

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Synthetische und strukturelle Erweiterung der Borate mittels präparativer Hochdruckchemie



Holger Emme

aus
München

2005

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 31. Mai 2002 von Priv.-Doz. Dr. Hubert Huppertz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 26. September 2005



Dissertation eingereicht am 26.09.2005

1. Gutachter Priv.-Doz. Dr. Hubert Huppertz

2. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

Mündliche Prüfung am 02.12.2005

Für meine Eltern und Sandra

*Die Natur ist unerbittlich und unveränderlich,
und es ist ihr gleichgültig, ob die verborgenen Gründe und
Arten ihres Handelns dem Menschen verständlich sind oder nicht.*

Galileo Galilei

Danksagung

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Huppertz danke ich für die freundliche Überlassung des ausgesprochen ergiebigen als auch interessanten Themas, die gewährte Freiheit bei der Ausrichtung der Forschung und konstruktive Unterstützung bei aufkommenden Problemen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. W. Schnick für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und Bereitstellung der erstklassigen technischen Ausstattung, die diese Arbeit erst ermöglicht haben, sowie die Übernahme des Korreferats.

Herzlicher Dank gilt meinen Laborkollegen und Kollegen an der Hochdruckanlage: Herrn Gunther Heymann und Herrn Konstantin Beyer danke ich für viele anregende Diskussionen und einen humorvollen Alltag. Herrn Friedrich Karau und Herrn Christian Schmolke und nochmals Herrn Gunter Heymann danke ich für gute Zusammenarbeit an der Hochdruckpresse.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Sascha Correll für die gelungene Einführung in die Praktikumsbetreuung mitsamt kulinarischer Genüsse, die allzeit guten Ratschläge und Hilfestellung bei kristallographischen Problemen, und die vielen Hochtemperatur-Pulvermessungen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen möchte ich herzlich für die an meinen Proben durchgeführten magnetischen Messungen und hilfreichen Diskussionen hierzu danken; in diesen Dank schließe ich Herrn Dr. Manfred H. Möller sowie Herrn Martin Valldor ein.

Frau Dr. Sabine Beyer und Herrn Christian Minke danke ich für die freundschaftlichen und lustigen Gespräche und Kaffeerunden, die auch den schlimmsten Arbeitstag erträglich machten. Frau Dr. Sabine Beyer danke ich weiterhin für die immer zügig gemachten DTA-Messungen und die anregenden Diskussionen zum Thema Borate und einiger kristallographischer Probleme. Herrn Christian Minke danke ich auch nochmals für die Durchführung zahlreicher EDX-Messungen am REM.

Herrn Dr. Holger Piotrowski, Herrn Dr. Peter Mayer, Herrn Dr. Oliver Oeckler, Frau Sandra Albrecht und Herrn Thomas Miller danke ich sehr herzlich für die Durchführung der wichtigen Messungen meiner Einkristalle. Frau E. Kiesewetter sei an dieser Stelle für die IR-Messungen gedankt.

Schlussendlich danke ich allen übrigen Kollegen im Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre: Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker, Herrn Dr. Jörn Schmedt auf der Günne, Herrn Dr. Stefan Rannabauer, Herrn Dr. Henning Höppe, Frau Elsbeth Hermanns, Herrn Uli Baisch, Frau Rebecca Römer, Herrn Robert Kraut, Frau Bettina Lotsch, Frau Alexandra Lieb, Herrn Florian Stadler, Frau Juliane Kechele, Frau Johanna Knyrim, Herrn Andreas Sattler, Herrn Wolfgang Wünschheim, dem gesamten Arbeitskreis Johrendt, sowie meinen Praktikanten im Fortgeschrittenen-Praktikum Herrn Matthias Elhardt, Frau Christina Despotopoulou und Frau Katrin Gutsmiel.

Allergrößter Dank gilt aber meinen Eltern, die mich lange in vieler Hinsicht unterstützt und gefördert haben und somit diese vorliegende Arbeit überhaupt erst ermöglicht haben. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Sandra für ihre moralische Unterstützung, ihre große Liebe und die Ablenkung vom Zusammenschreib-Frust in der Endphase dieser Arbeit danken.

Abkürzungsverzeichnis

∅	Durchschnitt	ICP	<i>inductively coupled plasma</i>
°	Grad	int	intern
°C	Grad Celsius	IP	<i>imaging plate</i>
Abb.	Abbildung	IPDS	<i>imaging plate diffraction system</i>
arb. u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)	IR	Infrarot
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	J	Joule
bzgl.	bezüglich	K	Kelvin
bzw.	beziehungsweise	MAPLE	<i>Madelung Part of Lattice Energy</i>
CHARDI	<i>charge distribution in solids</i>	mbar	Millibar
CCD	<i>charged coupled device</i>	mg	Milligramm
cm ⁻¹	Wellenzahl	min	Minuten
CN	Koordinationszahl	nm	nanometer
d	Tage	pm	picometer
DFT	<i>density functional theory</i>	R _c	Rockwellhärte (cone bzw. Kegel)
EDX	<i>energy dispersive X-ray analysis</i>	REM	Rasterelektronenmikroskop
Fa.	Firma	RT	Raumtemperatur
F _c	berechneter Strukturfaktor	S.	Seite
f. o. f.	<i>fractional occupancy factor</i>	sog.	so genannt
F _o	beobachteter Strukturfaktor	t	Tonnen
Gew.	Gewicht	T	Tesla
Gl.	Gleichung	Tab.	Tabelle
GooF	<i>Goodness of Fit</i>	vgl.	vergleiche
h	Stunden	W	Watt
HT	Hochtemperatur		

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	Methoden zur Präparation	4
2.1.1	Vollglasschutzgasanlage zur Trockung der Edukte und Produkte	4
2.1.2	Multi-Anvil-Hochdruckanlage	5
2.1.2.1	Das modifizierte Walker-Modul.....	6
2.1.2.2	Die verwendete 1000 t-Hochdruckpresse.....	7
2.1.2.3	Vorbereitung der Experimente.....	11
2.1.2.4	Aufbau der verwendeten Hochdruck-Assemblies.....	12
2.1.2.5	Heiztechnik	22
2.1.2.6	Druckkalibrierung	23
2.1.2.7	Aufarbeitung der Proben.....	26
2.1.2.8	Experimentelle Risiken	27
2.1.2.9	Verbesserungen an der Assembly-Technik.....	28
2.2	Methoden zur Charakterisierung	30
2.2.1	Röntgenographische Untersuchungsverfahren.....	30
2.2.1.1	Einkristalldiffraktometrie.....	30
2.2.1.2	Sammlung der Intensitätsdaten eines Einkristalls und deren Korrektur.....	31
2.2.1.3	Pulverdiffraktometrie.....	32
2.2.1.4	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	33
2.2.2	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung.....	34
2.2.3	Untersuchung von magnetischen Eigenschaften.....	34
2.2.4	Thermische Untersuchungen	35
2.2.4.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur.....	35
2.2.4.2	Differenz thermoanalytische (DTA) Untersuchungen.....	35
2.2.5	Elementaranalysen	36
2.2.6	Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept.....	36
2.2.7	Bindungslängen- / Bindungsstärken-Korrelation	36
2.2.8	Ladungsverteilung nach dem CHARDI-Konzept.....	37
2.2.9	Kreisklassespektren.....	38
2.3	Verwendete Ausgangssubstanzen	39
3	SPEZIELLER TEIL	40
3.1	Übersicht Borate	40

3.1.1	Vorkommen und Verwendung	40
3.1.2	Strukturelle Grundbaueinheiten der Borate	42
3.1.3	Kristallchemie binärer wasserfreier Borate der Lanthanoiden	43
3.1.3.1	Verbindungen des Typs LnBO_3 (Orthoborate)	44
3.1.3.1.1	Polymorphie der Lanthanoid-Orthoborate	45
3.1.3.2	$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho)	50
3.1.3.3	α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Eu – Dy)	51
3.1.3.4	β - $\text{Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$	51
3.1.3.5	Verbindungen des Typs Ln_3BO_6	52
3.1.3.6	Verbindungen des Typs LnB_3O_6 (<i>meta</i> -Borate)	53
3.1.3.7	$\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$	54
3.1.3.8	LnB_5O_9 (Ln = Sm – Er)	54
3.1.4	Quecksilber- und Cadmium-Borate	55
4	NEUE BORATE DER LANTHANOIDEN	57
4.1	Neue Ergebnisse im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ (1:2)	57
4.1.1	Das Anfangs- und Endglied der isotypen Reihe α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm – Ho)	57
4.1.1.1	Synthese von α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm, Ho)	57
4.1.1.2	Analytik	58
4.1.1.3	Kristallstrukturbestimmung	58
4.1.1.3.1	Kristallstrukturbestimmung für α - $\text{Sm}_2\text{B}_4\text{O}_9$	58
4.1.1.3.2	Kristallstrukturbestimmung für α - $\text{Ho}_2\text{B}_4\text{O}_9$	59
4.1.1.4	Kristallstruktur von α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm, Ho)	59
4.1.2	Die trikline Phase β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$	61
4.1.2.1	Synthese von β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$	62
4.1.2.2	Analytik	62
4.1.2.3	Kristallstrukturbestimmung für β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$	62
4.1.2.4	Kristallstruktur von β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$	63
4.1.3	Ansätze zur Strukturaufklärung der neuen Phase „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “ (Ln = La, Ce)	66
4.1.3.1	Synthese von „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “	66
4.1.3.2	Analytik	67
4.1.3.3	Kristallstrukturbestimmungsversuche zu „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “	68
4.2	Die <i>meta</i>-Borate der Seltenen Erden	70
4.2.1	Die <i>meta</i> -Borate β - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)	70
4.2.1.1	Synthese von β - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)	70
4.2.1.2	Analytik	71
4.2.1.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	71
4.2.1.4	Kristallstrukturbestimmung	72
4.2.1.4.1	Kristallstrukturbestimmung von β - $\text{Sm}(\text{BO}_2)_3$	72

4.2.1.4.2	Kristallstrukturbestimmung von β -Gd(BO ₂) ₃	72
4.2.1.4.3	Kristallstrukturbestimmung von β -Dy(BO ₂) ₃	72
4.2.1.4.4	Kristallstrukturbestimmung von β -Ho(BO ₂) ₃	73
4.2.1.4.5	Kristallstrukturbestimmung von β -Er(BO ₂) ₃	73
4.2.1.4.6	Kristallstrukturbestimmung von β -Tm(BO ₂) ₃	73
4.2.1.4.7	Kristallstrukturbestimmung von β -Lu(BO ₂) ₃	74
4.2.1.5	Kristallstruktur von β -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)	74
4.2.1.6	IR-Spektroskopie	77
4.2.1.7	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von β -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = Dy, Ho, Er)	78
4.2.1.8	Magnetische Eigenschaften	79
4.2.2	Die <i>meta</i> -Borate γ -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = La – Nd)	81
4.2.2.1	Synthese von γ -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = La – Nd)	81
4.2.2.2	Analytik	82
4.2.2.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	82
4.2.2.4	Kristallstrukturbestimmung	82
4.2.2.4.1	Kristallstrukturbestimmung von γ -La(BO ₂) ₃	82
4.2.2.4.2	Kristallstrukturbestimmung von γ -Ce(BO ₂) ₃	83
4.2.2.4.3	Kristallstrukturbestimmung von γ -Pr(BO ₂) ₃	83
4.2.2.4.4	Kristallstrukturbestimmung von γ -Nd(BO ₂) ₃	83
4.2.2.5	Kristallstruktur von γ -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = La – Nd)	84
4.2.2.6	IR-Spektroskopie	87
4.2.2.7	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von γ -Ln(BO ₂) ₃ (Ln = Ce)	88
4.3	Das Orthoborat ν-DyBO₃	90
4.3.1	Synthese von ν -DyBO ₃	90
4.3.2	Analytik	91
4.3.3	Kristallstrukturbestimmung	91
4.3.4	Kristallstruktur von ν -DyBO ₃	92
4.3.5	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von ν -DyBO ₃	93
4.4	Die mikrokristalline Phase „Dy₂B₁₂O₂₁“	94
4.4.1	Synthese von „Dy ₂ B ₁₂ O ₂₁ “	94
4.4.2	Analytik	95
4.4.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	95
4.4.4	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von „Dy ₂ B ₁₂ O ₂₁ “	96
4.5	Die Beryllo-Silicat analogen Phasen Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Er – Lu) – Ein Brückenschlag zwischen Boraten und Silicaten	98
4.5.1	Synthese von Ln ₃ B ₅ O ₁₂ (Ln = Er – Lu)	100
4.5.2	Analytik	100
4.5.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	101

4.5.4	Kristallstrukturbestimmung	101
4.5.4.1	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	101
4.5.4.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	102
4.5.4.3	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	102
4.5.4.4	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	102
4.5.5	Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu)	103
4.5.6	IR-Spektroskopie	108
4.5.7	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu).....	108
4.5.8	Magnetische Eigenschaften	109
5	NEUE ÜBERGANGSMETALL-BORATE	112
5.1	<i>β-HgB₄O₇, ein neuer Vertreter in der Reihe der isotypen M^{II}B₄O₇ Verbindungen (M^{II} = β-Ca, Sr, Pb, Eu)</i>	112
5.1.1	Synthese von β -HgB ₄ O ₇	112
5.1.2	Analytik	113
5.1.3	Kristallstrukturbestimmung	113
5.1.4	Kristallstruktur von β -HgB ₄ O ₇	113
5.2	„CdB₂O₄“ – Eine Analogie zu BaGa₂O₄ und den Phasen M^{II}P₂N₄ (M = Ca, Sr, Cd).....	115
5.2.1	Synthese von CdB ₂ O ₄	115
5.2.2	Analytik	116
5.2.3	Kristallstrukturbestimmung von CdB ₂ O ₄	116
5.2.4	Kristallstruktur von CdB ₂ O ₄	117
5.2.5	Untersuchungen zur thermischen Stabilität von CdB ₂ O ₄	119
6	DISKUSSION UND AUSBLICK.....	120
7	ZUSAMMENFASSUNG	124
8	SUMMARY	129
9	PUBLIKATIONEN	133
10	LEBENS LAUF.....	137
11	ANHANG	137
12	LITERATURVERZEICHNIS	233

1 Einleitung

Aufgrund der ständigen Verbesserung der besonders schwierigen experimentellen Techniken erfreuen sich Hochdruckuntersuchungen zurzeit steigender Beliebtheit. Eine vollständige Zusammenfassung aller Ergebnisse auf diesem Gebiet würde sicher mehrere Buchbände füllen und den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die wichtigsten Anwendungen von Hochdruck in der aktuellen Forschung sind geophysikalische Untersuchungen von Materialien der tieferen Erdschichten ^[1], das Aufdecken einer grundlegenden Systematik druckinduzierter Prozesse ^[2-5], die Erforschung des Einflusses von Druck auf lebende Organismen ^[6], sowie die Synthese neuer und technologisch verwertbarer Materialien, die auf keinem anderen Weg zugänglich wären.

Als Chemiker ist die Verwendung von Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthesen zur Darstellung anorganischer Festkörper und deren Charakterisierung von besonderem Interesse. In den letzten Jahren gab es auf diesem Gebiet bereits einige interessante und erstaunliche Entwicklungen, mit großer Bedeutung für die Festkörperchemie und Materialwissenschaften ^[7-12]. Glücklicherweise können viele der unter Hochdruck dargestellten Festkörperverbindungen unter Normaldruckbedingungen stabilisiert werden, bei denen sie zwar thermodynamisch metastabil sind, aber dennoch kinetisch stabil verbleiben. Hochdruckbedingungen können ebenso die Reaktion zwischen chemischen Komponenten bei deutlich geringeren als den bei Normaldruck notwendigen Temperaturen ermöglichen, was zu einer Erleichterung der Synthese mancher metastabiler Phase führt. Derartige Syntheserouten zu metastabilen Festkörpern haben großes allgemeines Interesse geweckt, da viele der interessantesten Materialien, wie z.B. Diamant, welcher die erste gezielt durch Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthese dargestellte Festkörperverbindung war, bei Normaldruckbedingungen metastabil sind. Insbesondere die Darstellung neuer Materialien, die härter als Diamant sind, führte zu intensivem Interesse an der Hochdrucksynthese der kovalenten Verbindung C_3N_4 , die theoretisch von *Cohen et al.* vorhergesagt wurde, von der eine dem Diamant vergleichbare oder gar höhere Härte angenommen wird. Weltweit haben sich gleich mehrere Arbeitsgruppen an der Suche nach dieser verheißungsvollen Verbindung beteiligt ^[13, 14]. Dennoch deuten kürzliche Ergebnisse der Forschung bezüglich superharter Materialien an, dass die Suche nach Materialien, die härter als Diamant sind, vermutlich aussichtslos ist ^[15]. Stattdessen stehen andere Materialien, die zwar eine ähnliche Härte wie Diamant besitzen, aber nach Möglichkeit keine der negativen Eigenschaften des Diamants (wie z.B. Löslichkeit in Eisen oder Graphitisierung) besitzen, im Fokus der aktuellen Forschung.

Heutzutage ist die Darstellung anderer superharter Materialien, insbesondere aus dem System B–C–N, das primäre Ziel von Hochdrucksynthesen. *Solozhenko et al.* berichteten über eine Phase der Zusammensetzung BC_2N , die eine Diamant-ähnliche Struktur aufweist und mittels Diamantstempelzellenuntersuchungen charakterisiert wurde. Für Härteuntersuchungen wurde eine ausreichende Menge der Verbindung in einem großvolumigen Multi-Anvil-System am Bayerischen Geoinstitut in Bayreuth, unter Bedingungen von 18 GPa und 1900 °C dargestellt ^[16]. Die Messungen

zeigten für BC_2N eine Härte zwischen Diamant und kubischem Bornitrid. Demzufolge ist es möglich, dass diese Verbindung die zweithärteste Substanz nach Diamant ist^[15]. Dennoch besteht eine breite kontroverse Diskussion bezüglich dieser Phase und ihre Existenz ist nicht zweifelsfrei bewiesen.

McMillan konzentriert sich auf die Klasse der superharten ikosaedrischen Boride mit struktureller Verwandtschaft zum α -rhomboedrischen Bor. Synthesen von B_6O_{1-x} , bei Drücken zwischen 1 und 10 GPa und B_2O_3 Anreicherung in einer Multi-Anvil-Apparatur (Walker-Typ) ergaben ein Material nahe der nominalen Zusammensetzung (bis zu $\text{B}_6\text{O}_{0,96}$)^[17–20].

Im Arbeitskreis Schnick (LMU München) stellte *Landskron* bei 11 GPa und 1500 °C in einer Multi-Anvil-Apparatur (Walker-Typ), welche auch in dieser Arbeit verwendet wurde, die neue Hochdruckphase γ - P_3N_5 dar^[21, 22]. γ - P_3N_5 kristallisiert in einer 3-dimensionalen Netzwerkstruktur, die aus eckenverknüpften PN_4 -Tetraedern und über Kanten verknüpfte verzerrte quadratische PN_5 -Pyramiden aufgebaut ist. Diese quadratischen PN_5 -Pyramiden stellen ein völlig neues Strukturmerkmal dar, welches bisher aus Festkörperverbindungen nicht bekannt war. In diesem Zusammenhang postulierten *Kroll* und *Schnick* auf Basis von DFT-Rechnungen für γ - P_3N_5 oberhalb von 43 GPa einen Phasenübergang zu einer weiteren Modifikation (δ - P_3N_5) mit Kyanit-Struktur^[23].

Im Jahr 1999 wurden die drei neuen spinellartigen Nitridphasen γ - Si_3N_4 ^[24, 25], γ - Ge_3N_4 ^[26, 27] und γ - Sn_3N_4 ^[28] synthetisiert. Für die Verbindungen γ - Si_3N_4 und γ - Ge_3N_4 waren Hochdruckbedingungen notwendig, hingegen wurde γ - Sn_3N_4 bereits bei Normaldruckbedingungen gebildet. Aufgrund der großen Bedeutung von β - Si_3N_4 als keramisches Material erlangte die kubische Modifikation weitreichendes Interesse^[29]. Insbesondere bestätigte sich die vorhergesagte Härte des Materials, die vergleichbar mit der des härtesten bekannten Oxids (Stishovit) und deutlich höher als die der beiden bekannten Polymorphe α - und β - Si_3N_4 ist. Die Härteuntersuchungen an großvolumig in einem Multi-Anvil-System dargestelltem γ - Si_3N_4 ^[30] zeigten, dass es das dritthärteste Material nach Diamant und kubischem Bornitrid ist. *Sekine et al.* erhielten γ - Si_3N_4 in einer Ausbeute von 80% ebenso über Schockwellen-Experimente^[31, 32]. Weitere Diamantstempelzellenuntersuchungen deuten oberhalb von 34 GPa die Bildung einer zusätzlichen Si_3N_4 Modifikation an: δ - Si_3N_4 ^[33].

Kürzlich entdeckten *Huppertz et al.*, dass die Verwendung von Hochdruck auch die kompositorische und strukturelle Bandbreite der Borate erweitert. Im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ waren sie in der Lage, unter Hochdruck- / Hochtemperaturbedingungen die neuen Zusammensetzungen $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$)^[34, 35] und α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$)^[36–38] zu realisieren. Im Gegensatz zu allen bisher ca. 800 strukturell charakterisierten Boraten, in denen die auftretenden BO_3 - und BO_4 -Gruppen ausschließlich über gemeinsame Ecken verknüpft sind, sind diese neuen Borate die ersten Beispiele, welche kantenverknüpfte BO_4 -Tetraeder neben eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern aufweisen. Diese Ergebnisse geben einen ersten Anhaltspunkt für die strukturellen Möglichkeiten im System der Borate unter Hochdruckbedingungen. Bisher ist jedoch unbekannt, bis zu welchem Mengenverhältnis der Anteil an kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern durch Variation des chemischen

Systems oder durch die Änderung der Parameter Temperatur und Druck gesteigert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit sollte genau dieser Fragestellung nachgegangen werden. Weiterhin sollte die Realisierung weiterer neuer struktureller Möglichkeiten und Zusammensetzungen im Bereich der Borate, sowie das Verständnis der Induzierung dieser durch den Parameter Druck im Zentrum des Interesses dieser Arbeit stehen. In Kapitel 2 werden die während dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Präparation und Charakterisierung der dargestellten neuen Verbindungen erläutert. Kapitel 3 gibt eine Einführung in die Substanzklasse der Borate mit besonderem Augenmerk auf die Lanthanoid-Borate und einige ausgewählte Übergangsmetall-Borat-Systeme. Im Anschluss daran werden die Kapitel 4 und 5 die Entwicklung und Ergebnisse dieser Arbeit darstellen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Methoden zur Präparation

Das in dieser Arbeit verwendete Boroxid war feuchtigkeitsempfindlich und musste unter Inertgasbedingungen gehandhabt und aufbewahrt werden. Alle weiteren Edukte wie auch alle erhaltenen Produkte waren luft- und feuchtigkeitsunempfindlich und wurden nur für analytische Zwecke mittels einer Vollglasschutzanlage von anhaftendem Wasser durch mildes Erhitzen im Vakuum befreit.

2.1.1 Vollglasschutzgasanlage zur Trocknung der Edukte und Produkte

Zum Arbeiten unter Schutzgas steht neben der Glove-Box eine Vollglasschutzgasanlage zur Verfügung, an der unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre gearbeitet werden kann. Zusätzlich ist ein Vakuumstrang vorhanden. Eine Übersicht über die beschriebene Anlage gibt Abbildung 2.1.

Die Anlage besteht aus dem Gasreinigungsbereich und einem Glasrechen mit drei Abgriffen (q), an denen Glasgefäße evakuiert oder wahlweise mit Argon oder Stickstoff geflutet und gespült werden können.

Über einen Schlauch gelangt Stickstoff (l) bzw. Argon (m) über mit Paraffin gefüllte Blasenähler (p) in den Gasreinigungsbereich. Zum Trocknen wird der Gasstrom durch Säulen, die Silicagel mit Blaugel als Feuchtigkeitsindikator (h), KOH-Plätzchen (g), Molekularsieb (Porenweite 4 Å) (f) und Phosphorpentaoxid auf Bimsstein mit dem Feuchtigkeitsindikator Sicapent (e) enthalten, geleitet. Bevor die Gase den Glasrechen erreichen, passieren sie nun noch ein Quecksilberüberdruckventil (d), das Gasüberdruck über eine Ableitung (s) ausströmen lassen kann. Der linke Zweig der Schutzgasapparatur wird in dieser Arbeit nicht verwendet.

Der Vakuumstrang ist über eine Kühlfalle (n) und einen Metallbalgenschlauch (v) an eine zweistufige Drehschieberpumpe RZ 8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim) (t) angeschlossen und kann über einen Hahn (j) geflutet werden. Der Druck im Vakuumstrang wird mit einem digitalen Messgerät Thermovac TM 20 (Fa. Leybold, Köln) (o) mit einer Messsonde (i) gemessen. Unter Arbeitsbedingungen wird ein Vakuum von $< 2 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht.

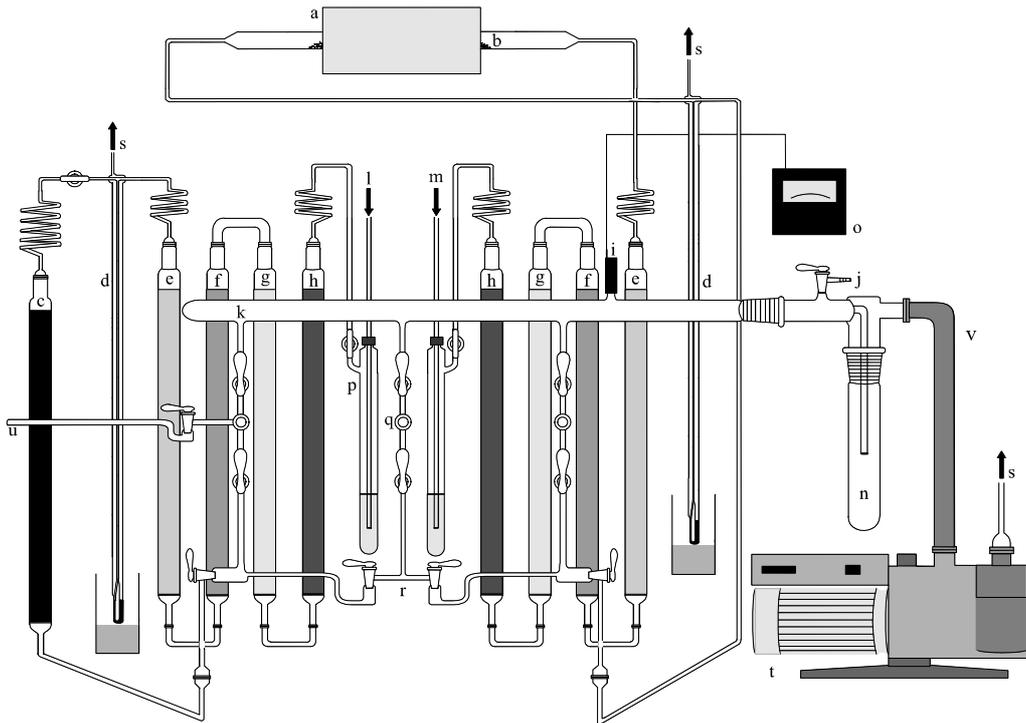


Abbildung 2.1 Vollglasschutzgasanlage (Erläuterungen siehe Text).^[39]

2.1.2 Multi-Anvil-Hochdruckanlage

Die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen wurden unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen mittels einer 1000 t-Pressen und einem modifizierten Walker-Modul durchgeführt. Die für die Synthesen verwendeten Hochdruck-Assemblies wurden im Rahmen dieser Arbeit maßgeblich weiterentwickelt und verbessert. Es folgt eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Anlage und der vorgenommenen Änderungen.

2.1.2.1 Das modifizierte Walker-Modul

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Walker-Moduls. Das Modul ist von außen nach innen gegliedert folgendermaßen aufgebaut: Ein Sicherheitsring (Höver, 1.4541) (A) mit Außendurchmesser 37,8 cm und Innendurchmesser 33,8 cm umschließt einen Haltering (HSM, 1.2343, $R_c = 52$) (B) mit einem Außendurchmesser von 33,8 cm, einem Innendurchmesser von 17,8 cm, und einer Gesamthöhe von 19,4 cm. Die Stabilität dieser Ringe wurde für die Verwendung in einer 1000 t-Pressen mit einer 2,5-fachen Sicherheitslast berechnet. Eingebettet in diese Ringe ist ein zylindrischer Cluster aus sechs Stempeln (C_{1-6}) aus Werkzeugstahl (HSM, 1.3343), gehärtet auf $R_c = 62$, mit einer quadratischen Stempelfläche von $6,0 \text{ cm} \times 6,0 \text{ cm}$, die einen Winkel von $35^\circ 26'$ zur Senkrechten des Moduls aufweist. Die untere Ecke der quadratischen Stempelfläche kommt $2,0 \text{ cm}$ über der Grundfläche des Moduls zu liegen. Die Stempel weisen eine Höhe von $9,8 \text{ cm}$ auf und ergeben bei einem Abstand von 1 mm zwischen den einzelnen Stempeln einen zylindrischen Durchmesser von $17,8 \text{ cm}$. Der Stempel-Cluster bildet einen würfelförmigen Hohlraum, in den eine Packung aus acht Wolframcarbid (WC) Würfeln (D) (Kantenlänge 32 mm) eingesetzt wird. Die acht Würfel mit je einer abgeschliffenen Ecke, separiert durch Dichtungen, bilden wiederum einen oktaedrischen Hohlraum, in den das eigentliche Druckmedium (Oktaeder) (rot) eingesetzt wird. Abbildung 2.3 zeigt eine Photographie des massiven Halterings, umschlossen durch den Sicherheitsring, in den bereits drei Stempel mit Kabelkanälen eingebettet sind. Abbildung 2.4 zeigt einen der Stempel mit der quadratischen Stempelfläche vorne und seitlich eingefrästen Kabelkanälen.

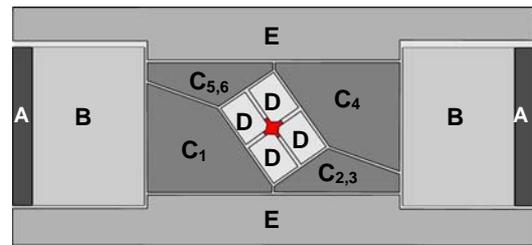


Abbildung 2.2 Schematische Ansicht des fertig zusammengesetzten modifizierten Walker-Moduls.

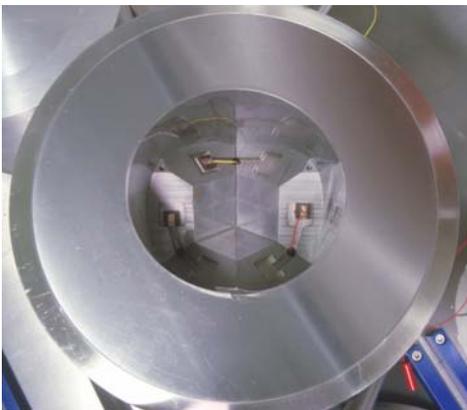


Abbildung 2.3 Photographie der Sicherheits- / Haltering-Kombination mit den eingebetteten unteren drei Stempeln.^[40]

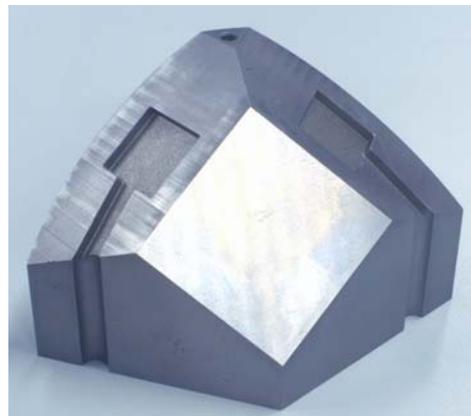


Abbildung 2.4 Photographie eines Stempels mit Kabelkanälen.^[40]

Der Haltering ist oben und unten durch Druckübertragungsplatten (E) abgeschlossen. Die Platten sind zusammengesetzt aus einer äußeren Aluminiumplatte (Alimex, AMP 8000) in die eine Kühlwendel eingefräst ist (Durchmesser 37,8 cm, Dicke 3,9 cm) und einer direkt auf den Stempeln aufliegenden erhöhten Druckplatte aus Werkzeugstahl (Höver, 1.4548).

Die Druckübertragungsplatten sind mit mehreren Kanälen für die Verkabelung und zwei Druckwasseranschlüssen für den Kühlwasserkreislauf versehen. Die Abbildungen 2.5 und 2.6 zeigen die obere und untere Druckübertragungsplatte mit einem Blick unter eine entfernte Stahlplatte und Sicht auf die eingefräste Kühlwendel.



Abbildung 2.5 Untere (links) und obere (rechts) Druckübertragungsplatte.^[40]

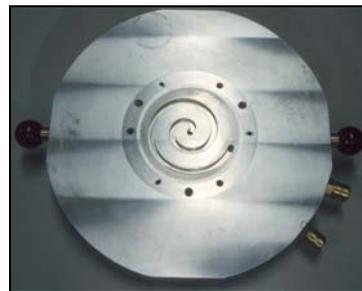


Abbildung 2.6 Blick auf die Kühlwendel im Inneren der Platten.^[40]

2.1.2.2 Die verwendete 1000 t-Hochdruckpresse

Bei der verwendeten Presse handelt es sich um eine Vier-Säulen-Oberkolbenpresse (Fa. Voggenreiter, Mainleus) mit einer maximalen Last von 1000 t. Abbildung 2.7 zeigt eine schematische Seitenansicht der Presse und des Hydrauliksystems.

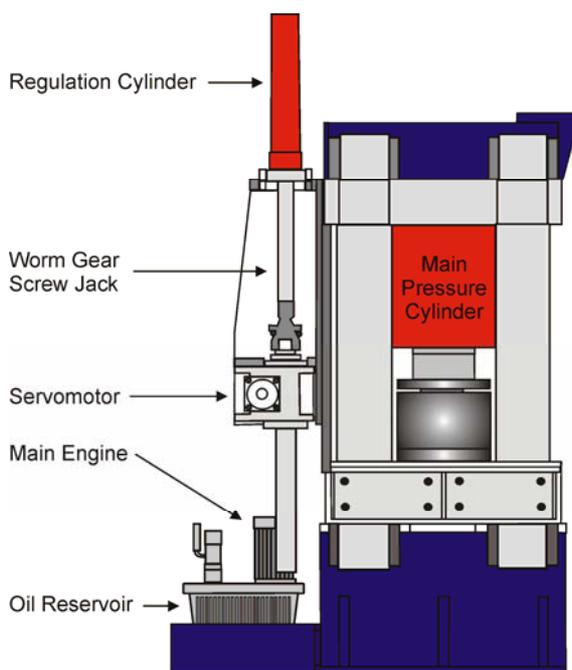


Abbildung 2.7 Seitenansicht der Presse und des Hydrauliksystems der 1000 t-Presse.^[2]

Der Hydraulikölkreislauf kann in drei Abschnitte unterteilt werden, den Hauptöldruckzylinder (CCR-10002, Enerpac, Columbus, WI, USA) innerhalb der Säulen, einen zusätzlichen Ausgleichszylinder mit einem Servomotor getriebenen Schneckengetriebe am Hydraulikgestänge, und den Hauptmotor mit dem Ölföhrbehälter. Abbildungen 2.8 – 2.10 zeigen Photos der beschriebenen Komponenten. Das Hauptventil für den Hauptdruckzylinder und die Schließventile für den Ausgleichszylinder befinden sich unter der Abdeckung der oberen Pressenplatte.

Abbildung 2.11 zeigt eine Photographie der auf der Oberseite der Presse befestigten Ventile und Ölleitungen. Weiterhin gibt das Diagramm in Abbildung 2.12, durch eine rote Linie markiert, die Einteilung in die verschiedenen Abschnitte des Hydrauliksystems wieder.



Abbildung 2.8 Haupt-Hydraulikaggregat mit Ölreservoir zum schnellen Vortrieb des Stempels.^[40]

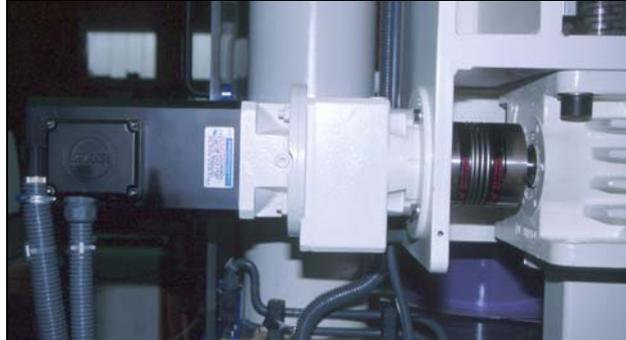


Abbildung 2.9 Spezieller Servomotor mit angeschlossenem Schneckengetriebe für den langsamen Vortrieb.^[40]



Abbildung 2.10 Schneckengetriebe.^[40]



Abbildung 2.11 Hydraulikventile und Ölleitungen auf der Oberseite der 1000 t-Pressen.^[40]

Nach Einbringen des Walker-Moduls unterhalb des Hauptdruckzylinders, wird der Druckstempel mit angebrachtem Abstandshalter im schnellen Vorlauf auf die obere Druckübertragungsplatte des Moduls herabgelassen. Die Lücke von 1 cm wird innerhalb von 20 Sekunden geschlossen. Um ein schlagartiges Aufsetzen zu vermeiden, wird mittels Induktionsschaltern der Stempel kurz vor dem Aufsetzen des Abstandshalters auf das Walker-Modul gestoppt.

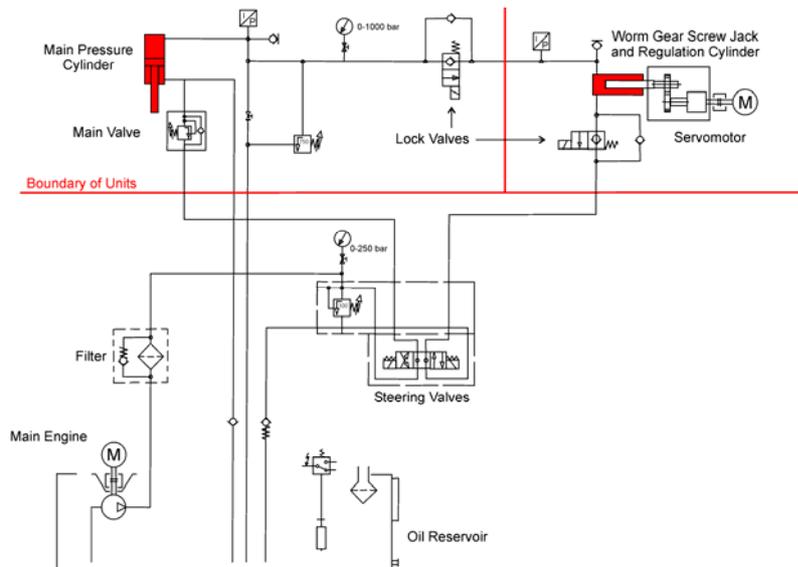


Abbildung 2.12 Diagramm des Ölkreislaufes der 1000 t-Pressen.^[40]

Abbildung 2.13 zeigt den Induktionsschalter auf der rechten Seite des Abstandshalters, der den Schnellvortrieb des Stempels steuert. Im nächsten Schritt wird der Öldruck im Hauptzylinder über den Servomotor, der das Schneckengetriebe mit angeschlossenem Hydraulikgestänge in den äußeren Ausgleichszylinder schiebt, reguliert. Da der Servomotor eine sehr genaue Steuerung des Öldrucks ermöglicht, werden alle weiteren Kompressionen oder Dekompressionen des Öls ausschließlich über den Servomotor reguliert. Bis zu einem Öldruck von 10 bar, was in etwa 14,3 t Presskraft entspricht, verläuft die Kompression des Moduls in der relativ kurzen Zeit von 20 min, in der alle Spalten zwischen den Stempeln, den WC-Würfeln und im oktaedrischen Hohlraum geschlossen werden. Der weitere Druckaufbau erfolgt gemäß der für das jeweilige Experiment angegebenen Druckrampe. Standardmäßig übersteigt die Kompressionsgeschwindigkeit nicht den Wert von 100 t Presskraft pro Stunde. Für die Dekompression wird die dreifache Zeit veranschlagt.

Der Hauptmotor, der Servomotor und die Ventile werden über ein SPS (Simatic S7-300), die mit einer seriellen RS232-Schnittstelle ausgestattet ist, angesteuert. Das SPS wird via Schnittstelle über einen Computer (Windows PC) mit den wichtigen experimentellen Daten versorgt. Weiterhin werden über die Schnittstelle des SPS der aktuelle Öldruck ausgelesen und alle Funktionen des SPS gesteuert. Als Steuersoftware wird ein im Arbeitskreis Schnick auf der Plattform Borland Delphi 4.0 entwickeltes Programm mit dem Namen „PRESSCONTROL“ verwendet. „PRESSCONTROL“ dient zur Steuerung, Kalibrierung und Überwachung der 1000 t-Pressen und der verwendeten Heizung. Abbildung 2.14 zeigt die graphische Benutzeroberfläche des Programms. Nach Start des Programms, müssen die experimentellen Daten, wie z.B. die Art und Größe des verwendeten Oktaeders, der Typ des Ofensystems, und die Heizmethode eingegeben



Abbildung 2.13 Induktionsschalter.^[40]

werden. Das Programm unterscheidet hierbei zwischen zwei Heizmethoden. Zum einen die temperaturgesteuerte Heizung mittels eines Thermoelements, zum anderen die Verwendung von vorher bestimmten Leistungs- / Temperatur-Kurven für das jeweilige Assembly ohne eingebautes Thermoelement. Als nächstes muss die zu verwendende Druck / Temperatur-Rampe für das Experiment eingegeben werden. Der angelegte Öldruck wird als Eingabeparameter für die angestrebte Presskraft angegeben, wobei der maximale Öldruck von 700 bar einer Presskraft von 1000 t entspricht. Der Benutzer kann außerdem darüber entscheiden, ob die Presse vollautomatisch oder über zusätzliche manuelle Steuerbefehle geschlossen und geöffnet werden soll. Alle angegebenen experimentellen Parameter können für eine spätere Wiederholung des Experiments gespeichert werden. Nach der vollständigen Eingabe der Daten werden die Temperatur- und Druck-Rampe jeweils als gelbe Linie in zwei separaten Fenstern angezeigt. Die weitere Steuerung der Presse erfolgt über die Stapelverarbeitungskette des Programms, das die eingegeben Parameter an das SPS weiterleitet. Während des gesamten Programmablaufs werden der anliegende Öldruck und die am Thermoelement vorherrschende Temperatur kontinuierlich ausgelesen und auf dem Bildschirm dargestellt.

Zusätzlich zur Datenübertragung zum SPS übernimmt das Programm die Überwachung sämtlicher Vorgänge an der Presse. Insbesondere werden ständig die aktuellen Werte von Druck und Temperatur als gepunktete rote Linien neben den gelben Soll-Wert Linien in beiden Diagrammen dargestellt. Ebenso sind einige Sicherheitsfunktionen in die verwendete Software implementiert,

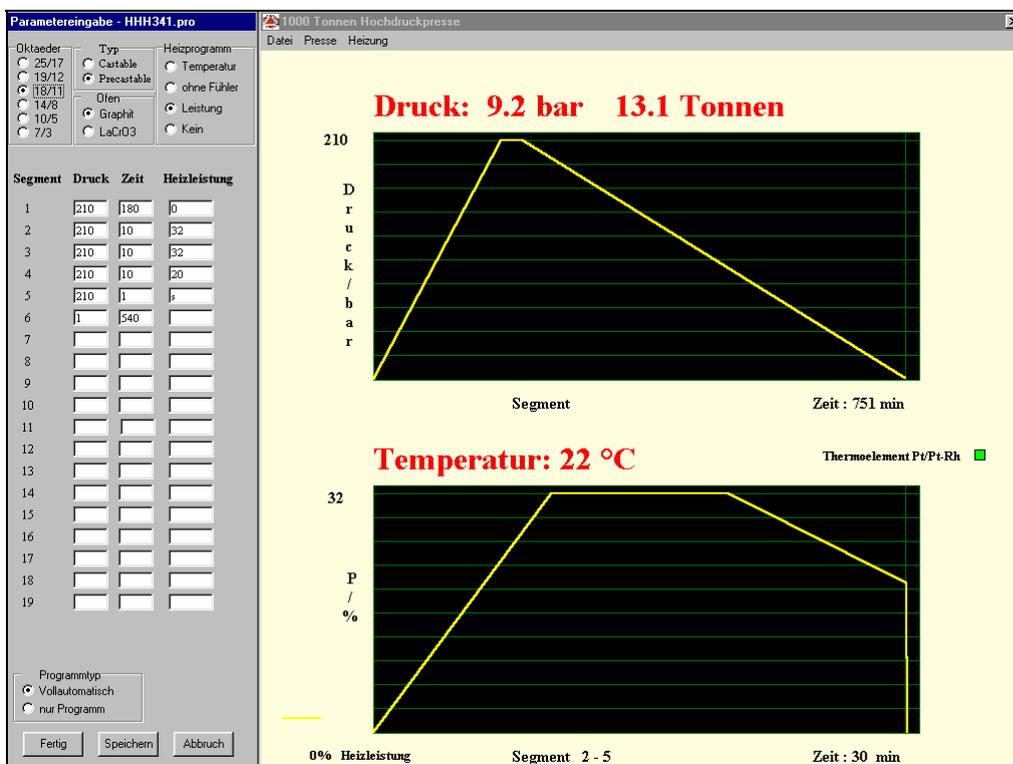


Abbildung 2.14 Graphische Oberfläche des Programms „PRESSCONTROL“ [40]

wie z.B. die Notabschaltung der Presse bzw. der Heizung im Falle eines Blowouts (plötzlicher Druckabfall) oder eines elektrischen Kurzschlusses. Diese Vorsichtsmaßnahmen ermöglichen auch den unbeaufsichtigten Betrieb der Presse. Weiterhin sind Routinen zur Aufzeichnung von Kalibrierkurven in das Programm integriert.

2.1.2.3 Vorbereitung der Experimente

Die Funktion des Multi-Anvil Moduls basiert auf sechs Stempeln, die eine kubische Anordnung von acht inneren Stempeln komprimiert. Jeder der acht inneren würfelförmigen Stempel besteht aus Wolframcarbid und hat eine Kantenlänge von 32 mm. An jedem Würfel ist eine Ecke derart abgeschliffen, dass sich eine gleichmäßige Dreiecksfläche ergibt. Acht dieser Würfel mit jeweils einer abgeschliffenen Ecke, separiert durch Dichtungen, bilden einen oktaedrischen Hohlraum aus, in den das Druckmedium (Oktaeder) eingebracht wird. Es finden verschiedene Assemblies Verwendung, die eindeutig über die Kantenlänge des Oktaeders (OEL, Octahedral Edge Length) und die Kantenlänge der abgeschliffenen Dreiecksfläche (TEL, Truncation Edge Length) des korrespondierenden Wolframcarbid Würfels definiert sind. Zum Beispiel besteht das 18/11 Assembly aus einem Oktaeder mit einer Kantenlänge von 18 mm und einem Satz von acht WC Würfeln mit abgeschliffenen Dreiecksflächen der Kantenlänge 11 mm. Typische Kombinationen für die 6–8 Typ Multi-Anvil Apparatur sind die Assemblies 25/17 (OEL/TEL), 19/12, 18/11, 14/8, 10/4 und 7/3. Das Probenvolumen, und damit auch die Größe des Oktaeders, bestimmt den maximal erreichbaren Druck. Diese Werte liegen typischerweise im Bereich von 12 mm³ bei 4-10 GPa (18/11), 5-8 mm³ bei 11-16 GPa (14/8), 3 mm³ bei 17-21 GPa (10/5), und 1 mm³ bei 22-26 GPa (10/4 oder 7/3).^[41] Das Wirken hohen Drucks auf eine Probe mittels der Multi-Anvil Technik erfordert eine ausgewogene Verwendung an Schmier- und Dichtungsmaterialien. Die Wahl der richtigen Materialien für eine erfolgreiche experimentelle Anordnung ist meist durch das Abwägen verschiedener konkurrierender Effekte bestimmt. Zum Beispiel begünstigen gute Schmierwirkung und geringe Kompressibilität der Dichtungsmaterialien zwar eine höhere Effizienz bei der Druckübertragung und Kompression, zeigen allerdings Schwächen bezüglich Scherkräften und führen zu einem übermäßigen Herausfließen oder Leckschlagens der Dichtungen und der damit verbundenen Gefahr eines Druckabfalls. Für die Wahl der von uns verwendeten Materialien, orientierten wir uns an den Vorgaben von *Ulmer* (Institut für Petrographie der ETH-Zürich, Zürich, Schweiz) und *Frost* (Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Deutschland), die mehrere Jahre und sehr viele Experimente auf die Optimierung der Assemblies verwendet haben.

2.1.2.4 Aufbau der verwendeten Hochdruck-Assemblies

Als Druckmedium wurden vorgefertigte Oktaeder aus gesintertem Magnesiumoxid das mit 5% Magnesiumchromit versetzt ist (Ceramic Substrates & Components Ltd., Newport, Isle of Wight) verwendet. Die benutzten Dichtungen aus Pyrophyllit wurden anfangs auch als Sintermaterial von der Firma Ceramic Substrates und Components Ltd. bezogen. Für spätere Experimente wurden, im Rahmen dieser Arbeit, Dichtungen aus natürlichem Pyrophyllit verwendet und deren Auswirkung auf den maximal zu erreichenden Druck untersucht. Abbildung 2.15 zeigt die verwendeten Oktaeder und die entsprechenden Wolframcarbid Würfel.

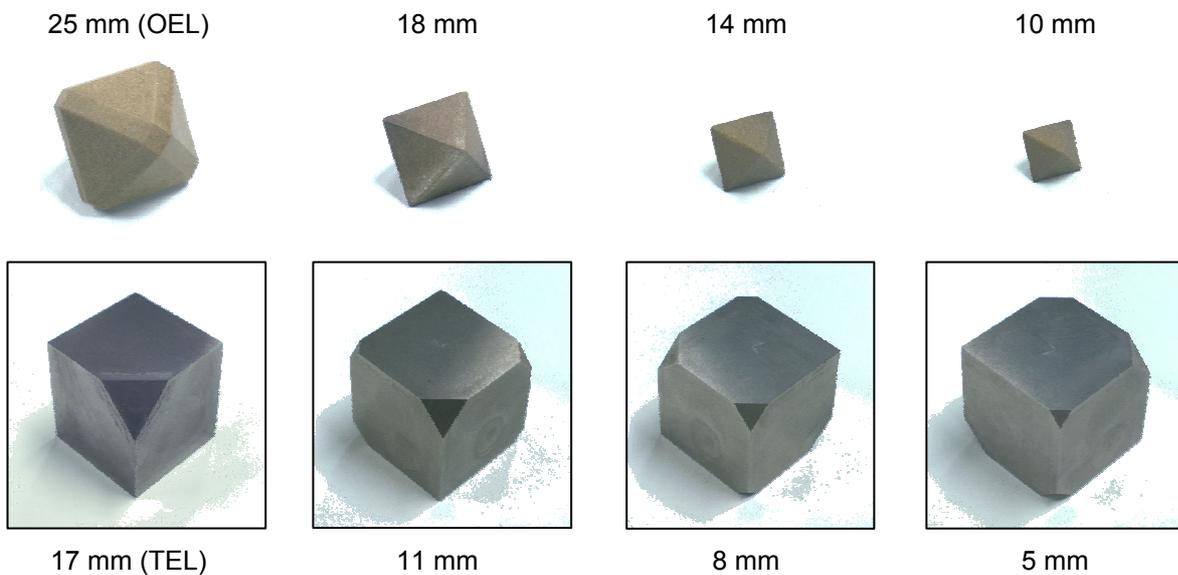


Abbildung 2.15 Vorgefertigte Oktaeder in verschiedenen Größen und die jeweils korrespondierenden Würfeln für die 25/17, 18/11, 14/8 und 10/5 Multi-Anvil Assemblies.^[40]

Da die Dichtungen nicht direkt an das Oktaeder angebracht werden können, müssen diese auf jeweils drei Flächen, die eine abgeschliffene Ecke umschließen, an vier der Würfel eines Satzes aufgeklebt werden. Abbildung 2.16 veranschaulicht die Anordnung der Dichtungen um die abgeschliffenen Dreiecksflächen an vier der Stempel.

