [Å]	6,4978(6)	6,4468(2)	6,4117(3)
$a_2$ [Å]	8,1645(6)	8,1266(3)	8,0988(3)
$a_3$ [Å]	7,9540(8)	7,9300(2)	7,9083(2)
$\alpha_2$ [°]	93,663(12)	93,639(6)	93,720(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	421,11	414,62	409,79
$M$ [g/mol]	267,34	268,55	269,34
$Z$	4	4	4
RG	I 2/a	I 2/a	I 2/a
Größe [mm]	0,3 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,1	0,2 x 0,2 x 0,1
$D_x$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	4,217	4,302	4,366
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	18,13	10,13	11,83
<b>Datensammlung</b>			
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ ; $\lambda = 0,7107$ Å	MoK $_{\alpha}$ ; $\lambda = 0,7107$ Å	MoK $_{\alpha}$ ; $\lambda = 0,7107$ Å
Gerätstyp	Nonius MACH 3	Nonius MACH 3	Nonius MACH 3
Scanmodus	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Standardreflexe	3	3	3
Standardintervalle [s]	60	60	60
Anzahl gemessene Reflexe	5877	1200	3050
$R_{\text{int}}$	0,0741	0,0225	0,0537
hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$	-13/11	-9/9	-9/9
$k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$	-17/14	0/11	-11/11
$l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$	-17/15	0/11	-11/11
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	99,8	60,79	60,8
<b>Absorptionskorrektur</b>			
Typ	psi-scan	psi-scan	psi-scan
$T_{\text{min}}$	0,7187	0,4706	0,4421
$T_{\text{max}}$	0,9962	0,9952	0,9965
<b>Strukturverfeinerung</b>			
Programm	SHELX97	SHELX97	SHELX97
Verfeinerungskriterium	$F^2$	$F^2$	$F^2$
Anzahl der verfeinerten Parameter	48	48	48
Anzahl unabhängige Reflexe	2200	423	620
Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe	2075	415	609
$R[F^2]$	0,0504	0,0353	0,0257
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0462	0,0346	0,0251
$WR[F^2]$	0,1218	0,0961	0,0606
$S$	1,082	1,225	1,089
$(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	8,173	1,207	2,937
$(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	-9,185	-1,484	2,434
$w_1$	0,072	0,0553	0,0323
$w_2$	7,72234	8,151803	5,337801

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

Anhang 16: Messdaten für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=Nd-Eu)

Verbindung	$\text{NdB}_3\text{O}_6$	$\text{SmB}_3\text{O}_6$	$\text{EuB}_3\text{O}_6$
<b>Kristalldaten</b>			
$a_1$ [Å]	6,3702(5)	6,3142(5)	6,2830(9)
$a_2$ [Å]	8,0816(5)	8,0548(6)	8,0331(6)
$a_3$ [Å]	7,8903(4)	7,8607(8)	7,8406(7)
$\alpha_2$ [°]	93,736(6)	93,69(1)	93,70(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	405,34	398,96	394,91
$M$ [g/mol]	272,67	278,79	280,39
$Z$	4	4	4
RG	I 2/a	I 2/a	I 2/a
Größe [mm]	0,2 x 0,2 x 0,1	0,2 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,2 x 0,2
$D_x$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	4,468	4,641	4,716
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	12,74	14,65	15,82
<b>Datensammlung</b>			
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge	$\text{MoK}_\alpha$ ; $\lambda = 0,7107$ Å	$\text{MoK}_\alpha$ ; $\lambda = 0,7107$ Å	$\text{MoK}_\alpha$ ; $\lambda = 0,7107$ Å
Gerätstyp	Nonius MACH 3	Nonius MACH 3	Nonius MACH 3
Scanmodus	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Standardreflexe	3	3	3
Standardintervalle [s]	60	60	60
Anzahl gemessene Reflexe	3085	6399	4564
$R_{\text{int}}$	0,0380	0,0427	0,1096
hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$	-9/4	-11/11	-11/11
$k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$	-11/11	-14/14	-14/14
$l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$	-11/11	-14/14	-14/14
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	60,8	79,89	79,88
<b>Absorptionskorrektur</b>			
Typ	psi-scan	psi-scan	psi-scan
$T_{\text{min}}$	0,5851	0,4348	0,5308
$T_{\text{max}}$	0,9966	0,9979	0,9985
<b>Strukturverfeinerung</b>			
Programm	SHELX97	SHELX97	SHELX97
Verfeinerungskriterium	$F^2$	$F^2$	$F^2$
Anzahl der verfeinerten Parameter	48	48	48
Anzahl unabhängige Reflexe	551	1224	1222
Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe	544	1170	1140
$R[F^2]$	0,0244	0,0281	0,0497
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0239	0,0266	0,0463
$WR[F^2]$	0,0624	0,0690	0,1065
$S$	1,29	1,21	1,109
$(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0,962	3,603	9,152
$(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	-1,025	-3,597	-10,420
$w_1$	0,0292	0,0396	0,0606
$w_2$	3,3239	1,5961	3,5865

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

Anhang 17: Messdaten für  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  (SE=Gd, Tb)

Verbindung	$\text{GdB}_3\text{O}_6$	$\text{TbB}_3\text{O}_6$
<b>Kristalldaten</b>		
$a_1$ [Å]	6,2472(10)	6,2147(4)
$a_2$ [Å]	8,0232(17)	8,0225(5)
$a_3$ [Å]	7,8274(12)	7,8111(7)
$\alpha_2$ [°]	93,648(13)	93,44(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	391,53	388,74
$M$ [g/mol]	285,68	287,36
$Z$	4	4
RG	I 2/a	I 2/a
Größe [mm]	0,4 x 0,3 x 0,2	0,3 x 0,2 x 0,2
$D_x$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	4,846	4,91
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	16,87	18,13
<b>Datensammlung</b>		
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge	$\text{MoK}_\alpha$ ; $\lambda = 0,7107$ Å	$\text{MoK}_\alpha$ ; $\lambda = 0,7107$ Å
Gerätstyp	IPDS	Nonius MACH 3
Skannmodus	Oszillation	$\omega/2\theta$
Standardreflexe	-	3
Standardintervalle [s]	-	60
Anzahl gemessene Reflexe	9544	5874
$R_{\text{int}}$	0,0796	0,1836
hkl Limit $h_{\text{min}}/h_{\text{max}}$	-9/9	-12/12
$k_{\text{min}}/k_{\text{max}}$	-11/11	-15/15
$l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$	-11/11	-15/15
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	64,09	89,87
<b>Absorptionskorrektur</b>		
Typ	numerisch	psi-scan
$T_{\text{min}}$	0,0452	0,7493
$T_{\text{max}}$	0,1584	0,9951
<b>Strukturverfeinerung</b>		
Programm	SHELX97	SHELX97
Verfeinerungskriterium	$F^2$	$F^2$
Anzahl der verfeinerten Parameter	48	48
Anzahl unabhängige Reflexe	690	1602
Anzahl $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ Reflexe	689	1321
$R[F^2]$	0,0307	0,0630
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0306	0,0356
$WR[F^2]$	0,0775	0,0823
$S$	1,323	1,07
$(\Delta/\rho)_{\text{max}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	4,330	4,905
$(\Delta/\rho)_{\text{min}}$ [e/Å <sup>3</sup> ]	-2,906	-2,946
$w_1$	0,0354	0,0215
$w_2$	6,2349	2,4096

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

Anhang 18: Strukturparameter von  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 

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

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

Anhang 19: Strukturparameter von  $\text{CeB}_3\text{O}_6$ 

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

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

Anhang 20: Strukturparameter von PrB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

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

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

Anhang 21: Strukturparameter von NdB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

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

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

Anhang 22: Strukturparameter von SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

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

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

Anhang 23: Strukturparameter von EuB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

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

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

Anhang 24: Strukturparameter von  $\text{GdB}_3\text{O}_6$ 

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

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

Anhang 25: Strukturparameter von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG I 2/a)

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

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



Anhang 26: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO<sub>3</sub>]- Gruppen von SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG I 2/a)

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

	LaB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	CeB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	PrB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	NdB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
O1 <sup>V</sup> -B1-O2	116,6(3)	117,0(6)	117,0(4)	116,9(4)
O1 <sup>V</sup> -B1-O3 <sup>IX</sup>	117,5(3)	117,1(6)	117,0(4)	116,7(4)
O2-B1-O3 <sup>IX</sup>	125,9(3)	125,9(7)	126,0(4)	126,4(4)

	SmB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	EuB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	GdB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	TbB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
O1 <sup>V</sup> -B1-O2	116,8(3)	116,7(4)	116,7(5)	116,8(4)
O1 <sup>V</sup> -B1-O3 <sup>IX</sup>	117,1(2)	116,7(4)	116,4(5)	116,3(4)
O2-B1-O3 <sup>IX</sup>	126,1(3)	126,7(4)	126,9(5)	126,9(4)