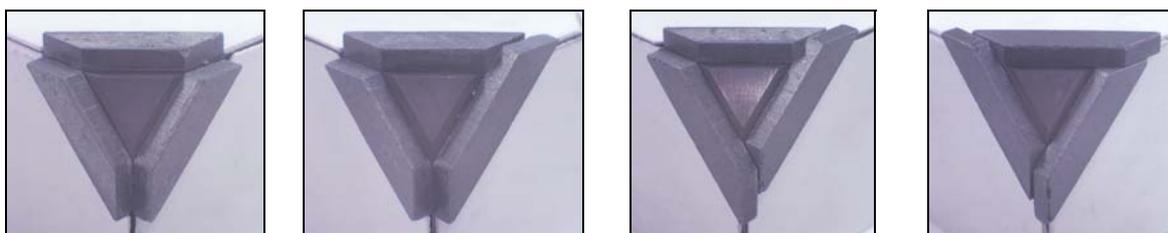


Abbildung 2.16 Anordnung der Pyrophyllitdichtungen an vier der würfelförmigen Stempel.^[40]

Am ersten Würfel sind drei kurze Pyrophyllitdichtungen angebracht, am zweiten Würfel zwei kurze und eine lange Dichtung, am dritten zwei lange und eine kurze Dichtung und am vierten Würfel drei lange Dichtungen. Diese Anordnung der Dichtungen ergibt eine komplette Abdichtung des oktaedrischen Hohlraums innerhalb der acht Wolframcarbid Würfel. Die Abbildungen 2.17 und 2.18 zeigen den Zusammenbau der acht inneren Stempel unter Verwendung von Pyrophyllitdichtungen.

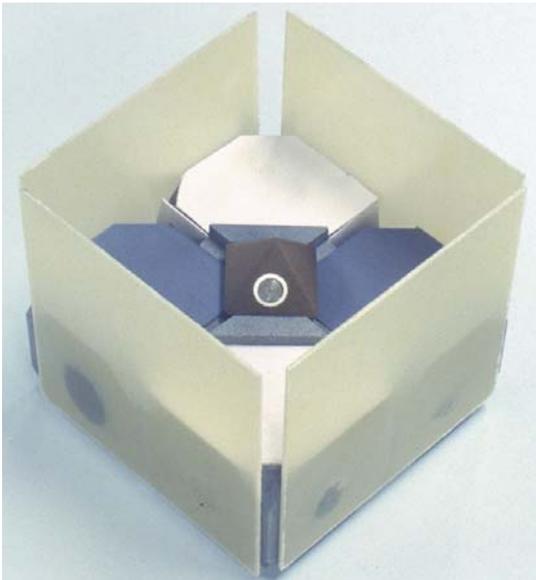


Abbildung 2.17 Vier Wolframcarbid Würfel separiert durch Pyrophyllitdichtungen.^[40]

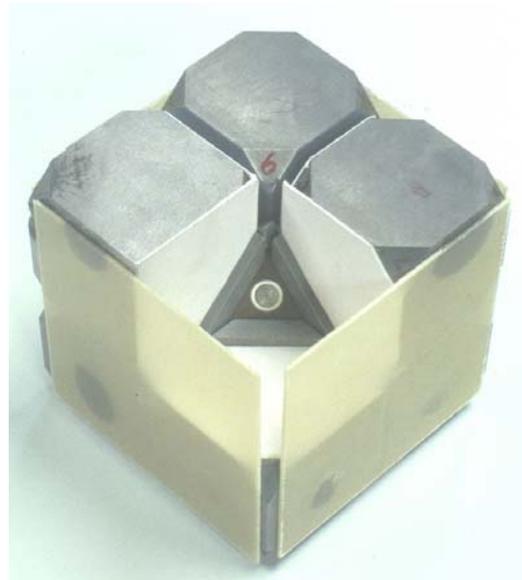


Abbildung 2.18 Die Dichtungen versiegeln den oktaedrischen Hohlraum.^[40]

Die Anbringung der Dichtungen auf den vier Würfeln muss sehr vorsichtig vorgenommen werden. Bei höheren Temperaturen führt zuviel Kleber zu schlagartigen Druckabfällen durch Kollabieren der Dichtungen (sog. Blowouts), da der Kleber als Schmiermittel fungiert.

Im nächsten Schritt wird ein Loch zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen des Oktaeders gebohrt. Da es sich bei Magnesiumoxid um eine Hartkeramik handelt, muss für die Bearbeitung der Oktaeder Werkzeug aus Hartmetall verwendet werden. Der weitere Aufbau des Assemblies im Inneren des Oktaeders besteht aus einer Vielzahl einzelner Teile, die im Weiteren beschrieben werden.

Die Probe wird im Zentrum des Oktaeders positioniert. Als Tiegelmateriale für die Probe wird hexagonales Bornitrid (SBN, Henze, Kempten, Deutschland) verwendet, das den Vorteil einer hohen chemischen Inertheit unter Hochdruck-/Hochtemperatur-Bedingungen aufweist. Es ist jedoch auch möglich, je nach Bedarf andere Tiegelmateriale wie Kupfer, Molybdän, Platin oder Gold zu verwenden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde, aufgrund der besonderen Eignung für die Synthese von Boraten, ausschließlich hexagonales Bornitrid benutzt. h-BN ist ein ausgesprochen weiches und leicht zu verarbeitendes Material, so dass die Herstellung der verschiedenen Tiegelgrößen leicht von der Hand ging und geringe Kosten verursachte. Die

Abbildungen 2.19 bis 2.21 beschreiben die exakten Maße der Assembly-Teile für die drei Assemblies 18/11, 14/8 und 10/5.

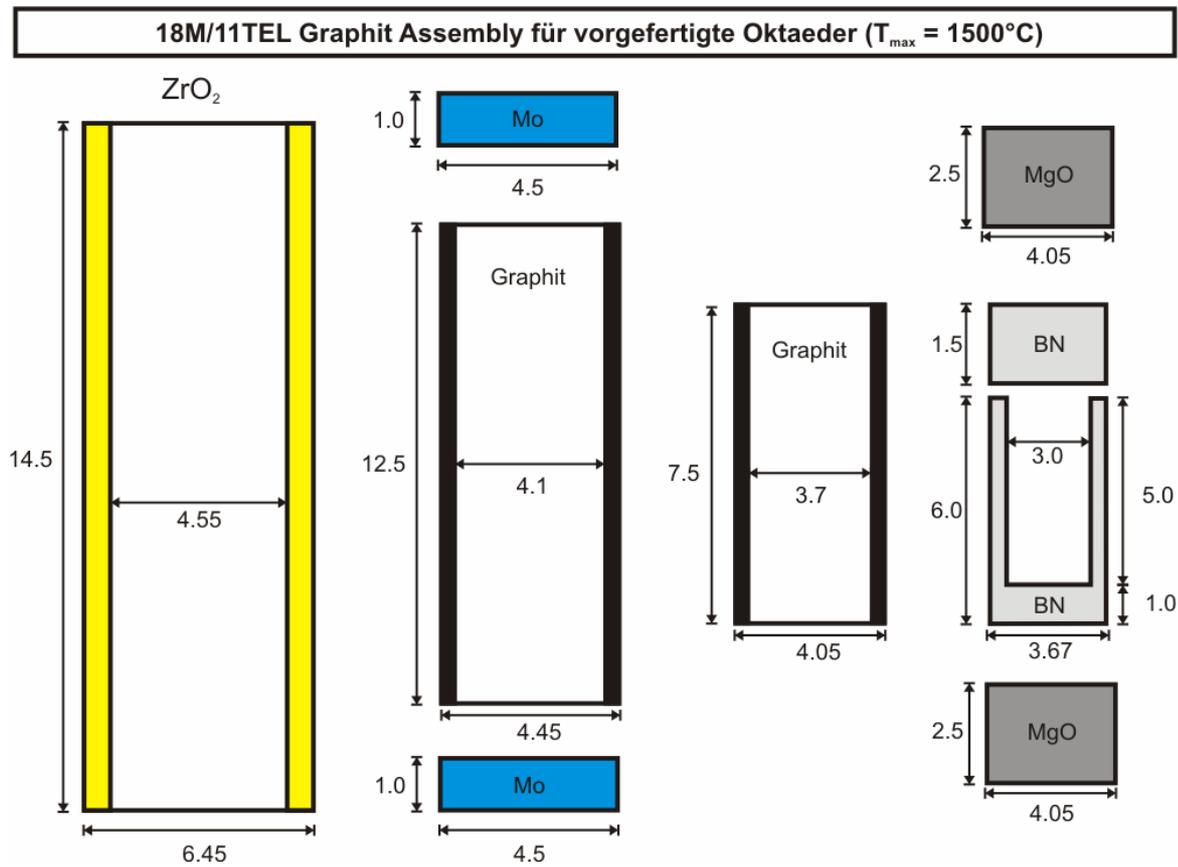


Abbildung 2.19 Abmessungen [mm] der Assembly-Teile für den inneren Aufbau des verwendeten 18/11 Assemblies.

14M/8TEL Graphit Assembly für vorgefertigte Oktaeder ($T_{max} = 1500^{\circ}C$)

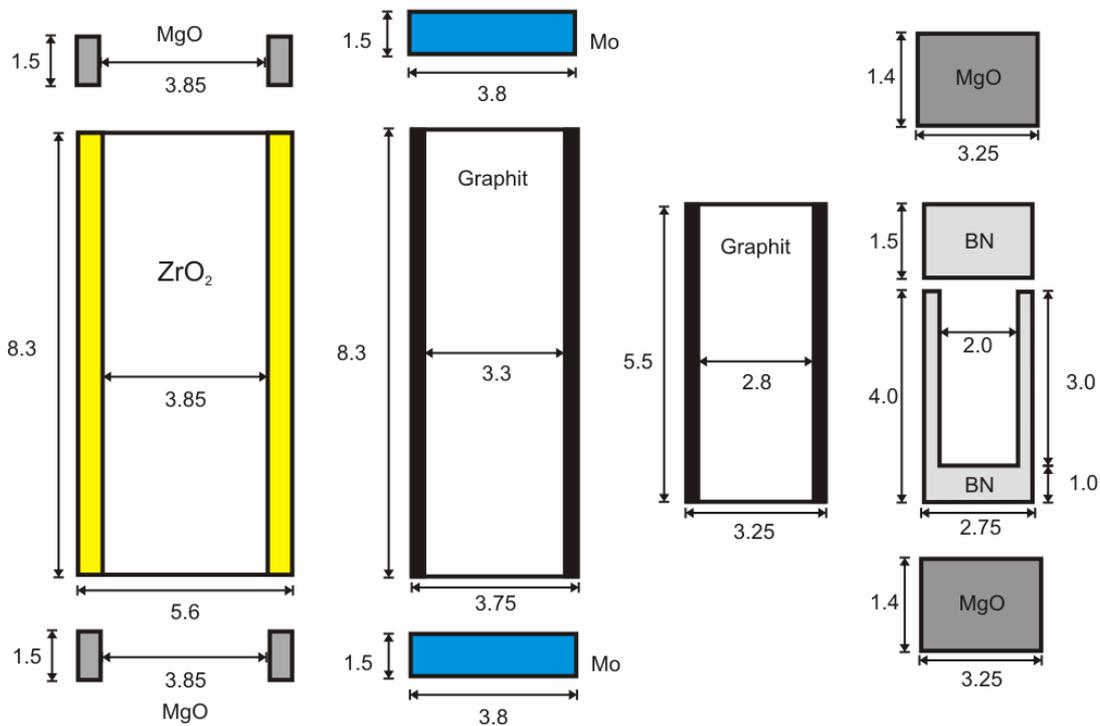


Abbildung 2.20 Abmessungen [mm] der Assembly-Teile für den inneren Aufbau des verwendeten 14/8 Assemblies.

10M/5TEL Graphit Assembly für vorgefertigte Oktaeder ($T_{max} = 1500^{\circ}C$)

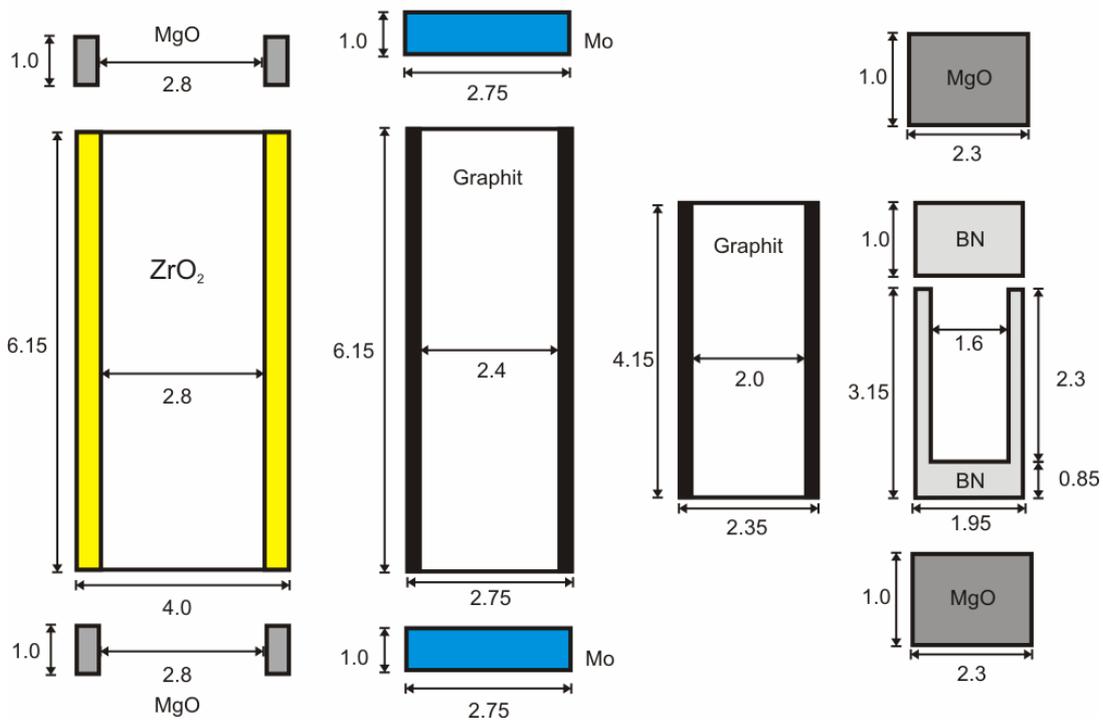


Abbildung 2.21 Abmessungen [mm] der Assembly-Teile für den inneren Aufbau des verwendeten 10/5 Assemblies.

Der Tiegel wird weiterhin mit einer Platte aus h-BN verschlossen. Als Heizung werden zylindrische Widerstandsheizer benutzt, die die h-BN Kapsel umschlossen. Bis zu Drücken von 10 GPa und Temperaturen von 1500 °C kann Graphit (RW403, SGL Carbon, Bonn, Deutschland) als Heizungsmaterial dienen. Oberhalb dieser Bedingungen beginnt das Graphit sich in Diamant umzuwandeln und verliert zunehmend an Leitfähigkeit. Als Alternative kann LaCrO₃ (Cherry-O, Amagasaki-City, Japan) bis zu Temperaturen von 2500 °C benutzt werden. Der Grund für die Verwendung von zwei Öfen mit gestufter Wandstärke, die ineinander geschachtelt sind, liegt in der Reduzierung des Temperaturgradienten entlang der Probe. Dies ist besonders bei großen Assemblies und damit langen Ofen-Hülsen von Bedeutung. Die Wandstärke des Graphits ist im Zentrum größer als an den beiden Enden, was zu einem relativ geringeren Widerstand führt. Damit erzeugt der zentrale Teil des Ofens eine geringere Temperatur als die beiden Endbereiche, was wiederum zu einer Herabsetzung des Temperaturgradienten auf < 20 °C/mm entlang der Probenlänge führt. Im Gegensatz dazu liegt der Temperaturgradient ohne Verwendung verschiedener Wandstärken im Ofensystem bei 200 °C/mm^[42]. Um die Probenkapsel im Ofensystem zu zentrieren, wurde jeweils ober- und unterhalb der Kapsel ein MgO Zylinder (Magnorite MN399CX, Saint-Gobain Industrial Ceramics, Worcester, MA, USA) positioniert. Zur thermischen Isolation des Ofens gegenüber dem MgO Oktaeder, wurde dieser wiederum in eine Zirkondioxid Hülse (Ceramic Substrates & Components LTD., Newport, Isle of Wight) gefasst. Der Ofen wurde durch zwei Molybdänscheiben (Mo07905, Goodfellow, Bad Nauheim, Deutschland) oben und unten kontaktiert, die bei dem verwendeten 18/11 Assembly direkt in die Zirkondioxid Hülse eingepasst wurden. Bei den Assemblies 14/8 und 10/5 wurden die Molybdänscheiben zusätzlich noch bei verkürzter Zirkondioxidhülse durch jeweils einen MgO Ring stabilisiert. Abbildung 2.22 zeigt eine Photographie der einzelnen Komponenten des inneren 18/11 Assemblies.

Alternativ kann zur Einbringung eines Thermoelements, welches zur Überwachung der Temperatur

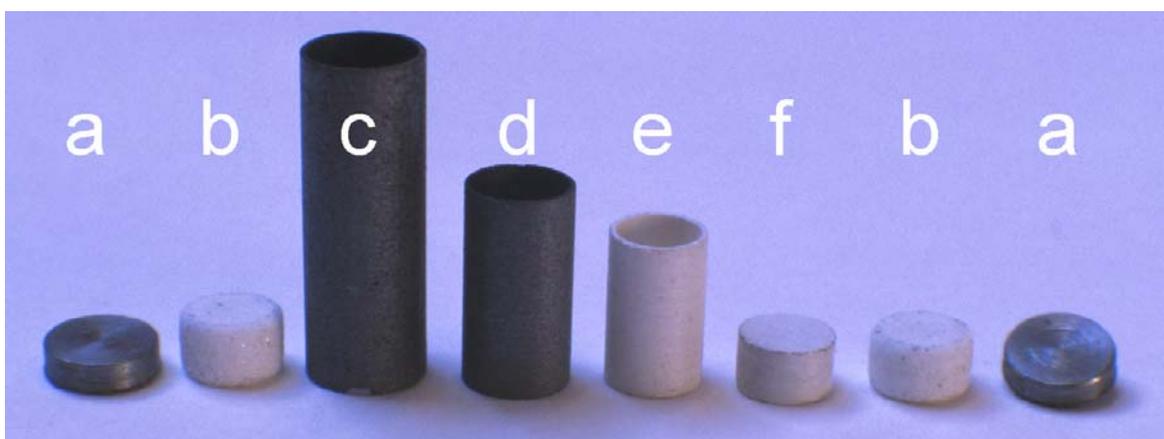


Abbildung 2.22 Photographie der Mo-Platten (a), MgO Zylinder (b), Graphit Öfen (c,d), und der h-BN Kapsel (e) mit Deckel (f).^[40]

während des Experiments dient, auf einer Seite des Assemblies anstelle des MgO Zylinders ein

MgO Ring und anstelle der Molybdänscheibe ebenso ein Molybdänring eingesetzt werden. Abbildung 2.23 gibt einen Querschnitt durch das oktaedrische 18/11 Druckmedium wieder.

Bedingt durch die axiale Einbringung des Thermoelements und den entlang der Probe vorliegenden Temperaturgradienten birgt die Temperaturmessung eine gewisse Ungenauigkeit.

Als Thermoelementtypen wurden bis 1500 °C Pt-Pt₈₇Rh₁₃ und oberhalb 1500 °C W₃Re₉₇-W₂₅Re₇₅ (SPPL-010, SP13RH-010, W3W25-010, Newport

Omega, Deckenpfronn, Deutschland) verwendet. Auf Abbildung 2.24 ist das axiale Thermoelement und der Einpass in das Druckmedium zu sehen.

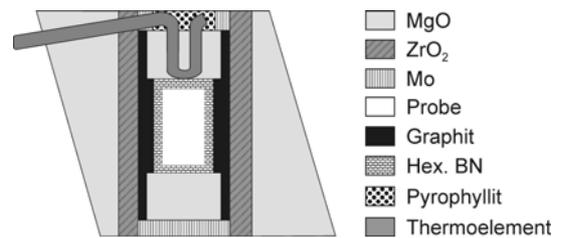


Abbildung 2.23 Querschnittszeichnung des oktaedrischen Druckmediums.

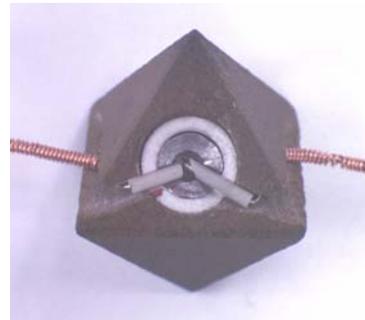


Abbildung 2.24 (links) Noch nicht eingebrachtes axiales Thermoelement mit Kupferspulen, Korundhülsen und Molybdänring; (rechts) vollständig in das Oktaeder eingesetztes Thermoelement.^[40]

Alle verwendeten Komponenten wurden direkt im Hochdrucklabor mit Hilfe einer Drehbank (Opti D480, Collrep GmbH, Maintal), die in Abbildung 2.25 gezeigt ist, aus Halbzeug gefertigt.

Für die routinemäßigen Experimente wurden für jedes Assembly bei verschiedenen Drücken Temperaturkurven in Abhängigkeit zur angelegten Heizleistung aufgenommen. Auf diese Weise war es möglich, bei relativ genau bestimmter Temperatur, ohne die Verwendung eines Thermoelements Synthesen durchzuführen. Dies erleichterte die Präparation insbesondere bei der Erkundung noch neuer chemischer Systeme. Nach dem Einsetzen des inneren Assemblies



Abbildung 2.25 Drehbank zur Fertigung der Assemblyteile.^[40]

in die Bohrung des Oktaeders, werden die acht Wolframcarbid Würfelerart darum gruppiert, wie es in Abbildung 2.26 schematisch zu sehen ist. Die Dreiecksflächen der Würfel müssen auf den Flächen des Oktaeders zu liegen kommen, wobei die Würfel durch die angesetzten Dichtungen auf

Abstand gehalten werden. Abbildung 2.27 zeigt eine Photographie eines selbst gefertigten Oktaeders der bereits von fünf Würfeln umgeben ist.

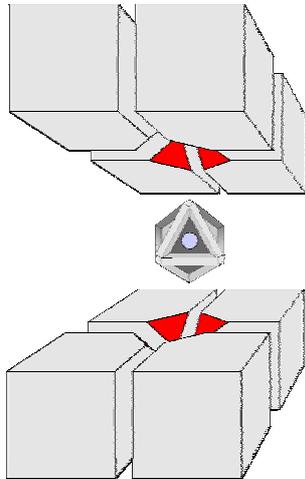


Abbildung 2.26 Acht Wolframcarbid Würfeln mit abgeschliffenen Dreiecksflächen umgeben das oktaedrische Druckmedium.^[40]

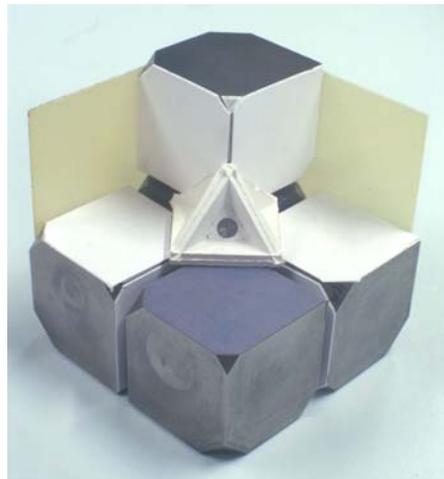


Abbildung 2.27 Photographie der teilweise zusammengesetzten octahedron-within-cubes-Packung.^[40]

Wie man auf der Photographie (Abbildung 2.27) sieht, ist eine Hälfte der Würfeln mit Pappe (320 g/m^2) beklebt, während die andere Hälfte mit selbstklebender PTFE-Folie (SKAP 130, Beichler & Grünenwald GmbH, Löchgau, Deutschland) beschichtet ist. Abbildung 2.28 zeigt, dass nur die drei an die abgeschliffene Dreiecksfläche anliegenden Würfelflächen beschichtet wurden. Es ist wichtig die Würfeln jeweils abwechselnd anzuordnen, damit jeder Würfel der mit Pappe beklebt ist, direkt benachbart zu einem mit PTFE beschichteten Würfel ist und umgekehrt. Die Hauptfunktion der Beschichtungen liegt darin, das Herausgleiten der Dichtungen zu bremsen und zu stabilisieren.

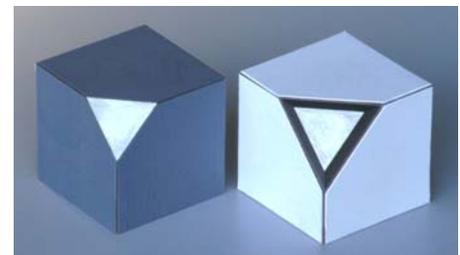


Abbildung 2.28 Würfeln die mit PTFE (links) und Pappe (rechts) beklebt sind.^[40]

Die Qualität, die technischen Daten und die Eignung der Wolframcarbid-Würfeln, die für die inneren Stempel verwendet werden können, ist je nach Hersteller sehr variabel^[43]. Zurzeit sind die besten verfügbaren Qualitäten Toshiba „F“ Grade (Langenfeld, Deutschland), WIDIAValenite „THM-U“, „THM-F“ (Essen, Deutschland), und Plansee Tizit „TSM10“ (Reutte, Österreich). Während dieser Arbeit wurden Würfeln der Marken Toshiba „F“ Grade, WIDIAValenite „THM-F“, und Plansee „TSM10“ verwendet. Zur Stabilisierung der Würfelpackung werden die Würfeln außen mit Fieberglassplatten (Typ 2372.4, Menzel & Seyfried, Gröbenzell, Deutschland) mit einer Materialstärke von 0,8 mm verwendet, die jegliche Ungleichmäßigkeiten, die Spannungen verursachen könnten, zwischen den inneren und äußeren Stempeln ausgleichen. Dies ist von

größter Bedeutung für einen gleichmäßigen Kompressionsvorgang. Abbildung 2.29 zeigt einen komplett zusammengesetzten Würfel, der von sechs Platten stabilisiert wird. Die obere Platte hat einen Einschnitt mit einem eingefädelt Kupferblech (ca. 1,5 cm × 3,0 cm, Dicke: 0,1 mm), das plan auf einem Wolframcarbid-Würfel aufliegt und durch die Fieberglassplatte hindurch geht, um oben darauf zu liegen zu kommen. Auch die untere Platte des Würfels ist mit einem solchen Einschnitt, in den ein Kupferblech eingesetzt ist, versehen. Die beiden Kupferbleche dienen der



Abbildung 2.29 Fertig zusammengesetzter Würfel.^[40]

Weiterleitung des elektrischen Stroms von den äußeren Stempeln durch die Fieberglassplatten auf die gegenüberliegenden Würfel, deren abgeschliffene Dreiecksflächen direkt auf den Molybdänplatten des inneren Assemblies liegen. Abbildung 2.30 zeigt eine schematische Darstellung der Positionierung des fertigen Würfels in das Walker-Modul.

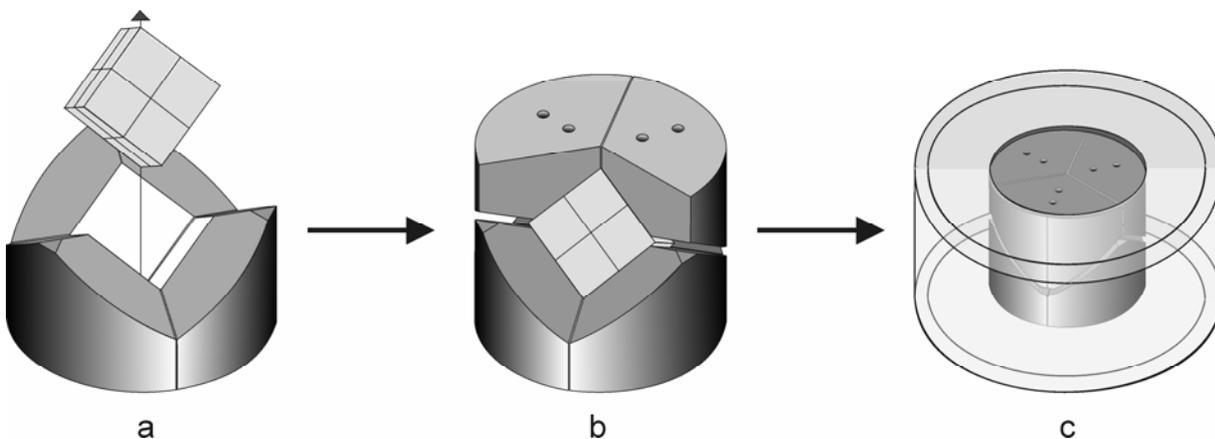


Abbildung 2.30 Schematische Darstellung des Zusammenbaus des Walker-Moduls.^[40]

Drei der Stempel bilden ein Nest (Abbildung 2.30a), in das die Würfelpackung, mit dem oktaedrischen Druckmedium darin, entlang seiner dreizähligen Achse eingesetzt wird. Anschließend werden die oberen drei Stempel auf der Oberseite des Würfels so angeordnet, dass ein Spalt zwischen den oberen und unteren Stempeln verbleibt (Abbildung 2.30b). Diese gesamte Packung wird nun in den Haltering eingesetzt (Abbildung 2.30c). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurde der Haltering in den Abbildungen 2.30a und 2.30b nicht dargestellt. Abbildung 2.31 gewährt einen Blick in das Walker-Modul. Der entstehende Spalt zwischen den Stempeln und der Innenwand des Halterings mit einer Dicke von 0,125 mm ist außerdem mit zwei PET-Folien (BO-

PET IA, D-K Kunststoff-Folien GmbH, Dessau, Deutschland) aufgefüllt. Die äußere Folie (Dicke: 0,75 mm) bedeckt die komplette Innenseite des Halterings mit einem oberen Überstand von 1,5 cm. Die Außenseite der Folie wird mit Polytetrafluorethylen (PTFE) Spray eingefettet. Die innere Folie (Dicke: 0,50 mm) bedeckt die Rückseiten der einzelnen Stempel. Die Folie wird mit Hilfe von PTFE Spray auf den Stempeln fixiert.

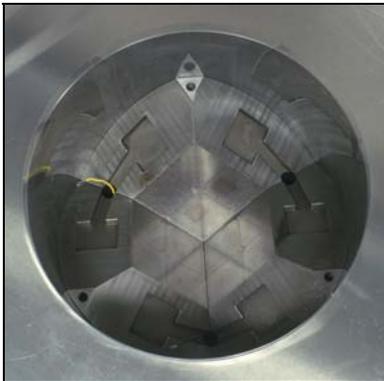


Abbildung 2.31
Drei Stempel im Haltering.^[40]

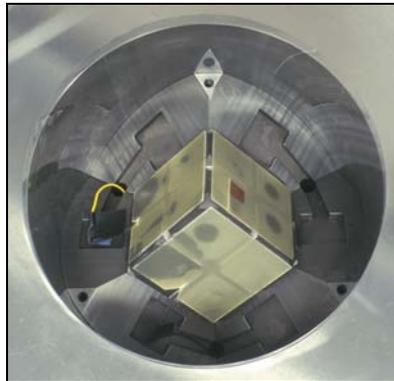


Abbildung 2.32
Eingesetzte Würfelpackung mit Verkabelung.^[40]

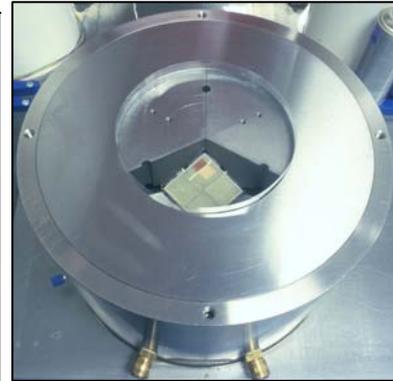


Abbildung 2.33
Nahezu fertig gestelltes Walker-Modul.^[40]

Die PET-Folien erfüllen mehrere Aufgaben: Die Schmiermittelschichten zwischen dem Haltering, den Stempeln, und den Polyesterfolien gewährleisten die Beweglichkeit der Stempel und die Polyesterfolien selbst dienen der elektrischen Isolation des Halterings von den Stempeln. Weiterhin absorbieren die Folien auftretende Oberflächenspannungen und gleichen Unebenheiten in der Halteringenwand aus. Abbildung 2.32 zeigt die Würfelpackung im Nest aus drei Stempeln. Hier war bereits das Thermoelement verkabelt und die Kabel fixiert, die dann weiter durch die Bodenplatte des Moduls herausgeleitet wurden. Abbildung 2.33 stellt den letzten Schritt vor dem Einsetzen des letzten Stempels dar und gewährt einen Blick auf den zwischen den oberen und unteren Stempeln vorliegenden Spalt. Nach Einsetzen des letzten Stempels wird noch die obere Druckübertragungsplatte auf die oberen Stempel aufgesetzt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass beim Einsetzen des Deckels die überstehende PET-Folie nicht beschädigt wird. Abbildung 2.34 ist ein Photo des fertigen Walker-Moduls und Abbildung 2.35 zeigt eine Querschnittsansicht des Walker-Moduls.

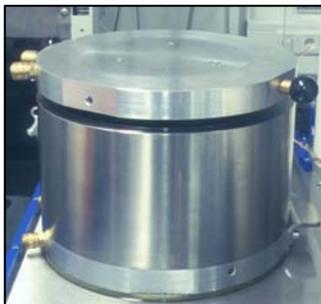


Abbildung 2.34 Das fertige Walker-Modul.^[40]

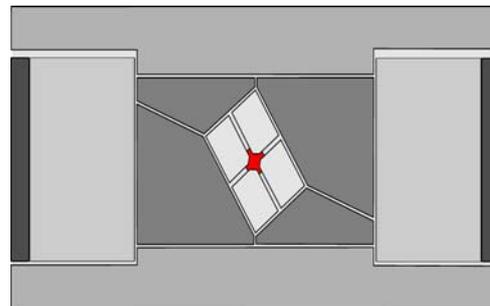


Abbildung 2.35 Querschnittsansicht des fertig zusammengesetzten Walker-Moduls.^[40]

Das vollständig zusammengesetzte Walker-Modul wird nun vom Vorbereitungstisch direkt unter den Druckstempel der 1000 t-Presse geschoben. Der Vorbereitungstisch umschließt die Presse auf zwei Seiten und ermöglicht so einen „Rund um die Uhr Betrieb“ der Presse, da bereits ein weiteres Modul vorbereitet werden und dieses direkt im Anschluss an das vorhergehende Experiment von einer Seite eingesetzt werden kann, während das andere Modul auf der anderen Seite des Tisches wieder unter dem Druckstempel heraus geschoben werden kann. Abbildung 2.36 zeigt das Modul unter Last.

Auf der linken Seite der Druckübertragungsplatten sind die Anschlüsse für das Kühlwasser zu sehen; auf der rechten Seite ist ein kleiner Metallwinkel

angesetzt, der direkt in eine abgefederte Ausbuchtung greift, die den elektrischen Kontakt mit einem der Pole des elektrischen Heizungsschaltkreises herstellt. Der zweite Anschlusspol ist an der Abstandsstückplatte (Aluminium) zwischen dem Druckstempel und der oberen Druckübertragungsplatte angebracht. Um die empfindliche Elektronik der Pressensteuerung vor dem starken elektrischen Heizstrom zu schützen, sind sowohl die untere Druckübertragungsplatte als auch das Aluminiumabstandsstück zur Presse hin mit einer massiven Fieberglassplatte isoliert. Weil die obere Druckübertragungsplatte und die oberen drei Stempel vom Haltering durch PET-Folien isoliert sind, stellt dieser Teil des Moduls den einen Pol dar. Da zwischen den oberen und den unteren Stempeln zudem ein Spalt ist, fließt der elektrische Strom über das Kupferblech auf den Fieberglasplatten zu den Wolframcarbidwürfeln und von dort direkt über die Molybdänscheiben, die in Kontakt mit dem Graphitofen stehen, der die Probe umschließt. Den zweiten Pol stellen die unteren drei Stempel, die untere Druckübertragungsplatte und auch der Haltering mitsamt dem Sicherheitsring dar, da dieser direkt auf der unteren Druckübertragungsplatte aufliegt. Weitere Details bezüglich der Heizungstechnik werden in Kapitel 2.1.2.5 erläutert.



Abbildung 2.36 Photographie des Walker-Moduls unter dem Druckstempel der Presse.^[40]

2.1.2.5 Heiztechnik

Für die Heizung des Ofens innerhalb des oktaedrischen Druckmediums wurde eine spezielle Heiz- und Temperaturkontroll-Einheit verwendet. Diese besteht aus einem Haupttransformator der über einen Eurotherm 2404 Temperaturregler (Limburg a. d. Lahn, Deutschland) gesteuert wird, welcher wiederum direkt an das im Assembly befindliche Thermoelement angeschlossen ist.

Abbildung 2.37 zeigt den Schaltplan der Heizeinheit. Am Haupttrafo kann zwischen zwei

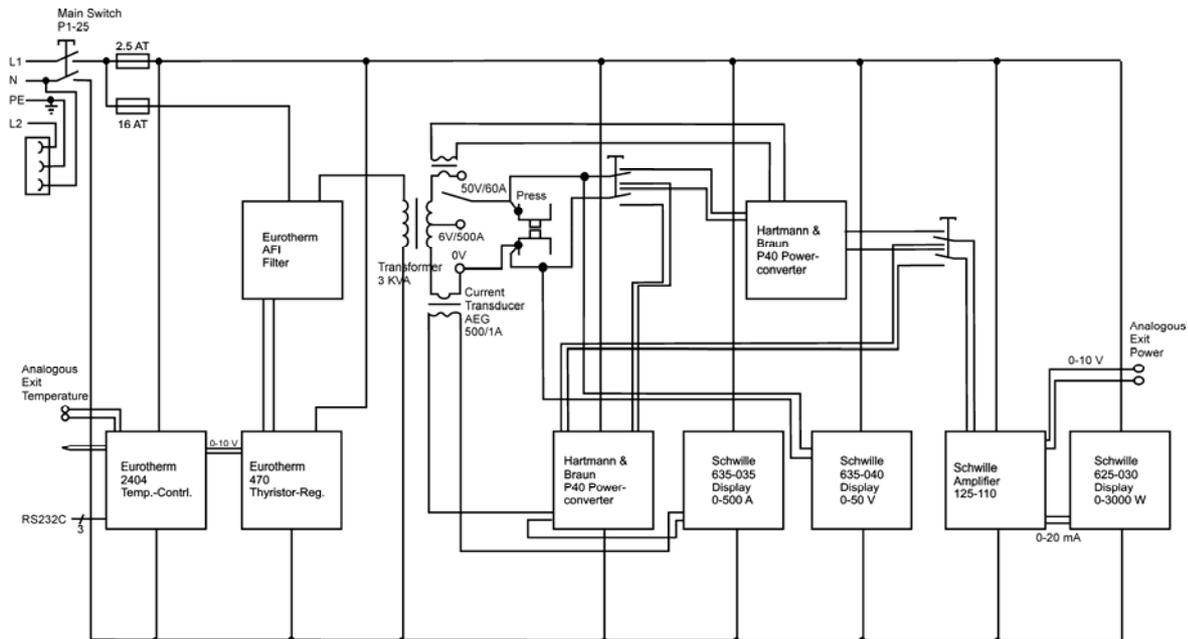


Abbildung 2.37 Schaltplan der Heizeinheit. [40]

Ausgangsspannungen umgeschaltet werden. Für die Benutzung von Graphitöfen wählt man den Spannungsbereich bis maximal 6 V bei einer maximalen Stromstärke von 500 A. Für das Halbleitermaterial LaCrO_3 werden die Bereiche bis 50 V und 60 A verwendet. Der Datentransfer vom Programm PRESSCONTROL zum Temperaturregler findet über eine RS232C Schnittstelle statt. Die aktuellen Werte für Spannung, Stromstärke und Leistung werden auf drei Digitalanzeigen wiedergegeben. Die Heizeinheit ist mit einem zusätzlichen Sicherheitskreis ausgestattet, der bei Versagen des Kühlkreislaufes eine sofortige Abschaltung des Haupttrafos auslöst.

Die Überwachung von Spannung, Stromstärke und Leistung sind insbesondere bei Beginn der Heizphase von Bedeutung, da hier, durch Vergleich mit vorhergehenden Experimenten, Fehlfunktionen, wie z.B. Kurzschlüsse (hohe Stromstärke, keine Spannung) oder Kontaktabbrüche (geringe Stromstärke, hohe Spannung), erkannt werden können. Eine automatische Überwachung dieser Parameter durch das Programm PRESSCONTROL ist in Arbeit.

2.1.2.6 Druckkalibrierung

Um den innerhalb von Multi-Anvil Assemblies real vorliegenden Druck zu bestimmen, sind Kalibriermessungen notwendig. Hierbei wird der Druck im System als Funktion des Hydrauliköldrucks bestimmt. Als besonders geeignete physikalische Größe zur Bestimmung des vorherrschenden Drucks, hat sich die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metallmodifikationen erwiesen. Die Phasenübergänge der verschiedenen Metalle und Halbleiter in Abhängigkeit vom Druck wurden mittels Diamantstempelzellen bestimmt. Eines der diesbezüglich unter hohem Druck am besten untersuchten Elemente ist Bismut, das die drei Phasenübergänge I-II, II-III, und III-V bei 2,55 GPa, 3,15 GPa und 7,70 GPa zeigt ^[44-55]. Für die Kalibrierungen bis 13 GPa wurde weiterhin der Halbleiter-Metall Übergang von ZnTe (6 GPa (Anomalie), LPP-HPP1 bei 9,6 GPa, und HPP1-HPP2 bei 12,1 GPa) herangezogen ^[56-60].

Für Kalibrierungen mit Bismut wurde entlang einer 3-zähligen Achse des Oktaeders zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen ein Loch mit 1,7 mm Durchmesser gebohrt und ein 3,8 mm langer Bismut Zylinder mittig eingesetzt. Die verbleibenden Hohlräume auf beiden Seiten des Bismutstücks wurden mit je einem Kupferstempel passender Länge aufgefüllt, an dem seitlich jeweils zwei dünne Kupferdrähte vorbeigeführt wurden, die direkten Kontakt mit dem jeweiligen Ende des Bismutstückes hatten. Über die Kupferdrähte wird zum einen die Spannung angelegt und zum anderen parallel der Widerstand des Bismutstückes gemessen.

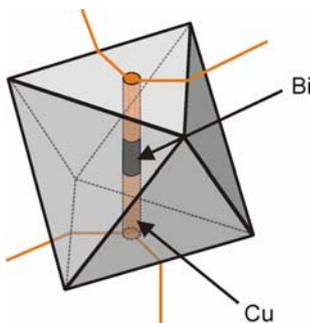


Abbildung 2.38 Schematische Ansicht des zur Bismutkalibrierung vorbereiteten Oktaeders.^[40]



Abbildung 2.39 Photographie des nach der Kalibrierung aufgebrochenen Oktaeders.^[40]

Abbildung 2.38 und 2.39 zeigen eine schematische Ansicht des für die Kalibrierung vorbereiteten Oktaeders und eine Photographie des nach der Kalibrierung aufgebrochenen Oktaeders. Die Änderung des Widerstandes des Bismutstückes wird als Spannungsabfall, bezogen auf den gesamten Schaltkreis, bei einer konstanten Stromstärke von 100 mA, in Relation zum Öldruck der Presse mit dem Programm PRESSCONTROL aufgezeichnet.

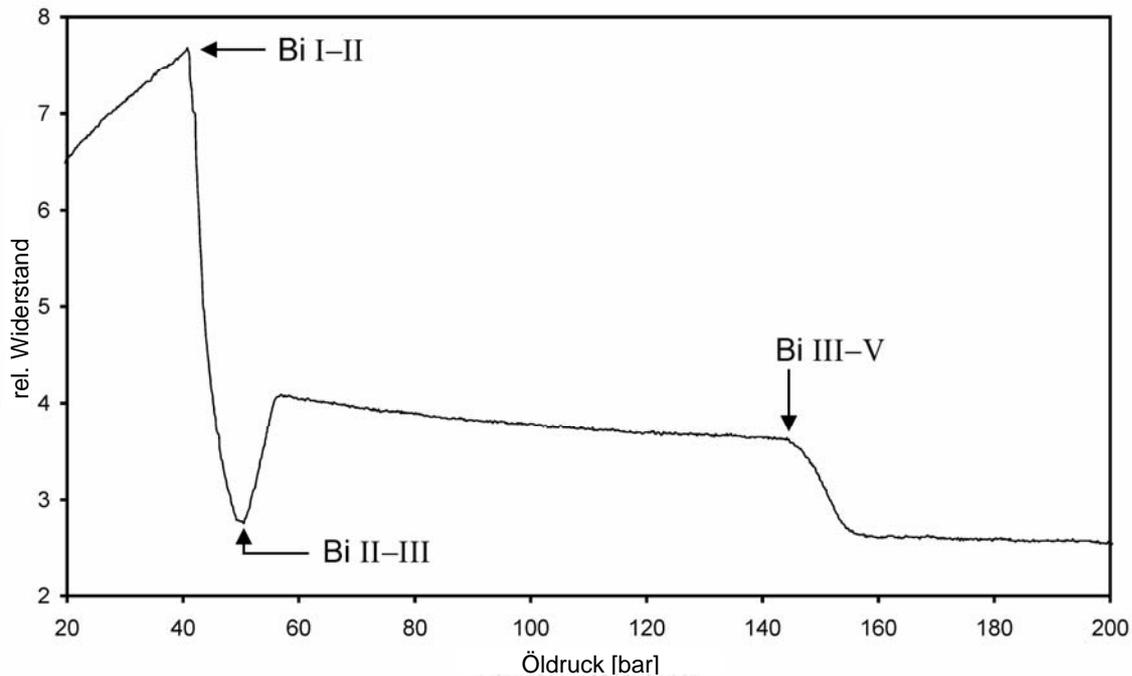


Abbildung 2.40 Relativer Widerstand von Bismut in Abhängigkeit vom Öldruck der Presse für einen 14/8 Magnesiumoxid Oktaeder.

Abbildung 2.40 zeigt einen typischen Graphen für den relativen Widerstand von Bismut in Abhängigkeit vom Öldruck der Presse für einen 14/8 Oktaeder. Der Graph zeigt deutlich drei scharfe Wendepunkte, welche den drei Phasenübergängen I-II , II-III und III-V entsprechen. Strukturell gesehen wandelt sich rhomboedrisches Bi-I (isotyp zu As) in Bi-II mit einer monoklinen Struktur um, welches bei höheren Drücken in Bi-III übergeht, das eine tetragonale Überstruktur ausbildet, in die eine inkommensurable Subzelle integriert ist ^[55]. Oberhalb von 7,7 GPa findet eine Umwandlung zur kubisch-innenzentrierten Struktur des Bi-V statt.

Für Kalibrierungen mittels ZnTe wird eine pulverförmige Probe (99,998 %, Alfa Aesar) mit einer Dicke von 1,9 mm und einem Durchmesser von 1,6 mm verwendet. Die Probe wird ebenso mittig eingesetzt, aber nur durch zwei dicke Kupferstempel kontaktiert. Eine separate Kontaktierung mittels dünner Kupferdrähte kann hier entfallen, da der Bereich der Widerstandsänderung sieben Dekaden überspannt. Die konstanten Widerstände der verschiedenen Komponenten des Moduls würden hierbei nicht ins Gewicht fallen, weshalb die Kontaktierung des ZnTe (Halbleiter) analog zur Kontaktierung der Heizung erfolgt. Abbildung 2.41 zeigt die Widerstandsänderung des ZnTe bedingt durch eine Veränderung der Bandlücke der Zinkblendestruktur des Zinktellurids bei 6 GPa und zwei Phasenübergänge bei 9,6 GPa und 12,1 GPa. Die Zinkblendestruktur des ZnTe ist bis etwa 9,5 GPa stabil.

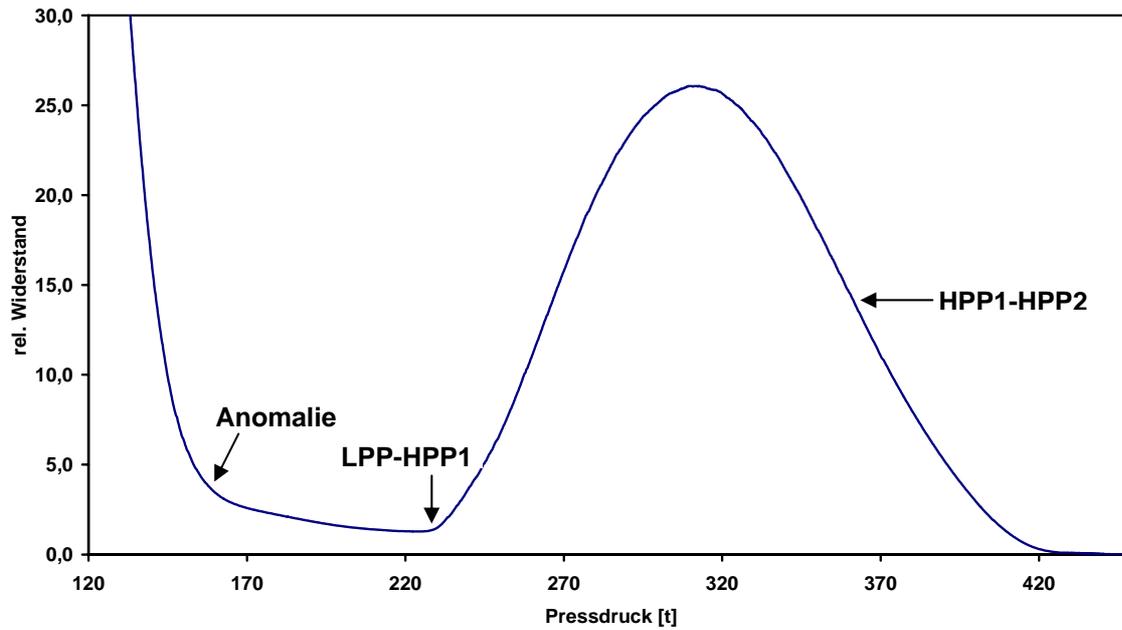


Abbildung 2.41 Relativer Widerstand von ZnTe in Abhängigkeit zum Öldruck der Presse für einen 14/8 Chromit-Magnesiumoxid Oktaeder.

Mit steigendem Druck wandelt sich Zinktellurid zuerst in eine zinnoberartige Halbleiterphase um [58,59], welche sich bei etwa 12,1 GPa in eine orthorhombische metallische Phase ($Cmcm$)^[60], die als verzerrter Steinsalz-Struktur beschrieben werden kann, umwandelt.

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich in 18/11 und 14/8 Oktaedern durchgeführt, nur wenige Experimente fanden im, während dieser Arbeit neu eingeführten, 10/5 Assembly statt. Abbildung 2.42 zeigt die erhaltenen Druckkalibrierungskurven für die verwendeten Assemblies.

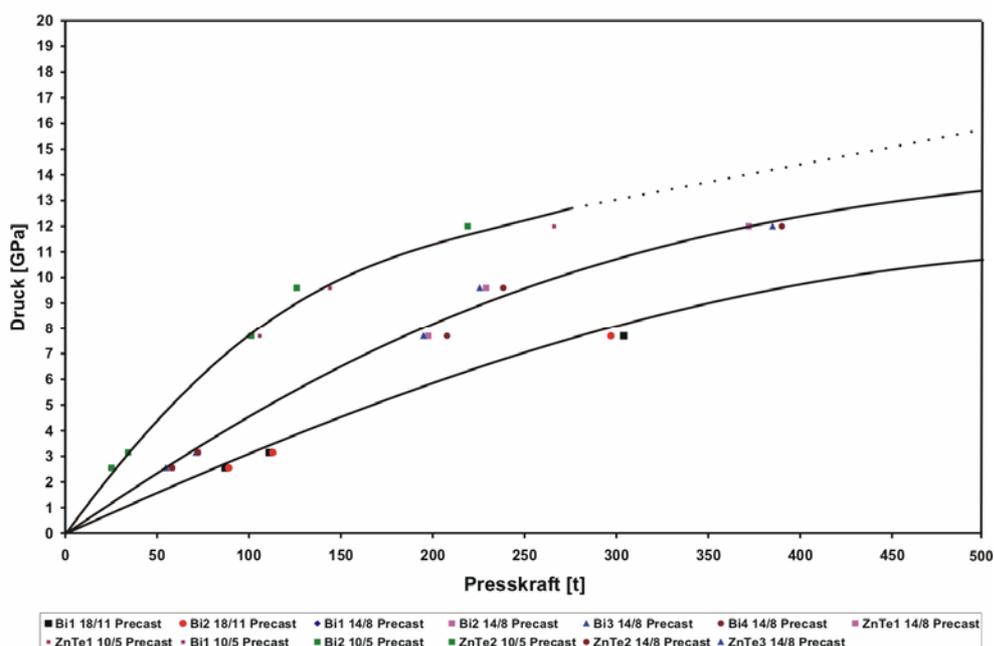


Abbildung 2.42 Druckkalibrierungskurven für die Assemblies 18/11, 14/8 und 10/5 mit Dichtungen aus gesintertem Pyrophyllit.

2.1.2.7 Aufarbeitung der Proben

Nach der Dekompressionsphase des Walker-Moduls, wird die obere Druckübertragungsplatte entfernt, und die acht inneren würfelförmigen Stempel mit dem Oktaeder vorsichtig aus dem Nest der äußeren Stempel herausgenommen. Abbildung 2.43 zeigt die acht inneren Würfel, aufgeteilt in zwei vierer Hälften, nach dem Öffnen des oktaedrischen Hohlraumes. Das Oktaeder ist bereits aufgebrochen und der Graphitofen mit den beiden abschließenden Molybdänplatten freigelegt. Weiterhin ist hier sehr gut die Wirkung der Pappkarten und PTFE-Folien zu erkennen, die die zerdrückten Dichtungen bremsen und stabilisieren sollen. Nun kann der Graphitzylinder, der die Probenkapsel enthält, leicht entnommen werden und die Probe aus der BN-Kapsel herausgelöst werden. Abhängig davon inwieweit eine Reaktion der Probe mit dem Tiegelmateriale stattgefunden hat, lässt sich die erhaltene Probe mehr oder weniger leicht aus dem Tiegel lösen. Abbildung 2.44 zeigt eine kristalline Probe eines Borates ($\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$), das keine sichtbare Reaktion mit dem Bornitrid der

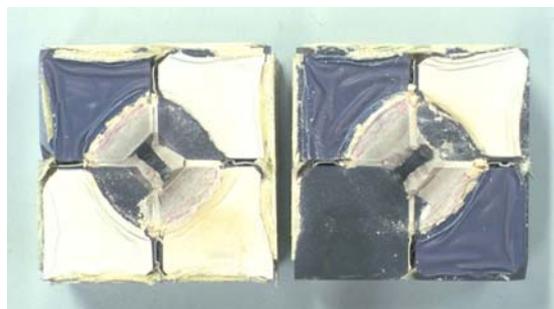


Abbildung 2.43 Die obere und untere Hälfte des großen Würfels, bestehend aus den acht inneren Würfeln und dem aufgebrochenen Oktaeder in deren Mitte.^[40]



Abbildung 2.44
 $\alpha\text{-Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ in einer BN Kapsel.^[40]



Abbildung 2.45
Intermetallische Phase in einer BN Kapsel.^[40]



Abbildung 2.46
Herauslösen der intermetallischen Phase.^[40]

Kapsel eingegangen ist. Abbildung 2.45 und 2.46 veranschaulichen anhand einer intermetallischen Phase, wie leicht die Probe teilweise zu entnehmen ist. Andererseits kann das ansonsten reaktionsträge BN, je nach verwendetem chemischen System und gewählten Reaktionsbedingungen, durchaus mit den eingesetzten Proben reagieren. Insbesondere oberhalb von 1200 °C beginnt hexagonales Bornitrid mit einer Vielzahl von Verbindungen unter Druck zu reagieren. Abbildung 2.47 zeigt die beginnende Reaktion eines Borates mit dem Tiegelmateriale. Ein Herauslösen der Probe aus dem Tiegel wird hier sehr erschwert. Die Reaktion des hexagonalen Bornitrid mit den eingesetzten Verbindungen kann sogar bis zum vollständigen Verbrauch des Tiegelmateriale führen, wie in den Abbildungen 2.48 und 2.49 zu sehen ist. Unter extremen Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen eröffnen sich offensichtlich völlig neue Synthesemöglichkeiten mit BN als Ausgangsmateriale.



Abbildung 2.47
Beginnende Reaktion
mit dem Tiegel.^[40]



Abbildung 2.48
Fast vollständige Reaktion mit
dem Tiegel.^[40]



Abbildung 2.49
Vollständige Reaktion.^[40]

Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen konnten die Produkte mehr oder weniger leicht aus dem Tiegel herausgelöst werden, wodurch der Erhalt phasenreiner Verbindungen ermöglicht wurde.

2.1.2.8 Experimentelle Risiken

Aufgrund der auf mehrfache Sicherheitslast ausgeführten Walker-Module, die verwendet werden, besteht keine Gefahr, dass die Module unter hohem Druck auseinanderplatzen. Es ist jedoch wegen der Gefahr eines sog. Blowouts (schlagartiger Druckabfall durch Kollabieren der Dichtungen) notwendig, dass alle während der Heizphase im Pressenraum Anwesenden, einen Gehörschutz tragen. Möglichen Gehörschädigungen durch den bei einem Blowout entstehenden Schalldruck wird hiermit vorgebeugt. Abbildung 2.50 zeigt einen Oktaeder nach einem Blowout und das Versagen der mittig liegenden Dichtung. Blowouts führen ebenso häufig zur Beschädigung der verwendeten inneren Stempel (Abbildung 2.51 und 2.52). Diese inneren Wolframcarbid Stempel sind während der Hochdruck/Hochtemperatur-Synthesen ähnlichen Bedingungen ausgesetzt, wie sie auch bei deren Herstellung mittels Sinterprozess vorherrschen. Bedingt durch die relativ kurzen



Abbildung 2.50
Oktaeder nach einem
Blowout.^[40]



Abbildung 2.51
WC-Würfel mit
einem Riss.^[40]



Abbildung 2.52
Zerbrochener Würfel.^[40]

Reaktionszeiten von maximal 45 min (Heizphase), hat das sehr harte Material der Würfel wenig Zeit sich den äußeren Bedingungen anzupassen, und es entstehen Spannungen im WC, die auch nach der Verwendung noch vorhanden sind. Diese Spannungen können sich jederzeit durch einen geringen Impuls schlagartig entladen und zum Zerbersten der Würfel führen. Aus diesem Grund ist es zwingend notwendig, während der gesamten Arbeit mit bereits verwendeten WC-Würfeln eine

Schutzbrille zu tragen. Zusätzlich werden alle bereits einmal verwendeten Würfel unter eigens dafür angefertigten Plexiglas Schutzhauben aufbewahrt.

2.1.2.9 Verbesserungen an der Assembly-Technik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei wesentliche Verbesserungen an den ursprünglich verwendeten Assemblies vorgenommen, sowie ein neues Assembly eingeführt. Es kam während



Abbildung 2.53 Eine zerflossene Molybdänkontaktplatte hat eine der Dichtungen durchtrennt und einen Blowout verursacht.

der Synthesen mit dem 18/11 Assembly gehäuft zu Blowouts, die auf ein Durchtrennen der Dichtungen durch herausfließende Molybdän-Kontaktplatten zurückzuführen waren. Abbildung 2.53 zeigt eine solche Kontaktplatte, die unter den extremen Bedingungen zu einem dünnen Plättchen zerflossen und ohne Gegenhalt (das verwendete Zirkondioxid ist relativ weich) explosionsartig durch eine Dichtung bis zum äußeren Rand der Würfel geschossen ist. Im Gegensatz zum kleineren 14/8 Assembly wurde beim 18/11 Assembly auf die

Verwendung eines Magnesiumoxidrings zur Stabilisierung dieser Platten verzichtet, da passendes Material zur Herstellung fehlte. Das passende Material konnte inzwischen beschafft werden und dieser Mangel nachgebessert werden. Abbildung 2.54 beschreibt das neu erarbeitete 18/11

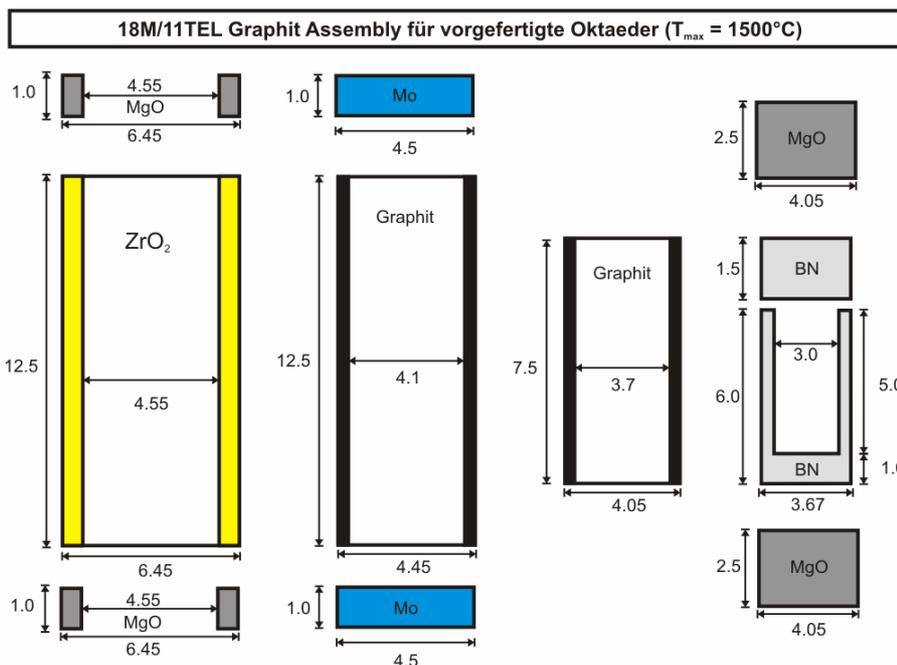


Abbildung 2.54 Abmessungen [mm] der Assembly-Teile für den inneren Aufbau des neuen 18/11 Assemblies.

Assembly unter Verwendung ebensolcher Stabilisierungsrings aus Magnesiumoxid.

Die zweite Neuerung stellt die Verwendung von Dichtungen aus natürlichem Pyrophyllit dar. Gespräche mit Frost vom Bayerischen Geoinstitut aus Bayreuth ergaben, dass aus natürlichem Pyrophyllit wesentlich stabilere Dichtungen zu fertigen sind, die besser verarbeitet werden können, und die Effizienz der

verschiedenen Assemblies nochmals, gegenüber den in München erreichten maximalen Drücken,



Abbildung 2.55 Ein Block natürliches Pyrophyllit.

verbessern würden. Abbildung 2.55 zeigt einen Block natürliches Pyrophyllit. Diese Blöcke wurden in der institutseigenen feinmechanischen Werkstatt zu den bereits beschriebenen Dichtungen zugesägt. Kalibriermessungen der Assemblies, unter Verwendung der neuen Dichtungen, sind noch in Arbeit.

Schließlich wurde auch das bereits in Kapitel 2.1.2.4 beschriebene 10/5 Assembly, mit dem maximale Drücke von 20 GPa erreicht werden können, während dieser Arbeit entwickelt und erstmals eingesetzt.

2.2 Methoden zur Charakterisierung

2.2.1 Röntgenographische Untersuchungsverfahren

2.2.1.1 Einkristalldiffraktometrie

Aus grobkristallinen Reaktionsprodukten wurden Einkristalle isoliert, unter einem Polarisationsmikroskop MZ12 (Fa. Leica, Bensheim) ausgewählt, und auf den Diffraktometern STOE IPDS I bzw. IPDS II (Fa. Stoe, Darmstadt) und Enraf Nonius Kappa CCD (Fa. Enraf Nonius, Delft, NL) deren Aufbau in Abbildung 2.56 und Abbildung 2.57 gezeigt ist, zunächst getestet und anschließend vermessen.

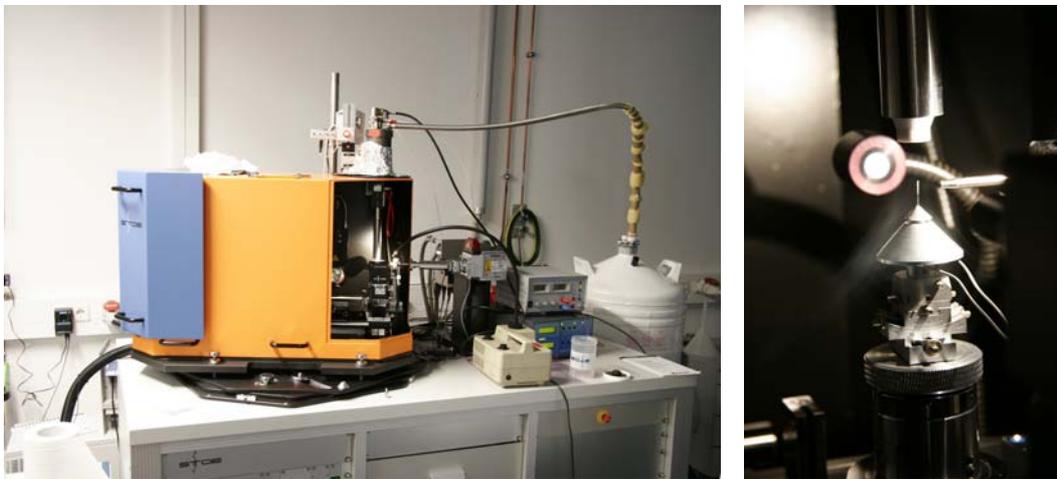


Abbildung 2.56 STOE IPDS I Diffraktometer (links) und Tieftemperatur Aufsatz des Gerätes (rechts).

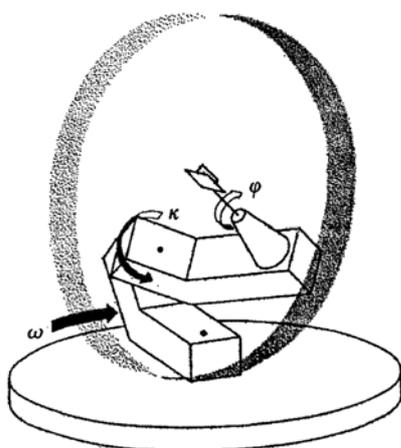


Abbildung 2.57 Schematischer Aufbau eines Kappa-Geometrie-Diffraktometers.^[61]

Nach der Messung wurden die gesammelten Datensätze auf der Basis des genäherten Habitus des Kristalls einer Absorptionskorrektur unterworfen. Schließlich wurde mit dem Programmpaket X-Step32 Version 1.05b^[62] die Struktur gelöst und verfeinert.

2.2.1.2 Sammlung der Intensitätsdaten eines Einkristalls und deren Korrektur

Vor der Messung wurden alle Kristalle einem Test unterworfen, bei dem einige Reflexe gesucht und nach Möglichkeit indiziert wurden. Nach erfolgreicher Indizierung erfolgte die systematische Vermessung der Reflexe.

Die gemessene Reflexintensität hängt bei Kristallen, die stark absorbierende Elemente (z.B. Cd, Dy) enthalten, von der Form des Kristalls und den durch den Kristall zurückgelegten Weg ab. Das bedeutet, dass symmetrieäquivalente Reflexe stark unterschiedliche Intensitäten haben können. Vor der Strukturlösung mussten deshalb die gemessenen Intensitäten mit Hilfe eines Absorptionsprofils korrigiert werden. Bei den in dieser Arbeit vermessenen Einkristallen kam die numerische Absorptionskorrektur mittels des Habitus des Kristalls zum Einsatz. Dazu wurde das Programm HABITUS verwendet.^[63] Dieses Programm berechnet auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe eine Kristallform, mit Hilfe derer ein Datensatz korrigiert werden kann. Alternativ wurde auch mittels des Programms X-PREP Version 6.04 eine einfache Absorptionskorrektur mittels einer Ellipsoidnäherung verwendet.

Zunächst wurden durch Beachtung der Auslöschungsbedingungen^[64] mögliche Raumgruppen identifiziert. Zum Auffinden der Atomkoordinaten kommen grundsätzlich zwei Verfahren zur Anwendung: die in dieser Arbeit nicht angewandte Patterson-Methode zur Bestimmung der Positionen der Schweratome und die Direkten Methoden.^[65,66]

Anschließend wurde das erhaltene Strukturmodell nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares-Verfeinerung) verfeinert. Durch darauf folgende Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Ortsparameter der anderen Atome ermittelt. Die ermittelten Elektronendichtemaxima wurden entsprechend ihrer Höhe den Atomen zugeordnet. Im Zusammenwirken kristallchemischer Überlegungen, wie Abstandsberechnungen zwischen den Elektronendichtemaxima und chemischen Plausibilitätsüberlegungen, wurde schließlich ein Strukturmodell erhalten, welches schon sehr gut mit der Messung übereinstimmte. Nachdem alle Atome lokalisiert worden waren, wurden abschließend die Schwingungen der Atome entlang den Richtungen des Koordinatensystems verfeinert und durch anisotrope, thermische Auslenkungsparameter wiedergegeben, so weit dies auf Basis der erhaltenen kristallographischen Daten möglich war. Die Güte einer Strukturlösung wird durch verschiedene R-Werte (*residuals*) angegeben.^[67] Man unterscheidet den R1-Wert und den gewichteten wR2-Wert (Gleichung 2.1).

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Gleichung 2.1

- w Wichtungsfaktor
 F_o beobachteter Strukturfaktor
 F_c berechneter Strukturfaktor

Der R1 bezieht sich auf die berechneten Strukturfaktoren F_c und die beobachteten F_o, während dem gewichteten wR2 die F²-Werte zugrunde liegen. Die Gewichtung bevorzugt starke Reflexe gegenüber schwachen.

Zur ersten Überprüfung der Kristallqualität in Hinblick auf die Streukraft und mögliche Vermehrung wurden im Rahmen dieser Arbeit Laue-Aufnahmen an einer Buerger-Präzessionskammer 205 (Fa. Seifert, München) aufgenommen. Die Röntgenstrahlung lieferte ein Kristalloflex 760 Röntgengenerator und eine Mo-Röntgenröhre (Mo-K_α, λ = 71,069 pm) FN MO 4RE (Fa. Siemens, Karlsruhe). Für die Laue-Aufnahmen wurden die Kristalle auf der Präzessionskammer zentriert und justiert. Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe von *Imaging Plates* (Fa. Fuji Photo Film Corporation, Japan),^[68] die mit einem Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser (Fa. Fuji Photo Film Corporation, Japan) ausgelesen und den Programmen BASREAD und TINA ausgewertet wurden (beide Fa. Raytest, Straubenhardt).

Die bei den Strukturbeschreibungen zur Veranschaulichung abgebildeten Strukturbilder wurden unter Zuhilfenahme des Programms DIAMOND^[69] erstellt.

2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern in dieser Arbeit wurden an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Fa. Stoe, Darmstadt) (Abb. 2.58) mit parafokussierender Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) durchgeführt. Die Proben wurden teils mit Cu-K_{α1}-Strahlung (λ = 154,06 pm), teils mit Mo-K_{α1}-Strahlung (λ = 70,93 pm) vermessen. Zur Monochromatisierung wurde ein gebogener Ge(111)-Monochromator verwendet. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte über einen PSD (*position sensitive detector*) mit einem Kr/CH₄-Gemisch. Das Gasgemisch wurde über die Fa. Stoe, Darmstadt, bezogen. Die gestreute Röntgenstrahlung wurde mit einem linearen PSD-Flächendetektor registriert. Zur Messung wurden die im Achatmörser pulverisierten Proben in Kapillarröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) mit

einem Innendurchmesser von 0,2 bzw. 0,3 mm eingeschmolzen. Um eine zufällige Orientierung der Kristallite sicherzustellen wurde die Probe zur Messung in Rotation versetzt. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinX^{POW} (Fa. Stoe)^[70], das die Routinen ITO^[71] und TREOR^[72,73] enthält, welche zur Indizierung notwendig sind.

Zur Überprüfung der Reinheit der kristallinen Produkte, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, wurden deren Pulverdiffraktogramme indiziert und einem Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen unterzogen.

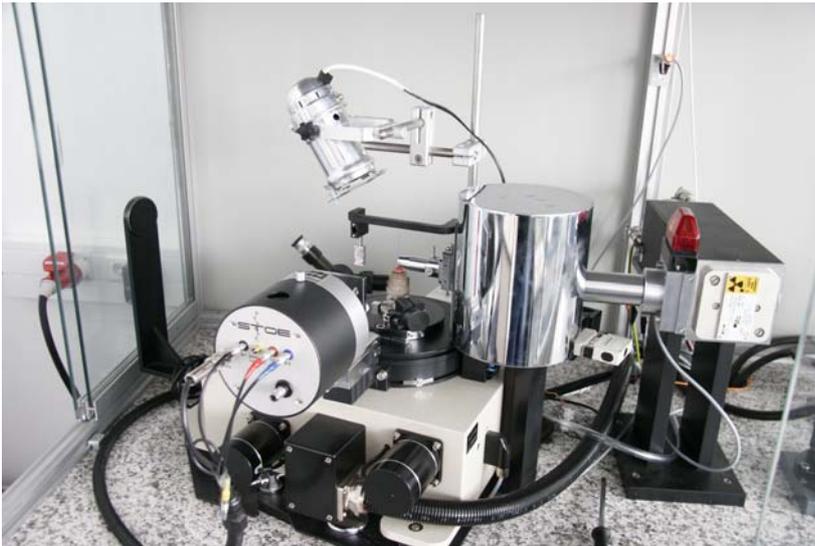


Abbildung 2.58 STOE Stadi P Pulverdiffraktometer.

2.2.1.4 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) ermöglicht die halbquantitative Bestimmung vor allem der schwereren Elemente in den vorgelegten Pulverproben oder Einkristallen und topografische Aufnahmen der Probenoberflächen. Für die Messungen an den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Proben wurde ein Rasterelektronenmikroskop JSM 6500F (Fa. Jeol, Tokio, Japan) verwendet (Abb. 2.59).



Abbildung 2.59
Jeol JSM 6500F
Rasterelektronen-
mikroskop.

2.2.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Die Schwingungsspektroskopie eignet sich sehr gut zur Strukturanalyse von Molekülen in Lösung. Durch die in Festkörpern auftretenden Gitterschwingungen werden die IR-Spektren hier sehr kompliziert. Allerdings können O–H-Gruppen durch ihre charakteristischen Schwingungen bei etwa 3000 bis 3500 cm^{-1} detektiert werden, d.h. die Schwingungsspektroskopie stellt einen guten Nachweis für Wasserstoffreste in kondensierten Boraten dar. Außerdem lassen sich unter geeigneten Umständen charakteristische Gruppenfrequenzen der in Boraten auftretenden BO_3 - und BO_4 -Gruppen nachweisen.



Abbildung 2.60 Bruker IFS 66v/S FTIR Spektrometer.

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer IFS 66v/S (Fa. Bruker, Karlsruhe) (Abb. 2.60) mit evakuierbarem Probenraum aufgenommen. Die Spektren wurden mit KBr-Presslingen in Transmission gegen eine KBr-Referenz im Bereich 400 – 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} vermessen. Zur Probenvorbereitung wurde das KBr (Fa. Merck, Darmstadt) zunächst 4 d bei 250 °C im Vakuum getrocknet und anschließend in

der Glove-Box gelagert. Zur Herstellung eines transparenten Presslings wurden 500 mg KBr mit 0,5 mg Probensubstanz vermengt, 5 min fein zerrieben und mit einer Last von 10⁴ kg 15 min unter Vakuum gepresst.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte rechnergestützt mit dem Programm OPUS.^[74]

2.2.3 Untersuchung von magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten der polykristallinen Proben wurden an einem MPMS XL SQUID Magnetometer (Fa. Quantum Design, San Diego, USA) im Temperaturbereich von 2 bis 300 K mit magnetischen Flussdichten bis zu 5,5 T bestimmt. Die Proben wurden in ein kleines Quarzrohr eingeschlossen, bevor sie auf dem Probenhalter fixiert wurden. Tabelle 2.1 zeigt die Elektronenkonfigurationen, Termsymbole (Grundzustand) und theoretischen magnetischen Momente der in dieser Arbeit vorkommenden magnetisch untersuchten Ionen.^[75]

Tabelle 2.1 Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) und theoretische magnetische Momente der in dieser Arbeit vorkommenden magnetisch untersuchten Ionen

Ion	Elektronenkonfiguration	Termsymbol	magn. Moment / μ_B
Dy ³⁺	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10,65
Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	10,61
Er ³⁺	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9,58
Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	4,54

2.2.4 Thermische Untersuchungen

2.2.4.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Ermittlung des thermischen Verhaltens der erhaltenen Verbindungen wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer (Mo-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 70,93$ pm), das mit einem computer-gesteuerten STOE Ofen ausgestattet ist, durchgeführt. Die im Achatmörser pulverisierten Proben wurden dazu in Kapillarröhrchen aus Quarzglas mit 0,5 mm Durchmesser abgefüllt und ausgehend von Raumtemperatur in Schritten von 100 °C auf 1100 °C aufgeheizt. Nach jedem Temperaturschritt wurde ein Diffraktogramm im Winkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$ aufgenommen.

2.2.4.2 Differenz thermoanalytische (DTA) Untersuchungen

Zur Vervollständigung der thermischen Untersuchung der Proben und Beurteilung des metastabilen Charakters der erhaltenen Verbindungen in Kombination mit den Ergebnissen der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur, wurden DTA- (*Differenz Thermoanalyse*) und TG- (*Thermogravimetrie*) Messungen durchgeführt. Die DTA-TG Kurven wurden zwischen Raumtemperatur und 1200 °C bei einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ auf einer Setaram TGA 92–2400 (Fa. Setaram, Caluire, Frankreich) kombinierten DTA–TG–Thermowaage aufgenommen.

2.2.5 Elementaranalysen

Um die genaue chemische Zusammensetzung der Phasen, die die vermessenen Einkristalle enthielten zu ermitteln, wurden Proben über ICP-AAS-Analysen (Inductively coupled plasma, Atomabsorptions Spektroskopie) mit einem VARIAN-VISTA-Spektrometer (Fa. Varian Inc., Palo Alto, USA) elementaranalytisch untersucht.

2.2.6 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Zur Kontrolle der Zuordnung von Atomsorten auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen (Madelung Part of Lattice Energy),^[76-78] die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Den dominierenden Einfluss haben dabei die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen, sowie untergeordnet zusätzlich die Koordinationszahl. Größere Ionenradien führen (am Beispiel von Fluorit) gemäß Gleichung 2.2^[79] zu kleineren partiellen MAPLE-Werten.

$$\text{MAPLE}(\text{Ca}^{2+})_{\text{CaF}_2} = \frac{\text{const.} \cdot \text{PMF}(\text{Ca}^{2+})_{\text{CaF}_2}}{d_{\text{Ca-F}}} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

PMF partieller Madelungfaktor^[79]
 $d_{\text{Ca-F}}$ Abstand Ca-F

Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter und wohldefinierter und -charakterisierter Verbindungen ergeben muss. In dieser Arbeit wurde dieses Konzept zur weiteren Überprüfung des ermittelten Strukturmodells angewendet und der jeweilige Gesamt-MAPLE-Wert der einzelnen Strukturmodelle berechnet.

2.2.7 Bindungslängen- / Bindungsstärken-Korrelation

Zur Interpretation und Bewertung von Bindungslängen in Kristallstrukturen kann das Bondlength- / Bondstrength-Konzept verwendet werden. Historisch ist dieses Konzept aus dem Bindungsgrad hervorgegangen, den *Pauling*^[80] hauptsächlich auf Metalle und intermetallische Phasen anwandte. *Byström* und *Wilhemi*^[81] dehnten das Konzept der Valenzsumme auf Oxide aus, bevor *Brown*^[82] bzw. *Breese* und *O'Keefe*^[83] es allgemein gültig für eine Vielzahl von Verbindungsklassen einführten. Die Korrelation von Bindungslängen und Bindungsvalenzen erlaubt eine Vorhersage

von Bindungsabständen in Festkörperverbindungen bei gegebenen Valenzen. Im umgekehrten Fall können mit Hilfe von Bindungslängen Valenzsummen berechnet, und zur Überprüfung und Interpretation einer Kristallstruktur verwendet werden. Die Bindungvalenz v_{ij} einer Bindung zwischen den Atomen i und j berechnet sich nach *Brese* und *O'Keeffe*^[83] durch Gleichung 2.3.

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{Gleichung 2.3}$$

v_{ij} Bindungvalenz
 R_{ij} Parameter der Bindungvalenz
 d_{ij} Bindungslänge Atom i zu Atom j
 b Konstante (37 pm)

Die Konstante b wurde von *Brown* und *Altermatt*^[82] auf einen Wert von 37 pm bestimmt. Der Bindungvalenzparameter R_{ij} , welcher aus bekannten Verbindungen empirisch ermittelt wurde, ist für jede Elementkombination charakteristisch und nahezu vollständig in Tabellen verfügbar.^[83] Die Valenzsumme V_i summiert die Valenzen v_{ij} aller von Atom i ausgehenden Bindungen (Gleichung 2.4).

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

2.2.8 Ladungsverteilung nach dem CHARDI-Konzept

Basierend auf dem MAPLE-Konzept^[76-78] stellt das CHARDI-Konzept (*Charge Distribution in Solids*)^[84,85] eine Kombination von Paulings Bindungsgrad^[80] und den effektiven Koordinationszahlen (ECoN) dar. MAPLE beruht auf einer ionischen Betrachtungsweise von Kristallstrukturen. Die Ladungsverteilung im Festkörper ergibt sich dabei aus den effektiven Koordinationszahlen (ECoN), die auf der Basis von vorgegebenen Ionenradien und Ladungswerten über die mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) errechnet werden. Das CHARDI-Konzept berücksichtigt dabei zusätzlich Anionen-Anionen-Wechselwirkungen und bei Verbindungen mit großen Kationen auch die Kontakte der Kationen untereinander.

$$Q_{\text{Kation}} = - \sum_i \sum_j \Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

$$Q_{\text{Anion}} = - \sum_k \Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

$\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$	Ladungsverteilung des Kations K_{ij} in Bezug auf das Anion A_k
$\Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$	Ladungsverteilung des Anions A_k im Bezug auf das Kation K_{ij}
i	das i -te Kation
j	kristallographische Lage
k	das k -te Anion

Mit Hilfe des gewichteten durchschnittlichen Abstandes $d(ij \rightarrow k)$ der Kationen K_i mit der kristallographischen Lage j zu den Anionen A_k wird der Beitrag $\Delta E(ij \rightarrow k)$ zur effektiven Koordinationszahl (ECoN) berechnet. Die Summation über diese Beiträge liefert eine partielle effektive Koordinationszahl $\Delta(\text{ECoN})$ für jedes Anion A_k als Ligand des Kations K_{ij} . Unter Berücksichtigung der Anzahl der K_{ij} umgebenden Anionen A_k ergibt sich daraus ein Beitrag zur Ladungsverteilung $\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$ des Kations. Nach Gleichung 2.5 wird durch die Summation über i und j die Ladung Q_{Kation} des Kations K_{ij} erhalten. Analog dazu wird mit Gleichung 2.6 die Ladung Q_{Anion} des Anions A_k berechnet.

2.2.9 Kreisklassespektren

Zur Charakterisierung und zum Vergleich kondensierter Raumnetzstrukturen eignen sich die von Klee eingeführten Kreisklassespektren.^[86] Diese ergeben sich durch eine topologische Analyse von Raumnetzwerken und geben die Häufigkeit von z. B. B_nO_n -Ringen in der Elementarzelle an. Sind zwei Strukturen isotyp, so besitzen diese auch dasselbe Kreisklassespektrum. Umgekehrt gilt diese Beziehung nicht. Zur Berechnung wurde das Programm TOPOLAN verwendet.^[87]

2.3 Verwendete Ausgangssubstanzen

Für diese Arbeit wurden verschiedene Edukte verwendet, deren Herkunft und Reinheit in Tabelle 2.2 angegeben sind.

Tabelle 2.2 Verwendete Edukte und Gase

Verbindung	Bezugsform, Reinheit	Bezugsquelle
La ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
CeO ₂	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Pr ₆ O ₁₁	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Nd ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Sm ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Eu ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Gd ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Dy ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Er ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Ho ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Tm ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Yb ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
Lu ₂ O ₃	Pulver, 99%	Altbestände AK Schnick
B ₂ O ₃	Pulver, 99,9%	STREM
Silicagel (Blaugel)		VWR International (Merck)
Sicapent		VWR International (Merck)
KOH	Plätzchen, >85 %	VWR International (Merck)
Ar	Reinheit 4,8 (99,98 %)	Messer-Griessheim
N ₂	Reinheit 4,8 (99,98 %)	Messer-Griessheim

3 Spezieller Teil

3.1 Übersicht Borate

3.1.1 Vorkommen und Verwendung

Borverbindungen (Bor: von persisch „burah“, über arabisch „Buraq“ und lat. borax = borsaures Natron, Borax) sind seit Jahrtausenden bekannt. Im alten Ägypten nutzte man zur Mumifikation das Mineral Natron, das neben anderen Verbindungen auch Borate enthält. Erst kürzlich untersuchten *Weser & Kaup* zwei Proben von Mummifizierungssalzen aus Deir el-Bahari (26. Dynastie, 700 – 600 v. Chr.) und den Einbalsamierungsmaterialien von Tutenchamun (Luxor, Tal der König, 18. Dynastie, 1370 – 1335 v. Chr.), die 3,9 bzw. 2,1 μmol Boratsalze pro Gramm enthielten. Als Sal sedativum bekannt, wurden Borate auch zur Pflege der Haut und sogar früher noch (875 n. Chr.) als Reinigungsreagenzien von arabischen Medizinern verwendet^[88, 89]. Seit dem 4. Jahrhundert wird Boraxglas im Kaiserreich China verwendet. Borverbindungen wurden auch im antiken Rom zur Glasherstellung benutzt. Erst 1808 stellten *Sir Humphry Davy*, *Gay-Lussac* und *Louis Jacques Thenard* unabhängig voneinander durch Elektrolyse von Borsäure verunreinigtes Bor mit 50%iger Reinheit her. 1824 erkannte *Jöns Jacob Berzelius* den elementaren Charakter des Stoffes. Die Darstellung von reinem kristallisiertem Bor gelang dem amerikanischen Chemiker *W. Weintraub* im Jahre 1909. Die Umsetzung von B_2H_6 mit Sauerstoff zu B_2O_3 ist eine der exothermsten Reaktion, die bekannt ist. Dies weckte vor allem Interesse beim Militär (Raketentreibstoff), so dass in diesem Bereich intensive Grundlagenforschung betrieben wurde. Nach 15 Jahren ist die militärische Forschung wegen verschiedenster Eigenschaften eingestellt worden: die an der Reaktion beteiligten Stoffe sind instabil, geruchsintensiv, giftig und vor allem klebrig, was eine Verwendung in Triebwerken ausschließt^[90]. Bor kommt in der Natur nur in sauerstoffhaltigen Verbindungen vor. Die natürliche Häufigkeit von Bor liegt jedoch nur bei etwa 0,001% der Erdkruste, und verteilt sich auf Gesteins-, Erd- und Wasservorkommen in geringer Konzentration^[91]. Nur durch die besonderen chemischen Eigenschaften der Verbindungen des Bors, wird es leichter durch



Abbildung 3.1 Borax.



Abbildung 3.2 Kernit.



Abbildung 3.3 Ulexit.



Abbildung 3.4 Colemanit.

geologische Prozesse fraktioniert und dadurch in höheren Konzentration lokal angereichert, als es für Elemente dieser Häufigkeit üblich ist. Große Lagerstätten befinden sich z.B. in den USA (Mojave Wüste), Türkei und Argentinien. Staßfurter Kalisalze enthalten geringe Mengen vergesellschaftetes Boracit $MgCl_2 \cdot 5 MgO \cdot 7 B_2O_3$. Die größten Boratminen befinden sich in der Nähe von Boron (Kramerlagerstätte) in Kalifornien und Kirka in der Türkei. Abgebaut werden die Mineralien Borax ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8 H_2O$) (Abb. 3.1), Kernit ($Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3 H_2O$) (Abb. 3.2), Ulexit ($NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5 H_2O$) (Abb. 3.3), und Colemanit ($Ca_2B_6O_8(OH)_6 \cdot 2 H_2O$) (Abb. 3.4). Der jährliche Verbrauch an verschiedensten Borat-Produkten beläuft sich auf etwa $1,25 \cdot 10^6$ Tonnen gemessen in B_2O_3 -Äquivalenten ^[91].

Borate finden in den verschiedensten Industriezweigen Verwendung. Abbildung 3.5 und Tabelle 3.1 geben einen Überblick über die wichtigsten Verwendungen.

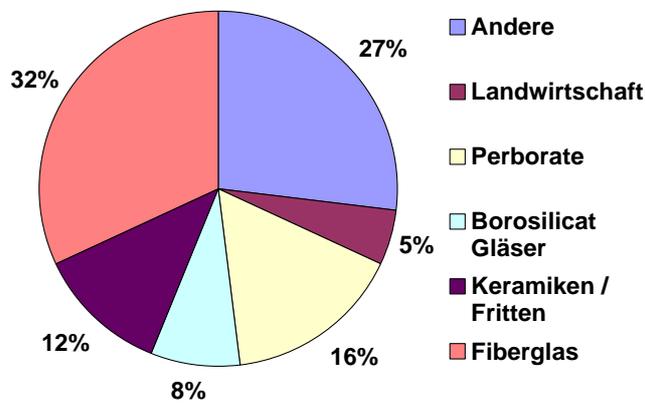


Abbildung 3.5 Geschätzter Gesamtverbrauch der größten industriellen Anwendungen an Boraten in B_2O_3 Äquivalenten im Jahr 2001 ^[91].

Tabelle 3.1 Verschiedene Anwendungsgebiete für Borate ^[91].

Klebstoffe	Arzneimittel
Kühlmittel	Photographie
Biozide	Magnete
Bremsflüssigkeiten	Flussmittel
Puffer	Textilien
Zement	Wachse / Polierstoffe
Reinigungsprodukte	Eisen und Stahl
Rostschutzmittel	Produktion
Kosmetik / Lotionen	Lederfärberei
Widerstände	Metallische Gläser
Brandhemmer	Metallveredelung
Benzinzusätze	Atomwirtschaft
Schmiermittel	nichtoxidische
Nylon Produktion	Keramiken

Neben der Verwendung natürlich vorkommender Borate, hat in den letzten Jahrzehnten auch die Darstellung, strukturelle Charakterisierung, Materialverarbeitung und Komponentenentwicklung von synthetischen Boraten stetig zugenommen. Eines der Hauptanwendungsgebiete für Borate ist ihre Verwendung als Phosphore. $SrB_4O_7:Eu$ wird z.B. in UV-emittierenden medizinischen Lampen verwendet. $GdMgB_5O_{10}:Ce, Tb$ findet Anwendung als grün emitierende Komponente in Fluoreszenzlampen. Als rot emitierende Komponente findet $(Y, Gd)BO_3:Eu$ in Plasma-Fernsehern Verwendung. Ebenso im Bereich der NLO-Materialien haben die Borate bereits vor 20 Jahren mit β - BaB_2O_4 (BBO), das für Lasersysteme geeignet ist, Einzug gehalten. Boratkristalle wie LiB_3O_5 (LBO) und $CsLiB_3O_5$ (CLBO) haben die zuverlässige Produktion von Lasersystemen ermöglicht, die Wellenlängen und Energien besitzen, die zuvor mit anderen Festkörpersystemen nicht erreichbar waren ^[92, 93].

Zur Zeit werden über 800 Kristallstrukturen von Boraten in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ^[94] gelistet. Die meisten der bisher untersuchten Verbindungen sind Normal-

druckmodifikationen. Hochdruckuntersuchungen an Boraten sind eher selten. Die meisten dahingehenden Ergebnisse stammen aus dem Bereich der geologischen Forschung, die Bor- oder borathaltige Minerale untersuchen. Bedingt durch die Annahme, dass borhaltige Verbindungen nahezu ausschließlich in den ersten 30 Kilometern der Erdkruste vorkommen, wurden Borate und Borosilicate lange Zeit nur bis zu Drücken von 1 GPa untersucht. Später wurden einige Untersuchungen diesbezüglich von *Werdning & Schreyer*, im Bereich von 3 bis 5 GPa, durchgeführt^[95]. Weiterhin wurden am Bayerischen Geoinstitut in Bayreuth einige wenige Experimente im Bereich oberhalb von 6 GPa vorgenommen. Erst seit dem Jahr 1999 wurden von *Huppertz et al.* routinemäßig Synthesen im Bereich bis zu 12 GPa unternommen, was bereits zu einigen strukturellen Erweiterungen im Bereich der Borate führte (siehe Kapitel 3.1.2 und 3.1.3). Dennoch ist weiterhin wenig über das Hochdruckverhalten von Boraten im Bereich oberhalb von 6 GPa bekannt. Aus diesem Grund sollten im Rahmen dieser Arbeit systematische Untersuchungen zum Hochdruckverhalten der Borate durchgeführt werden.

Nach einer kurzen Erläuterung der strukturellen Baueinheiten im Bereich der Borate und einer Darstellung der Wirkung des Parameters „Druck“ auf diese Baueinheiten, soll vertieft auf den derzeitigen Stand der Forschung bezüglich der bekannten Lanthanoid-Borate, sowie einiger ausgewählter Übergangsmetall-Borate eingegangen werden.

3.1.2 Strukturelle Grundbaueinheiten der Borate

Die Kristallchemie der Borate ist ähnlich derjenigen der Silicate. Der Hauptunterschied von Boraten und Silicaten liegt in der Möglichkeit des Bors, nicht nur vierfach von Sauerstoffatomen ($[\text{BO}_4]^{5-}$ -Tetraeder), sondern auch dreifach von Sauerstoff (trigonale $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppe) 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 bis zu Beginn der Arbeiten von Huppertz et al. bekannten Verknüpfungen von $[\text{BO}_3]^{3-}$ - bzw. $[\text{BO}_4]^{5-}$ -Einheiten in etwa 800 strukturell analysierten Boraten erfolgte ausschließlich über gemeinsame Ecken.

Entsprechend der Druck-Koordinations-Regel kann eine Erhöhung des Drucks zu einer höheren Koordinationszahl am dreifach koordinierten Bor ($[\text{BO}_3]^{3-}$) führen. So findet sich beispielsweise in der Struktur der Normaldruckmodifikation B_2O_3 -I Bor ausschliesslich in der dreifachen Koordination^[96], hingegen sind in der Hochdruckphase B_2O_3 -II alle Boratome tetraedrisch koordiniert^[97]. Die Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen die Kristallstrukturen des trigonalen B_2O_3 -I und des orthorhombischen B_2O_3 -II.

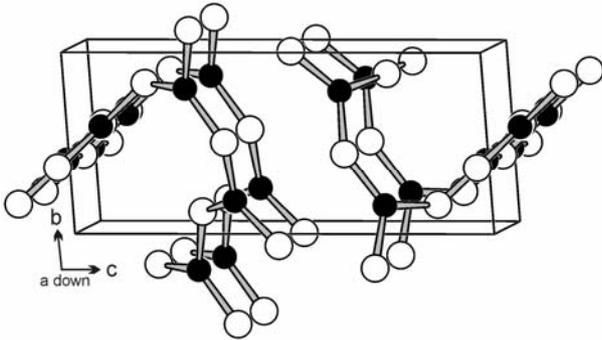


Abbildung 3.6 Kristallstruktur des trigonalen B_2O_3 -I (Bor: schwarz; Sauerstoff: weiss) ^[40].

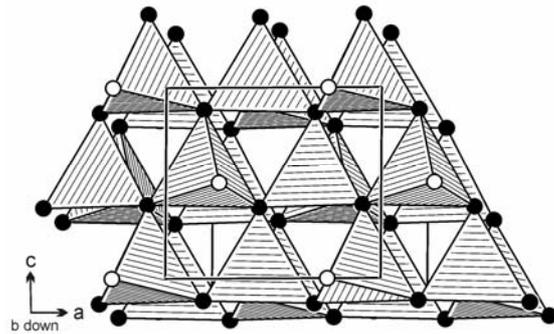


Abbildung 3.7 Kristallstruktur des orthorhombischen B_2O_3 -II ($O^{[2]}$: weiss; $O^{[3]}$: schwarz) ^[40].

Im Jahr 2002 wurde in unserer Arbeitsgruppe erstmals ein Borat ($Dy_4B_6O_{15}$ ^[34, 35]) mit kantenverknüpften $[BO_4]^{5-}$ - Tetraedern durch Hochdruckbedingungen synthetisiert.

In Anlehnung an die kristallchemische Klassifizierung der Silicate durch Libau ^[98] wurde auch im Bereich der Borate nach einer sinnvollen Gruppierung und Beschreibung gesucht. Nach verschiedenen Klassifizierungsversuchen ^[99 – 103], führten im Jahre 1977 *Christ* und *Clark* ^[104] den Begriff des „Fundamental Building Block“ (FBB) ein, womit eine erste Nomenklatur für die komplizierteren Baugruppen vorgeschlagen wurde. Diese Nomenklatur wurde von *Burns et al.* ^[105, 106] und *Becker* ^[107] modifiziert. *Huppertz* ^[35] fügte im Jahr 2002 das neue Symbol “ \square ” für die Beschreibung kantenverknüpfter BO_4 -Tetraeder hinzu. Ein FBB beschreibt die Dimensionen und in Ansätzen die Geometrie der anionischen Baugruppen und Verbindungen zwischen den Baugruppen. Die FBB's sind dabei so gewählt, daß sie die translatorische Grundeinheit eines komplexen Boratanions darstellen bzw., bei endlichen Anionen, die komplette Baugruppe. Aufgrund der nicht immer gegebenen Eindeutigkeit der FBB's und der teilweisen Verwendung von über die reine Translation hinausgehender Symmetrieeoperationen bei der Wahl der FBB's, um eine wirklich vereinfachende Beschreibung zu erhalten, weist diese Nomenklatur deutliche Unzulänglichkeiten auf ^[35]. Innerhalb dieser Arbeit wird deshalb auf die Klassifizierung im Rahmen des FBB-Systems verzichtet.

3.1.3 Kristallchemie binärer wasserfreier Borate der Lanthanoiden

In der Literatur ist eine Verbindungsbildung in den drei Molverhältnissen $Ln_2O_3 : B_2O_3 = 3:1, 1:1$ und $1:3$ ^[108 – 123] beschrieben. Darüber hinaus existieren zusätzlich zu obigen Molverhältnissen, Verbindungen wie $Ln_4B_6O_{15}$ ($Ln = Dy, Ho$) ^[34, 35], α - $Ln_2B_4O_9$ ($Ln = Eu - Dy$) ^[36 – 38], β - $Dy_2B_4O_9$ ^[124], $La_4B_{14}O_{27}$ ^[125] und LnB_5O_9 ($Ln = Sm - Er$) ^[126]. Es werden in der Literatur außerdem Verbindungen von Europium-Boraten mit zweiwertigem Europium beschrieben, wie z.B.: EuB_2O_4 ^[127, 128], EuB_4O_7

[129, 128], $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [128] und $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [130, 131]. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick der zu Beginn dieser Arbeit existierenden wasserfreien Borate der Lathanoide.

Tabelle 3.2 Bisher im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ bekannte Phasen.

Zusammensetzung	$\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$	Ln	Anmerkungen
π - LnBO_3	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ - LnBO_3	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ - LnBO_3	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β - LnBO_3	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν - LnBO_3	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H- LnBO_3	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ - LnBO_3	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln_3BO_6	3 : 1	La, Pr – Lu	$((\text{LnO})_3\text{BO}_3)$
$\text{Ln}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$	13 : 4	La	$(8 \text{La}_3\text{BO}_6 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Ln}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$	ca. 8,7 : 4	Gd	
LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	(mono. La – Nd, Sm – Lu; orthor. Tb)
LnB_5O_9	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
$\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{17}$	1 : 3,5	La	$(4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3) + \text{B}_2\text{O}_3$
α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Eu, Gd, Tb, Dy	kantenverknüpfte Tetraeder
β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Dy	Flux-Synthese
$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder

Im Folgenden werden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Phasen vorgestellt und ihre strukturellen Charakteristika aufgezeigt.

3.1.3.1 Verbindungen des Typs LnBO_3 (Orthoborate)

Strukturelle Untersuchungen wurden bereits in früheren Arbeiten von diversen Autoren für die Verbindungen $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ durchgeführt. Nach momentanem Kenntnisstand kristallisieren

die Verbindungen der Zusammensetzung LnBO_3 in Strukturen, die zu den verschiedenen Modifikationen von CaCO_3 – Calcit, Aragonit, „Pseudo-Vaterit“ und, bei höherer Temperatur, Vaterit – isotyp sind. Darüber hinaus existieren eine monokline, eine triklin Hochtemperaturmodifikation, sowie eine neuere Hochdruckmodifikation. Die folgenden Bezeichnungen, die von Meyer^[115–117] für die verschiedenen LnBO_3 -Typen eingeführt wurden, werden in dieser Arbeit verwendet: β für die Calcit-, λ für die Aragonit-, μ für die Vaterit-, π für die „Pseudo“-Vaterit-Struktur und ν für eine triklin Hochtemperatur- bzw. Hochdruck-Modifikation; H für die monokline Hochtemperaturmodifikation nach Levin *et al.*^[108] und χ für die Hochdruckmodifikation nach Huppertz *et al.*^[123].