Anhang 27: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO<sub>4</sub>]- Gruppen von SEB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG I 2/a)

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

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

	SmB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	EuB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	GdB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	TbB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
O1 <sup>IV</sup> -B2-O1 <sup>VI</sup>	107,6(3)	107,9(5)	108,0(7)	106,7(6)
O1 <sup>IV</sup> -B2-O3	112,7(1)	113,1(2)	112,9(2)	113,8(2)
O1 <sup>IV</sup> -B2-O3 <sup>X</sup>	103,1(1)	102,5(2)	103,1(2)	102,3(2)
O3-B2-O3 <sup>X</sup>	117,6(3)	117,6(5)	116,8(7)	117,9(6)
O3-B2-O1 <sup>VI</sup>	103,1(1)	102,5(2)	103,1(2)	102,3(2)
O1 <sup>VI</sup> -B2-O3 <sup>X</sup>	112,7(1)	113,1(2)	112,9(2)	113,8(2)

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

Anhang 28: Winkel (°) B1-O1(O3)-B2 in  $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_n^{6-}$ -Ketten

	$\text{LaB}_3\text{O}_6$	$\text{CeB}_3\text{O}_6$	$\text{PrB}_3\text{O}_6$	$\text{NdB}_3\text{O}_6$
B1-O1-B2	123,4(2)	123,7(4)	123,4(3)	123,9(3)
B1-O3-B2	132,8(2)	133,3(6)	132,8(4)	133,4(4)

	$\text{SmB}_3\text{O}_6$	$\text{EuB}_3\text{O}_6$	$\text{GdB}_3\text{O}_6$	$\text{TbB}_3\text{O}_6$
B1-O1-B2	123,3(2)	123,2(3)	123,7(4)	123,7(3)
B1-O3-B2	133,0(2)	132,8(4)	133,9(4)	132,6(3)

Anhang 29: Bindungslängen [Å] in  $[\text{SEO}_{10}]$ -Polyeder

	$\text{LaB}_3\text{O}_6$	$\text{CeB}_3\text{O}_6$	$\text{PrB}_3\text{O}_6$	$\text{NdB}_3\text{O}_6$	$\text{SmB}_3\text{O}_6$	$\text{EuB}_3\text{O}_6$	$\text{GdB}_3\text{O}_6$	$\text{TbB}_3\text{O}_6$
SE -O2	2,421(3)	2,400(5)	2,381(3)	2,370(3)	2,349(2)	2,338(3)	2,328(4)	2,323(3)
-O2 <sup>vi</sup>	2,421(3)	2,400(5)	2,381(3)	2,370(3)	2,349(2)	2,338(3)	2,328(4)	2,323(3)
-O2 <sup>viii</sup>	2,552(3)	2,533(5)	2,527(3)	2,526(3)	2,506(2)	2,492(4)	2,485(4)	2,460(3)
-O2 <sup>ii</sup>	2,552(3)	2,533(5)	2,527(3)	2,526(3)	2,506(2)	2,492(4)	2,485(4)	2,460(3)
-O3 <sup>vi</sup>	2,610(3)	2,586(6)	2,564(4)	2,545(4)	2,514(2)	2,499(4)	2,501(4)	2,477(3)
-O3	2,610(3)	2,586(6)	2,564(4)	2,545(4)	2,514(2)	2,499(4)	2,501(4)	2,477(3)
-O1 <sup>vi</sup>	2,626(2)	2,598(5)	2,581(3)	2,565(3)	2,536(2)	2,518(4)	2,507(4)	2,485(3)
-O1	2,626(2)	2,598(5)	2,581(3)	2,565(3)	2,536(2)	2,518(4)	2,507(4)	2,485(3)
-O1 <sup>vii</sup>	2,827(2)	2,831(5)	2,809(3)	2,800(4)	2,796(2)	2,789(4)	2,784(5)	2,824(4)
-O1 <sup>i</sup>	2,827(2)	2,831(5)	2,809(3)	2,800(4)	2,796(2)	2,789(4)	2,784(5)	2,824(4)
Mittler Wert	2,607(3)	2,590(5)	2,572(3)	2,561(3)	2,540(2)	2,527(4)	2,521(4)	2,514(3)

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

Anhang 30: Messdaten für TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma)

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

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

Anhang 31: Strukturparameter von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma)

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

Anhang 32: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO<sub>4</sub>]- Gruppen  
von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma)