3.1.3.1.1 Polymorphie der Lanthanoid-Orthoborate

β - LnBO_3 (Calcit-Typ)

Eine β - LnBO_3 -Phase mit trigonaler Calcit-Struktur ist bei Raumtemperatur nur für Lutetium stabil. β - LuBO_3 wandelt sich bei 1310 °C in μ - LuBO_3 mit Vaterit-Struktur um. Das β - YbBO_3 wurde als metastabile Phase aus der „Pseudo-Vaterit“ Modifikation unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen bei ca. 2,6 GPa und 1450 °C, sowie anschließendem Abschrecken, erstmals von Meyer erhalten^[116].

Die Strukturanalyse wurde an Einkristallen von β - LuBO_3 ^[114] und im Jahr 2001 an Einkristallen von β - YbBO_3 ^[122] durchgeführt. Die Struktur weist die Symmetrie $R3c$ auf und wurde zu einem R-Wert von 0,0258 (β - LuBO_3) und von 0,0311 (β - YbBO_3) verfeinert. Die Struktur besteht aus oktaedrisch koordinierten Ln-Atomen und isolierten trigonalen BO_3 -Gruppen (Abb. 3.8).

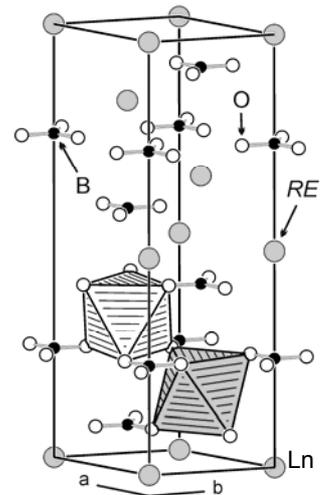


Abbildung 3.8 Kristallstruktur von β - LnBO_3 .^[40]

λ - LnBO_3 (Aragonit-Typ)

Phasen mit orthorhombischer Aragonit-Struktur sind bei Raumtemperatur für La, Ce, Pr und Nd stabil^[132]. Metastabile Phasen wurden aus den triklinen Hochtemperaturmodifikationen ν - LnBO_3 bei ca. 1000 °C und 2 GPa für Sm und bei 900 °C und 6,5 GPa für Eu erhalten^[114]. Die Phasen λ - LnBO_3 mit Ln = La – Nd kristallisieren in der Raumgruppe $Pm\bar{c}n$ ^[132]. Die Ln-Atome sind von neun Sauerstoffatomen koordiniert und die Bor-Atome liegen ausschliesslich in isolierten trigonal-

planaren BO_3 -Gruppen vor (Abb. 3.9 und 3.10). Die LnO_9 -Polyeder sind über drei Ecken und drei Kanten mit sechs BO_3 -Gruppen verbunden.

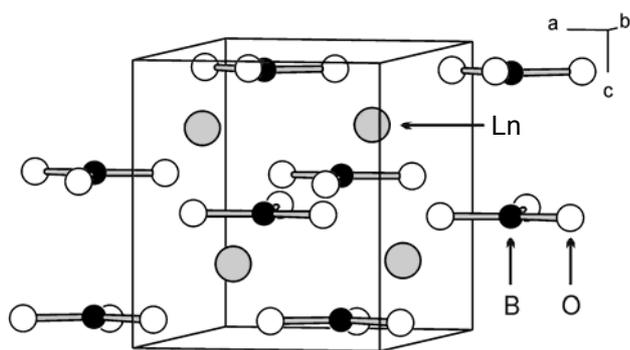


Abbildung 3.9 Kristallstruktur von $\lambda\text{-LnBO}_3$; Blick etwa entlang $[010]$ ^[40].

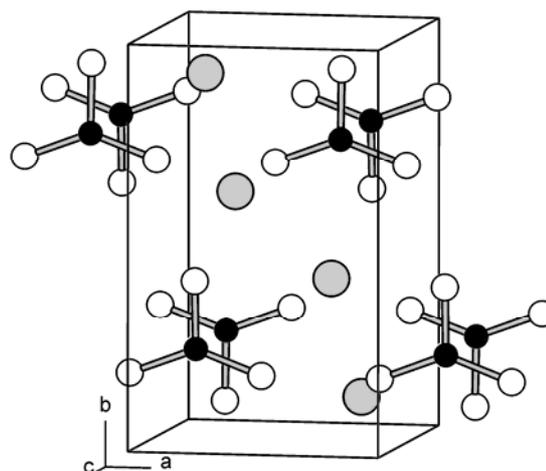


Abbildung 3.10 Kristallstruktur von $\lambda\text{-LnBO}_3$; Blick etwa entlang $[001]$ ^[40].

$\mu\text{-LnBO}_3$ (Vaterit-Typ) und $\pi\text{-LnBO}_3$ („Pseudo-Vaterit“-Typ)

Die Borate von Sm bis Lu bilden nicht abschreckbare Hochtemperaturformen ($\mu\text{-LnBO}_3$), die mit der Vaterit-Struktur verwandt sind. $\mu\text{-SmBO}_3$ ist nur im Temperaturintervall von 1065 bis 1285 °C stabil. Diese Hochtemperaturphase wandelt sich durch Abkühlung in eine hexagonale (oder pseudo-hexagonale) Phase $\pi\text{-LnBO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) um, die unter der Bezeichnung „Pseudo-Vaterit“ Phase bekannt ist ^[110]. Alle π -Phasen, mit Ausnahme von SmBO_3 und LuBO_3 , sind bei Raumtemperatur stabil. Im Jahr 1966 unternahm Bradley die ersten Hochtemperaturröntgenuntersuchungen von $\mu\text{-YbBO}_3$ an Pulvern ^[109]. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurde die Raumgruppe als $P6_322$ bestimmt. Die Struktur besteht hiernach vermutlich aus trigonal planaren BO_3 -Gruppen und Yb-Atomen, die oktaedrisch und zwölfmal von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Cohen-Adad *et al.* bestätigten dieses Ergebnis anhand von $\mu\text{-GdBO}_3$ ^[118]. Wogegen bereits im Jahr 1999 von Ren *et al.* die Hochtemperaturmodifikation von GdBO_3 pulverdiffraktometrisch bei 700 °C untersucht wurde ^[133]. Die reversible Phasenumwandlung $\pi\text{-GdBO}_3 \leftrightarrow \mu\text{-GdBO}_3$ findet nach Ren *et al.* bei ca. 836 °C (Aufheizen) und bei ca. 546 °C (Abkühlen) statt. Weiterhin kristallisiert $\mu\text{-GdBO}_3$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und mittels

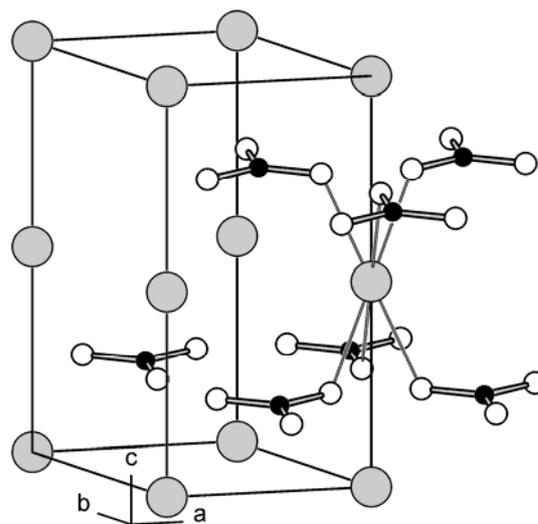


Abbildung 3.12 Kristallstruktur von $\mu\text{-GdBO}_3$ ^[40].

836 °C (Aufheizen) und bei ca. 546 °C (Abkühlen) statt. Weiterhin kristallisiert $\mu\text{-GdBO}_3$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden gelöst und mittels

Rietveldverfeinerung zu einem R -Wert von 0,031 verfeinert. In der Struktur liegen planare BO_3 -Gruppen, senkrecht zur c -Achse, vor. Die Gd-Atome sitzen zwischen BO_3 -Gruppen in einem trigonalen GdO_6 -Antiprisma (Abb. 3.12).

Die Struktur der π -Phasen ist zurzeit noch nicht vollständig geklärt. Die Struktur des π - TmBO_3 wurde 1963 von *Newnham et al.* [134] 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 $P6_3/mmc$. In diesem Strukturmodell liegen ausschliesslich trigonal planare BO_3 -Gruppen vor, die parallel zur c -Achse angeordnet sind. Die Ln-Atome sind achtfach koordiniert und es liegt eine strukturelle Ähnlichkeit mit der Vaterit-Struktur vor. Der dreifachen Koordination der Bor-Atome widersprechen die von *Laperches et al.* [135] vorgenommenen IR-, NMR- und Raman- Analysen. Insbesondere letztere zeigen, dass in der Struktur sogar nur tetraedrische Gruppen vorliegen könnten. Jedoch *Denning et al.* widersprechen der Annahme, dass aus den IR-Daten Aussagen über das Vorhandensein solcher Gruppen getroffen werden können [136]. *Bradley* [109] beschrieb die Struktur des π - YbBO_3 , mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometriedaten, als der Raumgruppe $P6c2$ zugehörig. Die Struktur basiert auf einem Ring von drei Tetraedern $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$. Für die Yb-Atome gibt es zwei unterschiedliche Positionen, die eine ist oktaedrisch, die andere zwölfach von Sauerstoffatomen umgeben. *Cohen-Adad et al.* bestätigten im Jahr 2000 die von *Bradley* angenommene Raumgruppe [118]. *Ren et al.* untersuchten die Verbindung π - GdBO_3 mittels Elektronenbeugung und röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen [133]. Sie bestätigten, dass das Pulverdiffraktogramm der Raumtemperaturphase π - GdBO_3 große Ähnlichkeit mit dem Diffraktogramm von π - YbBO_3 aufweist. Die aus den

Elektronenbeugungsdaten und den verfeinerten Röntgenpulverdaten ermittelten rhomboedrischen Gitterparameter zeigten jedoch, dass die hexagonale Elementarzelle von π - YbBO_3 nur eine Subzelle der rhomboedrischen Struktur ist, und die schwachen Überstrukturreflexe in der Strukturlösung von π - YbBO_3 nicht beobachtet wurden. Allerdings konnte keine vollständige Lösung präsentiert

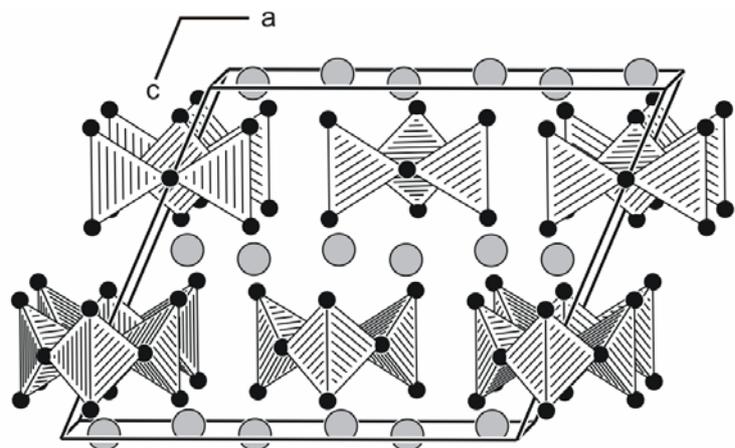


Abbildung 3.11 Kristallstruktur von $\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{BO}_3$ (Isotyp zu π - LnBO_3); Blick etwa entlang $[010]$.

werden, da die Positionen der Boratome aufgrund ihres zu geringen Streufaktors nicht bestimmt werden konnten. Kürzlich hingegen, wurde eine weitere Untersuchung an einer Erbium dotierten Yttrium Verbindung ($\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{BO}_3$), mittels Neutronenbeugung (höhere Sensitivität für die leichten Boratome), von *Lin et al.* veröffentlicht [137]. Die Neutronenbeugungsdaten ergaben eine monokline

Zelle mit der Raumgruppe $C2/c$ ($wR_p = 0,0472$), die durch entfernen der 3-zähligen Achse aus dem rhomboedrischen Gitter abzuleiten ist. Analog zum bereits von *Bradley* aufgestellten Modell, sind die Boratome ausschliesslich tetraedrisch koordiniert und bilden $[B_3O_9]^{9-}$ Gruppen. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Yttrium Lagen sind beide 8-fach durch Sauerstoff koordiniert. Abbildung 3.11 zeigt die Kristallstruktur von $Y_{0,92}Er_{0,08}BO_3$.

H-LnBO₃ (monokline Hochtemperaturmodifikation)

Die Phasenumwandlungen λ -LnBO₃ \leftrightarrow H-LnBO₃ ^[119, 120] findet reversibel bei ca. 1488 °C statt. Auch für Cer ist die H-Phase bekannt, die in einer Mischung mit ν -CeBO₃, aus λ -CeBO₃ unter Hochtemperaturbedingungen hervorgeht ^[119].

Weiterhin war es *Lemanceau et al.* möglich H-LnBO₃ in einem nasschemischen Prozess bereits bei 500 – 650 °C darzustellen ^[120].

Die monoklinen Hochtemperaturphasen H-LnBO₃ (Ln = La, Ce, Sm) kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/m$. Es bestehen auffallend große Ähnlichkeiten zum Aragonit-Typ (λ -LnBO₃). In dieser Hochtemperaturstruktur liegen die planaren BO₃-Gruppen senkrecht zur Spiegelebene und die Ln-Atome sind von neun Sauerstoffatomen, die zu sechs BO₃-Gruppen gehören (drei Ecken und drei Kanten von BO₃-Gruppen) umgeben ^[119] (Abb. 3.13).

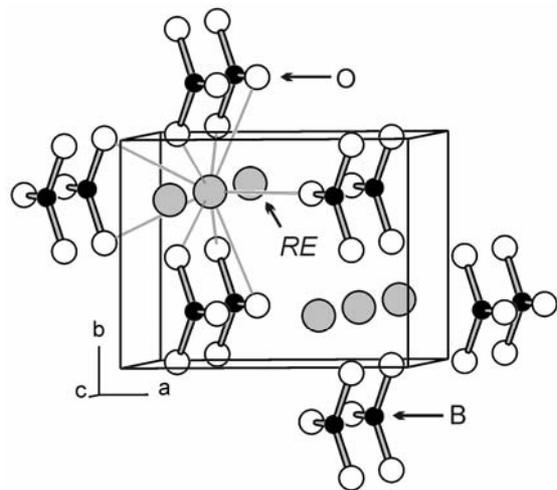


Abbildung 3.13 Kristallstruktur von H-LnBO₃ ^[40].

ν -LnBO₃ (trikline Hochtemperaturmodifikation)

Trikline Hochtemperatur-Phasen ν -LnBO₃, die in der Literatur teilweise auch als H- oder Hoch-NdBO₃ Phasen bezeichnet werden, existieren für die Elemente Ce, Pr, Nd, Sm und Eu ^[108, 117, 119, 121]. Speziell für Eu existiert außerdem eine Hochdruckphase, die auch für Gd, Tb und Dy bekannt ist ^[117]. ν -LnBO₃ (Ln = Eu – Dy) wurden aus μ -LnBO₃ bei 1000 °C und 1 GPa für Eu und Gd erhalten; für die Terbium Verbindung waren bei 1000 °C ein Druck von 2 GPa zur Züchtung notwendig; die Dysprosium Verbindung benötigt Züchtungsbedingungen von 1450 °C sowie 4,5 GPa ^[117]. ν -NdBO₃ geht oberhalb von 1090 °C aus λ -NdBO₃ hervor ^[120].

Zum ersten Mal wurde dieser Strukturtyp 1976 an einem Einkristall von SmBO_3 analysiert (R -Wert: 0,069) ^[113], dabei wurde die azentrische Raumgruppe $P1$ festgestellt. In dieser Struktur gibt es vier kristallographisch unabhängige Sm-Positionen. Kurze Zeit später wurde die Raumgruppe zu $P1$ korrigiert. Im Jahr 1999 ist die Struktur von EuBO_3 ebenso in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ gelöst worden (R -Wert 0,025) ^[138]. Die Lumineszenzanalyse ^[138] von EuBO_3 bestätigte die Existenz von zwei Eu-Positionen Eu1 und Eu2 in Übereinstimmung mit der kristallographischen Untersuchung, welche die zentrosymmetrische Raumgruppe $P1$ zeigte. Die Struktur besteht aus isolierten planaren BO_3 -Gruppen und EuO_8 -Dodekaedern (Abb. 3.14). Die Europium-Polyeder sind sowohl über Ecken als auch Kanten miteinander verknüpft. Eine detaillierte Darstellung der Kristallstruktur erfolgt in Kapitel 4.3 anhand der in dieser Arbeit untersuchten Dysprosium Verbindung.

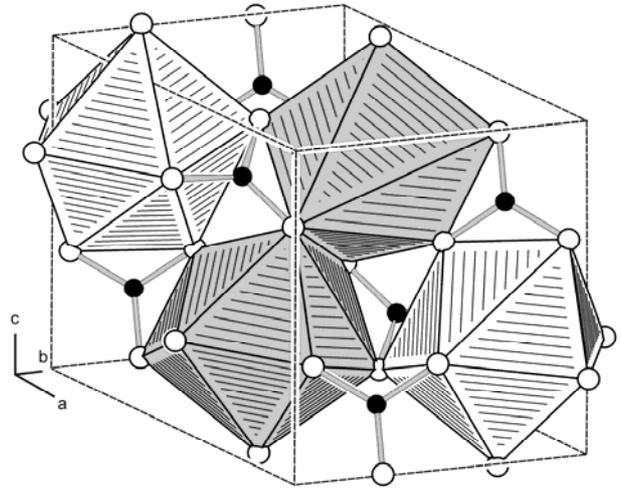


Abbildung 3.14 Kristallstruktur von ν - LnBO_3 ; (Bor: schwarz, Sauerstoff: weiss; Koordinationspolyeder Ln1: grau schraffiert, Ln2: weiss schraffiert) ^[40].

Hochdruckmodifikation χ - LnBO_3

χ - LnBO_3 (Ln = Dy – Er) Modifikationen wurden unter Hochdruck bei 8 GPa und 1327 °C von *Huppertz et al.* im Jahre 2002 zum ersten Mal synthetisiert. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P1$. In der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche, isolierte $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ Einheiten, die jedoch keinen Ring bilden. Beide Einheiten bestehen aus einer trigonalen BO_3 - und zwei tetraedrischen BO_4 -Gruppen (Abb. 3.15). Diese $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ -Einheit wurde hier erstmals beobachtet. Sechs kristallographisch unterschiedliche Ln-Kationen sind sieben-, acht- und neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert ^[123].

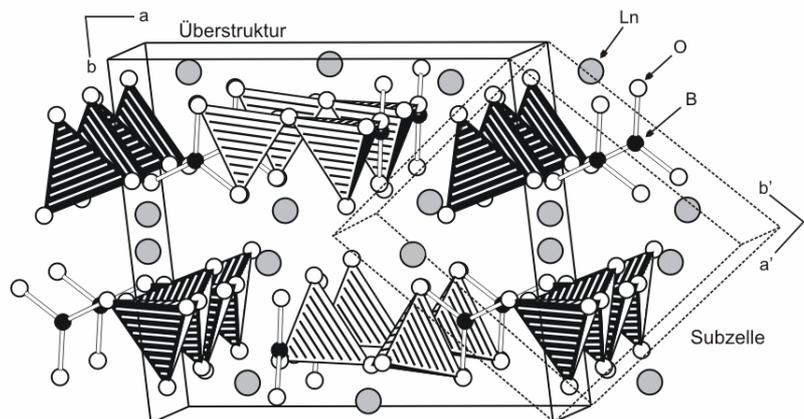


Abbildung 3.15 Kristallstruktur von χ - LnBO_3 ; Blick entlang $[001]$. Über ein Inversionszentrum werden die isolierten $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ Anionen ineinander übergeführt.

3.1.3.2 $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho)

Die Struktur der neuen Borate $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho), die unter Hochdruck bei 8 GPa und 1000°C synthetisiert wurden, ist von *Huppertz et al.* im Jahre 2002 bestimmt worden. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $C2/c$. *Huppertz et al.* entdeckten an dieser Struktur, dass die BO_4 -Tetraeder miteinander nicht nur über gemeinsame Ecken, sondern auch über gemeinsame Kanten verknüpft sein können

(Abb. 3.16). Die Verbindungen $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho) sind die ersten Beispiele für Borate mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern. Die Struktur besteht aus Schichten von ecken- und kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern; Ln^{3+} Kationen liegen zwischen diesen Schichten. Die kantenverknüpften BO_4 -Tetraeder formen Sechseringe mit zwei

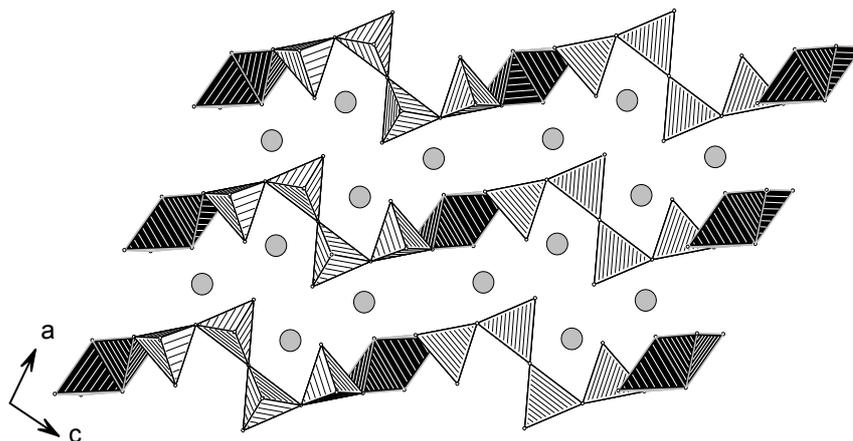


Abbildung 3.16 Kristallstruktur von $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$; Blick entlang $[010]$. Die Struktur ist aufgebaut aus gewellten Schichten von ecken- (helle Polyeder) und kantenverknüpften (dunkle Polyeder) BO_4 -Tetraedern. Die Ln^{3+} Kationen sind zwischen den Schichten eingelagert.

zusätzlichen eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern. Die Verknüpfung dieser Ringe durch die zusätzlichen eckenverknüpften BO_4 -Tetraeder führt zu, aus 10 BO_4 -Gruppen bestehenden Ringen, die Schichten ausbilden. Zwei kristallographisch unterschiedliche Ln-Atome sind jeweils von acht Sauerstoffatomen umgeben. Oberhalb von 700°C erfolgt unter Normaldruck die Zersetzung von $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ unter Bildung von π - DyBO_3 , μ - DyBO_3 und geschmolzenem B_2O_3 . Weiterer Temperaturanstieg bis 1100°C führt zu einer vollständigen Umwandlung in μ - DyBO_3 . Versuche die $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ -Phase unter Normaldruck zu synthetisieren, führten zu einer Mischung von π - DyBO_3 und B_2O_3 [34, 35].

3.1.3.3 α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy)

α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy) sind weitere Borate mit kantenverknüpften BO₄-Tetraedern, die unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen von 10 GPa und 1300°C synthetisiert wurden^[36–38]. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe C2/c. BO₄-Tetraeder bauen eine dreidimensionale Raumnetzstruktur auf. In den resultierenden Hohlräumen sind die Ln³⁺ Kationen lokalisiert (Abb. 3.17). Eine detaillierte Beschreibung der Struktur erfolgt in Kapitel 4.1.1 anhand der in dieser Arbeit untersuchten Samarium und Holmium Verbindungen.

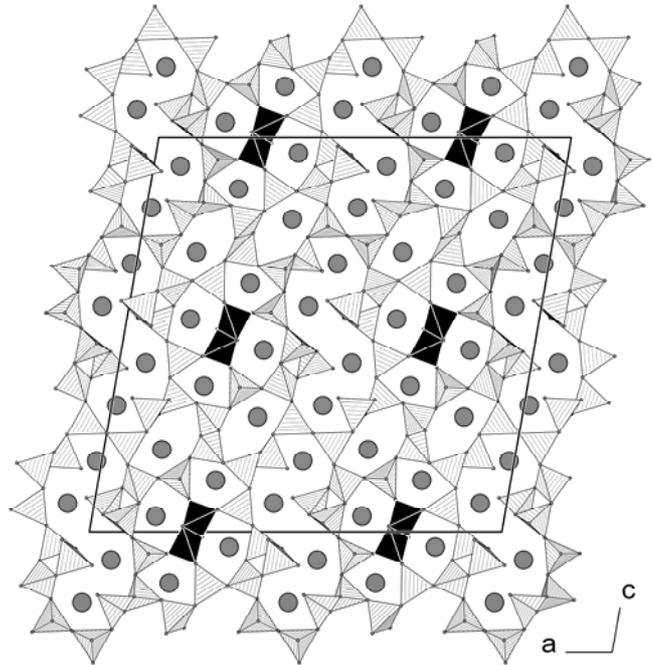


Abbildung 3.17 Kristallstruktur von α -Ln₂B₄O₉; Blick entlang [010]. Netzwerk aus ecken- (helle Polyeder) und kanten-verknüpften (dunkle Polyeder) BO₄-Tetraedern.

3.1.3.4 β -Dy₂B₄O₉

Huppertz *et al.* war es weiterhin möglich, unter Hochdruck- / Hochtemperatur Bedingungen von 8 GPa, 1000 °C und der Verwendung eines Fluxes (B₂O₃ / Na₂O₂ bzw. B₂O₃ / Na₂CO₃) eine weitere Verbindung der Zusammensetzung Dy₂B₄O₉, jedoch mit gänzlich anderer Kristallstruktur, darzustellen^[124]. Im Gegensatz zu den α -Phasen ist die Kristallstruktur von β -Dy₂B₄O₉ trotz des hohen Reaktionsdrucks von 8 GPa, und entgegen den Erwartungen gemäß der Druck-Koordinations-Regel aus BO₄- und auch BO₃-Gruppen aufgebaut. Die Struktur besteht aus

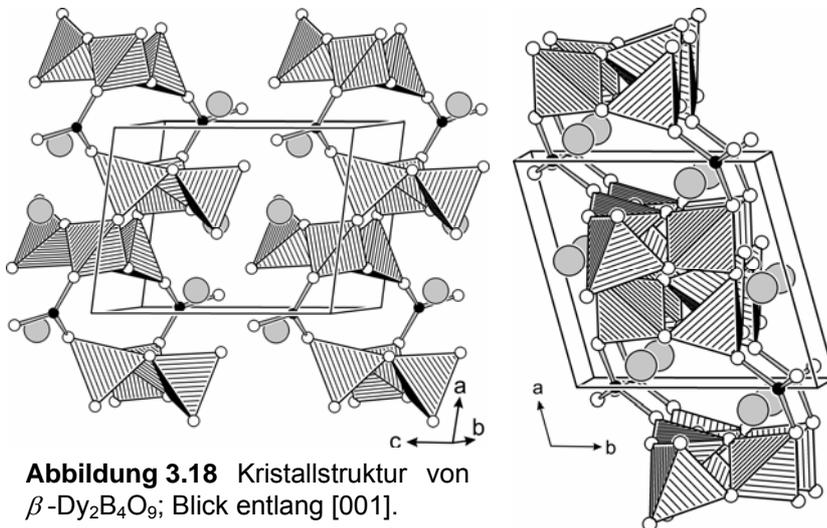


Abbildung 3.18 Kristallstruktur von β -Dy₂B₄O₉; Blick entlang [001].

Bändern eckenverknüpfter BO₃- und BO₄-Gruppen. Die Dy³⁺ Kationen sind zwischen den Bändern eingelagert (Abb. 3.18 und 3.19). Für eine genauere Beschreibung der Kristallstruktur siehe Kapitel 4.1.2.

Abbildung 3.19 Kristallstruktur von β -Dy₂B₄O₉; Blick entlang [001].

3.1.3.5 Verbindungen des Typs Ln_3BO_6

Für Ln_3BO_6 existieren, nach heutigem Kenntnisstand, drei verschiedene monokline Modifikationen. Die Formel von Ln_3BO_6 könnte auch als $(\text{LnO})_3\text{BO}_3$ geschrieben werden, um den strukturellen Verhältnissen Rechnung zu tragen.

Ln_3BO_6 mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ und Nd kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Einkristallstrukturanalyse an der Lanthan Verbindung zeigte, dass die genaue Stöchiometrie $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$ ist ^[139]. Die Struktur beinhaltet sieben unabhängige La-Positionen und zwei BO_3 -Gruppen (Abb. 3.20). Die La1, La4 und La6 Atome besetzen die Positionen in Würfelzentren: La1 ist von 4 Sauerstoffen zweier BO_3 -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden Sauerstoffen umgeben; La4 ist von 2 Sauerstoffen einer BO_3 -Gruppe sowie sechs nicht zu Boratgruppen gehörenden Sauerstoffen koordiniert; La6 wird von 5 Sauerstoffen von drei

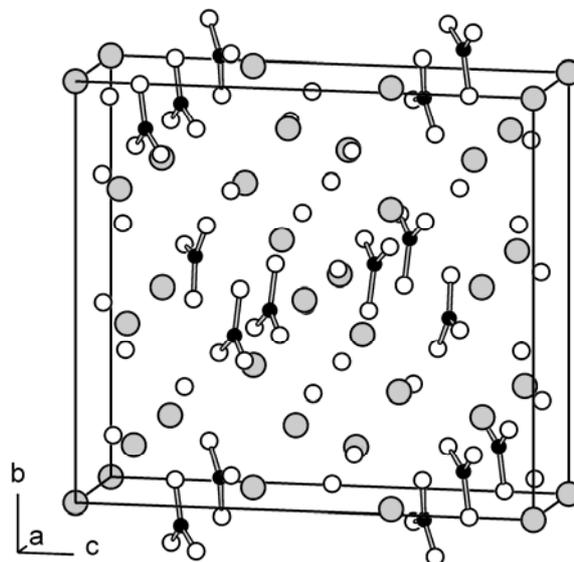


Abbildung 3.20 Kristallstruktur von $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$ ^[40].

BO_3 -Gruppen und drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O-Atomen koordiniert. Die Koordination des La5 stellt ein quadratisches Antiprisma mit vier Sauerstoffen von vier BO_3 -Gruppen und vier nicht zu Boratgruppen gehörenden Sauerstoffen dar. Dagegen sind die La2, La3 und La7-Positionen siebenfach koordiniert, mit fünf nicht zu Boratgruppen gehörenden O-Atomen und zwei Sauerstoffatomen von zwei Boratgruppen für La2 und La3 und mit drei nicht zu Boratgruppen gehörenden O-Atomen und vier Sauerstoffatomen von drei Boratgruppen für die Position La7. Es besteht eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit der Fluorit-Struktur (CaF_2).

Die Verbindungen mit $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$ kristallisieren in der Raumgruppe Cm . Die Struktur entspricht der Struktur von $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ ^[140]. 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. die von Ln_3BO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$) zwei verschiedene Borat-Gruppen: $[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (Abb. 3.21). 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 von Ln_3BO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$) scheinen effizienter gepackt zu sein, als in der Struktur von $\text{La}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$. Y- bzw. Ln-Atome sind irregulär sieben- und achtfach koordiniert. Für Lu_3BO_6 ist die Raumgruppe noch nicht eindeutig festgestellt, sie könnte entweder $C2/m$, $C2$ oder auch Cm sein ^[141].

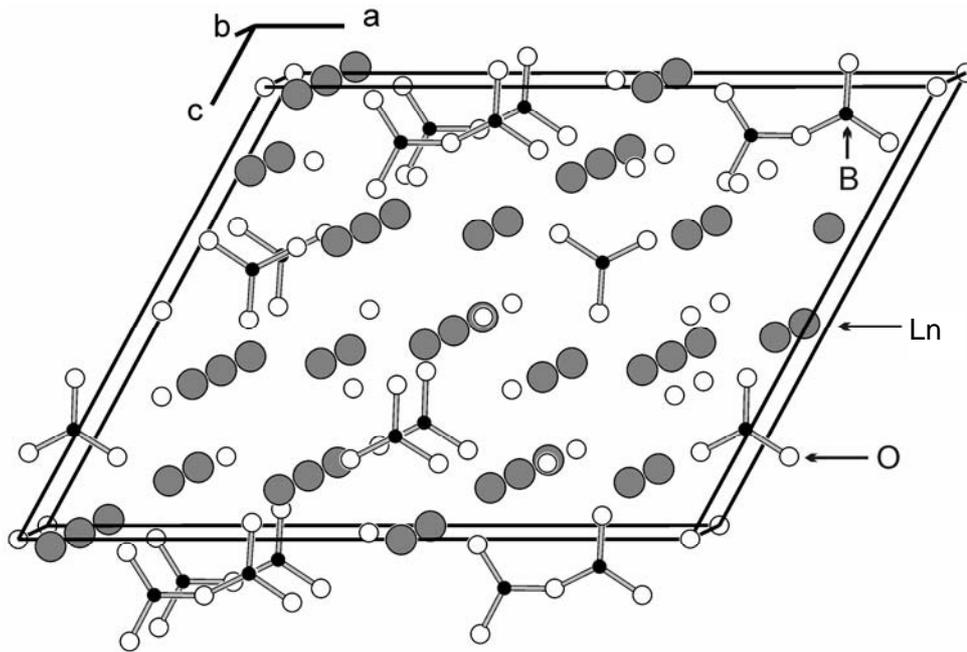


Abbildung 3.21 Kristallstruktur von $Y_{17,33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}$ [40].

3.1.3.6 Verbindungen des Typs LnB_3O_6 (*meta-Borate*)

Für LnB_3O_6 sind die Verbindungen für $Ln = La - Nd$ und $Sm - Lu$ bekannt [142 – 155]. Nach *Pakhomov et al.* [144] sind die Borate von La bis Gd untereinander isostrukturell, dagegen zeigt nach *Weidelt* [146] und *Bambauer et al.* [147] auch die Terbium-Verbindung die gleiche Struktur. Die Verbindungen weisen monokline Symmetrie auf und kristallisieren in der Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen von TbB_3O_6 bestätigten, dass das Terbiumborat monoklin ist [146, 147]. Eine weitere Strukturuntersuchung erbrachte eine zusätzliche orthorhombische Modifikation für TbB_3O_6 (Raumgruppe $Pbnm$ oder $Pbn2_1$, $Z=16$) [144]. Die Strukturbestimmung des orthorhombischen TbB_3O_6 wurde parallel zu den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen von *Nikelski et al.* [155] vorgenommen. In dieser Struktur liegen die

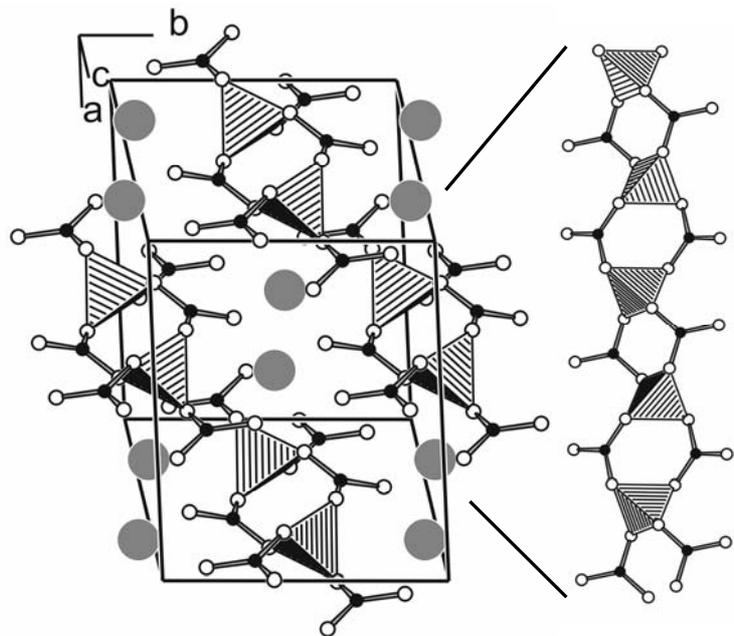


Abbildung 3.22 Kristallstruktur der monoklinen Phase $Ln(BO_2)_3$ (links); rechts, detaillierte Ansicht einer der $\frac{1}{3} [B_3O_6]$ Ketten.

Boratome nur in BO_4 -Tetraedern vor und die Tb-Kationen sind achtfach koordiniert (eine detailliertere Beschreibung der Struktur erfolgt in Kapitel 4.2.1 anhand der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy} - \text{Lu}$. Im Gegensatz dazu bilden in der monoklinen Struktur vier trigonal-planare BO_3 -Gruppen und zwei tetraedrische BO_4 -Gruppen das anionische Grundmotiv, welches zu unendlichen Ketten $[\text{B}_3\text{O}_6]_n^{3-}$ kondensiert ist (Abb. 3.22). Die Ketten verlaufen parallel der 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 Lanthanoid-Kationen verknüpft, diese sind zehnfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Koordinations-Polyeder sind miteinander durch Kanten verbunden und bilden unendliche Schichten. Schließlich konnte kurze Zeit später von *Becker et al.* auch die monokline Modifikation dargestellt und strukturell charakterisiert werden^[152]. Für $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$ können der Literatur, außer einem Hinweis^[149] auf ihre Existenz, keine Informationen zu den Verbindungen LnB_3O_6 entnommen werden.

3.1.3.7 $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$

Bei der neuen Verbindung $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ wurde nun formal eine weitere B_2O_3 -Einheit in das *meta*-Borat ($4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3$) eingebaut^[125]. Die Struktur von $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ ($C2/c$) ist aus einem Oxoborat-Raumnetz aufgebaut. Vier von sieben kristallographisch unterschiedlichen B-Atomen sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben; die übrigen drei Boratome sind dreifach von Sauerstoff koordiniert. Je drei Tetraeder bilden, miteinander über Ecken verknüpft $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ -Gruppen, die über trigonale BO_3 -Gruppen zu Schichten vernetzt sind. Zwei Schichten sind mit BO_4 -Tetraedern zu Doppelschichten verknüpft. Diese Doppelschichten werden zu einem Raumgitter vernetzt. In der Struktur gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche La^{3+} Kationen. La1 wird von zehn Sauerstoffen koordiniert und liegt innerhalb der Oxoborat-Doppelschichten. Die Koordination von La2 kann als (9 + 1) beschrieben werden (Die La2–O Abstände liegen im Bereich von 234 bis 322 pm). La2 sitzt in Kanälen, die parallel zu $[001]$ verlaufen. $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ ist das erste raumverknüpfte Borat des Lanthans. Genauere Strukturdaten zu $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ wurden bisher nicht veröffentlicht.

3.1.3.8 LnB_5O_9 ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Er}$)

Kürzlich berichteten *Li et al.* über ein neues Pentaborat mit der Zusammensetzung LnB_5O_9 ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Er}$), dass mittels einer Zersetzungsreaktion aus $\text{H}_3\text{LnB}_6\text{O}_{12}$ bei 650 – 700 °C unter Abspaltung von Wasser und Boroxid erhältlich ist. Abbildung 3.23 zeigt die Kristallstruktur von

LnB_5O_9 (Ln = Sm – Er), mit Blick entlang [100]. Die Verbindungen bilden ein Netzwerk aus eckenverknüpften BO_3 - und BO_4 -Gruppen aus, in dem die Hohlräume mit Ln^{3+} Kationen gefüllt sind. Das Netzwerk besteht aus B_4O_9 -Einheiten, die aus doppelten Dreiering-Einheiten, bestehend aus zwei BO_3 - und zwei BO_4 -Gruppen, zusammengesetzt sind. Diese B_4O_9 -Einheiten sind über terminale Sauerstoffe der BO_4 -Gruppen, unter Ausbildung endloser 1-dimensionaler Ketten, miteinander verbunden. Die terminalen Sauerstoffe der BO_3 -Gruppen sind mit weiteren BO_3 -Gruppen verknüpft, die die Netzwerkstruktur ausbilden. Die Lanthanoidatome sind in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prisma koordiniert ^[126].

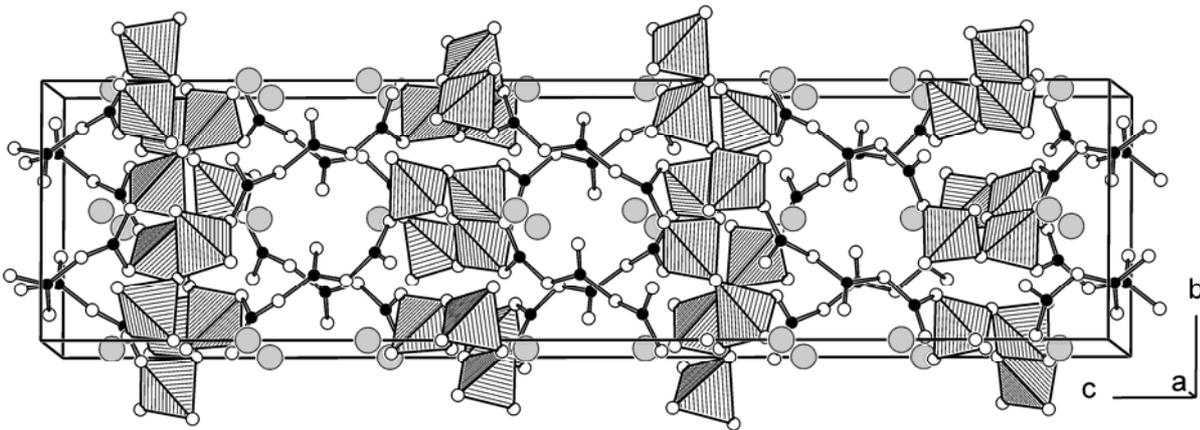


Abbildung 3.23 Kristallstruktur von LnB_5O_9 ^[40].

3.1.4 Quecksilber- und Cadmium-Borate

Im System $\text{HgO} / \text{B}_2\text{O}_3$ sind bisher nur die Normaldruckphasen $\text{Hg}_3(\text{BO}_3)_2$, HgB_4O_7 , sowie die Hochdruckphase $\text{Hg}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ bekannt. Die beiden Normaldruckphasen wurden in einer Festkörperreaktion aus den Oxiden HgO und B_2O_3 bei einer Temperatur von $380\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt ^[156]. $\text{Hg}_3(\text{BO}_3)_2$ ist isotyp zu den analogen Calcium ^[157], Strontium ^[158], und Europium ^[130, 131] Verbindungen. Die rhomboedrische Struktur (Raumgruppe: $R3c$) ist aus isolierten trigonalen BO_3 -Gruppen aufgebaut, deren Sauerstoffe die Metallatome 8-fach koordinieren ^[159, 160]. HgB_4O_7 gehört zur isotypen Reihe der Verbindungen MB_4O_7 mit $M = \text{Mg}$ ^[161], Mn ^[162], Co ^[163], Zn ^[164] und Cd ^[165], die in der Raumgruppe $Pbca$ kristallisieren. Diese Struktur besteht aus einem Netzwerk von eckenverknüpften BO_3 - und BO_4 -Gruppen, in dessen Hohlräume die Metallatome eingelagert sind (Abb. 3.24). Die Hochdruckphase $\text{Hg}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ wurde unter Bedingungen von $2 - 4\text{ GPa}$ und $700 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt, und kristallisiert in der Raumgruppe $I43m$ ^[166] (Isotyp zu $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ ^[167]). Die Kristallstruktur besteht aus einem 3-dimensionalen Netzwerk aus BO_4 -Tetraedern. Die Quecksilber Kationen sind tetraedrisch durch drei Sauerstoffe der *meta*-Boratgruppen und einen freien Sauerstoff koordiniert.

Im System $\text{CdO} / \text{B}_2\text{O}_3$ sind die Phasen CdB_4O_7 [165], $\text{Cd}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ [168, 169] und $\text{Cd}_3(\text{BO}_3)_2$ [170] bekannt. Alle drei Phasen wurden unter Normaldruckbedingungen dargestellt. CdB_4O_7 ist isotyp zur eben bereits beschriebenen analogen Quecksilber Verbindung. $\text{Cd}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ kristallisiert isotyp zu den triklinen Mitgliedern der Reihe $M_2\text{B}_2\text{O}_5$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$, und Fe , in der Raumgruppe $P1$. Die Struktur besteht aus leicht verzerrten CdO_6 Oktaedern, die über Kanten verknüpft, Bänder entlang $[011]$ ausbilden, die aus vier kondensierten Einzelketten, die entlang $[001]$ verlaufen, bestehen. Die einzelnen Bänder werden über B_2O_5 -Einheiten, die aus BO_3 -Gruppen aufgebaut sind, miteinander verbunden. $\text{Cd}_3(\text{BO}_3)_2$ wurde in einer Festkörperreaktion bei einer Temperatur von $250 - 350^\circ\text{C}$ aus $\text{B}(\text{OH})_3$ und $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dargestellt. Die Kristallstruktur ist aus zwei kristallographisch unabhängigen, oktaedrisch koordinierten Cadmiumatomen und isolierten trigonalen BO_3 -Gruppen aufgebaut, die gemeinsam eine Raumnetzstruktur ausbilden.

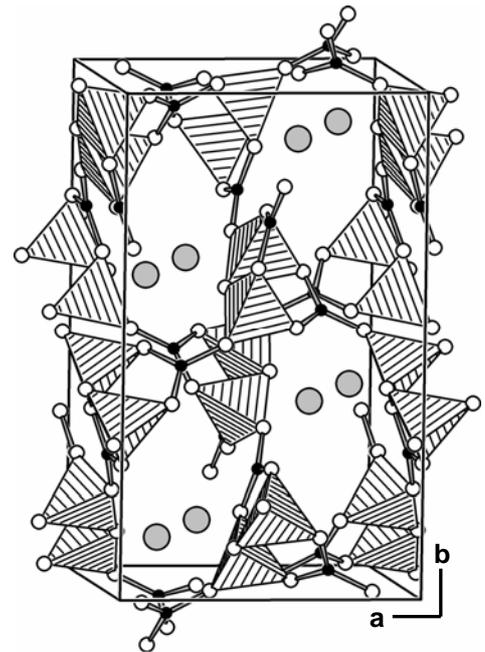


Abbildung 3.24 Kristallstruktur von HgB_4O_7 (Raumgruppe: $Pbca$); Blick etwa entlang $[001]$.

4 Neue Borate der Lanthanoiden

4.1 Neue Ergebnisse im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ (1:2)

Die ersten Lanthanoid-Borate mit einem Ln : B Verhältnis von 1:2 sind die bereits in meiner Diplomarbeit synthetisierten Verbindungen $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Eu – Dy).^[36 – 38]

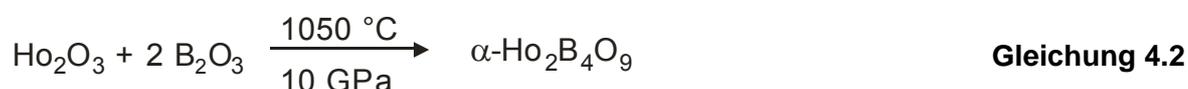
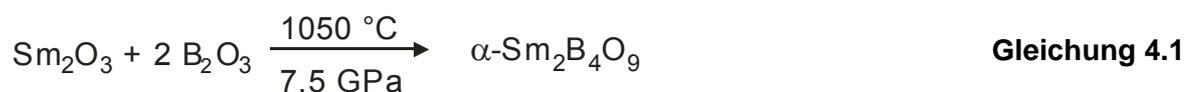
Im Festkörper enthält $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm – Ho) ein Netzwerk von BO_4 -Tetraedern, in dem die Tetraeder nicht ausschließlich über Ecken sondern auch über Kanten verknüpft sind. Somit ist dieser Strukturtyp nach den von *Huppertz et al.* entdeckten Verbindungen $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho),^[34, 35] der einzige Borat-Strukturtyp, der dieses neue Strukturmerkmal der Kantenverknüpfung von BO_4 -Tetraedern ebenfalls enthält.

Die hier im folgenden beschriebenen Verbindungen stellen derzeit das Anfangs- und Endglied der isotypen Reihe $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm – Ho) dar. Da die beiden Verbindungen somit die Grenzen des Stabilitätsbereichs dieses Strukturtyps repräsentieren, sind sie für theoretische Betrachtungen wie DFT-Rechnungen und die Vorhersage spektroskopischer Eigenschaften von besonderem Interesse. Experimente mit kleineren Kationen (Er – Lu) führen zu den neuen Boraten $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (siehe Kap. 4.5), und größere Kationen (La – Nd) zu neuen Phasen, die strukturell noch nicht vollständig geklärt werden konnten, jedoch vermutlich auch die Summenformel $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ besitzen (siehe Kap. 4.1.3).

4.1.1 Das Anfangs- und Endglied der isotypen Reihe $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm – Ho)

4.1.1.1 Synthese von $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm, Ho)

Die Lanthanoid-Borate $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm, Ho) wurden mittels Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthesen aus Ln_2O_3 (Ln = Sm, Ho) mit B_2O_3 in dem in Kapitel 2 beschriebenen Walker-Modul synthetisiert (Gl. 4.1 und 4.2).



Die Synthesen wurden in 18/11 Assemblies durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischungen wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 1050 °C und einem Druck von 7,5 GPa für die Samarium Verbindung bzw. 10 GPa für die Holmium Verbindung statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h (Sm) bzw. 4 h (Ho) aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h (Sm) bzw. 12 h (Ho) dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurden die verwendeten Oktaeder aus den Assemblies herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltenen Proben vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

Die Verbindungen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) wurden in Form eines phasenreinen, kristallinen Produkts erhalten. Die Substanzen sind luft- und wasserunempfindlich, und kristallisieren als lange dünne farblose (Sm) bzw. blass gelbe (Ho) Nadeln.

4.1.1.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen (Isotypie zu α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy) [36–38]).

4.1.1.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Parameter der Kristallstrukturbestimmungen werden im folgenden für jede der beiden Verbindungen einzeln aufgeführt.

4.1.1.3.1 Kristallstrukturbestimmung für α -Sm₂B₄O₉

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,05 x 0,05 x 0,04 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 9846 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2709 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{int} = 0,024$) (Tabelle 11.1). Eine Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen entsprechend hkl mit $h+k \neq 2n$, $h0l$ mit $h,l \neq 2n$ und $0kl$ mit $k \neq 2n$ führte zu den Raumgruppen Cc und $C2/c$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Sm-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.2 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.3, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.4, 11.5 und 11.6 zusammengefasst.

4.1.1.3.2 Kristallstrukturbestimmung für α -Ho₂B₄O₉

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,15 x 0,12 x 0,10 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 8632 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2507 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{int} = 0,068$) (Tabelle 11.1). Eine Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen entsprechend hkl mit $h+k \neq 2n$, $h0l$ mit $h,l \neq 2n$ und $0kl$ mit $k \neq 2n$ führte zu den Raumgruppen Cc und $C2/c$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Ho-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.7 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.8, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.9, 11.10 und 11.11 zusammengefasst.

4.1.1.4 Kristallstruktur von α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho)

Abbildung 4.1 zeigt die Kristallstruktur von α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho) mit Blick entlang [010]. Die Struktur besteht aus einem komplexen Netzwerk ecken- und kantenverknüpfter BO₄-Tetraeder. Zur besseren Übersicht der Darstellung, wurden die eckenverknüpften Tetraeder in schwarz bzw. blau dargestellt und kantenverknüpften Tetraeder rot hervorgehoben. Die fundamentale Baueinheit nach dem FBB Konzept von *Burns, Grice & Hawthorne* die sich zentrosymmetrisch um die verbindende Kante der kantenverknüpften Tetraeder aufbaut, wurde blau herausgezeichnet. Bezüglich weiterer Details der komplexen Verknüpfung der Tetraeder innerhalb der Struktur wird hier auf meine Diplomarbeit und die vorangegangenen Publikationen verwiesen.

Die B–O Abstände in α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) sind mit Bindungslängen von 138,6 (6) – 158,3 (5) pm in α -Sm₂B₄O₉ und 135,8 (14) – 160,2 (13) pm in α -Ho₂B₄O₉ geringfügig länger als die typischen B–O Abstände in BO₄-Tetraedern,^[171, 172] jedoch ähnlich zu den Abständen wie sie auch in den isotypen Verbindungen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy) gefunden wurden. Die ungewöhnlichen Abstände liegen beide jeweils im B8 Tetraeder vor, welcher direkt mit den kantenverknüpften Tetraedern verbunden ist (Tab. 11.4 und 11.9).

Die B···B Abstände innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder betragen 207,1 (9) pm in α -Sm₂B₄O₉ und 204 (3) pm in α -Ho₂B₄O₉, womit eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der isotypen Verbindungen gegeben ist (204 (2) pm in α -Gd₂B₄O₉, 205,3 (9) pm in α -Eu₂B₄O₉ und 205,5 (9) pm in α -Tb₂B₄O₉). Die Sm–O und Ho–O Abstände liegen im Bereich 227,2 (3)–302,8 (3) pm bzw. 221,2 (7)–308,4 (7) pm.

Zur topologischen Untersuchung der Ringgrößen in α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) wurden Kreisclassenspektren berechnet, welche die relative Häufigkeit von B_nO_n-Ringen (mit n = 2 – 19) pro Elementarzelle angeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11.12 dargestellt.

Zur weiteren Überprüfung der Kristallstruktur

wurden die Valenzen der Atome sowohl mittels des Bondlength- / Bondstrength-Konzeptes, als auch des CHARDI-Konzeptes (Charge-Distribution in Solids) ermittelt. Tabelle 11.13 zeigt einen Vergleich der Ladungsverteilungen in α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho), mit jeweils beiden verwendeten Konzepten. Die aufgrund der Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der einzelnen Atome werden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt.

Die Entwicklung der Gitterparameter innerhalb der isotypen Reihe verläuft, unter Berücksichtigung der vorangegangenen von *Emme & Huppertz*^[38] publizierten Ergebnisse, stetig gemäß der Größe der eingelagerten Kationen der Verbindungen.

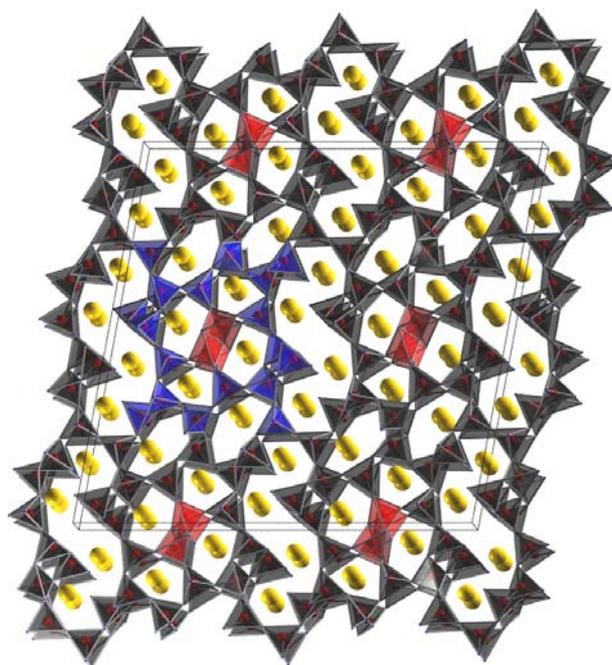


Abbildung 4.1 Kristallstruktur von α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho) mit Blick entlang [010].

Mit den Verbindungen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) konnte die Reihe der Lanthanoidverbindungen der Zusammensetzung 1:2 um zwei Glieder erweitert werden. Diese sind als bisherige Anfangs- bzw. Endglieder der Reihe, und damit die Grenzen des Stabilitätsbereichs für das Auftreten von kantenverknüpften BO₄-Tetraedern, für theoretische Betrachtungen und Rechnungen von besonderem Interesse.

Tabelle 4.1 zeigt die Eingliederung der neuen Verbindungen in die bisher bekannten Lanthanoid-Borate.

Tabelle 4.1 Erweiterung der im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ bekannten Phasen.

Zusammensetzung	$\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$	Ln	Anmerkungen
π - LnBO_3	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ - LnBO_3	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ - LnBO_3	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β - LnBO_3	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν - LnBO_3	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H- LnBO_3	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ - LnBO_3	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln_3BO_6	3 : 1	La, Pr – Lu	$((\text{LnO})_3\text{BO}_3)$
$\text{Ln}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$	13 : 4	La	$(8 \text{La}_3\text{BO}_6 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Ln}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$	ca. 8,7 : 4	Gd	
LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	(mono. La – Nd, Sm – Lu; orthor. Tb)
LnB_5O_9	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
$\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{17}$	1: 3,5	La	$(4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3) + \text{B}_2\text{O}_3$
α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Sm, Eu – Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Dy	Flux-Synthese
$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder

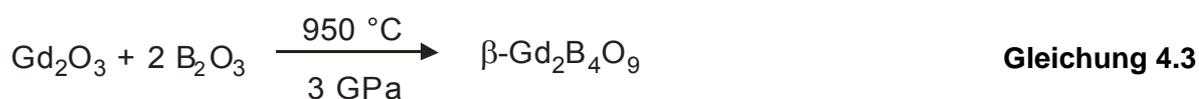
4.1.2 Die trikline Phase β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$

Die Hochdruckphase β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ist isotyp zur bereits von *Huppertz et al.* beschriebenen Phase β - $\text{Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$, die unter Verwendung eines Fluxes (Na_2O_2) unter den weit extremeren Bedingungen von 1000 °C und 8 GPa dargestellt wurde^[124]. Die hier verwendeten deutlich milderen Reaktionsbedingungen von nur 3 GPa erklären auch das Auftreten von BO_3 - und BO_4 -Gruppen, die unter den Bedingungen der Synthese bei 8 GPa (Flux-Synthese) nicht zu erwarten waren. Die Druck-Koordinations-Regel und die bisherigen Ergebnisse hätten für eine Phase, die bei einem Druck von 8 GPa entsteht, eine ausschließlich aus BO_4 -Tetraedern aufgebaute Kristallstruktur

erwarten lassen. Im folgenden wird die Synthese und Charakterisierung der neuen Phase β -Gd₂B₄O₉ beschrieben.

4.1.2.1 Synthese von β -Gd₂B₄O₉

β -Gd₂B₄O₉ wurde unter Umsetzung von Gd₂O₃ und B₂O₃ mittels Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen im Walker-Modul synthetisiert (Gl. 4.3).



Die Synthese wurden in einem 18/11 Assembly durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischung wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 950 °C und einem Druck von 3 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 1 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 3 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

β -Gd₂B₄O₉ wurde in Form eines phasenreinen farblos kristallinen Produkts erhalten. Die Substanz ist luft- und wasserunempfindlich, und kristallisiert quaderförmig.

4.1.2.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen (Isotypie zu β -Dy₂B₄O₉^[124]).

4.1.2.3 Kristallstrukturbestimmung für β -Gd₂B₄O₉

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0.05 x 0.04 x 0.02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 10001 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 3007 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden

($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.045$) (Tabelle 11.14). Eine Analyse des Datensatzes zeigte, dass keine systematischen Auslöschungsbedingungen vorhanden sind, was die Raumgruppen $P1$ und $P1$ zulässt. Die Verfeinerung der Struktur ergab, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $P1$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Gd-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.15 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.16, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.17, 11.18 und 11.19 zusammengefasst.

4.1.2.4 Kristallstruktur von β -Gd₂B₄O₉

Die Kristallstruktur von β -Gd₂B₄O₉ (Abbildung 4.2) ist aus Bändern von eckenverknüpften BO₃- und BO₄-Polyedern aufgebaut, die entlang [100] verlaufen. Die Gd³⁺ Kationen sind in die Hohlräume zwischen den Bändern eingelagert.

Abbildung 4.3 zeigt die Kristallstruktur mit Blick entlang [001]. Innerhalb der Bänder bilden die BO₄-Tetraeder dreigliedrige Ringe, wie sie häufig in der Borat Kristallchemie auftreten.^[173]

Diese B₃O₉-Ringe sind jeweils miteinander durch zwei trigonale BO₃-Gruppen, unter Ausbildung eines Sechsrings, verbunden (Abb. 4.4, links). Zusätzlich sind die B₃O₉-Ringe zur nächsten B₃O₉-Einheit über zwei

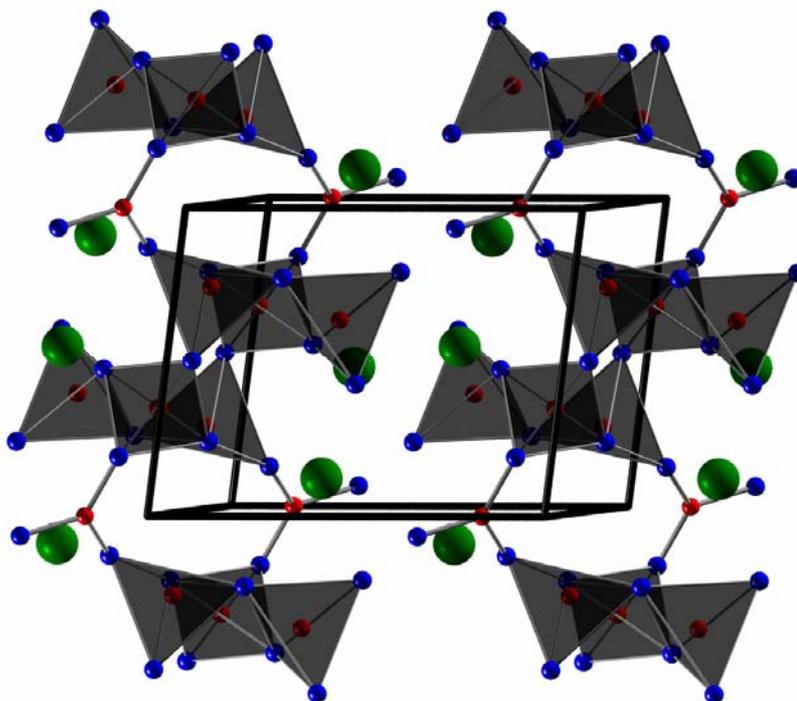


Abbildung 4.2 Kristallstruktur von β -Gd₂B₄O₉.

gemeinsame Ecken verknüpft und bilden dabei weiter Viererringe aus (Abb. 4.4, rechts).

Die B–O Abstände in den nahezu planaren BO₃-Gruppen variieren zwischen 137 und 139 pm (Tab. 11.11), bei einem Durchschnittswert von 137,7 pm, was in guter Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Wert von 137 pm für B–O Abständen in planaren und nicht-planaren BO₃-Gruppen liegt.^[171, 172] Die O–B–O Winkel in diesen BO₃-Gruppen liegen zwischen 115° und

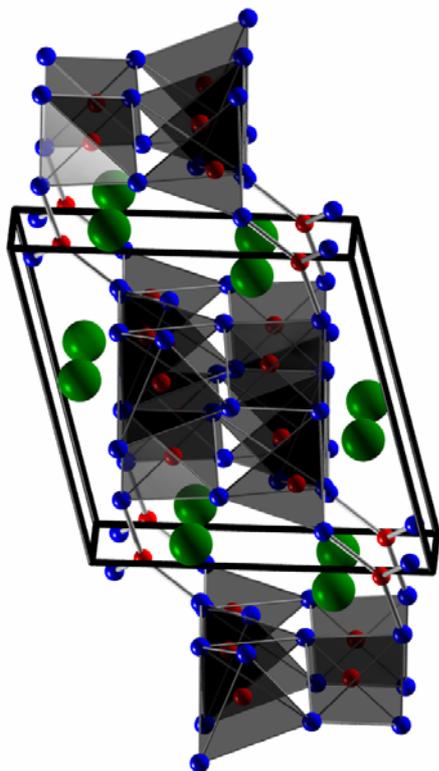


Abbildung 4.3 Kristallstruktur von β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ mit Blick entlang [001].

123° (Tabelle 11.19). In den BO_4 -Gruppen stimmt der durchschnittliche B–O Abstand von 147,6 pm (144 – 156 pm) auch gut mit dem durchschnittlichen Literaturwert von 147 pm überein.^[171, 172] Die O–B–O Winkel in den drei kristallographisch unabhängigen BO_4 -Tetraedern liegen im Bereich zwischen 101° und 123° (Tabelle 11.19), mit einem durchschnittlichen Tetraederwinkel von 109,4°. Die Metallkationen in β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ sind 9 bzw. 10-fach von Sauerstoff koordiniert (Abbildung 4.5), wobei die Gd–O Abstände im Bereich 229 – 269 pm liegen (Tabelle 11.18). Zur weiteren Überprüfung der Kristallstruktur wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet und mit der Summe der Ergebnisse der Gitterenergien der oxidischen Komponenten Gd_2O_3 und der Hochdruckphase von B_2O_3 -II verglichen. Für β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ wurde ein Wert von 58861 kJ/mol erhalten. Die Summe der Gitterenergien der binären Oxide (1 x Gd_2O_3 (14984 kJ/mol) + 2 x B_2O_3 -II (21938 kJ/mol)) ergibt 58860 kJ/mol. Die Abweichung liegt im

Rundungsbereich. Weiterhin wurden die Valenzen aller Atome innerhalb der Kristallstruktur mittels des Bondlength- / Bondstrength-Konzeptes, als auch des CHARDI-Konzeptes (Charge-Distribution in Solids) ermittelt. Tabelle 11.20 zeigt einen Vergleich der Ladungsverteilungen in β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ der beiden verwendeten Konzepte. Die aufgrund der Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der einzelnen Atome werden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt.

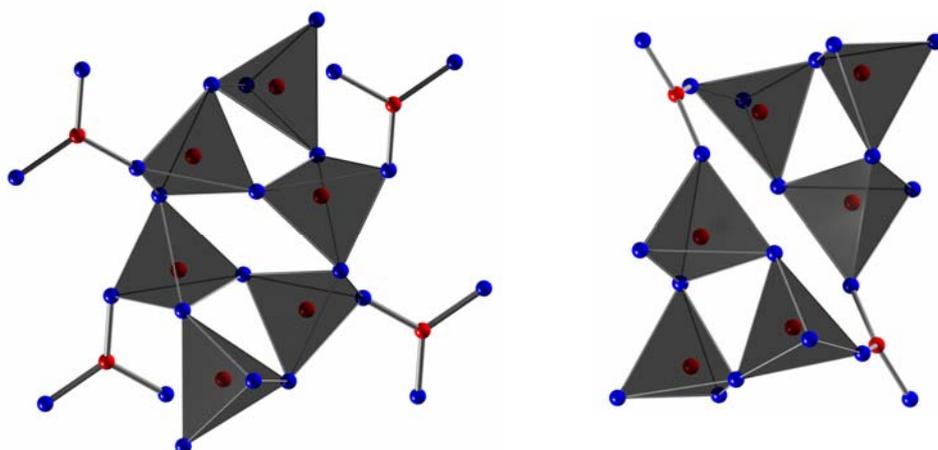


Abbildung 4.4 Verknüpfung der B_3O_6 -Einheiten über zwei trigonale BO_3 -Gruppen unter Ausbildung eines Sechserings (links), und direkte Eckenverknüpfung der Einheiten untereinander mit Vierringbildung (rechts).

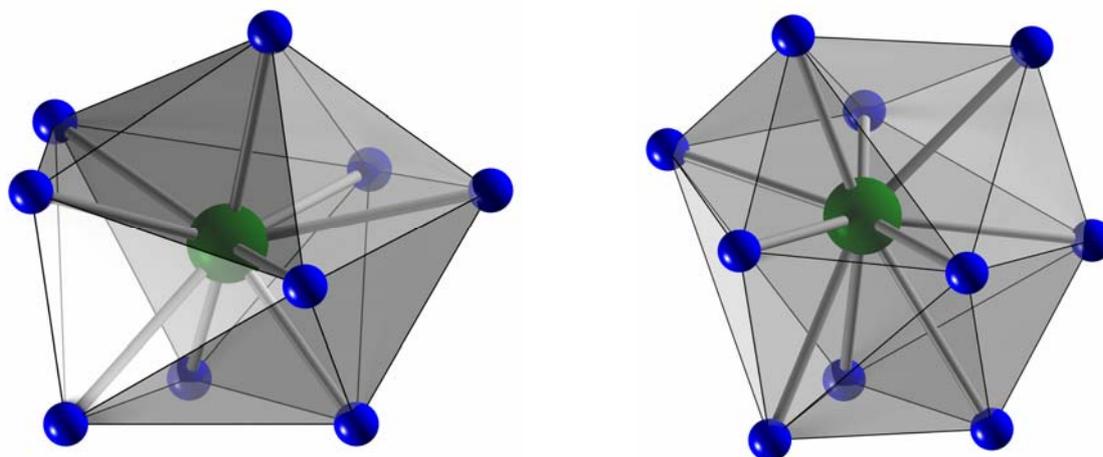


Abbildung 4.5 Koordinationspolyeder der Gd^{3+} Kationen in der Kristallstruktur von β - $Gd_2B_4O_9$. Links: Gd1, Rechts: Gd2.

Mit der Synthese von β - $Gd_2B_4O_9$ konnten die Phasen β - $Ln_2B_4O_9$ um das Element Gadolinium erweitert werden. Die gebildete Kristallstruktur, bestehend aus BO_3 - und BO_4 -Gruppen, konnte durch die ohne Flux bei wesentlich niedrigeren Drücken mögliche Synthese in besseren Einklang mit den bisherigen Erfahrungen und Erwartungen gemäß der Druck-Koordinations-Regel für Hochdruck-Borate gebracht werden.

Damit sind für die Zusammensetzung $Ln_2B_4O_9$ die Phasen α - $Ln_2B_4O_9$ ($Ln = Sm - Ho$) und β - $Ln_2B_4O_9$ (Gd, Dy) bekannt. Tabelle 4.2 zeigt die Eingliederung der neuen Verbindung in die bisher bekannten Lanthanoid-Borate. Hier stellt sich die Frage, wie sich die größeren und kleineren Lanthanoidkationen bei analogen Experimenten unter Hochdruckbedingungen verhalten. Aus diesem Grund wurden Synthesen mit den Lanthanoidkationen La und Ce durchgeführt, die im wesentlichen zu Phasen vermutlich gleicher Zusammensetzung ($Ln_2B_4O_9$), aber anderer Struktur führten. In Kapitel 4.1.3 finden sich die experimentellen Ergebnisse und erste Strukturlösungsversuche zu den neuen Phasen „ γ - $Ln_2B_4O_9$ “.

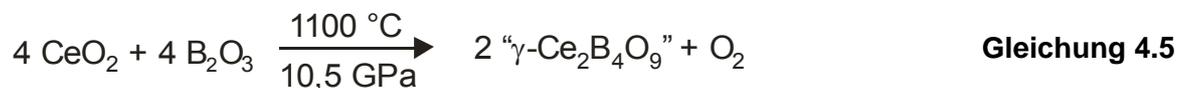
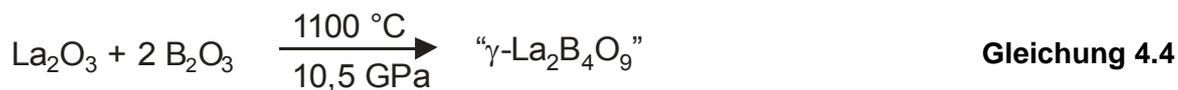
Tabelle 4.2 Erweiterung der im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ bekannten Phasen.

Zusammensetzung	$\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$	Ln	Anmerkungen
π - LnBO_3	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ - LnBO_3	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ - LnBO_3	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β - LnBO_3	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν - LnBO_3	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H- LnBO_3	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ - LnBO_3	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln_3BO_6	3 : 1	La, Pr – Lu	$((\text{LnO})_3\text{BO}_3)$
$\text{Ln}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$	13 : 4	La	$(8 \text{La}_3\text{BO}_6 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Ln}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$	ca. 8,7 : 4	Gd	
LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	(mono. La – Nd, Sm – Lu; orthor. Tb)
LnB_5O_9	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
$\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{17}$	1 : 3,5	La	$(4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3) + \text{B}_2\text{O}_3$
α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Sm, Eu – Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Gd, Dy	Dy-Phase mittels Flux-Synthese
$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder

4.1.3 Ansätze zur Strukturaufklärung der neuen Phase „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “ (Ln = La, Ce)

4.1.3.1 Synthese von „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “

Die Lanthanoidborate der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = La, Ce) wurden mittels Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthese aus La_2O_3 bzw. CeO_2 mit B_2O_3 in dem in Kapitel 2 beschriebenen Walker-Modul synthetisiert (Gl. 4.4 und 4.5).



Die Synthesen wurden in 14/8 Assemblies durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischungen wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 10,5 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurden die verwendeten Oktaeder aus den Assemblies herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltenen Proben vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

Die Verbindungen „ γ -Ln₂B₄O₉“ (Ln = La, Ce) wurden in Form eines Glimmer ähnlichen kristallinen Produkts erhalten, das als geringe Nebenphase das entsprechende γ -*meta*-Borat (Kapitel 4.2.2) enthielt. Versuche durch Variation der Synthesebedingungen ein phasenreines Produkt zu erhalten scheiterten bisher. Eine Veränderung der Synthesetemperatur um ± 300 °C in 50 °C Schritten führte zu keiner merklichen Änderung der Zusammensetzung. Die Variation des Druckes im Bereich 5 – 15 GPa führte oberhalb von 13,5 GPa zu einer deutlichen Zunahme an *meta*-Borat im Phasengemisch, hingegen erst bei 5 GPa zu einem annähernd vollständigen Verdrängen der *meta*-Boratphase unter Auftreten der neuen Nebenphase λ -LnBO₃ (Ln = La, Ce) ^[132]. Die Substanzen sind luft- und wasserunempfindlich, und kristallisieren als Aggregate dünner farbloser Plättchen.

4.1.3.2 Analytik

Aufgrund des vorliegenden Phasengemisches war eine Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung bisher nur anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen möglich.

4.1.3.3 Kristallstrukturbestimmungsversuche zu „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “

Trotz des vorliegenden Phasengemisches konnte von der Lanthan Verbindung ein Einkristall der Größe $0,07 \times 0,05 \times 0,03 \text{ mm}^3$ isoliert werden, der auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer vermessen wurde. Die Indizierung der Reflexe ergab folgende Gitterparameter: $a = 425,4(2)$, $b = 480,1(2)$, $c = 742,9(3) \text{ pm}$, $\alpha = 90,30(4)$, $\beta = 90,20(5)$, $\gamma = 90,49(4)^\circ$. Genauere Betrachtungen der Imageplate Aufnahmen zeigten, dass es sich offensichtlich um mehr als ein Individuum handelt. Mit Hilfe der STOE Software des IPDS I konnte der ermittelte Datensatz des Mehrlings in zwei einzelne Datensätze separiert werden. Anschließend wurde, mit einem der so erstellten Datensätze, versucht eine Strukturlösung zu erarbeiten. Dennoch konnte nur ein ungenügendes Strukturmodell in der Raumgruppe $P1$ erarbeitet werden ($Z = 2$, $R1 = 0,0723$, $wR2 = 0,1894$ (alle Daten)), weshalb hier nur eine schematische Beschreibung des annähernden Strukturmodells erfolgt. Die während der Lösungsversuche aufgetretenen Probleme bezüglich einer Vielzahl von Restelektronendichtemaxima nahe der bestimmten Atompositionen und eine starke Verzerrung der ermittelten BO_4 -Tetraeder lässt erstens den Schluss

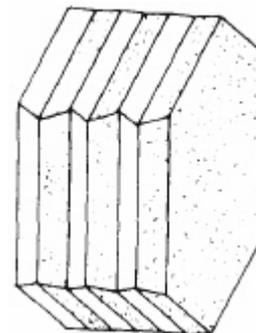


Abbildung 4.6
Polysynthetischer
Zwilling von Albit.
[174]

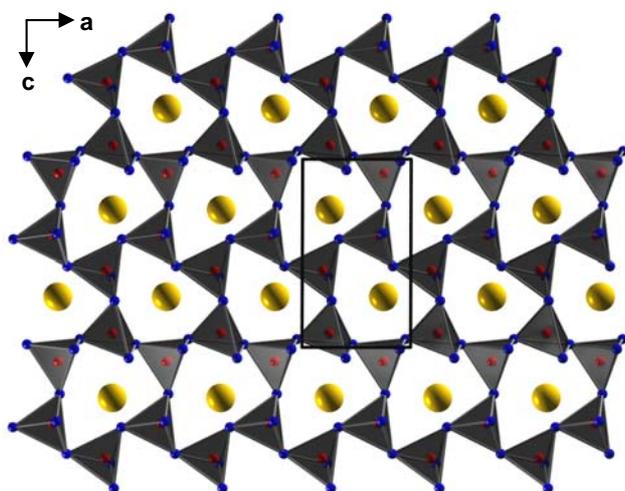


Abbildung 4.7 Strukturmodell von „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “
(Ln = La, Ce) (RG: $P1$), mit Blick entlang $[010]$.

zu, dass es sich vermutlich zum einen um die falsche Raum-gruppe handelt, und wie sich aus Gesprächen mit Dr. Oliver Oeckler ergab, dass es sich bei dem untersuchten Einkristall wahrscheinlich um einen polysynthetischen Zwilling (Abb. 4.6) handelt. Mikroskopische Untersuchungen an den hergestellten Proben zeigten klar das Feldspat ähnliche Kristallwachstum. Ebenso zeigte das in der Raumgruppe $P1$ erstellte Strukturmodell eine Schichtsilicat analoge Kristallstruktur (Abb. 4.7 – 4.9), die aus entlang $[010]$ gestapelten Schichten aufgebaut ist, die von Lanthanoid

Kationenlagen getrennt sind. Die Schichten bestehen ausschließlich aus BO_4 -Tetraedern, die ein vollständig verknüpftes System aus Sechseringen bilden. Die Lanthanoidkationen liegen jeweils unter- bzw. oberhalb der Zentren der ausgebildeten Ringe.

Für eine zufriedenstellende Strukturlösung wäre die Isolierung eines einzelnen Individuums und deutlich größere Kristallite notwendig, die unter den erforderlichen extremen Synthesebedingungen unter Verwendung der zur Verfügung stehenden Apparatur bisher nicht dargestellt werden konnten.

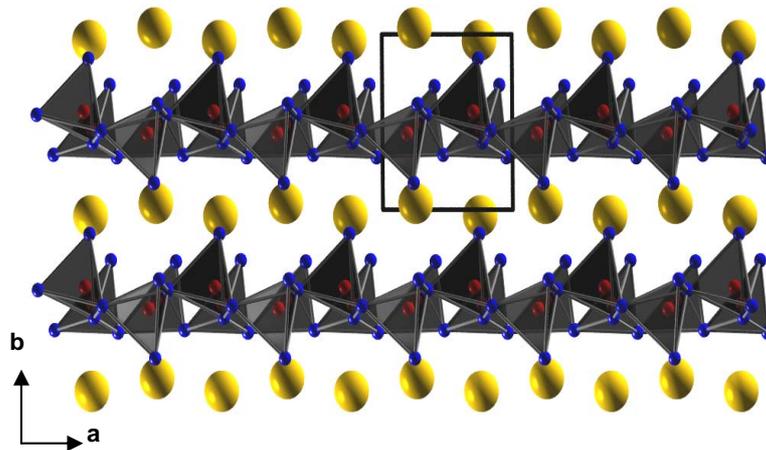


Abbildung 4.8 Strukturmodell von „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “ (Ln = La, Ce) (RG: $P1$), mit Blick entlang $[001]$.

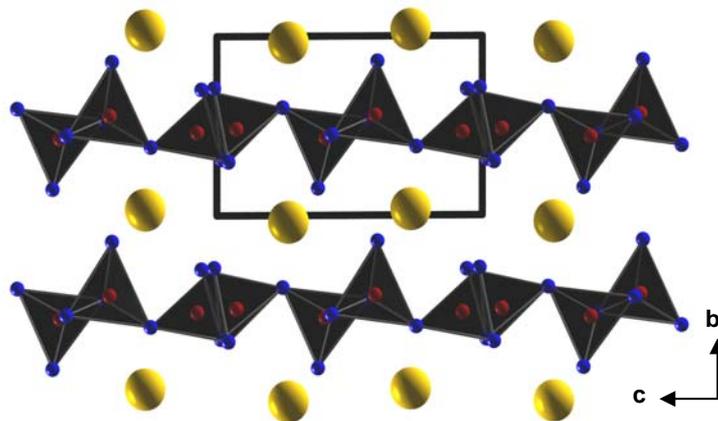


Abbildung 4.9 Strukturmodell von „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “ (Ln = La, Ce) (RG: $P1$), mit Blick entlang $[100]$.

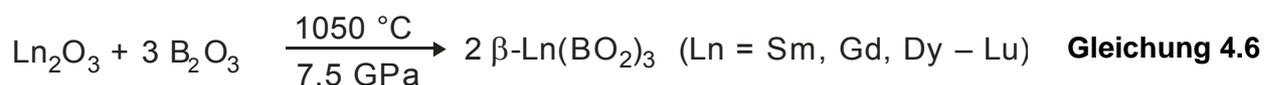
4.2 Die *meta*-Borate der Lanthanoiden

Da für die Lanthanoidkationen Ln = Dy – Lu außer einem kurzen Hinweis in der Literatur ^[149] keine Informationen über die Existenz der Verbindungen Ln(BO₂)₃ entnommen werden konnten, lag es nahe diesbezügliche Experimente zur Darstellung dieser Verbindungen durchzuführen. Weiterhin gab es bisher außer der Terbium-Verbindung keine weiteren Vertreter der neuen orthorhombischen Modifikation von Ln(BO₂)₃. Eine Kooperation mit dem Arbeitskreis Schleid (Universität Stuttgart) sollte auch hier zu neuen Ergebnissen führen. Erste Versuche von *Schleid et al.* zeigten, dass auch die entsprechende Dysprosium-Verbindung unter Normaldruckbedingungen darstellbar ist. Versuche, die analogen Verbindungen der höheren Homologen unter Normaldruckbedingungen zu synthetisieren, scheiterten jedoch. Zeitgleiche Versuche für die Kationen Dy – Lu unter Hochdruck-/ Hochtemperaturbedingungen führten hingegen für alle Kationen zu den gewünschten orthorhombischen Verbindungen Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Lu). Weiterhin wurden auch Hochdruckexperimente zu den Verbindungen der größeren Kationen La – Ce, Sm – Gd durchgeführt. Für Samarium und Gadolinium konnten ebenso die isotypen orthorhombischen Phasen erhalten werden. Allerdings sollte für diese Ionen entsprechend der Druck-Homologen-Regel auch eine Normaldrucksynthese zu diesen Verbindungen führen. Die Synthese der entsprechenden Europium-Verbindung scheiterte an den leicht reduktiven Reaktionsbedingungen im verwendeten BN-Tiegel und führte ausnahmslos zu einer variierenden Mischung aus den bekannten Europium(II)-Boraten EuB₂O₄ ^[127, 128] und EuB₄O₇ ^[128, 129]. Experimente mit den Kationen La – Ce ergaben zwar auch Phasen der Zusammensetzung Ln(BO₂)₃, jedoch mit einer völlig anderen Kristallstruktur. In den folgenden Kapiteln werden die Synthesen und Charakterisierungen der neuen *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ mit Ln = Sm, Gd, Dy – Lu (Kap. 4.2.1) und Ln = La – Ce (Kap. 4.2.2) beschrieben.

4.2.1 Die *meta*-Borate β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)

4.2.1.1 Synthese von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)

Die neuen orthorhombischen *meta*-Borate β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) wurden mittels Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthesen aus Ln₂O₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) mit B₂O₃ im Walker-Modul synthetisiert (Gl. 4.6).



Die Synthesen wurden in 18/11 Assemblies durchgeführt. Die BN-Tiegel füllende Mengen der oben angegebenen Oxidmischungen wurden im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischungen in den Tiegel gefüllt. Die Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 7.5 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h aufgebaut, und die Synthesen anschließend mit einer Heizrampe von 8 min Aufheiz-, 6 min Halte-, und 10 min Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurden die verwendeten Oktaeder aus den Assemblies herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltenen Proben vorsichtig aus den BN-Tiegeln präpariert.

Die Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Er) wurden in Form eines phasenreinen, kristallinen Produkts erhalten. Die Substanzen sind luft- und wasserunempfindlich, und kristallisieren als lange, dünne farblose Nadeln. Die orthorhombischen Phasen β -Ln(BO₂)₃ von Thulium, Ytterbium und Lutetium wurden als Nebenprodukt der neuen Phasen Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Tm – Lu) erhalten (siehe Kap. 4.5). Der Anteil der *meta*-Borate im Verhältnis zur Hauptphase sinkt von Thulium zu Lutetium. Für alle Phasen, außer der Ytterbium Verbindung, konnten Einkristalle isoliert werden.

4.2.1.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen (Isotypie zu β -Tb(BO₂)₃)^[155].

4.2.1.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Lu) wurden mit dem Programm ITO^[71] auf Basis einer orthorhombischen Zelle indiziert. Die Gitterparameter wurden aus least-square-fits der Pulverdaten ermittelt. Die richtige Indizierung der Pulverdaten wurde mittels Intensitätsberechnungen, unter Verwendung der Atompositionen aus der Strukturverfeinerung von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Er, Lu), überprüft. Die Gitterparameter die aus den Pulverdaten bestimmt wurden, zeigen gute Übereinstimmung mit den Einkristalldaten (Tabellen 11.21 – 11.23). Für die Indizierung der orthorhombischen Phasen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Tm – Lu), die als Nebenprodukte anfielen, wurden nur die zugehörigen Reflexe verwendet.

4.2.1.4 Kristallstrukturbestimmung

Die Parameter der Kristallstrukturbestimmungen werden im Folgenden für jede der Verbindungen einzeln aufgeführt.

4.2.1.4.1 Kristallstrukturbestimmung von β -Sm(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,05 x 0,05 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 15072 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2209 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,149$) (Tabelle 11.21). Eine Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen entsprechend $0kl$ mit $k+l \neq 2n$, $hk0$ mit $h \neq 2n$ führte zu den Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Sm-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.25 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.26, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.27, 11.28 und 11.29 zusammengefasst.

4.2.1.4.2 Kristallstrukturbestimmung von β -Gd(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,05 x 0,04 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 16539 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2490 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,066$) (Tabelle 11.21). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.30 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.31, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.32, 11.33 und 11.34 zusammengefasst.

4.2.1.4.3 Kristallstrukturbestimmung von β -Dy(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,07 x 0,04 x 0,03 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 21671 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2793 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden

($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,096$) (Tabelle 11.22). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.35 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.36, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.37, 11.38 und 11.39 zusammengefasst.

4.2.1.4.4 Kristallstrukturbestimmung von β -Ho(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,08 x 0,02 x 0,02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 37456 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 4012 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,099$) (Tabelle 11.22). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.40 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.41, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.42, 11.43 und 11.44 zusammengefasst.

4.2.1.4.5 Kristallstrukturbestimmung von β -Er(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,04 x 0,02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 17570 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2637 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,206$) (Tabelle 11.23). Aufgrund der geringen Qualität der isolierten Kristalle der Erbium Verbindung, konnten nicht alle Atome der Struktur anisotrop verfeinert werden.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.45 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.46, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.47, 11.48 und 11.49 zusammengefasst.

4.2.1.4.6 Kristallstrukturbestimmung von β -Tm(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,07 x 0,05 x 0,02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 10413 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2837 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,113$) (Tabelle 11.23). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.50 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.51, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.52, 11.53 und 11.54 zusammengefasst.

4.2.1.4.7 Kristallstrukturbestimmung von β -Lu(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,05 x 0,03 x 0,02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 32640 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 2192 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.097$) (Tabelle 11.24). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.55 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.56, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.57, 11.58 und 11.59 zusammengefasst.

4.2.1.5 Kristallstruktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)

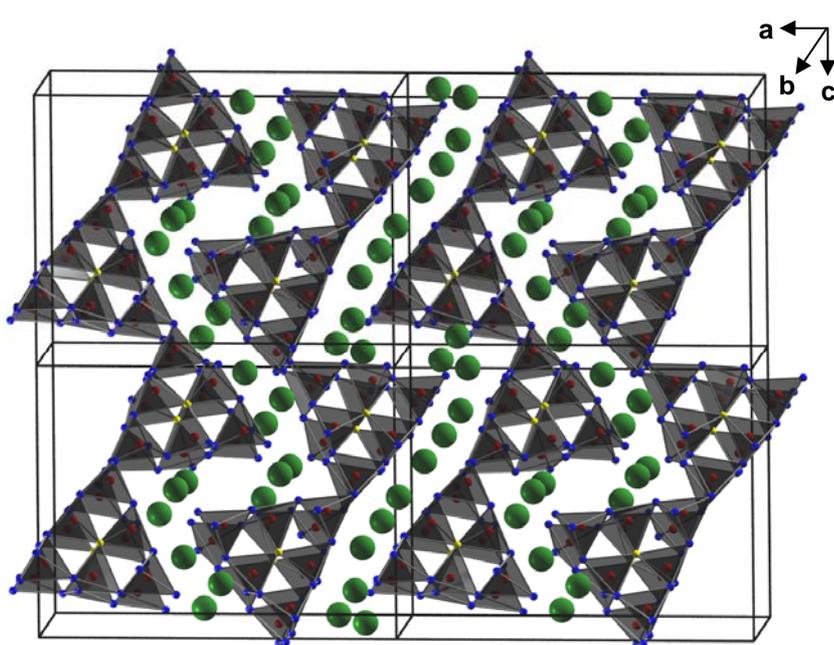


Abbildung 4.10 Kristallstruktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu).

Die Kristallstruktur der orthorhombischen Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) besteht aus stark gewellten Oxoborat-Schichten, die aus eckenverknüpften BO₄-Tetraedern aufgebaut sind. Die Schichten verlaufen senkrecht zu [100] (Abbildung 4.10). Die grundlegende Baueinheit der B–O Struktur ist um zwei dreifachverbrückende Sauerstoffatome O^[3] (gelbe Kugeln) aufgebaut.

Abbildung 4.11 zeigt diese Baueinheit mit Blick entlang etwa [010]. Abbildung 4.12 zeigt sie mit Blick entlang [100]. Im genaueren sind über einen solchen dreifachverbrückenden Sauerstoff O^[3] drei BO₄-Tetraeder miteinander verbunden.

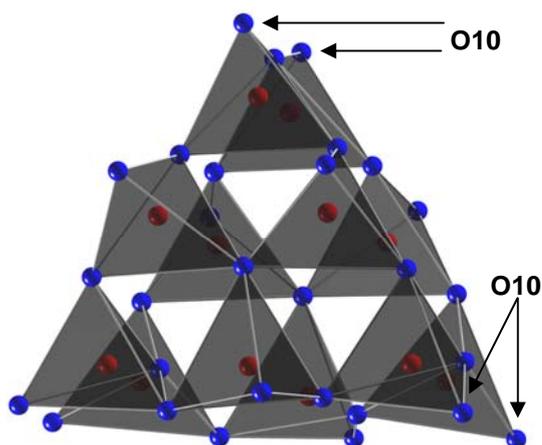


Abbildung 4.11 Grundlegende Baueinheit der Kristallstruktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu), mit Blick entlang [010].

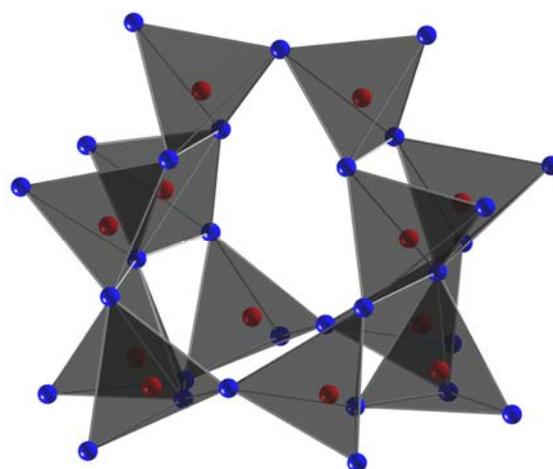


Abbildung 4.12 Grundlegende Baueinheit der Kristallstruktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu), mit Blick entlang [100].

Gleichzeitig bilden jeweils zwei dieser BO₄-Tetraeder zusammen mit einem weiteren BO₄-Tetraeder jeweils einen dreier Ring in der Art aus, dass die drei gebildeten Dreiering ein annähernd gleichschenkliges Dreieck formen. Diese Dreiecke sind auf einer Seite über die drei noch nicht verbundenen Ecken der inneren Tetraeder, und auf der anderen Seite über die freien Ecken der äußeren Tetraeder zu Stapeln miteinander verbunden (Abb. 4.11). Diese Stapel sind über die O10-Atome an den äußeren Ecken der Dreiecke zu gewellten Schichten verknüpft. Zur Untersuchung der Topologie der Struktur wurden Kreisklassenspektren der Verbindungen berechnet (Tab. 11.60), die die relative Häufigkeit der B_nO_n-Ringe der Größe n = 3 – 11 innerhalb der Elementarzelle angibt.

Die Lanthanoidkationen Ln³⁺ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) sind zwischen die Schichten eingelagert.

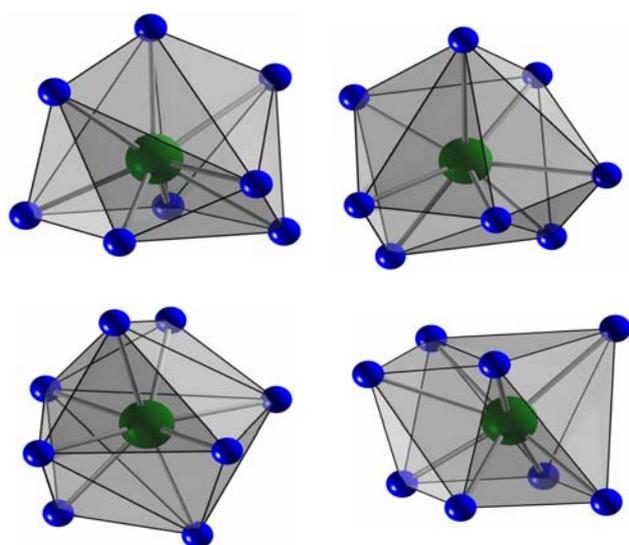


Abbildung 4.13 Koordinationspolyeder der Lanthanoidkationen in der Kristallstruktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu). Links oben: Ln1; Rechts oben: Ln2; Links unten: Ln3; Rechts unten: Ln4.

Jedes der vier kristallographisch unabhängigen Ln³⁺-Kationen ist achtfach durch Sauerstoff koordiniert (Abbildung 4.13). Die Bindungslängen der Koordinationspolyeder liegen im Bereich 231 – 290 pm für β -Sm(BO₂)₃, 229 – 287 pm für β -Gd(BO₂)₃, 226 – 284 pm für β -Dy(BO₂)₃, 226 – 282 pm für β -Ho(BO₂)₃, 226 – 282 pm für β -Er(BO₂)₃, 222 – 282 pm für β -Tm(BO₂)₃, und 221 – 278 pm für β -Lu(BO₂)₃ (Tabellen 11.28, 11.33, 11.38, 11.43, 11.48, 11.53 und 11.58). Die B–O Abstände in β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Tm, Lu) liegen im Bereich 143 – 154 pm für β -Sm(BO₂)₃, 143 – 153 pm für β -Gd(BO₂)₃, 143 –

154 pm für β -Dy(BO₂)₃, 144 – 154 pm für β -Ho(BO₂)₃, 140 – 155 pm für β -Er(BO₂)₃, 143 – 155 pm für β -Tm(BO₂)₃, und 143 – 153 pm für β -Lu(BO₂)₃ (Tabellen 11.27, 11.32, 11.37, 11.42, 11.47, 11.52 und 11.57). Die durchschnittlichen B–O Abstände der Verbindungen entsprechen mit Werten von 147,4 pm (Ln = Sm), 147,3 pm (Ln = Gd), 147,4 pm (Ln = Dy), 147,5 pm (Ln = Ho), 147,5 pm (Ln = Er), 147,2 pm (Ln = Tm), und 147,3 pm (Ln = Lu), dem für Borate bekannten Durchschnittswert von 147,6 pm^[171, 172]. Die O–B–O Winkel innerhalb der BO₄-Tetraeder variieren zwischen 103,8 – 115,2° für β -Sm(BO₂)₃, 103,4 – 115,3° für β -Gd(BO₂)₃, 102,8 – 115,2° für β -Dy(BO₂)₃, 102,7 – 114,8° für β -Ho(BO₂)₃, 100,8 – 116,1° für β -Er(BO₂)₃, 102,3 – 116,1° für β -Tm(BO₂)₃, und 102,5 – 115,4° für β -Lu(BO₂)₃. Die B–O Bindungslänge in den OB₃-Gruppen um die O5-Atome der Verbindungen sind im Bereich 150 – 154 pm für β -Sm(BO₂)₃, 151 – 153 pm für β -Gd(BO₂)₃, 151 – 154 pm für β -Ln(BO₂)₃ mit Ln = Dy – Tm, und 150 – 153 pm für β -Lu(BO₂)₃ (Tabelle 4.1). Aufgrund der Verknüpfung der grundlegenden Baueinheiten entlang [010] in allen Verbindungen (Abb. 4.14), ist entlang der Lanthanoidenreihe die Verkleinerung des Gitterparameters *b* geringer als die der beiden anderen Achsen (Tabelle 11.61). Dies ist bedingt durch die Schrumpfung entlang *a* und *c*, aber nicht *b*, in Relation zur Verringerung des Ionenradius der Ln³⁺-Kationen aufgrund der Lanthanoidenkontraktion.

Tabelle 4.1 Vergleich der O5–B Abstände [pm] in β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Tm, Lu).

	Sm(BO ₂) ₃	Gd(BO ₂) ₃	Dy(BO ₂) ₃	Ho(BO ₂) ₃	Er(BO ₂) ₃	Tm(BO ₂) ₃	Lu(BO ₂) ₃
O5–B2	150(2)	151,0(5)	151,1(7)	150,8(4)	151(2)	153(2)	150,4(8)
O5–B5	154(2)	153,1(5)	152,7(7)	153,4(4)	154(2)	154(2)	152,1(9)
O5–B1	153(2)	153,0(5)	153,5(8)	153,8(4)	153(2)	151(2)	153,2(8)
	∅ 152,3	∅ 152,4	∅ 152,4	∅ 152,7	∅ 152,7	∅ 152,7	∅ 151,9

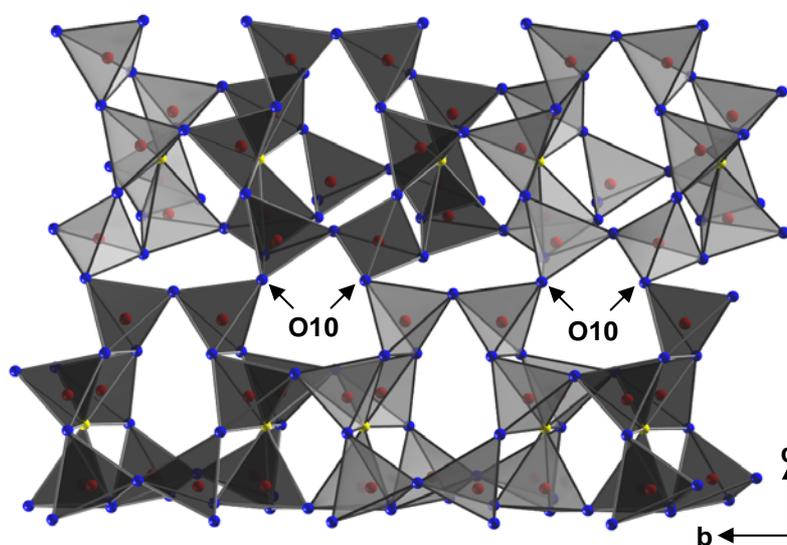


Abbildung 4.14 Verknüpfung der grundlegenden Baueinheiten der Struktur von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) entlang [010].

Zur weiteren Untersuchung des Strukturmodells wurden die Valenzsummen der Atome in der Kristallstruktur der Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Tm, Lu) mit dem Bondlength- / Bondstrength- und CHARDI-Konzept berechnet (Tab. 11.62 und 11.63). Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der Atome wurden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Weiterhin wurden gitterenergetische

Berechnungen zu den Verbindungen mit dem Programm MAPLE durchgeführt ^[78], und die Ergebnisse mit denen der Summe der Gitterenergien der binären Oxide Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy} - \text{Tm}, \text{Lu}$) und der Hochdruckphase von B_2O_3 verglichen (Tabelle 11.64). Die Abweichungen liegen zwischen 0,04 und 0,40%.

4.2.1.6 IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen an $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) wurden in einer KBr-Matrix durchgeführt. Die Abbildung 4.15 zeigt die IR-Spektren von 400 – 2000 cm^{-1} .

Die IR Spektren weisen keine OH-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 2000 – 4000 cm^{-1} auf. Die Absorptionsbanden im Bereich von 790 – 1150 cm^{-1} sind typisch für tetraedrische BO_4 -Gruppen wie sie auch in YBO_3 , GdBO_3 , oder TaBO_4 gefunden werden können ^[135, 133, 175].

Zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} , um 1200 cm^{-1} , und unterhalb von 790 cm^{-1} , liegen Absorptionsbanden, wie sie normalerweise für trigonale BO_3 -Einheiten wie in LaBO_3 ^[119, 176] oder EuB_2O_4 ^[128] zu beobachten sind, vor. Da jedoch in den untersuchten Verbindungen keine BO_3 -Gruppen vorkommen, lassen sich die auftretenden Absorptionsbanden den entsprechenden OB_3 -Einheiten zuweisen. Ähnliche Geometrie und Kräfteparameter innerhalb der OB_3 -Gruppe legen diese Zuweisung nahe, da sie auch für die Verbindungen $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ ^[177], $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$ ^[178], und $\text{Na}_3[\text{B}_6\text{O}_9(\text{VO}_4)]$ ^[179] zutrifft. Weiterhin zeigen die von Weir *et al.* ^[180] aufgezeichneten Absorptionsspektren für SrB_4O_7 ^[181–183] und PbB_4O_7 ^[184], welche ebenso OB_3 -Einheiten neben BO_4 -Gruppen aufweisen, ähnliche Absorptionsbanden wie $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Das Auftreten von sechs kristallographisch unabhängigen BO_4 -Gruppen in der Kristallstruktur von $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), in Kombination mit OB_3 -Einheiten, erschwert eine genauere Zuweisung der einzelnen Banden erheblich. Die aufgezeichneten IR-Spektren zeigen keine Übereinstimmung mit dem von Tananaev *et al.* für ein weiteres bisher nicht charakterisiertes *meta*-Borat Polymorph aufgenommenen Spektrum ^[149].