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

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

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

Anhang 33: Bindungslängen [Å] in [TbO<sub>8</sub>]- Polyeder von TbB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (RG Pnma)

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

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

Anhang 34: Messdaten für SEBO<sub>3</sub> (SE=La-Nd)

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

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



Anhang 35: Strukturparameter von LaBO<sub>3</sub>

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

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

Anhang 36: Strukturparameter von PrBO<sub>3</sub>

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

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

Anhang 37: Strukturparameter von NdBO<sub>3</sub>

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

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

Anhang 38: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [BO<sub>3</sub>]- Gruppen  
von SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Pr und Nd) (RG Pnma)

	LaBO <sub>3</sub>	PrBO <sub>3</sub>	NdBO <sub>3</sub>
B -O2 <sup>xii</sup>	1,369(3)	1,380(5)	1,371(3)
-O2	1,369(3)	1,380(5)	1,371(3)
-O1	1,385(5)	1,368(9)	1,378(6)
Mittelwert	1,374(4)	1,376(7)	1,374(4)

	LaBO <sub>3</sub>	PrBO <sub>3</sub>	NdBO <sub>3</sub>
O2-B-O2 <sup>xii</sup>	119,8(4)	118,3(6)	119,3(4)
O1-B-O2	119,9(2)	120,7(3)	120,2(2)
O1-B-O2 <sup>xii</sup>	119,9(2)	120,7(3)	120,2(2)

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

Anhang 39: Bindungslängen [Å] in [SEO<sub>9</sub>]- Polyeder von SEBO<sub>3</sub> (SE=La, Pr und Nd) (RG Pnma)

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

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

Anhang 40: Messdaten für SmBO<sub>3</sub>

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

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

Anhang 41: Strukturparameter von  $\text{SmBO}_3$  (RG  $P\bar{1}$ )

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

Anhang 42: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{BO}_4]$ - Gruppen von  $\text{SmBO}_3$  (RG  $P\bar{1}$ )

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

[B1O <sub>3</sub> ]		[B2O <sub>3</sub> ]	
O4-B1-O5 <sup>vii</sup>	127,35(9)	O6-B2-O2 <sup>x</sup>	126,44(9)
O4-B1-O3 <sup>v</sup>	115,68(9)	O6-B2-O1 <sup>v</sup>	117,91(9)
O5 <sup>vii</sup> -B1-O3 <sup>v</sup>	116,41(8)	O2 <sup>x</sup> -B2-O1 <sup>v</sup>	115,57(8)

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

Anhang 43: Bindungslängen [Å] in [SmO<sub>8</sub>]- Polyeder von SmBO<sub>3</sub>

[Sm1O <sub>8</sub> ]		[Sm2O <sub>8</sub> ]	
Sm1 -O6	2,29(2)	Sm2 -O4 <sup>i</sup>	2,30(3)
-O5	2,36(2)	-O3	2,37(2)
-O2	2,38(2)	-O1	2,38(1)
-O4	2,39(2)	-O3 <sup>ix</sup>	2,44(2)
-O1 <sup>iv</sup>	2,46(2)	-O2 <sup>i</sup>	2,48(2)
-O1	2,47(2)	-O5 <sup>iii</sup>	2,49(3)
-O2 <sup>vi</sup>	2,56(2)	-O5	2,59(2)
-O3 <sup>v</sup>	2,61(1)	-O6 <sup>s</sup>	2,68(2)
Mittelwert	2,44(2)	Mittelwert	2,47(2)

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

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

Verbindung	TbB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>		DyB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	HoB <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Messtemperatur	RT	-173,2°C	RT	RT
Standart	Si (30 wt%)	Si (30 wt%)	Si (6 wt%)	Si (6 wt%)
Diffraktometer	Transmission	Transmission	Transmission	Transmission
Detektor	Image Plate	Image Plate	Image Plate	Image Plate
Meßgeometrie	Debye-Scherrer	Debye-Scherrer	Transmission	Transmission
Scan-Typ	2θ	2θ	2θ/ω	2θ/ω
2θ <sub>min</sub>	-10,2	-10,2	-10,035	-10,035
2θ <sub>max</sub>	134,8	134,8	134,765	134,765
Δθ	0,01	0,01	0,02	0,02
2ω <sub>min</sub>	0	0	28,04	28,04
2ω <sub>max</sub>	0	0	64,24	64,24
Δω	0	0	0,005	0,005
Zeit der Messung	1800 sec.	1800 sec.	57600 sec.	57600 sec.
Anzahl der gemessenen Winkelbereiche	8	8	8	8

## 7 Literaturverzeichnis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bradley W. F., Graf D.L. and Roth R.S.: The Vaterite-Type  $\text{ABO}_3$  Rare-Earth Borates. *Acta Cryst.* **20** (1966) 283

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

Burianek M., Held P., Mühlberg M.: Improved Single Crystal Growth of the Boron Sillenine "Bi<sub>24</sub>B<sub>20</sub>O<sub>39</sub>" and Investigation of the Crystal Structure". *Cryst. Res. Technol.* **37** (2002), 785.

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

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

Chadeyron G., El-Ghozzi M., Mahiou R., Arbus A., Cousseins J. C.: Revised structure of the orthoborate  $\text{YBO}_3$ . *J. Solid State Chem.* **128** (1997), 261-266.

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

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

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

Corbel G., Leblanc M., Abtic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Krupa J.C.: Luminescence analysis and subsequent revision of the crystal structure of triclinic L-EuBO<sub>3</sub>. *J of Alloys and Compounds.* **287** (1999), 71-78.

Cox J.R., Keszler D.A.: InBO<sub>3</sub>. *Acta Cryst.* **C50** (1994), 1857-1859.

Dal Negro A., Sabelli C., Ungaretti L.: The crystal structure of macalisterite, Mg<sub>2</sub>(B<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O. *Accad. Naz dei lincei, classe di Sci fiz mat E nat.* **8** (1969), 353-364.

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

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

Diehl R., Brandt G.: Refinement of the crystal structure of Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>. *Acta Cryst.* **B31** (1975), 1662-1665.

Diehl R.: Crystal structure refinement of ferric borate, FeBO<sub>3</sub>. *Solid State Comm.* **17** (1975), 743-793.

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

Dzhurinskii B.F., Gokhman L.Z., Osiko A.V., Zorina L.N. and Soshchin N.N.: Synthesis and luminescent properties of solid solutions Tb<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>. *Inorg. Materials.* **18** (1982), 1494-1997.

Emme H., Huppertz. H.: Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Ein weiteres Oxoborat mit kanten-verknüpften BO<sub>4</sub>-Tetraedern. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002), 2165.

Fischer K.: Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit BaTi(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>). *Z. Kristallogr.* **129** (1969), 222-243.

Fröhlich R., Bohaty L., Liebertz J.: Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. *Acta Cryst.* **40** (1984), 343-344.

Ghose S., Wan C.: Aristarainite: Na<sub>2</sub>Mg(B<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>: a sheet structure with chains of hexaborate polyanions. *Am Mineral.* **62** (1977), 979-989.

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

Hellwig, H., Liebertz, J., Bohatý, L.: Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. *J. Appl. Phys.* **88** (2000), 240-244.

Hellwing H. et al: Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BIBO). *Solid State Comm.* **109** (1999), 249.

Henry J-Y.: Etude des conditions de formation par voie hydrothermale des borates de terres rares  $\text{TBO}_3$  pseudo-vaterite. *Mater. Res. Bull.* **11** (1976), 577-584.

Huber M., Deiseroth H. J.: Crystal structure of titanium(III) borate,  $\text{TiBO}_3$ . *Z. Kristallogr.* **210** (1995), 685.

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

Huppertz H., von der Eltz B., Hoffmann R.-D., and Piotrowski H.: Multianvil High Pressure Syntheses and Crystal Structures of the New Rare-Earth Oxoborates  $\chi$ - $\text{DyBO}_3$  and  $\chi$ - $\text{ErBO}_3$ . *J. Solid State Chem.* **166** (2002), 203-211.

Huppertz H.: Multianvil pressure synthesis and crystal structure of  $\beta$ -( $\text{YbBO}_3$ ). *Z. Naturforsch.* **56** (2001), 697-703.

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

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

Kamhi S.R.: On the Structure of Vaterite,  $\text{CaCO}_3$ . *Acta Cryst.* **16** (1963), 772-770.

Keszler D.A., Sun H.: Structure of  $\text{ScBO}_3$ . *Acta Cryst.* **C44** (1988), 1505-1507.

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

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

Levin E.M., Roth R.S. and Martin J.B.: Polymorphism of  $\text{ABO}_3$  type rare earth borates. *Am. Mineral.* **46** (1961), 1030-1055.