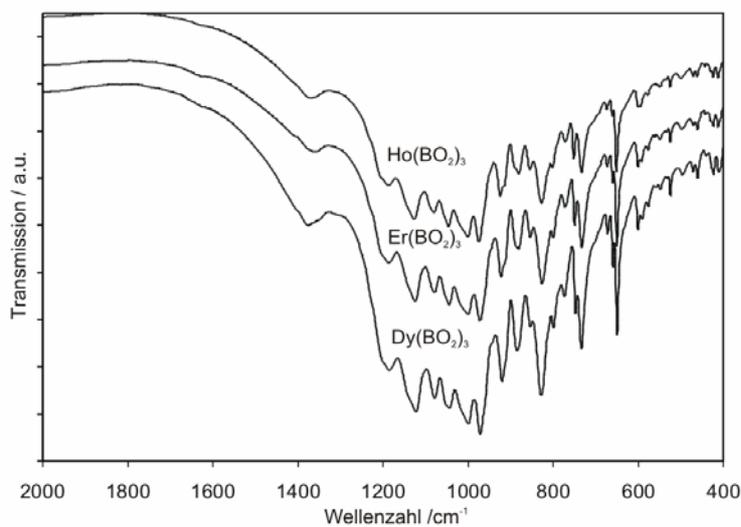


Abbildung 4.15 IR-Spektren von $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Er}$).

4.2.1.7 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy, Ho, Er)

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens der neuen Phasen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) wurden, von deren Dysprosium und Holmium Verbindung, in-situ Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Kontinuierliches

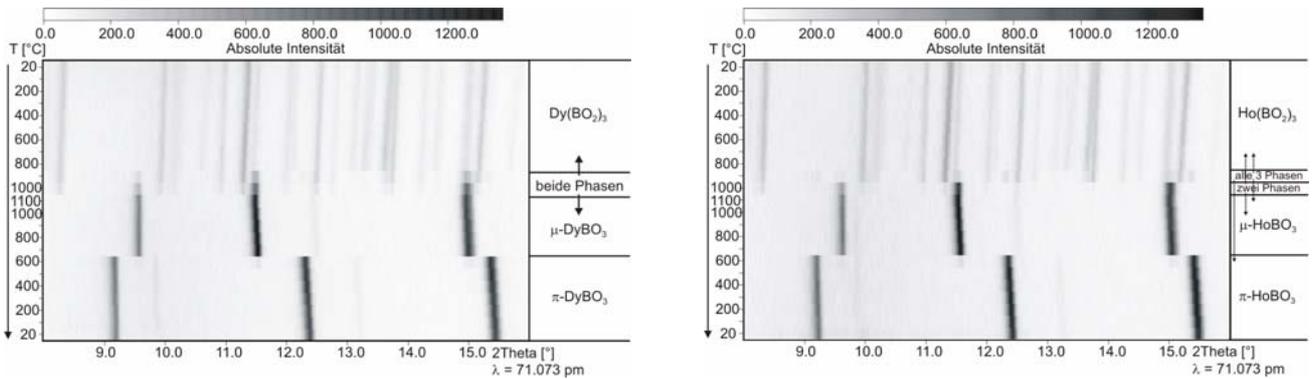


Abbildung 4.16 In-situ Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsreaktion von β -Dy(BO₂)₃ (links) und β -Ho(BO₂)₃ (rechts).

Aufheizen der Phasen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy, Ho), führte im Temperaturbereich zwischen 900 – 1000 °C zu einer Zersetzung der Dysprosium Phase in die Hochtemperaturmodifikation μ -DyBO₃ und geschmolzenes B₂O₃. β -Ho(BO₂)₃ zersetzt sich bei etwa 900 °C in die Hochtemperaturmodifikation μ -HoBO₃, die Raumtemperaturmodifikation π -DyBO₃, und geschmolzenes B₂O₃. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Ein anschließendes Abkühlen der Phasen führt in beiden Fällen bei 600 °C zu einer Umwandlung in die Raumtemperaturmodifikation π -LnBO₃ (Ln = Dy, Ho).

Diese Ergebnisse wurden mittels DTA Messungen zwischen Raumtemperatur und 1000 °C, an den Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy, Ho, Er), überprüft. Während der Heizphase traten zwischen 970 – 1000 °C für β -Dy(BO₂)₃, 960 – 990 °C für β -Ho(BO₂)₃, und 940 – 980 °C für β -Er(BO₂)₃, breite endotherme Effekte in der DTA-Kurve auf (Abb. 4.17), die in guter Korrelation zur Zersetzung in die Hochtemperaturmodifikation μ -LnBO₃ (Ln = Dy – Er) und geschmolzenes B₂O₃ stehen.

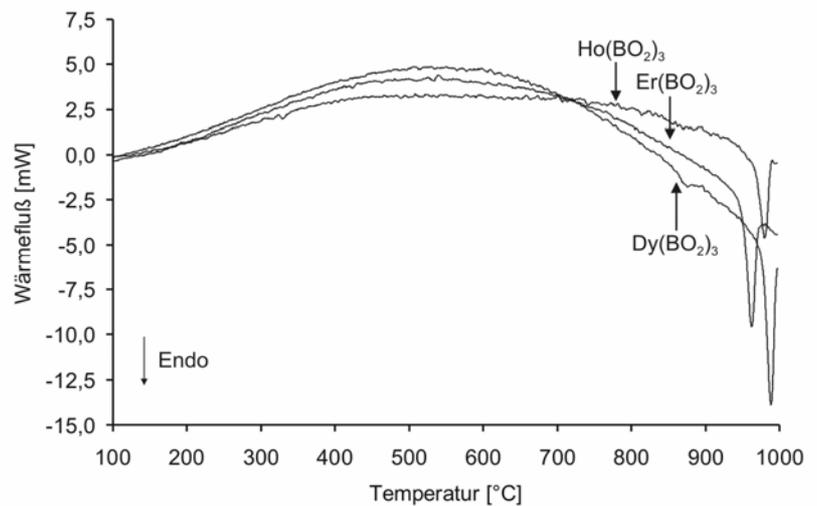


Abbildung 4.17 DTA-Kurven von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Ho).

4.2.1.8 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität der polykristallinen Pulverproben von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy –Er) wurde mit einem MPMS SQUID Magnetometer im Temperaturbereich von 2 bis 300 K, bei magnetischen Flussdichten von bis zu 5,5 T, ermittelt. Die Proben wurden auf eine Temperatur von 2 K ohne magnetisches Feld abgekühlt und langsam im angelegten äußeren Feld auf Raumtemperatur aufgeheizt. Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von β -Dy(BO₂)₃, β -Ho(BO₂)₃ und β -Er(BO₂)₃ bei einem äußeren Feld von 1 T ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die drei *meta*-Borate zeigen oberhalb von 50 K Curie-Weiss Verhalten. Die experimentellen magnetischen Momente der Verbindungen sind in Tabelle 11.65 zusammengefasst. Die Curie-Temperaturen (Weiss-Konstanten) wurden aus der Extrapolation der $1/\chi$ gegen T auf $1/\chi = 0$ (Daten von 50 K bis Raumtemperatur) ermittelt. Die Suszeptibilitätskurven, die nach dem Abkühlen ohne angelegtes magnetisches Feld (zfc-Modus; zfc = *zero field cooling*) und mit angelegtem magnetischem Feld (fc-Modus, fc = *field cooling*) aufgenommen wurden, sind annähernd identisch (Messbereich: 2 – 40 K bei einer äußeren Flussdichte von 0,002 T). Es gibt keinen Hinweis auf eine magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen. Die paramagnetischen Curie-Temperaturen (Weiss-Konstanten) sind für alle drei Verbindungen leicht negativ, was auf eine schwache magnetische Kopplung deutet. Die Abhängigkeit zwischen Magnetisierung und äußerem magnetischen Feld verläuft für β -Dy(BO₂)₃, β -Ho(BO₂)₃, und β -Er(BO₂)₃ bis 50 K, wie es für ein paramagnetisches Material zu erwarten ist, linear (Abb. 4.19). Bei 2 K tritt eine starke Erhöhung der Magnetisierung, ohne Tendenz zur Sättigung bei höchstem magnetischem Feld von 5,5 T, auf. Die experimentell ermittelten Magnetisierungen erreichen nur knapp die Hälfte der theoretischen $g \times J$ Werte^[75]. Deshalb erzeugt das äußere Feld eine teilweise parallele Spinausrichtung.

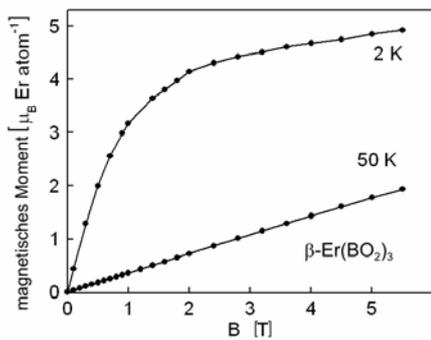
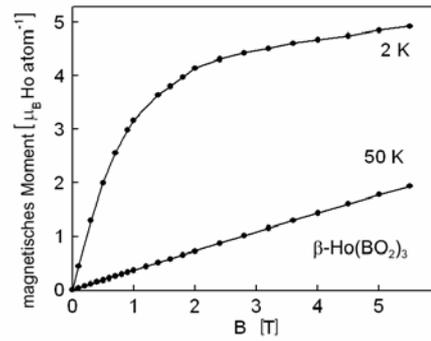
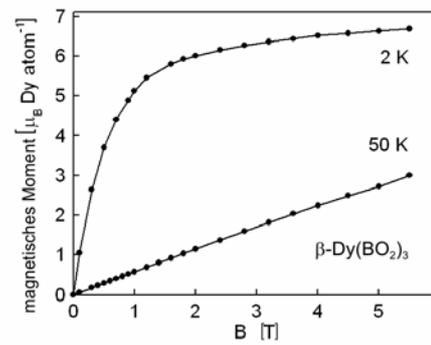
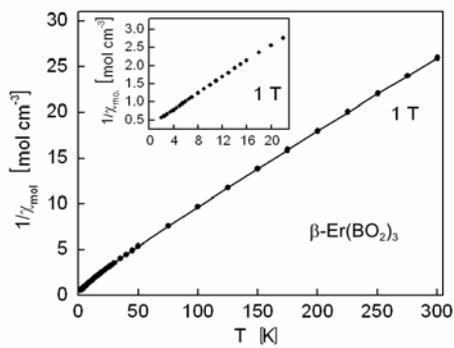
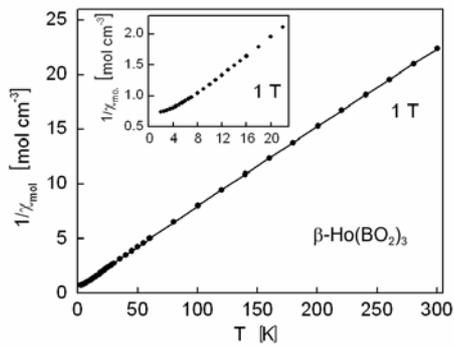
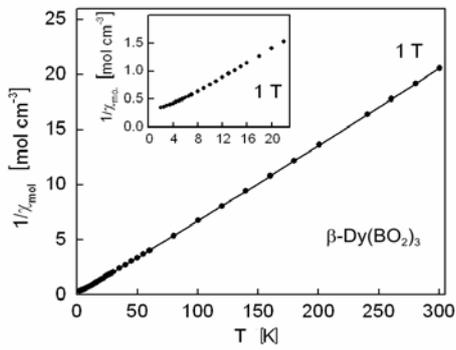


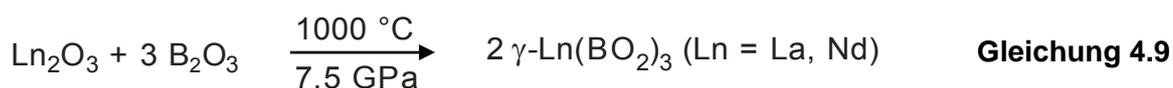
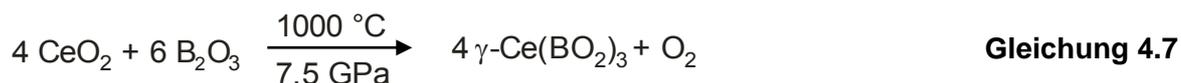
Abbildung 4.18 Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\beta\text{-Dy}(\text{BO}_2)_3$, $\beta\text{-Ho}(\text{BO}_2)_3$ und $\beta\text{-Er}(\text{BO}_2)_3$ bei einer äußeren Flussdichte von 1 T. Das Tieftemperaturverhalten ist als Insertion gezeigt.

Abbildung 4.19 Auftragung der Magnetisierung gegen die äußere magnetische Flussdichte für $\beta\text{-Dy}(\text{BO}_2)_3$, $\beta\text{-Ho}(\text{BO}_2)_3$ und $\beta\text{-Er}(\text{BO}_2)_3$, bei 2 und 50 K.

4.2.2 Die *meta*-Borate γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd)

4.2.2.1 Synthese von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd)

Die Borate γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) wurden mittels Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthesen aus Ln₂O₃ (Ln = La, Nd), CeO₂ oder Pr₆O₁₁ mit B₂O₃ im Walker-Modul dargestellt (Gl. 4.7 – 4.9).



Die Synthesen wurden in 18/11 Assemblies durchgeführt. Die BN-Tiegel füllende Mengen der oben angegebenen Oxidmischungen wurden im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischungen in den Tiegel gefüllt. Die Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 7,5 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h aufgebaut, und die Synthesen anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurden die verwendeten Oktaeder aus den Assemblies herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltenen Proben vorsichtig aus den BN-Tiegeln präpariert.

Die Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) wurden in Form eines kristallinen Produkts erhalten. Die Substanzen sind luft- und wasserunempfindlich, und kristallisieren als lange dünne farblose (La, Ce), hell grüne (Pr) und blass violette (Nd) Nadeln. Die γ -Phasen wurden bei allen Ansätzen in variierenden Anteilen zusammen mit einer bisher strukturell nicht vollständig aufgeklärten neuen Verbindung der jeweiligen Kationen gefunden. Diese neue Phase hat vermutlich die Zusammensetzung „ γ -Ln₂B₄O₉“ (Ln = La – Nd) und wurde bereits in Kapitel 4.1.3 besprochen.

4.2.2.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen.

4.2.2.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) wurden mit dem Programm ITO^[71] auf Basis einer orthorhombischen Zelle indiziert. Die Gitterparameter wurden aus least-square-fits der Pulverdaten ermittelt. Die richtige Indizierung der Pulverdaten wurde mittels Intensitätsberechnungen, unter Verwendung der Atompositionen aus der Strukturverfeinerung von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd), überprüft. Die Gitterparameter die aus den Pulverdaten bestimmt wurden, zeigen gute Übereinstimmung mit den Einkristalldaten (Tabellen 11.66 und 11.67). Für die Indizierung der orthorhombischen Phasen wurden nur die zugehörigen Reflexe verwendet.

4.2.2.4 Kristallstrukturbestimmung

Die Parameter der Kristallstrukturbestimmungen werden im Folgenden für jede der Verbindungen einzeln aufgeführt.

4.2.2.4.1 Kristallstrukturbestimmung von γ -La(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,04 x 0,03 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 4328 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1264 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{int} = 0,042$) (Tabelle 11.66). Eine Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen entsprechend $0kl$ mit $l \neq 2n$, $h0l$ mit $h \neq 2n$ führte zu den Raumgruppen $Pca2_1$ und $Pbcm$ ($0kl$ mit $k \neq 2n$, $h0l$ mit $l \neq 2n$). Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $Pca2_1$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der La-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Aufgrund der geringen Qualität der isolierten Kristalle der Lanthan Verbindung, konnten nicht alle Atome der Struktur anisotrop verfeinert werden.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.68 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.69, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.70, 11.71 und 11.72 zusammengefasst.

4.2.2.4.2 Kristallstrukturbestimmung von γ -Ce(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,05 x 0,04 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 8082 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1815 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.051$) (Tabelle 11.66). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.73 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.74, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.75, 11.76 und 11.77 zusammengefasst.

4.2.2.4.3 Kristallstrukturbestimmung von γ -Pr(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,04 x 0,03 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 1955 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 794 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,036$) (Tabelle 11.67). Aufgrund der geringen Qualität der isolierten Kristalle der Praseodym Verbindung, konnten nicht alle Atome der Struktur anisotrop verfeinert werden.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.78 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.79, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.80, 11.81 und 11.82 zusammengefasst.

4.2.2.4.4 Kristallstrukturbestimmung von γ -Nd(BO₂)₃

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,05 x 0,05 mm³ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 3407 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1023 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,026$) (Tabelle 11.67). Aufgrund der geringen Qualität der isolierten Kristalle der Neodym Verbindung, konnten nicht alle Atome der Struktur anisotrop verfeinert werden.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.83 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.84, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.85, 11.86 und 11.87 zusammengefasst.

4.2.2.5 Kristallstruktur von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd)

Im Gegensatz zur Kristallstruktur der Normaldruckmodifikation α -Ln(BO₂)₃ die sowohl BO₃- als auch BO₄-Gruppen enthält, ist die Kristallstruktur der neuen Phasen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) ausschließlich aus BO₄-Tetraedern aufgebaut. γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) stellt einen völlig neuen Strukturtyp in der Boratchemie dar. Die Kristallstruktur besteht aus Schichten von BO₄-Tetraedern (schwarze Tetraeder), analog der Tetraederanordnungen im β -CaB₄O₇

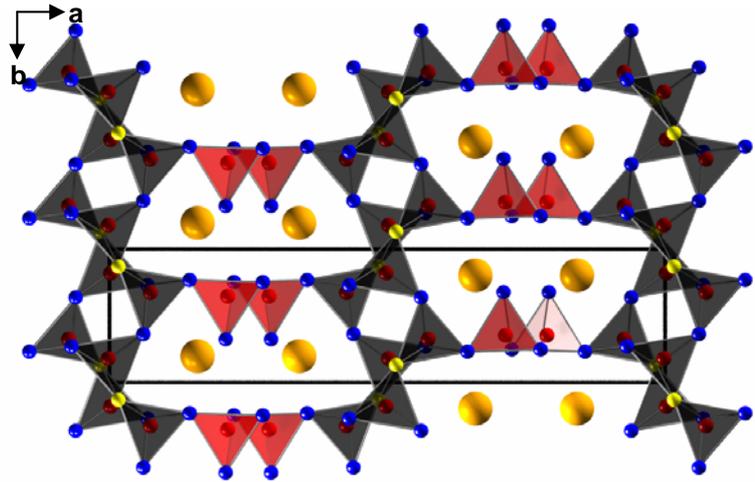


Abbildung 4.20 Kristallstruktur von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd), mit Blick entlang [001]. Die schwarzen Polyeder zeigen die aus BO₄-Tetraedern aufgebaute bc-Schicht mit zwei- (O^[2], blau) und dreifach (O^[3], gelb) koordinierten Sauerstoffatomen. Die roten Polyeder zeigen die verknüpfenden BO₄-Tetradernetze.

[178], welche entlang einer c-Gleit-spiegelebene verschoben sind (Abb. 4.20 und 4.21). Diese Schichten sind über Zick-Zack-Ketten aus BO₄-Tetraedern (rote Tetraeder) miteinander verbunden.

Innerhalb der Zick-Zack-Ketten sind befinden sich nur zweifach koordinierte Sauerstoffatome O^[2] (blaue Kugeln). Die stark kondensierten Schichten sind zu einem $\frac{1}{6}$ aus dreifach koordinierten Sauerstoffatomen O^[3] (gelbe Kugeln) aufgebaut (Abb. 4.22), welche nur in

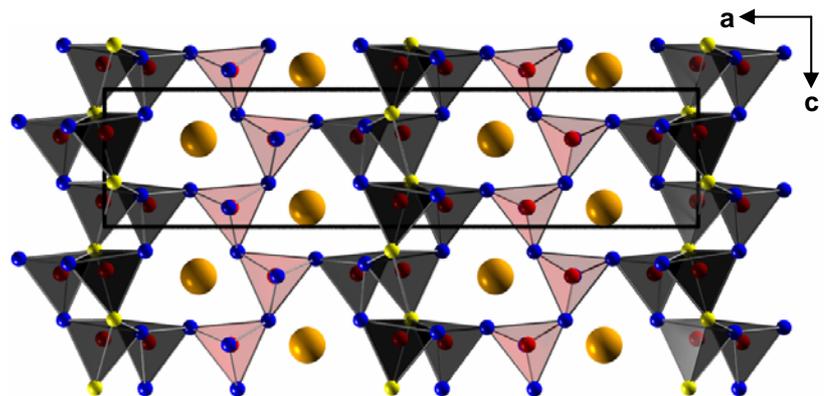


Abbildung 4.21 Kristallstruktur von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd), mit Blick entlang [010]. Schwarze Polyeder gehören zu den BO₄-Schichten (bc-Ebene) und rote Polyeder zu den verknüpfenden Ketten. O^[2] (blau); O^[3] (gelb).

auftreten, wie z.B. SrB₄O₇ [181 – 183], PbB₄O₇ [184], EuB₄O₇ [129],

β -ZnB₄O₇ [177], β -CaB₄O₇ [178], β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Tb – Lu) [155, 185], und einigen Mineralen wie Tunnelit (SrB₆O₉(OH)₂ · 3 H₂O) [186], Strontioginorit ((Sr, Ca)₂B₁₄O₂₀ (OH)₆ · 5 H₂O) [187], Aristarianit

($\text{Na}_2\text{Mg} [\text{B}_6\text{O}_8 (\text{OH})_4]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)^[188] und der Hochdruckmodifikation von B_2O_3 ^[97]. Diese Schichten und Ketten bilden zusammen ein Netzwerk aus eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern, mit Kanälen aus sechsgliedrigen Ringen entlang [010] (Abb. 4.21) und zehngliedrigen Ringen entlang [001]

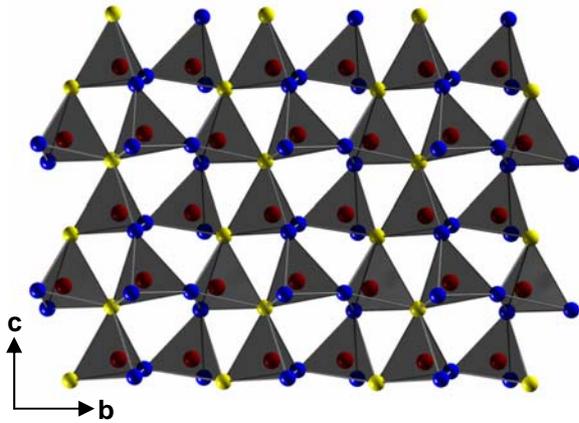


Abbildung 4.22 Ansicht der BO_4 -Schicht in $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), mit einem einem hohen Anteil ($1/6$) an $\text{O}^{[3]}$ (gelbe Kugeln).

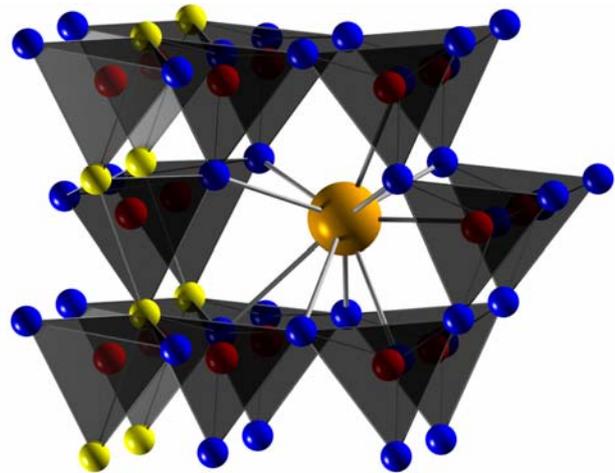


Abbildung 4.23 Koordinationssphäre von Ln^{3+} in der Kristallstruktur von $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$).

(Abb. 4.20). Die Lanthanoidkationen sind in beide Arten von Kanälen eingelagert. Zur topologischen Betrachtung der auftretenden Ringgrößen innerhalb der Elementarzelle wurden Kreisklassenspektren berechnet, welche die relative Häufigkeit von B_nO_n Ringen der Größe $n = 3 - 13$ innerhalb der Elementarzelle angeben (Tab. 11.88). Die B–O Abstände innerhalb der Kristallstruktur der Verbindungen variieren zwischen 143 und 156 pm für die Lanthan-Verbindung, 142 – 157 pm für $\gamma\text{-Ce}(\text{BO}_2)_3$, 143 – 164 pm für $\gamma\text{-Pr}(\text{BO}_2)_3$ und 143 – 158 pm für $\gamma\text{-Nd}(\text{BO}_2)_3$. Die B–O Abstände innerhalb der OB_3 -Gruppen, um die dreifach koordinierten O6-Atome der Verbindungen, sind mit 154 – 156 pm (La), 154 – 157 pm (Ce), 153 – 164 pm (Pr) und 152 – 158 pm (Nd) die längsten in der Kristallstruktur (Tab. 11.70, 11.75, 11.80, 11.85). Diese Abstände sind bemerkenswert lang im Vergleich zu den Abständen in $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$) mit 151 – 153 pm für $\text{Ln} = \text{Tb}$, 151 – 154 pm für $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Tm}$ und 150 – 153 pm für die Lutetium Verbindung.

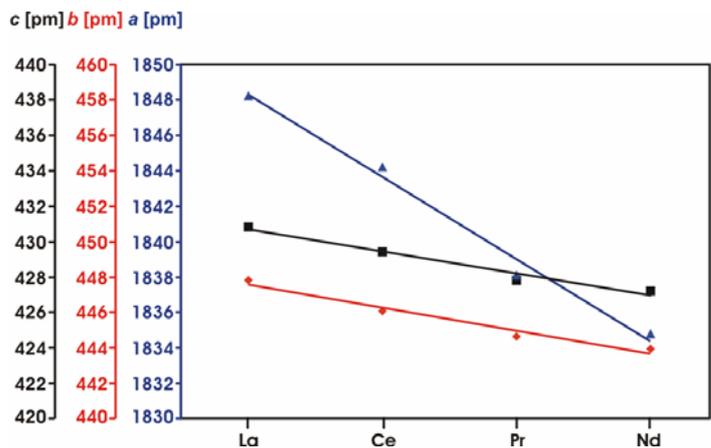


Abbildung 4.24 Entwicklung der Gitterparameter in der Verbindungsreihe $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$).

Dennoch entspricht der durchschnittliche B–O Abstand innerhalb der Kristallstruktur der Verbindungen mit einem Wert von 148,2 pm (La), 148,1 pm (Ce), 148,3 pm (Pr), und 147,8 pm (Nd) dem bekannten Durchschnitt für Borate von 147,6 pm^[171, 172]. Die Ln^{3+} Kationen ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) sind durch 10 Sauerstoffatome koordiniert (Abb. 4.23). Die Ln–O Abstände liegen in den

Bereichen 241 – 305 pm für γ -La(BO₂)₃, 239 – 303 pm für γ -Ce(BO₂)₃, 233 – 301 pm für γ -Pr(BO₂)₃ und 236 – 301 pm für die Neodym Verbindung.

Ein Vergleich der Gitterparameter der isotypen Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) gibt das Kontraktionsverhalten der Struktur aufgrund des sinkenden Radius der Ln³⁺ Kationen (Lanthanoiden Kontraktion) wieder (Tabelle 11.89). Da die BO₄-Tetraeder innerhalb der *bc*-Ebene zu Schichten kondensiert sind, ist die Verringerung der Gitterkonstanten *b* und *c* deutlich geringer als die der Gitterkonstante *a*. Dies ist bedingt durch die lockere Verknüpfung der Schichten über die BO₄-Ketten entlang [100] (Abb. 4.20 und 4.21).

Zur weiteren Prüfung des Strukturmodells wurden die Valenzen der Atome mittels des Bondlength- / Bondstrength- und CHARDI-Konzeptes berechnet (Tab. 11.90). Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der Atome wurden im Rahmen der

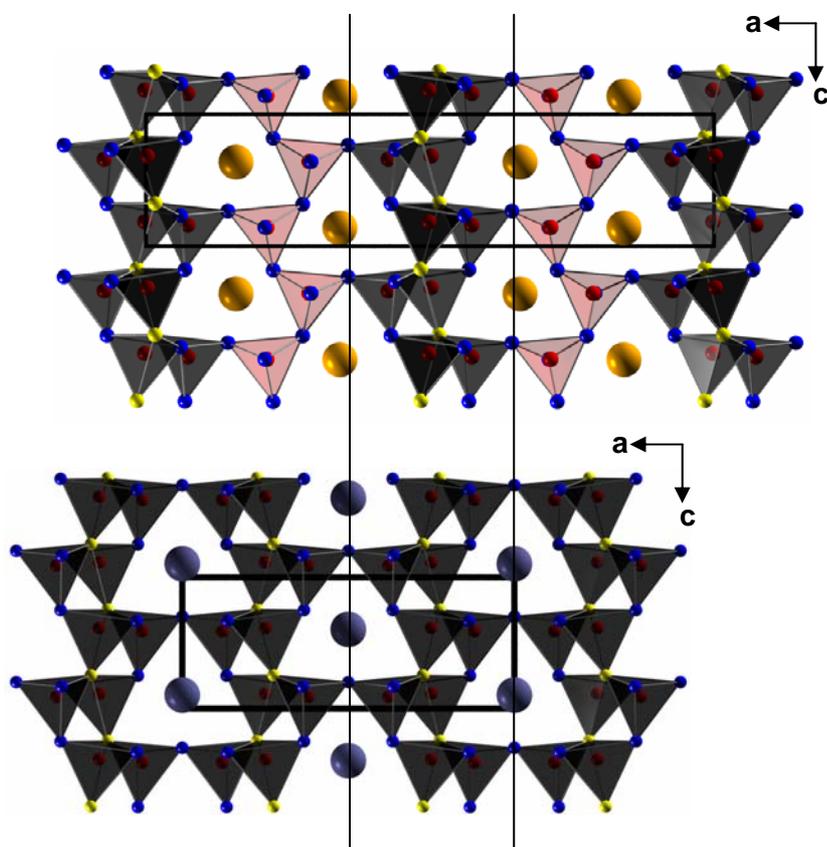


Abbildung 4.25 Verknüpfung der BO₄-Schichten in γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) (oben) und β -CaB₄O₇ (unten).

Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden MAPLE-Werte für die Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La, Ce, Nd) berechnet und mit der Summe der Werte aus den binären Oxiden Ln₂O₃ (Ln = La, Ce, Nd) und der Hochdruckphase von B₂O₃ verglichen (Tab. 11.91). Die Abweichungen liegen zwischen 0,04 und 0,14%. Auch wenn es sich bei der für γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) ermittelten Kristallstruktur um einen neuen Strukturtyp handelt, ist dennoch eine strukturelle Ähnlichkeit mit der gut charakterisierten Hochdruckphase β -CaB₄O₇^[178] und den dazu isotypen Normaldruckphase SrB₄O₇^[181–183], PbB₄O₇^[184], und EuB₄O₇^[129] vorhanden. Alle Verbindungen weisen topologisch identisch kondensierte Schichten aus BO₄-Tetraedern mit zweifach und dreifach koordinierten Sauerstoffatomen in der *bc*-Ebene auf (Abb. 4.25 unten). Im Gegensatz zu den Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd), bei denen die Schichten durch Ketten aus BO₄-Tetraedern getrennt sind, besteht in β -CaB₄O₇ eine direkte Verknüpfung der Schichten über eine Spiegelebene. Abbildung 4.25 vergleicht direkt die beiden

Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden MAPLE-Werte für die Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La, Ce, Nd) berechnet und mit der Summe der Werte aus den binären Oxiden Ln₂O₃ (Ln = La, Ce, Nd) und der Hochdruckphase von B₂O₃ verglichen (Tab. 11.91). Die Abweichungen liegen zwischen 0,04 und 0,14%.

Auch wenn es sich bei der für γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) ermittelten Kristallstruktur um einen neuen Strukturtyp handelt, ist dennoch eine strukturelle Ähnlichkeit mit der gut charakterisierten Hochdruck-

Kristallstrukturen der Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) und β -CaB₄O₇. Bedingt durch die direkte Verknüpfung der Schichten in β -CaB₄O₇, sind die Ca²⁺ Kationen 15-fach durch Sauerstoff koordiniert.

4.2.2.6 IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen an γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Ce, Nd) wurden in einer KBr-Matrix durchgeführt. Abbildung 4.26 zeigt die IR-Spektren der Cer und Neodym Verbindung von 400 – 2000 cm⁻¹.

Die IR Spektren weisen keine OH-Schwingungsbanden im Bereich von 2000 – 4000 cm⁻¹ auf. Die Absorptionsbanden im Bereich von 790 – 1150 cm⁻¹ sind typisch für tetraedrische BO₄-

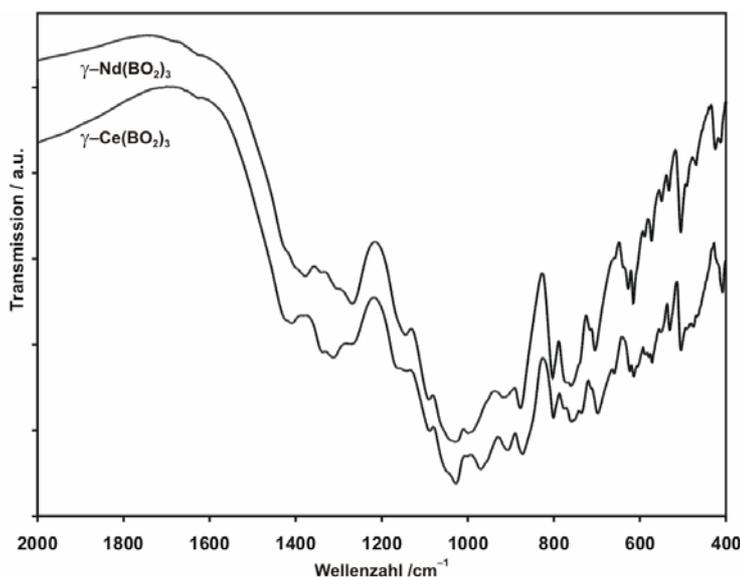


Abbildung 4.26 IR-Spektren von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Ce, Nd).

Gruppen wie sie auch in YBO₃, GdBO₃, oder TaBO₄ gefunden werden können^[135, 133, 175]. Zwischen 1250 und 1420 cm⁻¹, um 1160 cm⁻¹, und unterhalb von 810 cm⁻¹, liegen Absorptionsbanden, wie sie normalerweise für trigonale BO₃-Einheiten wie in LaBO₃^[119, 176] oder EuB₂O₄^[128] zu beobachten sind, vor. Da jedoch in den untersuchten Verbindungen keine BO₃-Gruppen vorkommen, lassen sich die auftretenden Absorptionsbanden den entsprechenden OB₃-Einheiten zuweisen. Ähnliche Geometrie und Kräfteparameter innerhalb der OB₃-Gruppe legen diese Zuweisung nahe, da sie auch für die Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Tb – Lu)^[155, 185], β -ZnB₄O₇^[177], β -CaB₄O₇^[178], und Na₃[B₆O₉(VO₄)]^[179] zutrifft. Weiterhin zeigen die von Weir *et al.*^[180] aufgezeichneten Absorptionsspektren für SrB₄O₇^[181 – 183] und PbB₄O₇^[184], welche ebenso OB₃-Einheiten neben BO₄-Gruppen aufweisen, ähnliche Absorptionsbanden wie γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Ce, Nd). Das Auftreten von drei kristallographisch unabhängigen BO₄-Gruppen in der Kristallstruktur von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Ce, Nd), in Kombination mit OB₃-Einheiten, erschwert eine genauere Zuweisung der einzelnen Banden erheblich. Weiterhin ist aufgrund der Mischung der Proben mit Anteilen der Fremdphasen, der vermutlichen Zusammensetzung Ln₂B₄O₉ (Ln = La – Nd), die Aussagekraft der IR-Spektren gering.

4.2.2.7 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Ce)

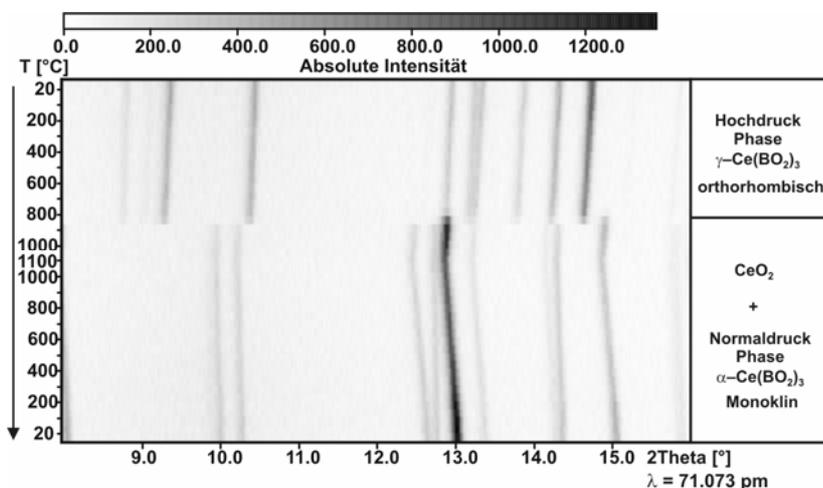


Abbildung 4.27 In-situ Pulverdiffraktogramme zur Phasenumwandlung und Zersetzung von γ -Ce(BO₂)₃.

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens der neuen Phasen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) wurden von der Cer Verbindung in-situ Pulverröntgenuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Kontinuierliches Aufheizen der Probe zeigte, dass die Hochdruckphase bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil ist. Weiteres Erhitzen führte im Temperaturbereich

zwischen 850 – 900 °C zu einer Phasenumwandlung in die Normaldruckmodifikation α -Ce(BO₂)₃ und eine Zersetzung in CeO₂ und geschmolzenes B₂O₃. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Ein anschließendes Abkühlen führt zu keinen weiteren Umwandlungen.

Die orthorhombischen *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) sind isotyp zur bereits bekannten Normaldruckphase Tb(BO₂)₃ mit der Raumgruppe *Pnma*. Es ist anzunehmen, dass die Phasen mit Ln = Sm, Gd ebenfalls unter Normaldruckbedingungen darstellbar sind. Im Gegensatz zu Dy(BO₂)₃, das in kleinen Menge auch unter Normaldruckbedingungen erhalten wurde, war die Darstellung der höheren orthorhombischen homologen Ln(BO₂)₃ (Ln = Ho – Lu) nur mittels Hochdruck-Bedingungen möglich. Die *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Er) konnten phasenrein dargestellt werden, wogegen die orthorhombischen Phasen mit Ln = Tm – Lu nur als Nebenprodukte zu den neuen Verbindungen Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Tm – Lu) erhalten werden konnten (siehe Kapitel 4.5).

Die neuen *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) hingegen zeichnen sich strukturell ergänzend zu den bereits gut charakterisierten monoklinen (Ln = La – Nd, Sm – Lu; *C2/c*) und orthorhombischen (Ln = Tb – Lu; *Pnma*) Lanthanoid-*meta*-Boraten, durch einen neuen Strukturtyp aus. Aufgrund der steigenden Anzahl an Polymorphen im System Ln(BO₂)₃, wurden zusätzliche griechische Vorsilben zur besseren Unterscheidung der Lanthanoid-*meta*-Borate eingeführt. Demnach werden die bisher bekannten monoklinen Phasen (Raumgruppe: *C2/c*) als α -Ln(BO₂)₃, die orthorhombischen Phasen (Raumgruppe: *Pnma*) als β -Ln(BO₂)₃ und die hier neu vorgestellten orthorhombischen Phasen

(Raumgruppe: $Pca2_1$) als γ -Ln(BO₂)₃ bezeichnet. Tabelle 4.3 zeigt die Eingliederung der neuen *meta*-Borate in die Menge der bereits bekannten Lanthanoid-Borate.

Tabelle 4.3 Erweiterung der im System Ln₂O₃ / B₂O₃ bekannten Phasen.

Zusammensetzung	Ln ₂ O ₃ : B ₂ O ₃	Ln	Anmerkungen
π -LnBO ₃	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ -LnBO ₃	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ -LnBO ₃	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β -LnBO ₃	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν -LnBO ₃	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H-LnBO ₃	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ -LnBO ₃	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln ₃ BO ₆	3 : 1	La, Pr – Lu	((LnO) ₃ BO ₃)
Ln ₂₆ (BO ₃) ₈ O ₂₇	13 : 4	La	(8 La ₃ BO ₆ · La ₂ O ₃)
Ln _{17,33} (BO ₃) ₄ (B ₂ O ₅) ₂ O ₁₆	ca. 8,7 : 4	Gd	
α -LnB ₃ O ₆	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	monoklin
β -LnB ₃ O ₆	1 : 3	Sm, Gd, Tb, Dy – Lu	orthorhombisch (<i>Pnma</i>)
γ -LnB ₃ O ₆	1 : 3	La – Nd	orthorhombisch (<i>Pca2₁</i>)
LnB ₅ O ₉	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
Ln ₄ B ₁₄ O ₁₇	1 : 3,5	La	(4 × La(BO ₂) ₃) + B ₂ O ₃
α -Ln ₂ B ₄ O ₉	1 : 2	Sm, Eu – Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
β -Ln ₂ B ₄ O ₉	1 : 2	Gd, Dy	Dy-Phase mittels Flux-Synthese
Ln ₄ B ₆ O ₁₅	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder

4.3 Das Orthoborat ν -DyBO₃

Die druckabhängigen Untersuchungen an den Systemen $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 3$ und $1 : 2$, welche teilweise schon während meiner Diplomarbeit begonnen hatten und damals die neuen Phasen α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$) hervorgebracht hatten, führten im Laufe dieser Arbeit im Druckbereich unterhalb von 5 GPa (Dy) bzw. 3 GPa (Gd) zu den Hochtemperatur- / Hochdruck-Phasen ν - LnBO_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$). Im Folgenden werden die Synthese und Charakterisierung der bisher nicht weiter in der Literatur beschriebenen Dysprosium-Verbindung ausgeführt. Abbildung 4.28 zeigt ergänzend die Stabilitätsbereiche, sowie die notwendigen Druckbedingungen für die Synthesen in den Systemen $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 3$ und $1 : 2$.

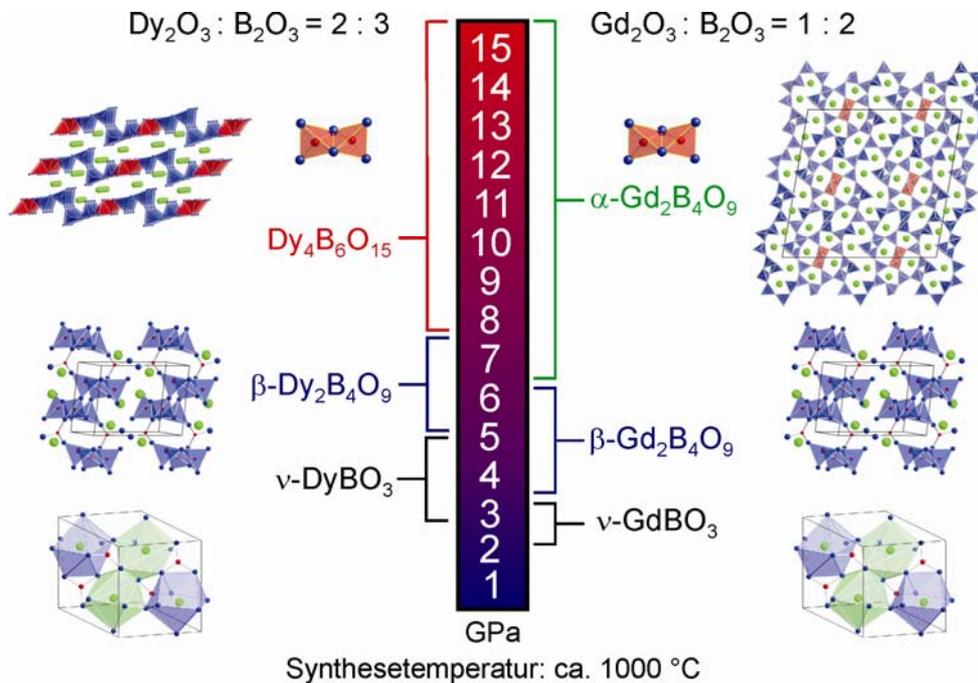


Abbildung 4.28 Stabilitätsbereiche in den Systemen $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 3$ und $1 : 2$.

4.3.1 Synthese von ν -DyBO₃

ν -Dysprosiumborat (ν -DyBO₃) wurde unter Hochdruck- / Hochtemperaturbedingungen im Walker-Modul bei 3 GPa und 1050 °C dargestellt (Gl. 4.10).



Die Synthese wurde in einem 18/11 Assembly durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischung wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem

Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 1050 °C und einem Druck von 3 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 1 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 3 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

ν -DyBO₃ wurde als phasenreines kristallines Produkt erhalten. Die Substanz ist luft- und wasserunempfindlich und kristallisiert in Form langer dünner farbloser Nadeln.

4.3.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen (Isotypie zu ν -LnBO₃ (Ln = Sm, Eu)^[113, 138]).

4.3.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,03 x 0,02 x 0,01 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 6397 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1623 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,046$) (Tabelle 11.92). Eine Analyse des Datensatzes zeigte, dass keine systematischen Auslöschungsbedingungen vorhanden sind, was die Raumgruppen $P1$ und $P1$ zulässt. Die Verfeinerung der Struktur ergab, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $P1$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Dy-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.93 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.94, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.95, 11.96 und 11.97 zusammengefasst.

4.3.4 Kristallstruktur von ν -DyBO₃

Die Verbindung ν -DyBO₃ ist isotyp zu den bereits bekannten ν -Samarium- und ν -Europium-Orthoboraten. Die Strukturlösung und Verfeinerung der Struktur des triklinen ν -SmBO₃ wurde von *Palkina et al.* zuerst in der Raumgruppe *P1* durchgeführt, später aber zu *P1* korrigiert^[113]. *Corbel et al.* bestätigten im Jahr 1999 diese neue Raumgruppe bei ihrer Charakterisierung von ν -EuBO₃, bei

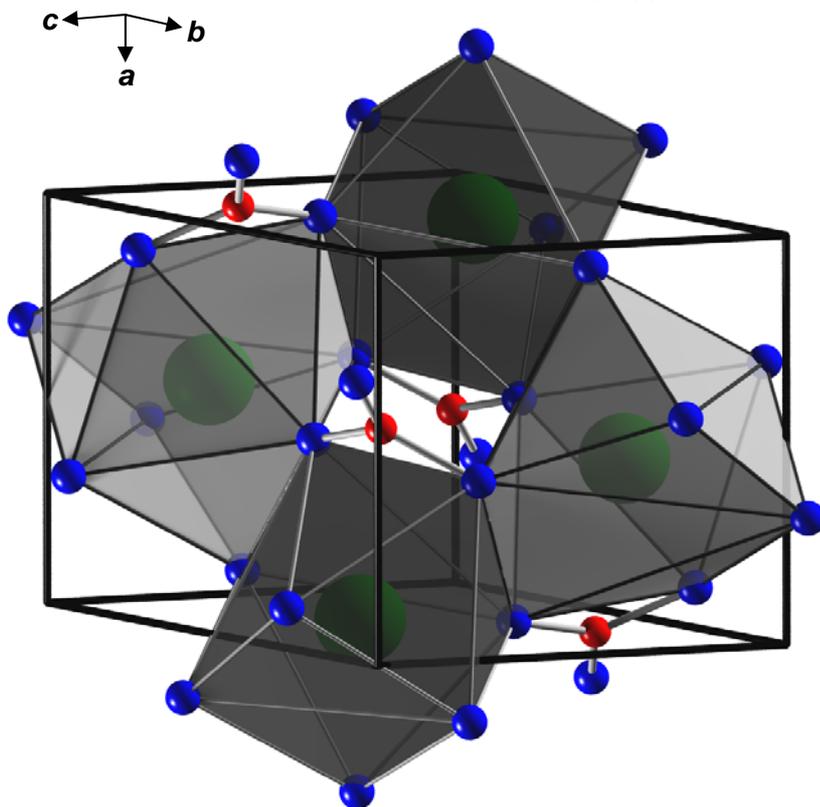


Abbildung 4.29 Kristallstruktur von ν -DyBO₃.

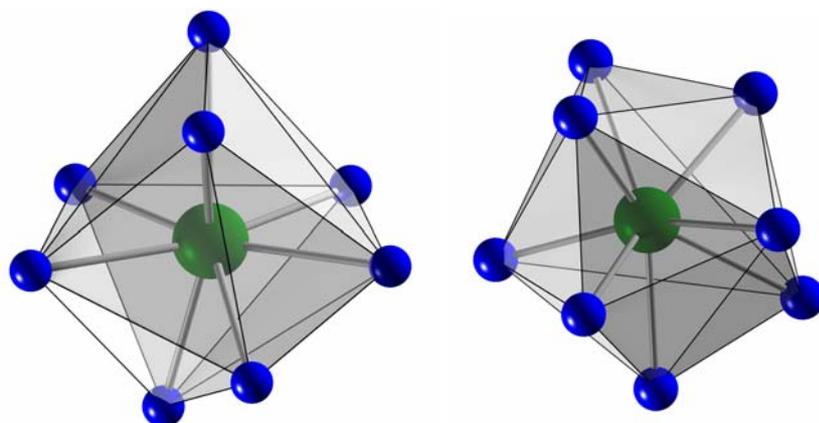


Abbildung 4.30 Koordinationspolyeder der Dy³⁺ Kationen in der Kristallstruktur von ν -DyBO₃. Links: Dy1, Rechts: Dy2.

der Sie ebenfalls kurz von der isotypen Gadolinium Verbindung berichteten^[138]. Die Synthese aller drei genannter Verbindungen erfolgte allerdings unter Normaldruckbedingungen aus den binären Oxiden und Na₂B₄O₇ als Flux. In der Kristallstruktur von ν -DyBO₃ (Abb. 4.29), besetzen die Lanthanoidatome die Zentren verzerrter DyO₈ Dodekaeder (Abb. 4.30). Jedes Dodekaeder teilt mit vier weiteren eine Kante, unter Ausbildung von Doppelketten entlang [110] (Abb. 4.31). Die regelmäßigen trigonalen BO₃-Gruppen liegen isoliert vor und liegen mit einem durchschnittlichen B–O Abstand von 137,0 pm im typischen Bereich für Orthoborate.