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

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

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

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

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



- Machida K., Adachi G., Shiokawa J.: Syntheses and magnetik properties of  $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  and  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . *Mat. Res. Bull.* **12** (1977), 811-814.
- Machida K., Hata H., Okuno K., Adachi G., Shiokawa J.: Synthesis and characterization of divalent-europium ( $\text{Eu}^{2+}$ ) compounds,  $\text{EuB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{EuB}_2\text{O}_4$  and  $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . *J. inorg. Nucl. Chem.* **42** (1979b), 1425-1430.
- Markgraf S. A., Reeder R. J.: High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am. Mineral.* **70** (1985), 590-600.
- Mazza D., Vallino M., Busca G.: Mullite-type structures in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$  (Me= Na, K) and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceramic. Soc.* **75** (1992), 1929-1934.
- McConnell J.D.C.: Vaterite from Ballycraigy, Larne, Northern Ireland. *Min. Mag.* Vol. **32** (1960), 535-544.
- Meyer H.J. und Skokan A.: Ytterbiumborat mit Calcit-Struktur. *Naturwissenschaften* **58** (1971), 566.
- Meyer H.J.: Orthoborate der Seltenen Erden mit Aragonit-Struktur. *Naturwissenschaften* **56** (1969), 458-459.
- Meyer H.J.: Triklone Orthoborate der Seltenen Erden. *Naturwissenschaften* **59** (1972), 215.
- Mishra K. C., DeBoer B. G., Schmidt P. C., Osterloh I., Stephan M., Eyert V., Johnson K. H.: Electronic structures and nature of host excitation in borates. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.* **102** (1998), 1772-1782.
- Morgan P. E. D., Carroll P. J., Lange F. F.: Crystal structure of  $\text{YSiO}_2\text{N}$  and a reappraisal of the "vaterite" type,  $\text{YBO}_3$ . *Mat. Res. Bull.* **12** (1977), 251-260.
- Newnham R.E., Redman M.J. and Santoro R.P.: Crystal Structure of Yttrium and Other Rare-Earth Borates. *J. of American Ceramic Society.* Vol. **46** (1963), 253-256.
- Nikelski T., Schleid T.:  $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ : Das Erste raumverknüpfte Oxoborat des Lanthans. *11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK)* Berlin (2003), 145.
- Pakhomov V. I., Sil'nitskaya G. B., Medvedev A. V., Dzhurinskii B. F.: The crystal structure of neodymium metaborate. *Inorg. Materials.* **8** (1972), 1107-1110.
- Pakhomov V.I., Sil'nitskaya G.B. and Dzhurinskii B.F.: Structure of Gd and Tb metaborates. *Inorg. Materials.* **7** (1971), 476-477.
- Pakhomov V.I., Sil'nitskaya G. B., Medvedev A. V., Dzhurinskii B. F.: Structure of rare earth metaborates. *Inorg. Materials.* **5** (1969), 1409-1410.
- Palkina K.K., Kuznetsov V.G., Butman L.A., Dzhurinskii B.F.: Crystal structure of  $\text{L-SmBO}_3$ . *Soviet J. Coord Chem.* **2** (1976), 215-217.
- Patterson A. L.: A Direct method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals *Z. Kristallogr.* **90** (1935), 517.

Ren M., Lin J. H., Dong Y., Yang L.Q., Su M.Z.: Structure and Phase Transition of GdBO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **11** (1999), 1576-1580.

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

Schmid H.: X-Ray evidence for CrBO<sub>3</sub>, VBO<sub>3</sub> and TiBO<sub>3</sub> with calcite structure. *Acta Cryst.* **17** (1964), 1080-1081.

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

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

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

Sokolova E. V., Azizov A. V., Simonov N. A., Leonjuk N. I., Belov N. V.: The crystal structure of the synthetic ortho-tri-borate Al<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)O<sub>6</sub>. *Doklady Akademii Nauk SSSR.* **243** (1978), 655-658.

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

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

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

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

Vegas A., Cano F. H., Garcia-Blanco S.: Crystal structure of (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5</sub>. A new type of polyborate-anion (B<sub>5</sub>O<sub>11</sub>)<sup>-</sup>. *J. Solid State Chem.* **17** (1976), 151-155.

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

Weidelt J.: Die Verbindungen SE(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **374** (1970), 26-34.

## **Danksagung**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Erklärung

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

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

Keine Teilpublikationen

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs *Azentrische Kristalle* gefördert wurde, wurden die Borate der Seltenen Erden mit den Zusammensetzungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  und  $\text{SEBO}_3$  untersucht.  $\text{SEBO}_3$  mit  $\text{SE}=\text{La-Lu}$  und  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La-Tb}$  (und vermutlich bis Er) wurden aus den Schmelzen synthetisiert. Aus den binären Systemen  $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  wurden die  $\text{SEBO}_3$ -Phasen für  $\text{SE}=\text{La, Pr}$  und  $\text{Nd}$  als Einkristalle erhalten, während die  $\text{SEBO}_3$ -Phasen ( $\text{SE}=\text{Ce, Sm-Lu}$ ) nur als feinkristallines Material synthetisiert werden konnte. Für  $\text{SEBO}_3$  mit  $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$  und  $\text{Sm}$  waren die Synthesewege aus ternären Systemen mit  $\text{Na}_2\text{O}$  erfolgreich. Die ternären Systeme  $\text{SrO-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  waren besonders geeignet für die Züchtung von  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Gd}$ . Für  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  zeigten die Synthesewege aus den ternären Systemen  $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  die besten Ergebnisse bezüglich Kristallgröße und Kristallqualität. Für  $\text{SE}=\text{Dy}$  bis  $\text{Er}$  konnte nur sehr feinkristallines Material von vermutlichen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Phasen aus den ternären Systemen  $\text{M}_2\text{O-SE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{M}=\text{Na}$  für  $\text{SE}=\text{Dy, Ho}$  und  $\text{Er}$  und  $\text{M}=\text{K}$  für  $\text{Er}$  erhalten werden.

Die Kristallstrukturen der monoklinen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{La-Tb}$ ), des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (RG Pnma), das aus dem ternären System  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  synthetisiert wurde, und der  $\text{SEBO}_3$  ( $\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$ ) wurden hier vollständig mittels Einkristallstrukturanalysen untersucht. Die monoklinen Phasen von  $\text{CeB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{EuB}_3\text{O}_6$  und  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  wurden erstmalig in dieser Arbeit strukturell untersucht. Die Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Tb}$  bilden eine isotype Reihe in der Raumgruppe I 2/a. Die Struktur der orthorhombischen Modifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  weist ein völlig anderes Baumotiv als das entsprechende monokline  $\text{Tb}$ -Borat auf, obwohl die zwei Gitterkonstanten der Elementarzelle des orthorhombischen Borats etwa doppelt so groß wie die der monoklinen Elementarzelle sind, während die dritte Konstante in ihrer Dimension dagegen sehr ähnlich ist.

Die  $\text{Ho}$  und  $\text{Er}$ -Borate vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  weisen eine ähnliche Metrik auf wie die Metrik des orthorhombischen  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ . Vermutlich bilden diese drei Verbindungen eine isotype Reihe in der Raumgruppe Pnma.

Für die Verbindungen  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La}$  bis  $\text{Gd}$  konnte mittels thermoanalytischen und thermooptischen Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung festgestellt werden. Für das monokline  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  findet vermutlich ein Phasenübergang bei ca.  $920^\circ\text{C}$  statt. Im Bereich von ca.  $-120^\circ$  bis  $-140^\circ\text{C}$  transformiert sich die monokline  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ -Phase in eine zweite orthorhombische Phase, wobei sich die Gitterkonstanten der Elementarzelle nicht allzu deutlich ändern. Diese Tieftemperaturmodifikation von  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  und das erhaltene orthorhombische  $\text{Dy}$ -Borat vom Typ  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  sind wahrscheinlich isostrukturell.

$\text{TbB}_3\text{O}_6$  spielt eine wichtige Rolle in der Reihe der  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  mit  $\text{SE}=\text{La-Er}$ . Einerseits ist das  $\text{Tb}$ -Borat das letzte Glied der isostrukturellen Reihe von monoklinen Boraten mit  $\text{SE}=\text{La-Tb}$ , andererseits könnte  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  den Startpunkt von wahrscheinlich zwei orthorhombischen Serien für die  $\text{SEB}_3\text{O}_6$ -Borate der kleinen Seltenerd-Elemente ( $\text{SE}=\text{Dy-Lu}$ ) darstellen.

Die  $\text{SEBO}_3$ -Phasen ( $\text{SE}=\text{La, Pr, Nd}$ ) kristallisieren, wie erwartet, im Aragonit-Typ (RG Pnma). Die Struktur von  $\text{SmBO}_3$  wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  ( $\nu$ -Typ) gelöst. Die Röntgenpulveraufnahme des erhaltenen  $\text{CeBO}_3$  entspricht dem Aragonit-Typ, die des  $\text{EuBO}_3$  dem  $\nu$ -Typ, die entsprechenden Aufnahmen der  $\text{SEBO}_3$  mit  $\text{SE}=\text{Gd}$  bis  $\text{Lu}$  gehören zum „Pseudo“-Vaterit-Typ.