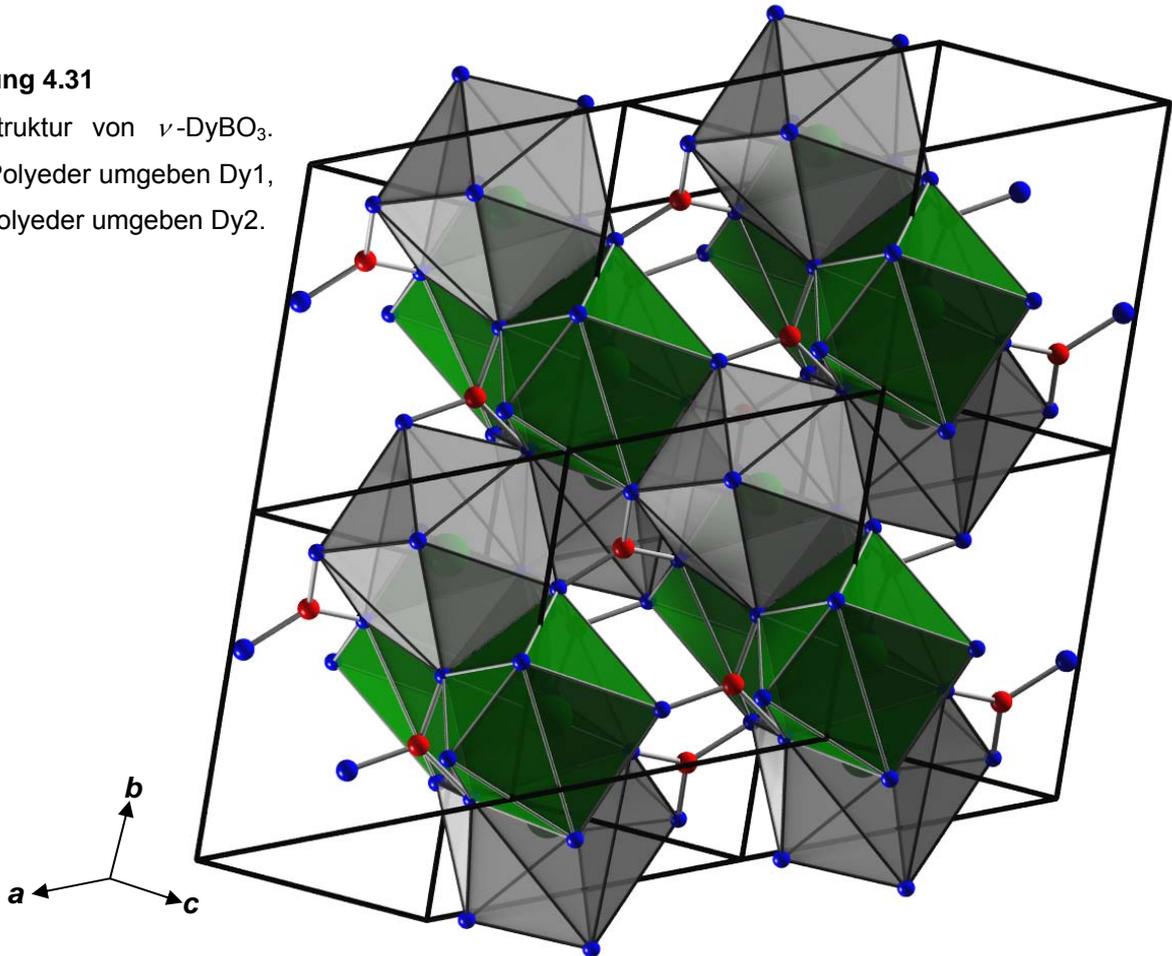
Die Berechnung der Valenzen aller Atome nach dem Bondlength- / Bondstrength-Konzept, sowie dem

CHARDI-Konzept bestätigte, im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte, die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der einzelnen Atome (Tab. 11.98).

Ebenso die Berechnung des Madelunganteils der Gitter-energie im Vergleich mit der Summe der Ergebnisse der Gitterenergien der oxidischen Komponenten Dy_2O_3 und der Hochdruckphase von B_2O_3 -II, bestätigt das ermittelte Modell. Für ν - DyBO_3 wurde ein Wert von 18592 kJ/mol erhalten. Die Summe der Gitterenergien der binären Oxide ($\frac{1}{2} \times \text{Gd}_2\text{O}_3$ (15184 kJ/mol) + $\frac{1}{2} \times \text{B}_2\text{O}_3$ -II (21938 kJ/mol)) ergibt 18561 kJ/mol. Die Abweichung beträgt 0,17%.

Abbildung 4.31

Kristallstruktur von ν - DyBO_3 .
Grüne Polyeder umgeben Dy1,
graue Polyeder umgeben Dy2.



4.3.5 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von ν - DyBO_3

In-situ Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass ν - DyBO_3 bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil ist, und sich bei höheren Temperaturen in die Hochtemperaturphase μ - DyBO_3 umwandelt. In der nachfolgenden Abkühlphase erfolgt eine vollständige Umwandlung in die Raumtemperatur Modifikation π - DyBO_3 .

4.4 Die mikrokristalline Phase „Dy₂B₁₂O₂₁“

Parallel zu den bisher beschriebenen systematischen Untersuchungen der bereits bekannten Borat-Systeme, wurden auch Versuche zur Realisierung völlig neuer Zusammensetzungen im System Ln₂O₃ : B₂O₃ durchgeführt. Da erfahrungsgemäß ein höherer Boranteil in Boraten zu höher vernetzten Strukturen führt und umgekehrt ein höherer Lanthanoidmetallanteil eher Kristallstrukturen mit isolierten Boratanionen begünstigt, wurde mit Synthesen im System Ln₂O₃ : B₂O₃ gleich 1 : X mit X > 5 begonnen. Dies erfolgte mit dem Hintergedanken weitere Verbindungen mit kantenverknüpften BO₄-Tetraedern in der Kristallstruktur darzustellen, um weitere Erkenntnisse über dieses Strukturmerkmal an den zu erhaltenen Verbindungen zu gewinnen. Die einzige erfolgreiche Synthese mit stark erhöhtem Boranteil gelang mit einer Mischung der molaren Zusammensetzung 1 : 6 aus Dy₂O₃ und B₂O₃ unter Ausbildung einer mikrokristallinen Phase der vermutlichen Zusammensetzung „Dy₂B₁₂O₂₁“. Im Folgenden werden die Synthese und weiteren Charakterisierungsversuche der neuen Verbindung geschildert.

4.4.1 Synthese von „Dy₂B₁₂O₂₁“

Dysprosiumoxid und Boroxid wurden gemäß Gleichung 4.11 in einem molaren Verhältnis von 1:6 unter Hochtemperatur- / Hochdruckbedingungen im Walker-Modul umgesetzt.



Die Synthese wurde in einem 18/11 Assembly durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischung wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 650 °C und einem Druck von 5 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 105 min aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von 6 min Aufheiz-, 10 min Halte-, und 30 min Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 6 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

„Dy₂B₁₂O₂₁“ wurde als mikrokristallines Produkt erhalten. Die Probe erscheint unter dem Mikroskop betrachtet, bei 160-facher Vergrößerung, mikroporös. Die zylinderförmige Probe (Tiegelinneres) als Ganzes ist tief schwarz, hingegen die zum Pulver zermörserte Probe nahezu farblos. Die Substanz ist luft- und wasserunempfindlich. Genauere Betrachtungen der Probe mittels

Rasterelektronenmikroskopie zeigten, dass die Verbindung in Form langer dünner Nadeln kristallisiert, die eine maximale Kristallgröße von etwa $4 \times 0,2 \times 0,2 \mu\text{m}$ erreichen.

4.4.2 Analytik

Mit Hilfe Energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) an der Dysprosium Verbindung war es möglich, die Elemente Dy, B und O qualitativ nachzuweisen und, mit eingeschränkter Genauigkeit

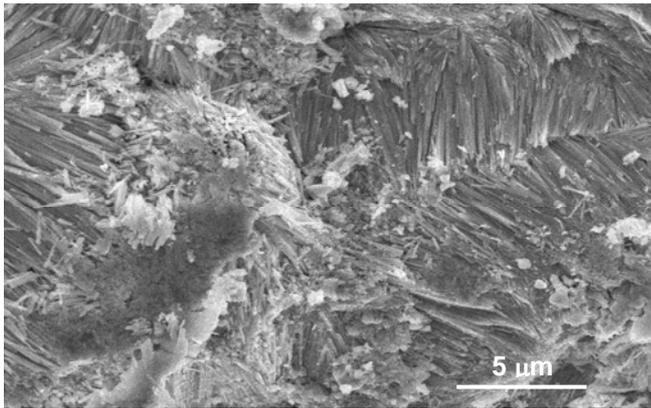


Abbildung 4.32 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “.

für Bor, auch quantitativ zu ermitteln. Die Quantifizierung der Zusammensetzung ergab [Atom %] (theoretische Werte): 5,5% Dy (5,7%), 33,0% B (34,3%), und 61,5% O (60,0%). Dennoch ist die derzeit angenommene Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung mit Vorbehalt zu behandeln. Abbildung 4.32 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme aus dem Kern der zylindrischen Probe.

4.4.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Das bei Raumtemperatur gemessene Pulverdiffraktogramm von „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “ liess sich mit ITO^[71] orthorhombisch ($a = 1472,8(5)$, $b = 849,2(5)$, $c = 747,9(3)$ pm, $V = 0,9353(9)$ nm³, Figure of Merit $F(30) = 40,0$) indizieren. Aus den beobachteten Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $Pcm2_1$, wobei die LeBail-Profilanpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms mit GSAS^[189], die von Dr. Sabine Beyer durchgeführt wurde, zu einem wR_p -Wert von 8,5% konvergierte (Abb. 4.33).

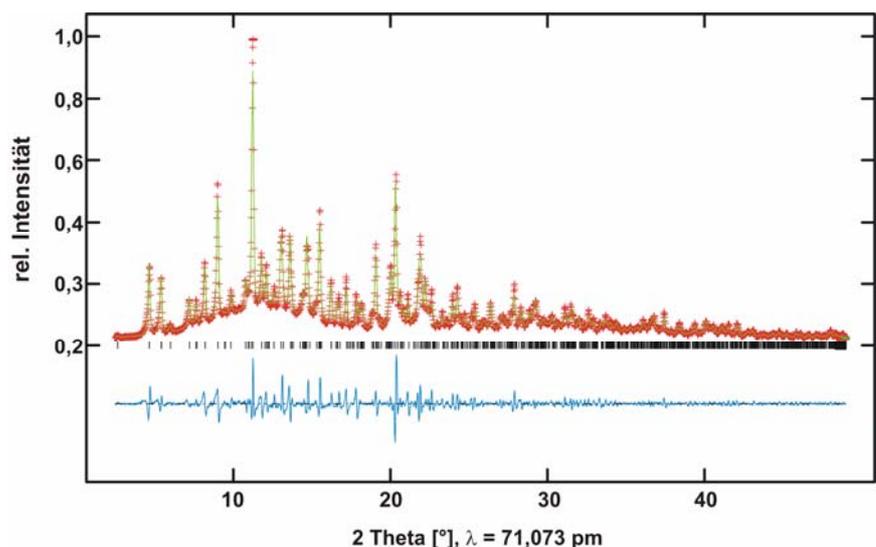


Abbildung 4.33 LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms von „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “ in der Raumgruppe $Pcm2_1$ mit GSAS. Konvergenz wurde bei $wR_p = 0,0849$ und $R_p = 0,586$ mit den Gitterparametern $a = 1464,1(2)$, $b = 850,24(6)$, $c = 745,02(5)$ pm, $V = 0,9274$ nm³ erreicht (11 verfeinerte Variablen, Untergrund festgesetzt).

Strukturlösungsversuche aus den erhaltenen Pulverdaten führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Bereits eine zuverlässige Bestimmung der Positionen der Schweratome scheiterte.

4.4.4 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “

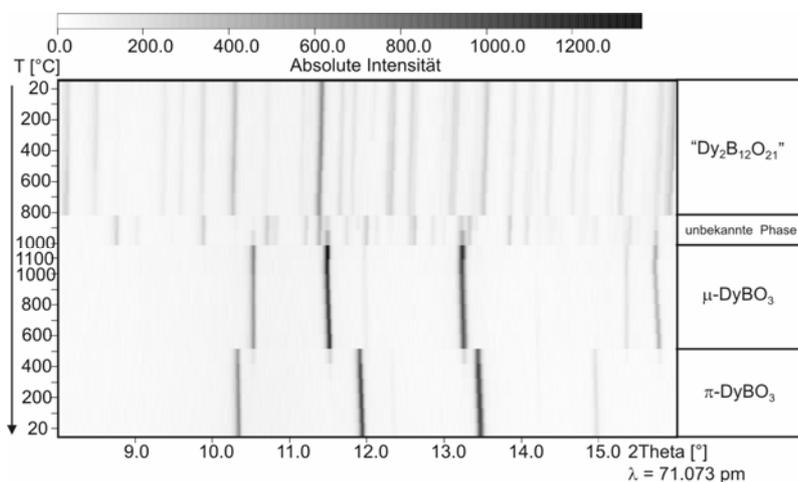


Abbildung 4.34 In-situ Pulverdiffraktogramme zur Phasenumwandlung und Zersetzung von „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “.

Phasenumwandlung in eine bisher unbekannte Phase und oberhalb von 1000 °C zu einer Zersetzung in die Hochtemperatur Phase $\mu\text{-DyBO}_3$ und geschmolzenes B_2O_3 . Während der anschließenden Abkühlphase erfolgte zwischen 600 und 500 °C, wie erwartet, eine Umwandlung in die Raumtemperaturphase $\pi\text{-DyBO}_3$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.34 dargestellt.

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens der neuen Phase „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “ wurden in-situ Pulverröntgenuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Kontinuierliches Aufheizen der Probe zeigte, dass die Hochdruckphase bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil ist. Weiteres Erhitzen führte im Temperaturbereich zwischen 800 – 900 °C zu einer

Die neben der systematischen Untersuchung der Systeme $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ gleich 2 : 3, 1 : 2 und 1 : 3 angefallenen Hochdruckphasen $\nu\text{-DyBO}_3$ und „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “ ergänzen die bereits bekannten Lanthanoid-Borate wie in Tabelle 4.4 angegeben. Insbesondere die Phase „ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “ ist hierbei von besonderem Interesse, da hiermit eine völlig neue Zusammensetzung für Borate realisiert werden konnte, die extrem borreich ist und damit gemäß der bisherigen Erfahrungen eine hochvernetzte B–O Teilstruktur erwarten lässt. Leider konnte bisher kein Strukturmodell für die neue Verbindung entwickelt werden.

Tabelle 4.4 Erweiterung der im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ bekannten Phasen.

Zusammensetzung	$\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$	Ln	Anmerkungen
π - LnBO_3	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ - LnBO_3	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ - LnBO_3	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β - LnBO_3	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν - LnBO_3	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H- LnBO_3	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ - LnBO_3	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln_3BO_6	3 : 1	La, Pr – Lu	$((\text{LnO})_3\text{BO}_3)$
$\text{Ln}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$	13 : 4	La	$(8 \text{La}_3\text{BO}_6 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Ln}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$	ca. 8,7 : 4	Gd	
α - LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	monoklin
β - LnB_3O_6	1 : 3	Sm, Gd, Tb, Dy – Lu	orthorhombisch (<i>Pnma</i>)
γ - LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd	orthorhombisch (<i>Pca2</i> ₁)
LnB_5O_9	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
„ $\text{Ln}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “	1 : 6	Dy	mikrokristallin
$\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{17}$	1 : 3,5	La	$(4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3) + \text{B}_2\text{O}_3$
α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Sm, Eu – Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Gd, Dy	Dy-Phase mittels Flux-Synthese
$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder

4.5 Die Beryllo-Silicat analogen Phasen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) – Ein Brückenschlag zwischen Boraten und Silicaten

Bor tritt in einer Vielzahl von magmatischen, sedimentären und metamorphischen Mineralvorkommen auf, die auf die obere Erdkruste verteilt sind. Aufgrund des hohen Ionisierungspotentials von Bor, ist der Bindungscharakter stark kovalent, ähnlich zu dem des Siliciums. Dieses Verhalten kann der Bor / Silicium-Schrägbeziehung zugesprochen werden, die sich in Form von einigen Analogien, wie z.B. der Kondensation von $\text{B}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu höhermolekularen Säuren, der Glassbildung aus B_2O_3 und SiO_2 , und der Löslichkeit von Metalloxiden in B_2O_3 und SiO_2 , unter Ausbildung von Boraten bzw. Silicaten zeigt ^[190].

Bedingt durch seine geringe Größe, kann Bor in Boraten sowohl trigonal als auch tetraedrisch durch Sauerstoff koordiniert auftreten. Es ist bis heute nicht vollständig geklärt, welche der beiden Koordinationen unter Normaldruck, bei dem beide Koordinationen scheinbar gleichberechtigt sind, bevorzugt ist. Unter Berücksichtigung der Druck-Koordinations-Regel ^[2] steigt prinzipiell mit höherem Druck auch die Koordinationszahl. Deshalb ist zu erwarten und zu beobachten, dass unter Hochdruckbedingungen tetraedrisch koordiniertes Bor in Boraten dominiert. Aufgrund des ähnlichen chemischen Charakters von Bor und Aluminium ist B^{3+} , wie man im Weiteren sehen wird, ebenso in der Lage Aluminium in AlO_4 -Tetraedern zu substituieren. Gemäß der Druck-Homologen-Regel ^[2] begünstigt Druck diese Substitution. Beispielsweise gibt es einige natürliche und synthetische Boranaloge von Phasen mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium, wie z.B. Reedmergnerit $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ ^[191, 192], das Boranalogon des Feldspats Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, oder die Paracelsian-analoge Struktur des Danburit $\text{Ca}(\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ^[193–196], in denen Aluminium auf den Tetraederpositionen durch Bor ersetzt ist ^[197]. Experimente haben gezeigt, dass Reedmergnerit bis zu Drücken, die 2 GPa oberhalb des Stabilitätsbereichs des Albits liegen, thermodynamisch stabil ist. Untersuchungen bezüglich des Hochdruckverhaltens von Danburit zeigten, dass dieses Mineral, das ursprünglich bei niedrigen Drücken nur in geringer Ausbeute anfiel, in deutlich höherer Ausbeute erhalten wurde, wenn das Niederdruckprodukt erneut bei Drücken von bis zu 6 GPa umgesetzt wurde ^[95]. Dies legt den Schluss nahe, dass borhaltige Netzwerke entsprechend der Druck-Homologen-Regel ^[2] bei Hochdruck stabile Phasen darstellen.

Die $\text{B} \leftrightarrow \text{Si}$ Schrägbeziehung ermöglicht die partielle Substitution von Silicium durch Bor, was zur Substanzklasse der Borosilicate führt, welche weitverbreitete, in Spuren auftretende, Minerale sind, die meist durch die am häufigsten vorkommende Mineralgruppe der Tourmaline repräsentiert werden. Wegen ihrer großen Verbreitung wird diese Gruppe auch als metamorphisches „Standard“ Borosilicat bezeichnet. Tourmalin ist ein azentrisches rhomboedrisches Borosilicat, dass durch sechsgliedrige Tetraederringe, die hauptsächlich mit Silicium besetzt sind, charakterisiert ist ^[198]. Manchmal werden diese Tetraederpositionen mit bis zu 0,5 Atomen pro Formeleinheit durch

Aluminium besetzt. Es gibt Berichte dazu, dass in einigen natürlichen Mineralen diese Positionen teilweise auch durch Bor besetzt sind^[199–201]. Jedoch haben spektroskopische Untersuchungen und Einkristallstrukturanalysen keine zwingenden Beweise für tetraedrisch koordiniertes Bor in Tourmalinen erbracht^[202, 203]. Ganz im Gegenteil dazu, wurde festgestellt, dass Bor in leicht verzerrten trigonalen BO_3 -Gruppen, die alternierend über den Tetraedern auf Höhe der apicalen Sauerstoffatome, auftritt. Allerdings haben in den letzten Jahren detailliertere Untersuchungen die überraschende Tatsache bewiesen, dass synthetische Tourmalinphasen invariabel einen starken Überschuss an Bor enthalten, der in den Tetraederpositionen unter Austausch des Siliciums lokalisiert ist^[204, 205].

Christ^[206] war einer der ersten Autoren, die den Einbau von variablen Mengen an Bor in Silicatminerale unter Austausch eines SiO_4 -Tetraeders mit einem terminalen Sauerstoffatom durch eine $\text{B}(\text{OH})_3$ -Gruppe, in Erwägung zog. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass der Einbau von Bor auf Tetraederpositionen in Silicatmineralstrukturen alles andere als einfach ist^[207].

Nichtsdestotrotz war es möglich in Mineralen wie Kornerupin^[208], welche nur durch den Einbau von Bor in ihre Kristallstruktur hohen Drücken standhalten können, Silicium durch Bor zu substituieren. Offensichtlich wird gerade durch den Austausch von Silicium durch Bor auf den Tetraederpositionen die Struktur des Kornerupin im Ganzen stabilisiert^[209]. Folglich stellen unter extremen Hochdruckbedingungen diese Minerale eventuell eine effektive Senke für Bor dar^[210]. Die Frage nach dem möglichen Einbau von Bor in die Strukturen von Forsterit $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, für den *Sykes et al.*^[211] eine Substitution von $\text{Si}+\text{O}$ durch $\text{B}(\text{F}, \text{OH})$ vorgeschlagen haben, und die Experimente von *Grew et al.*^[212], die herausfanden, dass bei Drücken von 4 – 5 GPa bis zu 5% des Siliciums im natürlichen Olivin $(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{SiO}_4]$ durch Bor ersetzt werden können, sind von großer Bedeutung für die Geochemie des Erdmantels.

Bedauerlicherweise ist nur sehr wenig über den Einbau von Bor in Glimmer und andere Phyllosilicate, sowie über die Verteilung von Bor zwischen solchen Festkörpern und deren koexistenten Flüssigkeiten, als auch die Stabilitätsbereiche dieser Minerale bekannt. Eine Vielzahl an borhaltigen Silicaten mit Raumnetzstrukturen wurden, auf der Suche nach mikroporösen Materialien für technische Anwendungen, synthetisiert. Bemerkenswerterweise sind in diesen Strukturen die Boratome größtenteils aus den Tetraederzentren, unter Ausbildung von BO_3 -Gruppen, herausgerückt.

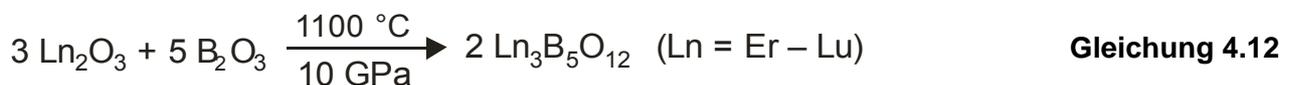
Vor diesem Hintergrund, stellt sich die Frage welche Auswirkungen die Verwendung von Hochdruckbedingungen auf den Einbau von Bor in Silicatstrukturen und die Stabilisierung von Boraten mit silicatanalogen Strukturen hat. Prinzipiell existieren einige synthetische Borglimmer wie z.B. Boromuscovit^[213, 214] $\text{KAl}_2[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, jedoch ist in keiner dieser Verbindungen ein vollständiger Austausch von Aluminium und Silicium realisiert.

Während der Untersuchungen zum Stabilitätsbereich der *meta*-Borate $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$, als auch der Phasen $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$, sowie $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ fielen für die Kationen Er – Lu teils als Nebenphase, teils sogar

als Hauptprodukt die neuen Borate $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) an. Im Folgenden wird über die Hochtemperatur- / Hochdrucksynthese und Charakterisierung von vier neuen Boraten der Zusammensetzung $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) berichtet, welche eine Kristallstruktur aufweisen, die homöotyp zum Beryllo-Silicat Semenovit $((\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ti})\text{RE}_2\text{Na}_{0-2}(\text{Ca}, \text{Na})_8(\text{Si}, \text{Be})_{20}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48})$ ist ^[215, 216].

4.5.1 Synthese von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$)

Die Lanthanoidborate $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) wurden mittels Hochdruck- / Hochtemperatur-Synthese aus Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) mit B_2O_3 in dem in Kapitel 2 beschriebenen Walker-Modul synthetisiert (Gl. 4.12).



Die Synthesen wurden in 18/11 Assemblies durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischungen wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 10 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 4 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte-, und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 12 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurden die verwendeten Oktaeder aus den Assemblies herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltenen Proben vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$) wurden ursprünglich als Nebenprodukt bei der Synthese der bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebenen entsprechenden β -meta-Borate erhalten. Eine Optimierung der Synthese führte letztlich zu nahezu phasenreinen kristallinen Produkten. Die Substanzen sind luft- und wasserunempfindlich, und kristallisieren als dünne rosa-farbene (Er) bzw. farblose (Tm – Lu) Plättchen.

4.5.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte zunächst anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen. Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) an der Ytterbium-Verbindung war es möglich, die Elemente Yb, B, O

qualitativ nachzuweisen und, mit eingeschränkter Genauigkeit für Bor, auch quantitativ zu ermitteln. Die Quantifizierung der Zusammensetzung ergab [Atom %] (theoretische Werte): 15% Yb (15%), 25% B (25%), und 60% O (60%). Diese Ergebnisse wurden weiterhin durch atomabsorptionsspektroskopische Untersuchungen (ICP) für Yb und B überprüft, die folgende Werte für die absolute Zusammensetzung ergaben (theoretische Werte): 67,8% Yb (67,1%), und 7,1% B (6,6%).

4.5.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) wurden mit dem Programm ITO^[71] auf Basis einer orthorhombischen Zelle indiziert. Die Gitterparameter wurden aus least-square-fits der Pulverdaten ermittelt. Die richtige Indizierung der Pulverdaten wurde mittels Intensitätsberechnungen, unter Verwendung der Atompositionen aus der Strukturverfeinerung von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu), überprüft. Die Gitterparameter die aus den Pulverdaten bestimmt wurden, zeigen gute Übereinstimmung mit den Einkristalldaten (Tabellen 11.99 und 11.100).

4.5.4 Kristallstrukturbestimmung

Die Parameter der Kristallstrukturbestimmungen werden im Folgenden für jede der Verbindungen einzeln aufgeführt.

4.5.4.1 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe $0,02 \times 0,02 \times 0,02 \text{ mm}^3$ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 14145 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1301 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,059$) (Tabelle 11.99). Erste Betrachtungen der Reflektionsbedingungen mit dem Programm XPREP^[217] favorisierten eine B-zentrierte Zelle, jedoch eine genaue Analyse zeigte dass einige schwache Reflexe die Bedingung $h + l = 2n$ verletzen. In der primitiven Aufstellung der Zelle führten die systematischen Auslöschungsbedingungen $h0l$ mit $h + l \neq 2n$ und $hk0$ mit $h \neq 2n$ zu den Raumgruppen $P2na$ (Standardaufstellung: $Pnc2$) und $Pmna$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmna$ die richtige Raumgruppe ist. Die Lagen der Er-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Aufgrund der geringen Qualität der isolierten Kristalle der Erbium Verbindung, konnten nicht alle Atome der Struktur anisotrop verfeinert werden.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.101 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.102, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.103, 11.104 und 11.105 zusammengefasst.

4.5.4.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe $0.10 \times 0.05 \times 0.04 \text{ mm}^3$ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 8905 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1412 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.052$) (Tabelle 11.99). Die Pseudosymmetrie wurde auch hier analog zu $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ beobachtet. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.106 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.107, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.108, 11.109 und 11.110 zusammengefasst.

4.5.4.3 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe $0,10 \times 0,02 \times 0,05 \text{ mm}^3$ auf einem Stoe IPDS II Diffraktometer. Es wurden 9635 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1551 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,077$) (Tabelle 11.100). Die Pseudosymmetrie wurde auch hier analog zu $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ beobachtet. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.111 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.112, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.113, 11.114 und 11.115 zusammengefasst.

4.5.4.4 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe $0,11 \times 0,04 \times 0,02 \text{ mm}^3$ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 14453 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1928 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma (F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,057$) (Tabelle 11.100). Die Pseudosymmetrie wurde auch hier analog zu $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ beobachtet. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.116 enthalten, anisotrope

thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.117, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.118, 11.119 und 11.120 zusammengefasst.

4.5.5 Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu)

Abbildung 4.35 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) mit Blick entlang [001]. Die Struktur ist aus Schichten von BO_4 -Tetraedern aufgebaut, die durch Lagen an Lanthanoidkationen voneinander getrennt sind. Entsprechend der Druck-Koordinationsregel, tritt in der Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu), analog wie in den Verbindungen $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Ln = Dy, Ho) [34, 35, 218],

$\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Ln = Sm – Ho) [36–38], $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = Sm, Gd – Lu) [155, 185], und $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = La – Nd) [219, 220], Bor ausschließlich tetraedrisch koordiniert auf. Es werden drei verschiedene Arten von BO_4 -Ringen innerhalb der Schichten gebildet: vier-, fünf-, und achtgliedrige Ringe (Abb. 4.36). Die viergliedrigen Ringe liegen in der ac -Ebene, in der Mitte der Elementarzelle und entlang b auf einer Höhe von $\frac{1}{2}$ auf den Kanten der Elementarzelle. Nur der Tetraeder um B1 (Q^4 , rote Polyeder), teilt alle Ecken mit anderen Tetraedern, wogegen die anderen Tetraeder um B2 – B4 (Q^3 , schwarze Polyeder), je ein freies Sauerstoffatom haben. Die viergliedrigen Ringe sind abwechselnd aus Q^4 (B1) und Q^3 (B2) Tetraedern aufgebaut. Jeweils zwei benachbarte Tetraeder eines viergliedrigen Rings bilden zusammen mit drei weiteren BO_4 -Tetraedern (Q^3) einen fünfgliedrigen Ring. Weiterhin bilden zwei Q^4 und sechs Q^3 Tetraeder achtgliedrige Ringe, welche die viergliedrigen Ringe entlang der a -Achse miteinander verbinden, und Paare von fünfgliedrigen Ringen entlang der c -Achse voneinander trennen.

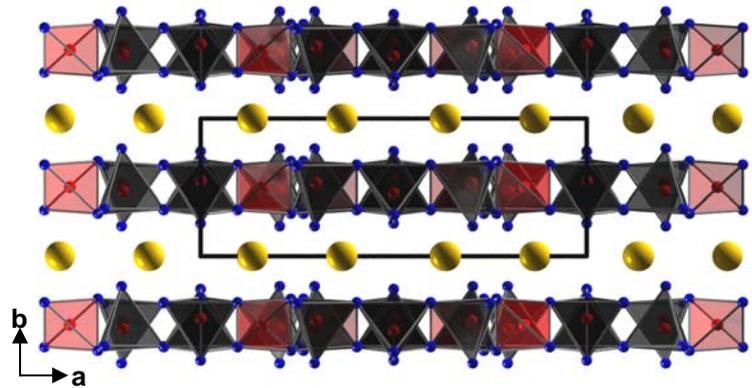


Abbildung 4.35 Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu), mit Blick entlang [001]. Rote Polyeder Q^4 ; schwarze Polyeder Q^3 .

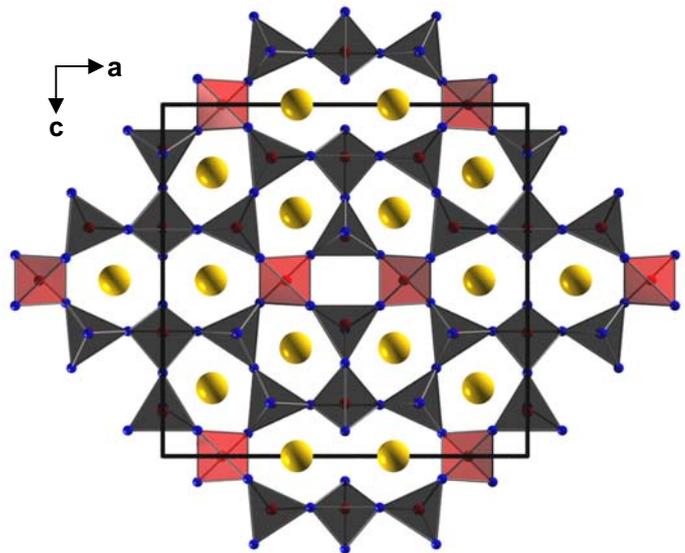


Abbildung 4.36 Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu), mit Blick entlang [010]. Rote Polyeder Q^4 ; schwarze Polyeder Q^3 .

Zur topologischen Betrachtung der auftretenden Ringgrößen innerhalb der Elementarzelle wurden Kreisklassenspektren berechnet, welche die relative Häufigkeit von B_nO_n Ringen der Größe $n = 3 - 11$ innerhalb der Elementarzelle angeben (Tab. 11.121).

Die Koordinationspolyeder um die Ln^{3+} Kationen sind verzerrte quadratische Antiprismen (Abb. 4.37), mit $Ln-O$ Abständen von 218 – 261 pm für $Ln = Er$, 217 – 261 pm für $Ln = Tm$, 216 – 260 pm für $Ln = Yb$ und 216 – 258 pm für $Ln = Lu$ (Tab. 11.104, 11.109, 11.114, 11.119). Die sinkenden interatomaren Abstände entlang der Reihe $Ln = Er - Lu$ spiegelt die Lanthanoiden Kontraktion wieder. Abbildung 4.36 zeigt, dass die Kationen zwischen den fünfgliedrigen und achthgliedrigen Ringen eingelagert sind.

Die $B-O$ Abstände in $Ln_3B_5O_{12}$ ($Ln = Er - Lu$) variieren zwischen 138 – 159 pm ($Er_3B_5O_{12}$), 139 – 157 pm ($Tm_3B_5O_{12}$), 140 – 158 pm ($Yb_3B_5O_{12}$), und 139 – 158 pm ($Lu_3B_5O_{12}$) (Tab. 11.103, 11.108, 11.113, 11.118). Die durchschnittliche $B-O$ Bindungslänge der einzelnen Verbindungen sind mit Werten von 149,4 pm ($Ln = Er, Tm$), 148,9 pm ($Ln = Yb$), und 149,2 pm ($Ln = Lu$) etwas länger im Vergleich zum Durchschnittswert von 147,0 pm für Borate aus der Literatur^[171, 172]. Die $O-B-O$ Winkel innerhalb der BO_4 -Tetraeder in $Ln_3B_5O_{12}$ ($Ln = Er - Lu$) liegen zwischen 99,8 – 117,3° für $Er_3B_5O_{12}$, 98,2 – 118,2° für $Tm_3B_5O_{12}$, 99,6 – 117,3° für $Yb_3B_5O_{12}$, und 99,1 – 118,8° für $Lu_3B_5O_{12}$ (Tab. 11.105, 11.110, 11.115, 11.120). Solch starke Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel sind nichts ungewöhnliches für Lanthanoid-Borate, welche unter solch extremen

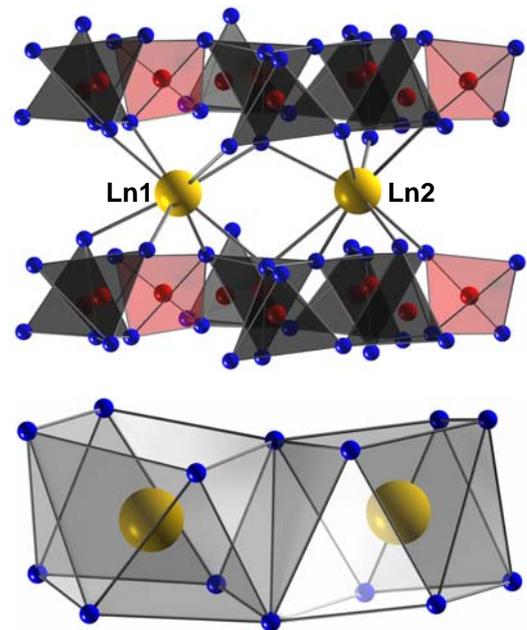


Abbildung 4.37 Koordinationssphären der Ln^{3+} -Kationen in der Kristallstruktur von $Ln_3B_5O_{12}$ ($Ln = Er - Lu$) (oben) und die entsprechenden Koordinationsspolyeder (unten).

Bedingungen dargestellt wurden. Beispiele für derart stark verzerrte Tetraeder in BO_4 -Netzwerken können z.B. in den Hochdruckphasen α - $Ln_2B_4O_9$ ($Ln = Eu - Ho$)^[36 - 38] gefunden werden. Die $O-B-O$ Winkel variieren hier zwischen 99,5 – 118,9° für α - $Eu_2B_4O_9$, 99,4 – 119,0° für α - $Gd_2B_4O_9$, und 99,4 – 119,4° für α - $Tb_2B_4O_9$.

Zur weiteren Prüfung des Strukturmodells wurden die Valenzen der Atome mittels des Bondlength- / Bondstrength- und CHARDI-Konzeptes berechnet (Tab. 11.123). Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der Atome wurden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden MAPLE-Werte für die Verbindungen $Ln_3B_5O_{12}$ ($Ln = Er - Lu$) berechnet und mit der Summe der Werte aus den binären Oxiden Ln_2O_3 ($Ln = Er - Lu$) und der Hochdruckphase von B_2O_3 verglichen (Tab. 11.124). Die Abweichungen liegen zwischen 0,08 und 0,30%.

Abbildung 4.38 und Tabelle 11.122 geben einen Einblick in die Entwicklung der Gitterparameter in der Reihe $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$). Bedingt durch die Lanthanoiden-Kontraktion und den

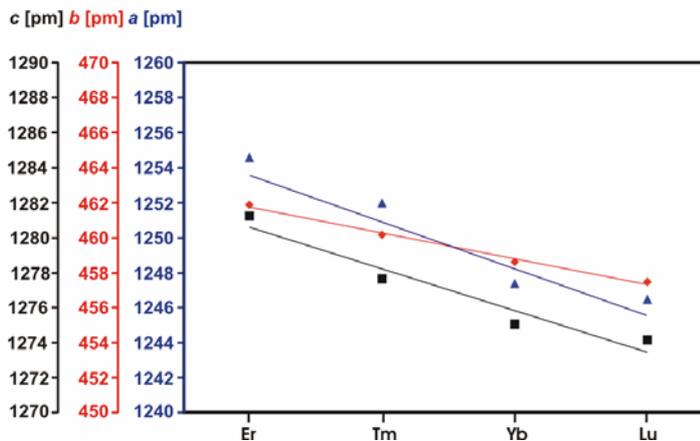


Abbildung 4.38 Entwicklung der Gitterparameter der Lanthanoid-Borate $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) (Einkristalldaten).

schichtartigen Aufbau der Struktur entlang [010], schrumpfen die Gitterparameter a , b und c entlang der Reihe Erbium bis Lutetium um 0,9, 1,1 bzw. 0,9%. Wie zu erwarten war besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den Werten, mit der größten Kontraktion zwischen den Schichten (entlang [010]).

Zu Beginn der strukturellen Untersuchungen traten erhebliche Probleme durch die B-flächenzentrierte Pseudosymmetrie der Struktur von

$\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) auf. Abbildung 4.39 veranschaulicht deutlich, dass die Lanthanoidkationen (Rahmen I) und die Boratome innerhalb der Tetraeder (Rahmen II) die B-Zentrierung erfüllen; jedoch wie Rahmen III zeigt, verletzen die Sauerstoffatome die B-Flächenzentrierung. Auf den Ecken von Rahmen III zeigen alle Tetraeder mit einer Ecke zum Betrachter, hingegen der Tetraeder in der Mitte der Rahmens hat die entgegengesetzte Orientierung.

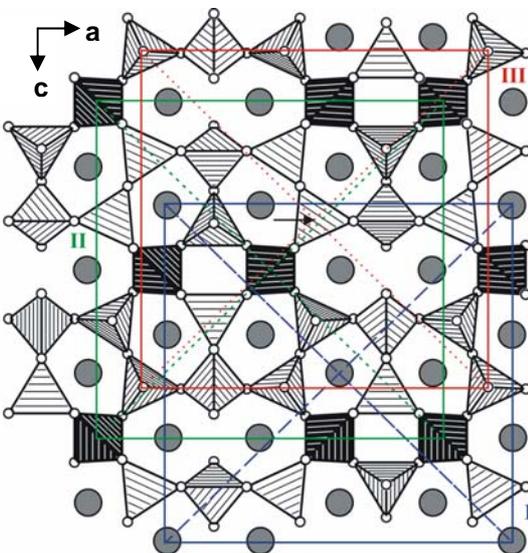


Abbildung 4.39 Illustration der Pseudosymmetrie in der Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$). Rahmen I (blau): B-Zentrierung der Ln^{3+} -Kationen; Rahmen II (grün): B-Zentrierung der Bor-Kationen; Rahmen III: Verletzung der B-Zentrierung durch die Sauerstoffatome.

Semenovit zeigt eine ähnliche Pseudosymmetrie, mit einer annähernd innenzentrierten Struktur.

Obwohl $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) in einem neuen Strukturtyp für Borate kristallisiert, ist eine interessante homöotype Struktur vom Beryllio-Silicat-Mineral Semenovit $((\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ti})\text{Ln}_2\text{Na}_{0.2}(\text{Ca}, \text{Na})_8(\text{Si}, \text{Be})_{20}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48})$ ^[215, 216] (Abb. 4.40) bekannt, die aus topologisch identisch aufgebauten kondensierten Schichten aus SiO_4 - und BeO_4 -Tetraedern besteht. Abbildung 4.41 zeigt die strukturelle Beziehung zwischen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) und Semenovit. Die

Kondensation der Tetraeder ist identisch zum Aufbau der Schicht in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$). Zur besseren Veranschaulichung wurden die Tetraeder, welche den gleichen Teil der Struktur wie in Abbildung 4.36 wiedergeben, heller dargestellt.

Die strukturellen Eigenheiten von Semenovit (Zwillingsverfeinerung) und die Unsicherheiten bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Kristalls, welcher röntgenographisch untersucht wurde, zwangen die Autoren eine idealisierte Kristallstruktur anzunehmen, in der die Metallposition M1 vollständig mit Ln und die Position M2 entweder mit variierenden Mengen an Natrium besetzt wurde oder leer verblieb. ^[215, 216] M3 wurde vollständig mit (Fe, Mn) besetzt, M4 war leer, und M5 und M6 wurden vollständig mit (Ca, Na) bzw. Natrium besetzt. Eine weitere Schwierigkeit lag im möglichen gegenseitigen Austausch von Beryllium gegen Silicium entsprechend dem schwankenden Siliciumanteil aus den chemischen Analysen. Hier nahmen die Autoren an, dass die Tetraederpositionen T1, T2, T4, T6 und T7 mit Silicium, die Positionen T2 und T4 mit Si / Be (80% / 20%), und T3 und T5 mit Si / Be (20% / 80%) gefüllt

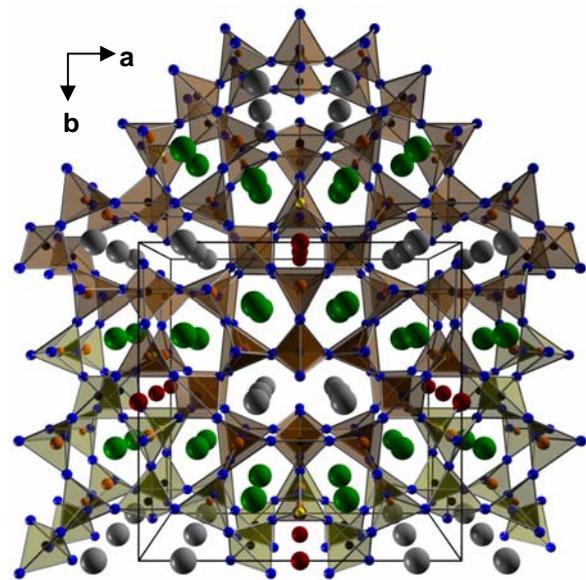


Abbildung 4.40 Kristallstruktur des Minerals Semenovit, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ti})\text{Ln}_2\text{Na}_{0-2}(\text{Ca}, \text{Na})_8(\text{Si}, \text{Be})_{20}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48}$, mit Blick entlang [001] (Raumgruppe: $Pmnn$) (Si): schwarz; (Be): orange (O), blau; (F), gelb; (Ca, Na): grün; (Ln, Na): grau; (Fe, Mn, Zn, Ti): rot. Die dunkel abgesetzten Polyeder kennzeichnen die Identität mit der Tetraederschicht aus der Struktur von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu).

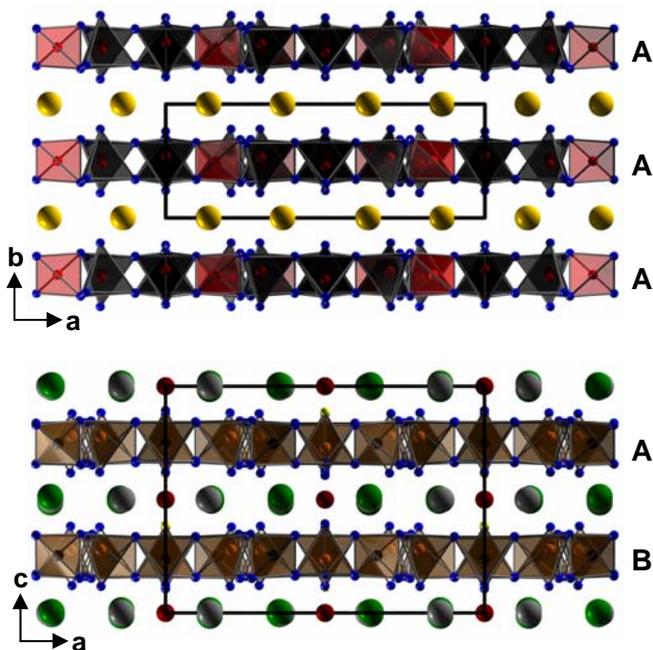


Abbildung 4.41 Vergleich der Stapelfolge in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) (oben) und Semenovit (Raumgruppe: $Pmnn$) (unten).

sind. Somit liegen in der Elementarzelle zwei geometrisch ähnliche Schichten in einem Abstand von $c/2$ übereinander, deren Hauptunterschied in der Art der Atome im Zentrum zweier übereinander liegender Tetraeder ist.

Bei den Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) sitzt ausschließlich Bor in den Zentren der Tetraeder, wodurch die b -Achse der Elementarzelle nur halb so lang ist wie die entsprechende c -Achse in der Struktur von Semenovit (Abb. 4.41). Dementsprechend kristallisiert Semenovit in der Raumgruppe $Pmnn$ (Standardaufstellung: $Pnmm$), welche die maximal klassengleiche Untergruppe vom Index 2 ($a, 2b, c$) der Raumgruppe $Pmna$ darstellt.

Die größere Elementarzelle wird wegen der Anordnung der Metallatome und der Tetraederzentren (Si / Be) notwendig. Die erste Lanthanoidposition Ln1 in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu)

liegt im Zentrum der fünfgliedrigen Ringe. Diese Position entspricht den Positionen M5 und M6 im Semenovit, die mit (Ca, Na) bzw. Natrium besetzt sind. Die Hohlräume zwischen den achtegliedrigen Ringen in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) ist vollständig mit den Lanthanoidkationen Ln^{2+} besetzt. Im Semenovit sind diese Positionen aufgeteilt in die Positionen M1 und M2, die mit Ln bzw. variierenden Mengen an Natrium besetzt sind. Zwischen den Zentren der viergliedrigen Ringe sitzen in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) keine Atome, während im Semenovit diese Positionen (M3 und M4) entweder mit oktaedrisch koordiniertem Fe, Mn, Zn, oder Ti besetzt sind, oder auch leer verbleiben. Bedingt durch diese Position, die in den Lanthanoid-Boraten $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) leer verbleibt, ist eine Gruppe –Untergruppe Beziehung, zwischen Semenovit und den hier vorgestellten Verbindungen, unzulässig. Dennoch stellen die Strukturen der neuen Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) einen homöotypen Strukturtyp zum Semenovit dar.

Zum weiteren Vergleich der beiden Verbindungen wurden die Kreisklassespektren in Tabelle 11.131 einander gegenübergestellt. Offensichtlich hat sich die Anzahl an $(\text{Si}, \text{Be})_n(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_n$ Ringgrößen in der Elementarzelle von Semenovit nicht, wie es durch die Verdoppelung der *c*-Achse in der Struktur von Semenovit entsprechend der *b*-Achse in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) zu erwarten gewesen wäre, ebenso verdoppelt. Jedoch sind die Atompositionen in den verschiedenen Schichten des Semenovits leicht entlang der *b*-Achse verschoben, was im Vergleich mit $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) zu einer anderen Anzahl an Ringen innerhalb der Elementarzelle führt. Dies führt ebenso zu einer Verringerung der relativen Häufigkeit der auftretenden $(\text{Si}, \text{Be})_n(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_n$ Ringgrößen in der Elementarzelle von Semenovit.

Es gibt auch noch weitere verwandte Strukturen, wie die des Amminofit $\text{Ca}_{12}(\text{Si}_{12}\text{Be}_8)(\text{O}, \text{OH})_{48}$, die eine merkliche Ähnlichkeit mit Semenovit aufweisen. Die Anzahl der Kationen ist die gleiche, und die Tetraderschicht hat die gleiche Anzahl an Atomen, jedoch unterscheiden sich die Kristallstrukturen (vier- und sechsgliedrige Ringe). Ebenso ist der Hellandit in gewisser Hinsicht mit $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) bzw. Semenovit vergleichbar, in dem die Berylliumatome durch Bor ersetzt sind.^[221] Hellandit ist jedoch ein Bandsilicat. Die Besetzung einer leeren Tetraederposition würde allerdings zu einem Schichtsilicat führen, in dem die Tetraederschichten die gleiche Art und Anzahl an Ringen aufweisen, die aber anders verknüpft sind.

4.5.6 IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ wurden in einer KBr-Matrix durchgeführt.

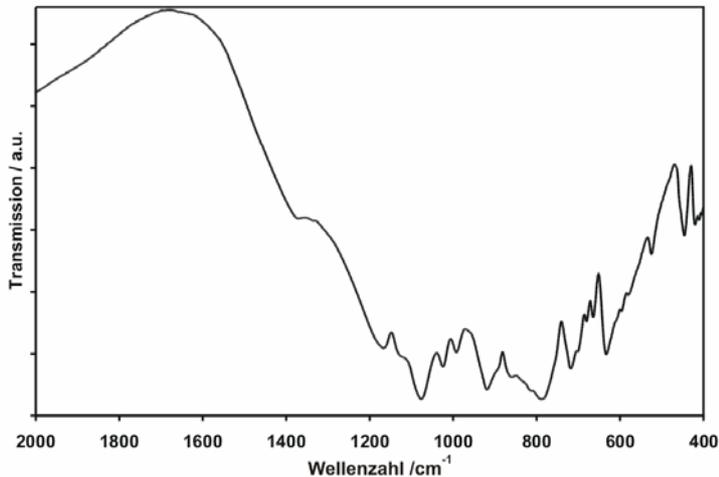


Abbildung 4.42 IR-Spektrum von $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

Abbildung 4.42 zeigt das IR-Spektrum Verbindung von $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Das Spektrum weist keine OH-Schwingungsbanden im Bereich von $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Absorptionsbanden im Bereich von $790 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ sind typisch für tetraedrische BO_4 -Gruppen wie sie auch in YBO_3 , GdBO_3 , oder TaBO_4 gefunden werden können.^[135, 133, 175] Zwischen 1250 und 1420 cm^{-1} , und unterhalb von 810 cm^{-1} , liegen Absorptionsbanden, wie sie normalerweise für trigonale BO_3 -

Einheiten wie in LaBO_3 ^[119, 176] oder EuB_2O_4 ^[129] zu beobachten sind, vor. Wie bereits bei der Beschreibung der Synthese erwähnt wurde, sind die beschriebenen Verbindungen als Nebenprodukt bei der Synthese der *meta*-Borate $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$) angefallen. Eine Optimierung der Synthese führte zu nahezu phasenreinen Produkten, die nurmehr Spuren an *meta*-Boraten enthielten. Da jedoch in der untersuchten Verbindung keine BO_3 -Gruppen vorkommen, lassen sich die auftretenden Absorptionsbanden den entsprechenden OB_3 -Einheiten des Nebenprodukts $\beta\text{-Yb}(\text{BO}_2)_3$ zuweisen. Das Auftreten von vier kristallographisch unabhängigen BO_4 -Gruppen in der Kristallstruktur von $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ erschwert eine genauere Zuweisung der breiten Banden erheblich.