## Abstract

In this work which was supported by the Graduiertenkolleg *Azentrische Kristalle*, rare earth borates of the different stoichiometries,  $\text{REB}_3\text{O}_6$  and  $\text{REBO}_3$ , were investigated.  $\text{REBO}_3$  with  $\text{RE}=\text{La-Lu}$  and  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{La-Tb}$  (and presumably to Er) were obtained from melts or melts of solution. Single crystals of  $\text{REBO}_3$  with  $\text{RE}=\text{La, Pr and Nd}$  were prepared from binary systems  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , while  $\text{REBO}_3$ -phases ( $\text{RE}=\text{Ce, Sm-Lu}$ ) were obtained only as microcrystalline powders. For the preparation of crystals of  $\text{REBO}_3$  with  $\text{RE}=\text{La, Pr, Nd}$  and Sm, synthesis from  $\text{RE}_2\text{O}_3$ -containing sodium borate melts was successful. The ternary systems  $\text{SrO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  with SrO were well-suited for growing of  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{La-Gd}$ . The best results, concerning size and quality of crystals, for preparing  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  were achieved from the ternary systems  $\text{PbO-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . Microcrystalline powders of presumably  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{Dy-Er}$  were obtained from the ternary systems with  $\text{M}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  with  $\text{M}=\text{Na}$  for Dy, Ho and Er and  $\text{M}=\text{K}$  for Er.

The crystal structures of monoclinic  $\text{REB}_3\text{O}_6$  ( $\text{SE}=\text{La-Tb}$ ), of orthorhombic  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  (SG Pnma) from the ternary system  $\text{Li}_2\text{O-Tb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  grown and of  $\text{REBO}_3$  ( $\text{SE}=\text{La, Pr-Sm}$ ) were investigated completely using single crystals. The monoclinic phases of  $\text{CeB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{EuB}_3\text{O}_6$  and  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  were studied in this work for the first time. The compounds of  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{La}$  to Tb form an isostructural monoclinic series of  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with the space group I 2/a. It was shown that the orthorhombic modification of  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  has completely different structural features than the corresponding monoclinic Tb-borate, although two lattice constants of the orthorhombic borate have doubled values and the third constant is very similar in comparison to the monoclinic borate.

The cell dimensions of the analysed Ho- and Er-borates of the type  $\text{REB}_3\text{O}_6$  are very similar to those of the orthorhombic  $\text{TbB}_3\text{O}_6$ . Presumably, these three compounds form a structural series with space group Pnma.

By means of thermoanalytical and thermo-optical investigations, no hints for structural phase transitions within the temperature range  $-160^\circ$  to  $+1100^\circ$  C were found for  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{La-Gd}$ . For monoclinic  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  an assumed phase transition occurs at about  $970^\circ$  C. Furthermore, the monoclinic  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  transforms in the range between  $-120^\circ$  to  $-140^\circ$  C into a second orthorhombic phase with pronounced change of lattice constants. This low-temperature phase of  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  and the Dy-borate of type  $\text{SEB}_3\text{O}_6$  are probably isostructural.

$\text{TbB}_3\text{O}_6$  seems to play the role of a transient point within the series of  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE}=\text{La-Er}$ .  $\text{TbB}_3\text{O}_6$  is on one hand the terminal member of the isostructural monoclinic series of  $\text{REB}_3\text{O}_6$  with  $\text{RE} = \text{La} - \text{Tb}$ , on the other it is presumably the starting point of two orthorhombic series of borates of the smaller lanthanides Dy – Lu.

$\text{REBO}_3$ -phases ( $\text{RE}=\text{La, Pr and Nd}$ ) crystallise, as expected, in the Aragonite-type (Pnma). The structure of  $\text{SmBO}_3$  was refined in the centrosymmetric space group  $\text{P}\bar{1}$  (v-type). X-ray powder diffraction shows that  $\text{CeBO}_3$  crystallises in Aragonite-type;  $\text{EuBO}_3$  in v-type and  $\text{REBO}_3$  with  $\text{RE}=\text{Gd to Lu}$  in "Pseudo"-Vaterite-type.

## Lebenslauf

Name: Aleksandra Goryunova

Geburtsdatum: 26.02.1975

Geburtsort: Moskau

### Schulbildung:

1982-1992 Allg. Schule/Moskau

### Hochschulausbildung:

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

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

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

### Berufstätigkeit:

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

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