4.5.7 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$)

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens der neuen Phasen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$), wurden in-situ Pulverröntgenuntersuchungen der Ytterbium Verbindung, in Abhängigkeit von der Temperatur, durchgeführt. Kontinuierliches Aufheizen der Phase $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, führte im Temperaturbereich zwischen $800 - 900 \text{ °C}$ zu einer Zersetzung der Verbindung in eine Mischung aus $\mu\text{-YbBO}_3$, $\pi\text{-YbBO}_3$ und geschmolzenem B_2O_3 . Weiteres Aufheizen führte im Temperaturbereich $1000 - 1100 \text{ °C}$ zu einer vollständigen Umwandlung in die

Hochtemperaturmodifikation μ -YbBO₃. Ein anschließendes Abkühlen der Phase führt zwischen 700 und 600 °C zu einem Wiederauftreten der Raumtemperaturphase π -YbBO₃, und zu einer

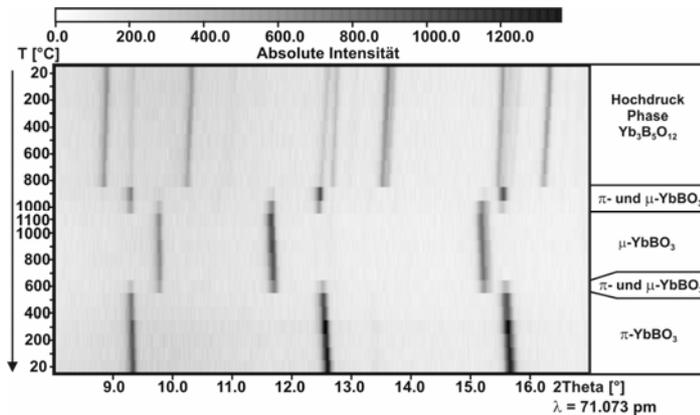


Abbildung 4.43 In-situ Pulverdiffraktogramme zur Phasenumwandlung und Zersetzung von Yb₃B₅O₁₂.

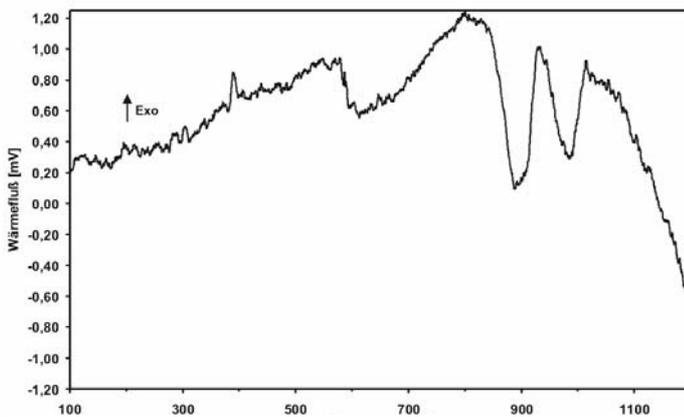


Abbildung 4.44 Aufheizkurve der DTA-Messung von Yb₃B₅O₁₂.

vollständigen Umwandlung in π -YbBO₃ unterhalb von 500 °C. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

Diese Ergebnisse wurden mittels einer DTA Messung zwischen Raumtemperatur und 1200 °C überprüft. Während der Heizphase traten zwischen 844 – 933 °C und 934 – 1016 °C breite endotherme Effekte in der DTA-Kurve auf (Abb. 4.44), die in guter Korrelation zur Zersetzung in die Mischung aus μ -YbBO₃ und π -YbBO₃ und die anschließende vollständige Umwandlung von π -YbBO₃ in die Hochtemperaturmodifikation μ -YbBO₃ stehen. Es konnte zwischen Raumtemperatur und 1200 °C kein Gewichtsverlust während der thermogravimetrischen Messung der Probe festgestellt werden. Woraus zu schließen ist, dass der Überschuss an B₂O₃ vermutlich als Glas vorliegt.

4.5.8 Magnetische Eigenschaften

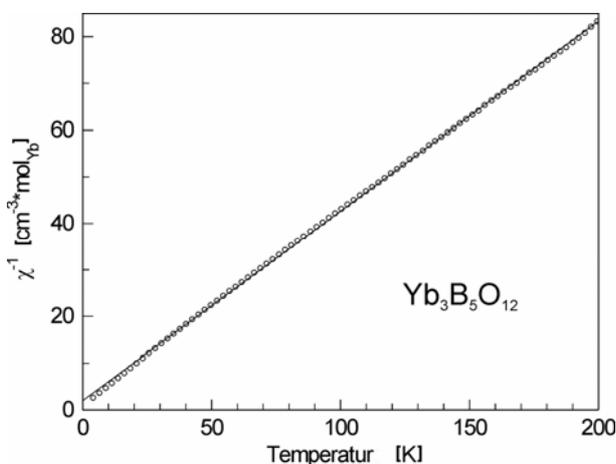


Abbildung 4.45 Inverse magnetische Suszeptibilität von Yb₃B₅O₁₂ als Funktion der Temperatur, im Bereich 3 – 200 K.

Die magnetische Suszeptibilität der polykristallinen Pulverprobe von Yb₃B₅O₁₂ wurde mit einem MPMS SQUID Magnetometer im Temperaturbereich von 3 bis 300 K, bei magnetischen Flussdichten von bis zu 1 T, ermittelt. Die Proben wurden auf eine Temperatur von 3 K ohne magnetisches Feld abgekühlt und langsam im angelegten äußeren Feld auf Raumtemperatur aufgeheizt. Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Yb₃B₅O₁₂, bei einem äußeren Feld von 1 T, ist in Abbildung 4.45

dargestellt. Die Verbindung zeigt Curie-Weiss Verhalten, mit einer kleinen negativen Weiss-Konstante von $-4,8(5)\text{K}$, nahe idealem Paramagnetismus des freien Ions. Das experimentelle magnetische Moment der Verbindung beträgt $4,44(1) \mu_{\text{B}}$ pro Yb-Atom und stimmt somit gut mit dem Literaturwert ($\mu_{\text{eff}} = 4,54 \mu_{\text{B}}$)^[75] des freien Ions Yb^{3+} , gemäß $\mu_{\text{eff}} = g[J(J + 1)]^{1/2}$, überein. Die Curie-Temperaturen (Weiss-Konstanten) wurden aus der Extrapolation der $1/\chi$ gegen T auf $1/\chi = 0$ ermittelt. Es wurde keine magnetische Ordnung innerhalb des Messbereichs festgestellt. Die leicht negative Weiss-Konstante könnte ein Anzeichen für antiferromagnetische Ordnung bei sehr tiefen Temperaturen sein.

Experimente mit kleineren Kationen als Holmium im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ gleich 1 : 3 (siehe Kap. 4.2.1.1), als auch 2 : 3 und 1 : 2 (siehe Kap. 4.1), führten zu den neuen Phasen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$), welche homöotyp zum Beryllo-Silicat Semenovit sind. Anschließende Versuche der phasenreinen Darstellung der Verbindungen mittels stöchiometrischen Einwaagen entsprechend der aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Zusammensetzung waren ebenso erfolgreich. Mit der strukturellen Verwandtschaft zwischen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) und dem Beryllo-Silicat Semenovit war es erstmals sicher möglich, eine Silicat-analoge Struktur zu realisieren, in der alle Tetraederpositionen, die ursprünglich mit Si / Be besetzt waren (Semenovit), durch Bor zu substituieren (homöotype Struktur zu Semenovit). Dies bestätigt eindrucksvoll, dass die Verwendung von Hochdruck die Stabilisierung von Bor auf tetraedrischen Siliciumpositionen in Silicaten ermöglicht. Weiterhin geben diese Ergebnisse einen direkten Hinweis auf die Rolle der Minerale in der oberen Erdkruste, in dem Sie bestätigen, dass diese Minerale eine effektive Senke für Bor unter extremen Bedingungen von hohem Druck und hoher Temperatur darstellen. Nachdem Untersuchungen bezüglich der Strukturchemie der Borate im Druckbereich ab 10 GPa selten sind, haben diese Betrachtungen ein völlig neues Gebiet der Forschung, mit fundamentalen Konsequenzen für geologische Fragestellungen bezüglich der Rolle des Elements Bor, eröffnet. Tabelle 4.5 zeigt wiederum die Zusammenfassung der zum jetzigen Zeitpunkt bekannten Phasen im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$. Nochmals rot hervorgehoben sind alle während dieser Arbeit hinzugekommen Phasen.

Tabelle 4.5 Zusammenfassung der derzeit im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ bekannten Phasen.

Zusammensetzung	$\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$	Ln	Anmerkungen
π - LnBO_3	1 : 1	Ce-Nd, Sm-Lu	RT Pseudo hex. Phase
μ - LnBO_3	1 : 1	Sm – Lu	HT Calcit verwandte Struktur
λ - LnBO_3	1 : 1	La – Eu	Aragonit Struktur
β - LnBO_3	1 : 1	Yb, Lu	Calcit Struktur
ν - LnBO_3	1 : 1	Ce – Nd, Sm – Dy	trikline Phasen (H-NdBO ₃)
H- LnBO_3	1 : 1	La, Ce	monokline Phasen (H-LaBO ₃)
χ - LnBO_3	1 : 1	Dy, Ho, Er	trikline Phasen
Ln_3BO_6	3 : 1	La, Pr – Lu	$((\text{LnO})_3\text{BO}_3)$
$\text{Ln}_{26}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{27}$	13 : 4	La	$(8 \text{La}_3\text{BO}_6 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Ln}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$	ca. 8,7 : 4	Gd	
α - LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd, Sm – Lu	monoklin
β - LnB_3O_6	1 : 3	Sm, Gd, Tb, Dy – Lu	orthorhombisch (<i>Pnma</i>)
γ - LnB_3O_6	1 : 3	La – Nd	orthorhombisch (<i>Pca2₁</i>)
LnB_5O_9	1 : 5	Sm – Er	Pentaborate (über Precursor)
„ $\text{Ln}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ “	1 : 6	Dy	mikrokristallin
$\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{17}$	1 : 3,5	La	$(4 \times \text{La}(\text{BO}_2)_3) + \text{B}_2\text{O}_3$
α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Sm, Eu – Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$	1 : 2	Gd, Dy	Dy-Phase mittels Flux-Synthese
$\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$	2 : 3	Dy, Ho	kantenverknüpfte Tetraeder
$\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	3 : 5	Er – Lu	homöotyp zum Beryllo-Silicat Mineral Semenovit

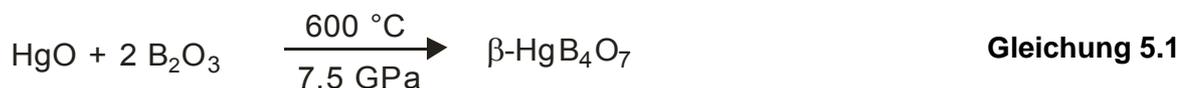
5 Neue Übergangsmetall Borate

Hauptsächlich wurden in dieser Arbeit Lanthanoid-Borate behandelt. Da jedoch die meisten der Lanthanoidkationen paramagnetisch sind, werden Festkörper-NMR Untersuchungen an den in den Verbindungen enthaltenen ^{11}B Kernen erheblich erschwert. Dennoch wäre gerade in Anbetracht der Vielzahl an neuen strukturellen Merkmalen, die während dieser Arbeit dargestellten Verbindungen, die erst unter den verwendeten extremen Hochdruck- / Hochtemperatur Bedingungen realisierbar sind, eine Betrachtung der chemischen Verschiebung der ^{11}B Kerne von großem Interesse. Insbesondere Verbindungen mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern könnten diesbezüglich völlig neue Ergebnisse liefern. Somit wurde auch versucht diamagnetische Borate unter diesen extremen Reaktionsbedingungen darzustellen, die neuartige strukturelle Merkmale, wie z.B. die Kantenverknüpfung von BO_4 -Tetraedern, aufweisen. Hierzu wurden in Anregung durch Priv.-Doz. Dr. M. Weil (Universität Wien) Synthesen in den Systemen $\text{HgO} / \text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{CdO} / \text{B}_2\text{O}_3$ durchgeführt. In den folgenden Kapiteln 5.1 und 5.2 werden die Synthesen und Charakterisierungen der neuen Übergangsmetall-Borate $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$ (Kap. 5.1) und CdB_2O_4 (Kap. 5.2) wiedergegeben.

5.1 $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$, ein neuer Vertreter in der Reihe der isotypen $\text{M}^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ Verbindungen ($\text{M}^{\text{II}} = \beta\text{-Ca, Sr, Pb, Eu}$)

5.1.1 Synthese von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$

Quecksilber(II)oxid und Boroxid wurden gemäß Gleichung 5.1 in einem molaren Verhältnis von 1:2 unter Hochtemperatur- / Hochdruckbedingungen im Walker-Modul umgesetzt.



Die Synthese wurde in einem 18/11 Assembly durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischung wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $7,5 \text{ GPa}$ statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von 10 min Aufheiz-, 15 min Halte-, und 20 min Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem

Assembly herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

β -HgB₄O₇ wurde als kristallines Produkts in einer Mischung mit sehr kleinen Quecksilbertropfen erhalten. Die Probe wurde vorsichtig unter dem Mikroskop mit Skalpell und Pinzette von den anhaftenden metallischen Quecksilberkugeln befreit, um ein phasenreines Produkt zu erhalten. Die Substanz ist luft- und wasserunempfindlich, und kristallisiert in Form dünner blass gelber Nadeln.

5.1.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen (Isotypie zu MB₄O₇ (M = Sr ^[181–183], Pb ^[184], Eu ^[128, 129]) und β -CaB₄O₇ ^[178]).

5.1.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe 0,06 x 0,03 x 0,02 mm³ auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Es wurden 3773 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 1016 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{int} = 0,035$) (Tabelle 11.126). Eine Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen entsprechend $h0l$ mit $h + l \neq 2n$, $h00$ mit $h \neq 2n$, und $0k0$ mit $k \neq 2n$ führte zu den Raumgruppen $Pmn2_1$ und $Pmnm$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmn2_1$ die richtige Raumgruppe ist. Die Verfeinerung zeigte weiterhin das es sich bei dem untersuchten Kristall um einen Inversionszwilling handelt. Der Zwillingsanteil wurde dementsprechend mit verfeinert. Die Lagen der Hg-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab.11.126 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.127, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.128, 11.129 und 11.130 zusammengefasst.

5.1.4 Kristallstruktur von β -HgB₄O₇

Entsprechend der Druck-Koordinationsregel ^[2], ist die Hochtemperatur-/Hochdruckphase β -HgB₄O₇ ausschliesslich aus eckenverknüpften BO₄-Tetraedern aufgebaut. Die neue Phase ist

isotyp zu den bereits bekannten Normaldruck-phasen SrB_4O_7 [181–183], PbB_4O_7 [184], EuB_4O_7 [128, 129], und der Hochdruck-phase $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$ [178]. Tabelle 11.132 zeigt einen Vergleich der Gitterparameter der isotypen Verbindungen.

Abbildung 5.1 zeigt die Kristallstruktur von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$, bestehend aus einem Netzwerk von eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern, die entlang [001] Kanäle aus vier- und sechsgliedrigen Ringen formen. Die Quecksilber Kationen sind in die

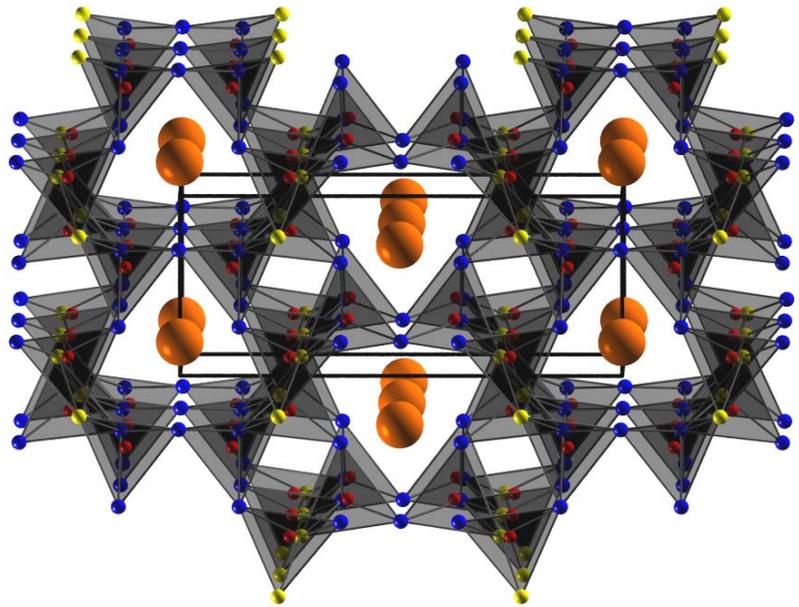


Abbildung 5.1 Kristallstruktur von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$, Blick entlang [001]. Hg^{2+} (orange); $\text{O}^{[2]}$ (blau); $\text{O}^{[3]}$ (gelb).

sechsgliedrigen Ringe eingelagert, wogegen die viergliedrigen Ringe leer verbleiben. Abbildung 5.2 stellt die hochkondensierte Schicht entlang [100] dar, welche teilweise aus dreifachverbrückenden Sauerstoffatomen $\text{O}^{[3]}$ (gelbe Kugeln) aufgebaut ist. Analoge Schichten finden sich auch in einigen anderen Boraten, wie z.B. $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ [177], $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$) [155, 185], und einigen Mineralen wie Tunnelit ($\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) [186], Strontioginorit ($(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) [187], Aristarianit ($\text{Na}_2\text{Mg} [\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_4]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) [188], und der Hochdruckmodifikation von B_2O_3 [97]. Auch

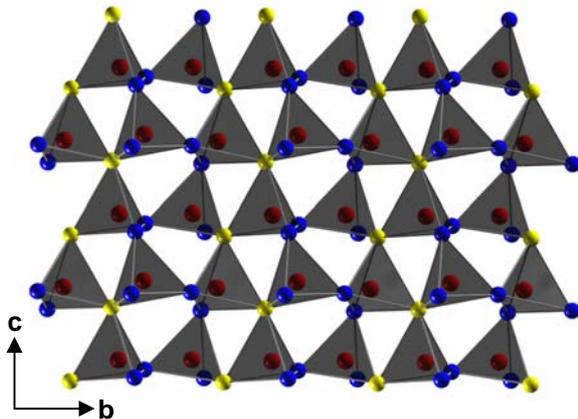


Abbildung 5.2 Ansicht der hochkondensierten BO_4 -Schicht in $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$. $\text{O}^{[2]}$ (blaue Kugeln); $\text{O}^{[3]}$ (gelbe Kugeln).

die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen *meta*-Borate $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) weisen eine analog aufgebaute Schicht auf. Zur topologischen Betrachtung der Ringgrößen innerhalb der Struktur, wurden Kreisklassenspektren berechnet, welche die relative Häufigkeit von B_nO_n Ringen der Größen $n = 3 - 10$ angeben. Die Ergebnisse, welche identisch mit denen der isotypen Phasen MB_4O_7 ($\text{M} = \text{Sr}$ [181–183], Pb [184], Eu [128, 129]) und $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$ [178] sind, zeigt Tabelle 11.131. Eine Betrachtung der B–O Abstände innerhalb der Kristallstruktur von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$ zeigt eine Variation zwischen 143 und

154 pm. Die B–O Abstände innerhalb der OB_3 -Gruppen, um die dreifach koordinierten Sauerstoffatome der Verbindung, sind mit 152–154 pm, und einem Durchschnittswert von 152,7 pm, die längsten in der Kristallstruktur (Tab. 11.128). Die entsprechenden durchschnittlichen B– $\text{O}^{[3]}$ Abstände in den isotypen Verbindungen sind 155,0 pm (SrB_4O_7), 155,4 pm (PbB_4O_7), 154,4 pm (EuB_4O_7), und 153,7 pm ($\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$). Die O–B–O Winkel in den zwei kristallographisch

unabhängigen BO_4 -Tetraedern liegen zwischen 105° und 119° , mit einem Durchschnitt von $109,4^\circ$ (Tabelle 11.130). Die $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ Winkel innerhalb der OB_3 -Gruppe sind $116,6(5)^\circ$, $116,8(3)^\circ$, und $120,0(5)^\circ$, mit einem Durchschnittswert von $117,8^\circ$ (Tabelle 11.130). Die Hg^{2+} Kationen sind durch 15 Sauerstoffatome koordiniert (Abb. 5.3). Die $\text{Hg}-\text{O}$ Abstände liegen im Bereich 237 – 315 pm, mit einem sehr hohen Durchschnittswert von 282 pm (Tabelle 11.129). Bemerkenswert ist, dass die isotype Calcium-Verbindung zwar die gleiche hohe Koordination durch Sauerstoff aufweist (242 – 316 pm), allerdings mit einem erheblich geringeren Durchschnittsabstand von 265 pm.

Zur weiteren Untersuchung des Strukturmodells wurden die Valenzsummen der Atome in der Kristallstruktur von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$ mit dem Bondlength-/Bondstrength- und CHARDI-Konzept berechnet

(Tab. 11.133). Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der Atome wurden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Weiterhin wurden gitterenergetische Berechnungen zu den Verbindungen mit dem Programm MAPLE durchgeführt^[78], und die Ergebnisse mit denen der Summe der Gitterenergien des binären Oxids HgO und der Hochdruckphase von B_2O_3 verglichen [$1 \cdot \text{HgO}$ (4050 kJ mol^{-1})^[222] + $2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$ ($21938 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[97]]. Die Abweichungen des berechneten Wertes von $47937 \text{ kJ mol}^{-1}$, vom MAPLE-Wert aus den binären Oxiden ($47926 \text{ kJ mol}^{-1}$), beträgt 0,02%.

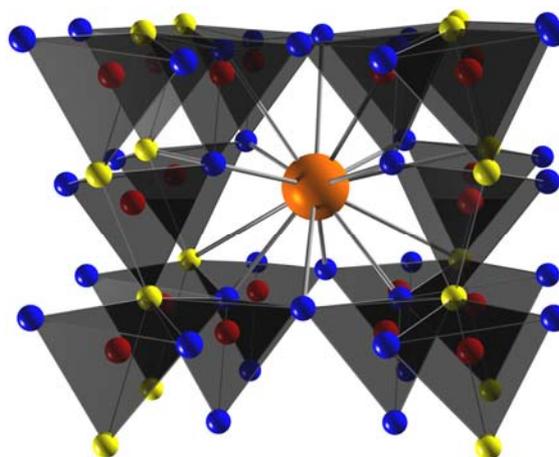
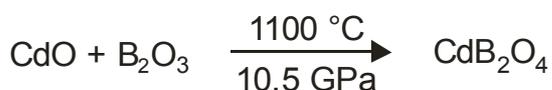


Abbildung 5.3 Koordination von Hg^{2+} in der Kristallstruktur von $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$.

5.2 „ CdB_2O_4 “ – Eine Analogie zu BaGa_2O_4 und den Phasen $\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{N}_4$ (M = Ca, Sr, Cd)

5.2.1 Synthese von CdB_2O_4

CdB_2O_4 wurde unter Hochdruck- / Hochtemperaturbedingungen im Walker-Modul bei 10,5 GPa und 1100°C dargestellt (Gl. 5.2).



Gleichung 5.2

Die Synthese wurde in einem 14/8 Assembly durchgeführt. Eine den BN-Tiegel füllende Menge der oben angegebenen Oxidmischung wurde im Achatmörser fein zerrieben und unter stetigem

Verdichten der Eduktmischung in den Tiegel gefüllt. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 10,5 GPa statt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Heizrampe von jeweils 10 min Aufheiz-, Halte- und Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 9 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst, mit einem Körner mit Hartmetallspitze aufgebrochen und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

CdB_2O_4 wurde als phasenreines kristallines Produkt erhalten. Die Substanz ist luft- und wasserunempfindlich, und kristallisiert in Form dünner farblos bis blass gelber Plättchen.

5.2.2 Analytik

Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte zunächst anhand der Röntgenbeugungsexperimente in Kombination mit chemischen Plausibilitätsüberlegungen. Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) an Pulverproben der Verbindung war es möglich, die Elemente Cd, B, O qualitativ nachzuweisen und, mit eingeschränkter Genauigkeit für Bor, auch quantitativ zu ermitteln. Bor ist bedingt durch die Kohlenstoff Beschichtung der Probe für die EDX-Messungen, quantitativ schlecht nachweisbar, da der Kohlenstoff Peak im EDX mit dem Messpeak für Bor überlagert. Die Quantifizierung der Zusammensetzung ergab [Atom %] (theoretische Werte): 13,7% Cd (14,3%), 20,7% B (28,6%), und 65,6% O (57,1%).

5.2.3 Kristallstrukturbestimmung von CdB_2O_4

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Einkristall der Größe $0,04 \times 0,03 \times 0,02 \text{ mm}^3$ auf einem Stoe IPDS I Diffraktometer. Es wurden 5149 Reflexintensitäten vermessen, aus denen 907 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft wurden ($F_o^2 \geq 0 \sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0,046$) (Tabelle 11.134). Aufgrund der Auslöschungsbedingungen ergaben sich die Raumgruppen $P6_3$, $P6_3/m$ und $P6_322$. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, dass die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P6_3$ vermutlich die richtige Raumgruppe ist. Die Strukturverfeinerung zeigte allerdings einen ungewöhnlich hohen $wR2$ Wert von 0,143. Weitere Strukturverfeinerungsversuche und die strukturelle Verwandtschaft zu BaGa_2O_4 ^[223] legten den Schluss nahe, dass es sich um eine Verzwillingung des Kristalls handelte. Aufgrund der meroedrischen Verzwillingung von BaGa_2O_4 , wurden zunächst auf dieser Basis die Reflexe der beiden Individuen mittels der Zwillingsmatrix [0 1 0, 1 0 0, 0 0 -1] separiert. Eine erhebliche Verbesserung des $wR2$ -Wertes auf 0,0360 war die Folge, und die Struktur konnte mit einem Zwillingsanteil von 45% zufriedenstellend verfeinert

werden. Die Lagen der Cd-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden. Die Lagen der B- und O-Atome wurden anschließend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 11.135 enthalten, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tab. 11.136, interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen Tab. 11.137, 11.138 und 11.139 zusammengefasst.

5.2.4 Kristallstruktur von CdB_2O_4

Die Verbindung CdB_2O_4 kristallisiert in einer Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern (Abb. 5.4). Gemäß ${}^3_{\infty}[(\text{B}_2^{[4]}\text{O}_4^{[2]})^{2-}]$ sind alle Sauerstoffatome an je zwei Boratome gebunden. Die Struktur von CdB_2O_4 ist separierbar in Schichten kondensierter B_6O_6 -Sechseringe,

die senkrecht zu $[001]$ stehen. Innerhalb dieser Schichten liegen zwei Sorten (R1 und R2) B_6O_6 -Sechseringe vor. Während R1 aus Tetraedern besteht, deren Spitzen alternierend nach $[001]$ und $[00\bar{1}]$ zeigen, wechseln bei R2 drei Tetraeder, deren Spitzen nach $[001]$ zeigen, mit drei Tetraedern, deren Spitzen nach $[00\bar{1}]$ gerichtet sind, ab. R1 tritt drei mal so häufig auf wie R2. Die Schichten aus B_6O_6 -Sechseringen sind entlang $[001]$ gestapelt (Abb. 5.5). Die Verknüpfung der Schichten erfolgt über die Atome O1 und O2 unter Ausbildung von B_4O_4 -Viererringen sowie weiteren B_6O_6 -

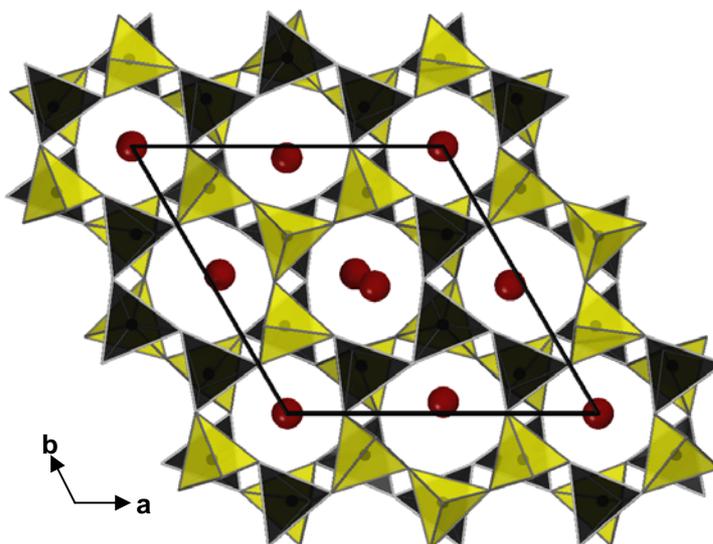


Abbildung 5.4 Kristallstruktur von CdB_2O_4 , mit Blick entlang $[001]$. Die farbliche Unterscheidung der BO_4 -Tetraeder zeigt deren Orientierung an. Up (gelb), Down (schwarz).

Sechseringen, welche jeweils senkrecht zu $[100]$ und $[010]$ stehen. Strukturelle Ähnlichkeiten existieren damit zu den Verbindungen BaGa_2O_4 ^[223] und CaP_2N_4 bzw. SrP_2N_4 ^[224], welche ebenfalls hexagonal kristallisieren und aus entlang $[001]$ gestapelten kondensierten M_6O_6 -Sechseringen aufgebaut sind. Zur topologischen Betrachtung der Ringgrößen innerhalb der Struktur, wurden Kreisklassenspektren berechnet, welche die relative Häufigkeit von B_nO_n Ringen der Größen $n = 3 - 10$ angeben (Tab. 11.140).

Die B–O Bindungslängen in CdB_2O_4 variieren zwischen 138 – 151 pm. Die O–B–O Winkel nehmen Werte zwischen 105 und 113° an. Die B–O–B-Bindungswinkel variieren zwischen 122 und 180°. Der B–O–B-Winkel von 180° ist durch die hexagonale Symmetrie der Elementarzelle erzwungen. Dieser 180°-Winkel dürfte nur im Mittel durch die Schwingungen der B–O–B-Gruppe existieren. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden bei der genauen strukturellen Untersuchung von Silicaten mit Si–O–Si-Bindungswinkeln von 180° gemacht. Es treten hier stets sehr große Schwingungsellipsoide senkrecht zu den Si–O-Bindungen auf^[98], analog zum Verhalten von O1 und den darüber verknüpften Boratomen B1 und B2 in der Struktur von CdB_2O_4 (Abb. 5.6).

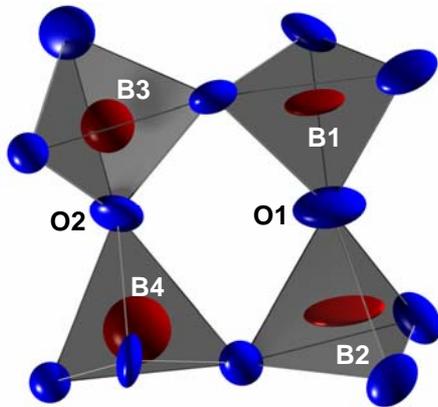


Abbildung 5.6 Thermische Auslekkungsellipsoide in den Schichtenverknüpfenden BO_4 -Tetraedern innerhalb der Kristallstruktur von CdB_2O_4 (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 90%).

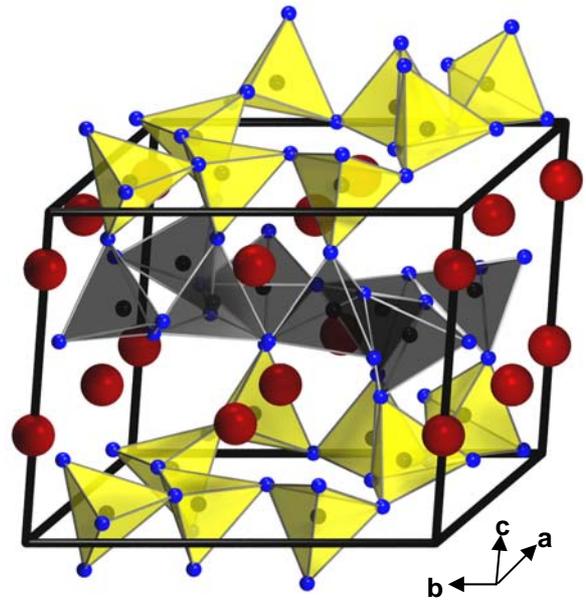


Abbildung 5.5 Schichtenverknüpfung in der Kristallstruktur von CdB_2O_4 . Schichten farblich alternierend visualisiert.

B2 in der Struktur von CdB_2O_4 (Abb. 5.6). Diese Befunde legen nahe, daß auch der B–O–B-180°-Winkel in CdB_2O_4 einem Mittelwert entspricht. Daraufhin wurde versucht, das Atom O1, welches die B_6O_6 -Sechseringe entlang [001] verknüpft und diesen Winkel aufweist, fehlgeordnet zu verfeinern. Dies führte jedoch regelmäßig zum sofortigen Divergieren der Verfeinerung.

Die Cadmium-Ionen auf den Cd1-Lagen sind in CdB_2O_4 von 7 Sauerstoffatomen koordiniert, während Cd2 von 12 Sauerstoffatomen umgeben ist (Tab. 11.138). Die Angaben basieren auf MAPLE-Rechnungen.

Zur weiteren Untersuchung des Strukturmodells wurden die Valenzsummen der Atome in der Kristallstruktur von CdB_2O_4 mit dem Bondlength- / Bondstrength- und CHARDI-Konzept berechnet (Tab. 11.141). Die mittels

Röntgenstrukturanalyse ermittelten formalen Ladungen der Atome wurden im Rahmen der Genauigkeit der Konzepte bestätigt. Weiterhin wurden gitterenergetische

Berechnungen zu den Verbindungen mit dem Programm MAPLE durchgeführt^[78], und die Ergebnisse mit denen der Summe der Gitterenergien des binären Oxids CdO und der Hochdruckphase von B_2O_3 verglichen [$1 \cdot \text{CdO}$ (4105 kJ mol^{-1}) + B_2O_3 -II ($21938 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[97]. Die Abweichungen des berechneten Wertes von $26160 \text{ kJ mol}^{-1}$, vom MAPLE-Wert aus den binären Oxiden ($26043 \text{ kJ mol}^{-1}$), beträgt 0,45%.

5.2.5 Untersuchungen zur thermischen Stabilität von CdB_2O_4

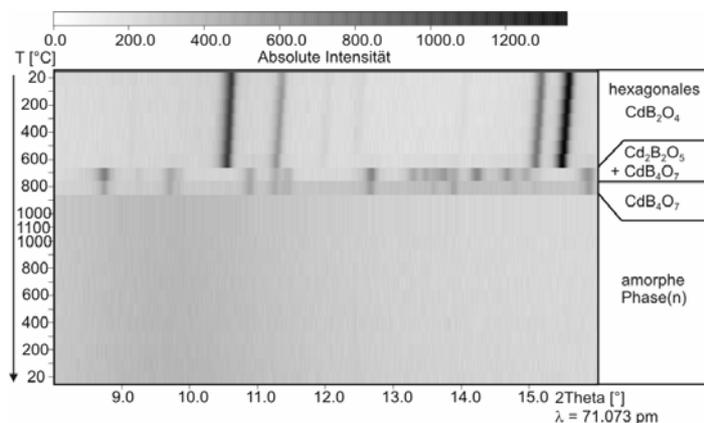


Abbildung 5.7 In-situ Pulverdiffraktogramme zur Phasenumwandlung und Zersetzung von CdB_2O_4 .

Zur Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens der neuen Verbindung CdB_2O_4 , wurden in-situ Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Kontinuierliches Aufheizen der Probe, führte im Temperaturbereich zwischen 600 – 700 °C zu einer Zersetzung der Verbindung in eine Mischung aus $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ und CdB_4O_7 . Weiteres Aufheizen führte im Temperaturbereich 700 – 800 °C zu einer

vollständigen Umwandlung in CdB_4O_7 . Oberhalb von 800 °C wurde die untersuchte Probe amorph. Ein anschließendes Abkühlen der Phase führt zu keiner weiteren Umwandlung oder Rekristallisation. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die neuen Verbindungen β - HgB_4O_7 und CdB_2O_4 weisen keine kantenverknüpften BO_4 -Tetraeder in ihren Kristallstrukturen auf. Somit ist das eigentliche Ziel, die Realisierung von kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern in Boratverbindungen mit nicht paramagnetischen Metallkernen, leider nicht erreicht worden. Dennoch stellen beide Verbindungen interessante neue Übergangsmetall-Borate dar, die im Falle von β - HgB_4O_7 eine strukturelle Erweiterung der Quecksilber-Borate darstellen, und mit CdB_2O_4 sowohl strukturell als auch bezüglich der Zusammensetzung ein völlig neuartiges Borat repräsentieren. Weiterhin schlägt CdB_2O_4 aufgrund seiner Homeotypie zu BaGa_2O_4 ^[223] und CaP_2N_4 bzw. SrP_2N_4 ^[224] eine Brücke zwischen den Boraten und den Galaten, als auch den Phosphornitriden. Diese strukturchemische Verwandtschaft wirft völlig neue Fragen und Möglichkeiten für die Strukturchemie der Borate auf.

6 Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Untersuchungen zum Hochdruckverhalten von Boraten konnten verschiedene neue Phasen dargestellt werden, wodurch sowohl das Wissen um die Stabilitätsbereiche, als auch das Wissen zu den Eigenschaften dieser Verbindungen erweitert werden konnte. Im Bereich der Borate mit dem Strukturelement der kantenverknüpften BO_4 -Tetraeder (α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$) konnte dieses ungewöhnliche Strukturelement durch die Synthese weiterer isotyper Phasen nochmals bestätigt und die bisherigen Grenzen des Stabilitätsbereichs dieser Phasen abgesteckt werden. Dies stellt eine gute Grundlage für weitere theoretische Betrachtungen wie z.B. DFT-Rechnungen (Dichte Funktional Theorie) an den bisher erhaltenen Verbindungen mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern dar. Die Synthese einer Verbindung mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern, die über Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden untersucht werden könnte, gelang bisher nicht. Im unteren Druckbereich fanden sich als Vorstufen der Verbindungen $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ und α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ zunächst die Phasen mit der Zusammensetzung β - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ und darunter die triklinen Orthoborate (ν - REBO_3). Neben den hier vorgestellten Untersuchungen zur Druckabhängigkeit, wurden von Huppertz Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Synthesen unter lastendem Hochdruck durchgeführt, die zu neuen wasserhaltigen Zwischenstufen führten ($\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$)^[40]. In diesem Zusammenhang ist herauszustellen, dass Synthesen unter Ausschluss von Wasser durchweg schlechter verliefen, als Synthesen, in denen Spuren von Wasser durch partielle Hydrolyse des B_2O_3 als Mineralisator dienten.

Im Bereich der *meta*-Borate gelang es zum einen, isotype Verbindungen β - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ durch Ausnutzung der Druck-Homologen-Regel auch für die kleineren Lanthanoid-Ionen darzustellen, als auch einen neuen Strukturtyp für die größeren Lanthanoid-Ionen zu realisieren (γ - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$). Im Rahmen der vorangegangenen Experimente trat immer wieder eine Nebenphase auf, die nach struktureller Aufklärung ($\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$) auch gezielt einphasig dargestellt werden konnte. Diese Phase ist homöotyp zu einem Silicat namens Semenovit, womit grundsätzlich die Möglichkeit aufgezeigt wird, Silicat-analoga Strukturen im Bereich der Borate zu realisieren (Schrägbeziehung $\text{B} \rightarrow \text{Si}$). Aufgrund dieser Erkenntnisse bzgl. der Realisierung Silicat-analoger Strukturen kann die Frage nach einer Erhöhung der Koordinationszahl am Bor von vier auf fünf oder wahrscheinlicher sechs, analog zum Silicium, als durchaus möglich angesehen werden. Kritisch anzumerken ist jedoch, dass der notwendige Druckbereich vermutlich weit über unseren synthetischen Möglichkeiten liegt. Dennoch sollte die Realisierung höherer Koordinationszahlen am Bor mit Hilfe der beheizten Diamantstempelzellentechnik versucht werden.

Abschließend kann, bezüglich der hier dargestellten Ergebnisse, die Annahme vertreten werden, dass bei den direkten Synthesen im Bereich von 10 GPa, bei denen keine Nebenprodukte anfallen, ausschließlich tetraedrisch koordiniertes Bor in den synthetisierten Boraten zu beobachten ist. Die

Kantenverknüpfung von BO_4 -Tetraedern kann bereits durch einen Synthesedruck von 6,3 GPa realisiert werden, wobei die Frage nach einem Steuerungsinstrument vorerst unbeantwortet bleibt.

Die metastabilen Hochdruckmodifikationen besitzen durchweg hohe thermische Stabilitäten und Dichten, die teilweise um 25 % über denen der Normaldruckmodifikationen liegen. Neben der Koordinationszahlerhöhung von $\text{B}^{[3]}$ nach $\text{B}^{[4]}$ ist eine Tendenz zur partiellen Erhöhung der Koordinationszahl am Sauerstoff ($\text{O}^{[2]}$ nach $\text{O}^{[3]}$), sowie eine deutliche Erhöhung der Koordinationszahlen an den Metall-Ionen, welche besonders gut am Beispiel des Übergangs α - HgB_4O_7 (Hg^{2+} , CN: 7) nach β - HgB_4O_7 (Hg^{2+} , CN: 15) zu erkennen ist, zu beobachten.

Innerhalb dieser Arbeit war die Klärung der Stabilitätsbereiche neuer Phasen in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ ein erstes Ziel. Bezüglich der Zusammensetzungen 1 : 2 und 1 : 3 konnten bereits eine Vielzahl von Erkenntnissen gewonnen werden, wobei die Bearbeitung der Verhältnisse 2 : 3, aus dem die Versuche zur Kantenverknüpfung von BO_4 -Tetraedern in Boraten hervorging, und 3 : 5 ($\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$) für die größeren Kationen fortzuführen ist (Abb. 6.1).

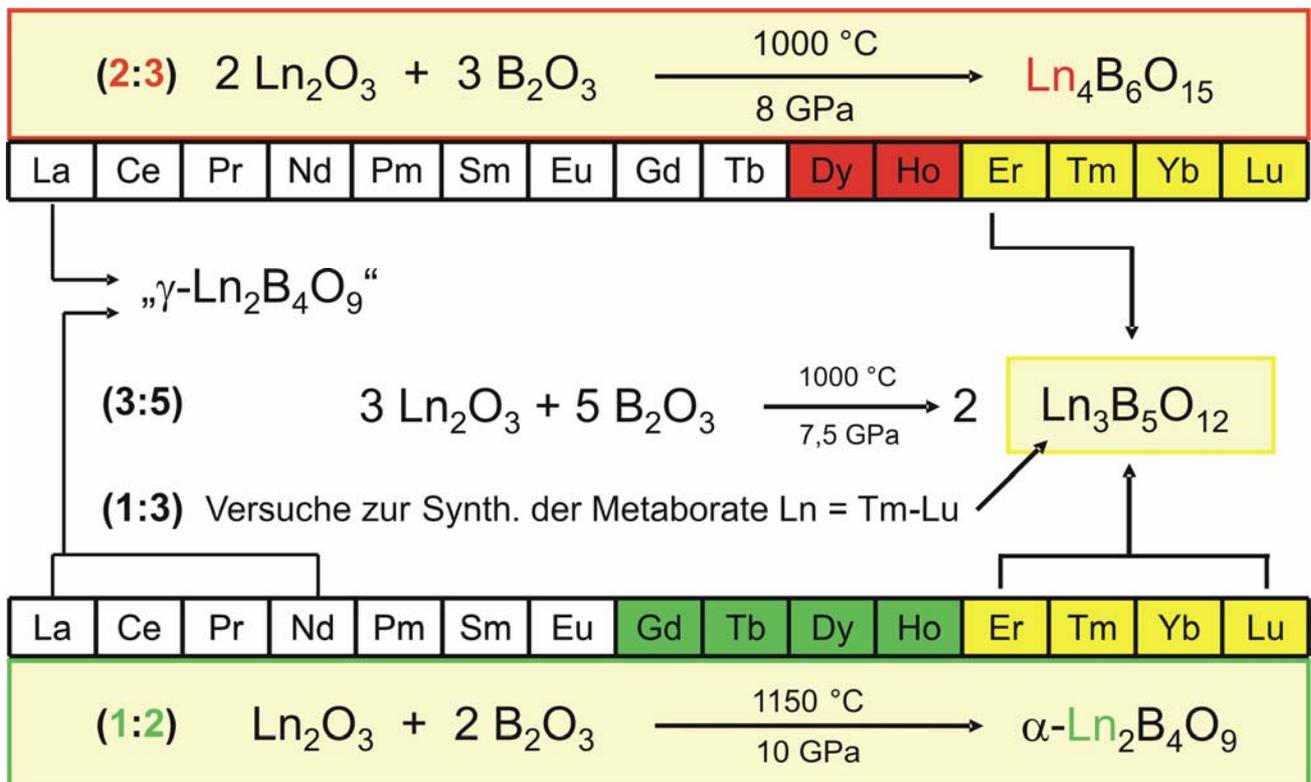


Abbildung 6.1 Hochdruck-Reaktionen im System $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$.

Dies betrifft auch die neuen Phasen der angenommenen Zusammensetzung „ γ - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ “, welche erstmals bei Synthesen im Verhältnis 2 : 3 bei den größeren Lanthanoid-Ionen auftraten, aber auch stöchiometrisch (1 : 2) dargestellt werden konnten. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Silicat-analoge Phase, welche polysynthetische Zwillinge ausbildet.

Die Synthese von Lanthanoid-Boraten mit höheren Oxidationsstufen sollte im Rahmen eines druckinduzierten Valenzwechsels durch die Anwendung von Druck bevorzugt durchgeführt werden können. Innerhalb der Synthesen zeigte sich aber, dass die reduzierenden Eigenschaften des

hexagonalen Bornitrids, welches als Kapselmaterial verwendet wurde, die Ausbildung der niedrigeren Oxidationsstufe begünstigte. So fand sich beispielsweise bei der Synthese des α - $\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_9$ und den Versuchen zu den Europium *meta*-Boraten immer ein gewisser Anteil an EuB_4O_7 und $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_4$. Aus diesem Grund sollte insbesondere bei Einsatz von Cerdioxid Mo- oder Pt-Folie zur Anwendung kommen, um somit das Reduktionsvermögen des h-BN gezielt zu unterbinden.

Die bisher nur stichpunktartig ausgeführten Synthesen im Bereich der Übergangsmetall-Borate sollten systematisch ausgebaut werden, wobei zunächst auf eine starke Variation des Ionenradius Wert gelegt werden sollte. In einem zweiten Schritt sollte dann auch die formale Ladung des Kations möglichst stark variiert werden, um genauere Aussagen über die Rolle des Kations bei der Darstellung von metastabilen Hochdruck-Boraten machen zu können. Diesbezüglich steht nach wie vor die Synthese einer Verbindung mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern aus, welche NMR-spektroskopische Daten bzgl. der chemischen Verschiebung von ^{11}B liefern kann. Diese Ergebnisse sind für die Diskussion der strukturellen Eigenschaften von Gläsern, in denen Borate eine wesentliche Rolle spielen, von großer Bedeutung. Übergangszustände mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern spielen dort bisher keine Rolle, können aber auch nicht ausgeschlossen werden. Dementsprechend ist die Synthese nicht-paramagnetischer Proben mit kantenverknüpften Tetraedern ein primäres Ziel weiterer Forschungsarbeiten.

Wie bereits angesprochen wurde, sind Untersuchungen bzgl. der Synthese von Boraten unter Hochdruck-Bedingungen im Gegensatz zur Fülle der Untersuchungen unter Normaldruck selten. Aufgrund der Annahme, daß sich die größten borathaltigen Mineralvorkommen in der Erdkruste, d.h. in den ersten 30 Kilometern befinden, wurden experimentelle Untersuchungen lange Zeit nur bis zu einem Druck von 1 GPa durchgeführt. Die Entdeckung von Hochdruck-Metamorphismus in Gesteinen der Erdkruste bei einer Tiefe von 100 km warf interessante petrologische und geochemische Fragen nach dem Schicksal der Borate auf, die mit der Erdkruste in entsprechende Tiefen verschoben wurden ^[225]. Eine Reihe von Studien erfolgten durch Werding und Schreyer ^[95], die experimentellen Daten bzgl. der Synthese und Stabilitätsverhältnisse verschiedener Borosilicate und Borate aufgrund ihrer begrenzten technischen Möglichkeiten nur im Druckbereich zwischen 3 und 5 GPa sammelten. In wenigen Fällen wurden Multianvil-Experimente bis zu einem Druckbereich von 10 GPa in Zusammenarbeit mit dem BGI in Bayreuth durchgeführt.

Mit der hier vorgestellten Hochdrucksynthese der Borate $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) gelang nun der Zugang in einen Bereich Silicat-analoger Strukturen. Dieser Weg sollte in weiteren Arbeiten ausgebaut werden, um mehr Erkenntnisse darüber zu erlangen, inwieweit Bor die Rolle von Silicium in Tetraederstrukturen unter Zuhilfenahme des Parameters Druck übernehmen kann. Beispielsweise finden sich innerhalb des Strukturtyps $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ eine Vielzahl von freien Lagen, welche im Semenovit partiell besetzt sind. Denkbar ist dementsprechend die Variation der Synthese von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ unter Zusatz geeigneter Kationen (z.B. Ni^{2+} , Fe^{2+} oder Mn^{2+}), welche

zusätzlich auf die vakanten Positionen eingebaut werden könnten. Da bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Borate den Druckbereich von 10 GPa nicht überschritten haben, betritt man mit den jetzt zur Verfügung stehenden synthetischen Möglichkeiten völliges Neuland.

7 Zusammenfassung

1. Synthese. Während dieser Arbeit ist das neue Hochdruck- / Hochtemperatur-Assembly 10/5 für die routinemäßigen Synthesen etabliert, und der damit maximal erreichbare Druck auf 16 GPa gesteigert worden. Dazu wurden Druck- und Temperaturkalibrierungen an diesem System vorgenommen. Weiterhin führte die Einführung neuer Druckdichtungen, bestehend aus natürlichem Pyrophyllit, für alle verwendeten Systeme (10/5, 14/8 und 18/11) zu einer Verbesserung der Stabilität der Assemblies unter extremen Bedingungen. Insbesondere das 18/11 Assembly wurde durch die zusätzliche Verwendung von MgO-Ringen, die zur Stabilisierung der Molybdän-Kontaktplatten der Druckmedien dienen, erweitert.

2. Die Endglieder der isotypen Reihe α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho). Die Verbindungen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) wurden in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 7,5 GPa / 1050 °C für α -Sm₂B₄O₉ und 10 GPa / 1050 °C für α -Ho₂B₄O₉ dargestellt. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristallröntgendaten, die bei Raumtemperatur gesammelt wurden, ermittelt. Die Strukturen sind isotyp zu den bereits bekannten Phasen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy), die das neue Strukturmerkmal kantenverknüpfter BO₄-Tetraeder neben dem bekannten Strukturmerkmal eckenverknüpfter BO₄-Tetraeder aufweisen. Als Anfangs- und Endglied der isotypen Reihe stellen diese zwei Verbindungen derzeit die Grenzen des Stabilitätsbereichs für das Auftreten von eckenverknüpften BO₄-Tetraedern dar.

3. Die trikline Phase β -Gd₂B₄O₉. Das Lanthanoid-Borat β -Gd₂B₄O₉ wurde in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 3 GPa und 950 °C aus den binären Oxiden dargestellt. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristallröntgendaten, die bei Raumtemperatur gesammelt wurden, ermittelt. Die Verbindung ist isotyp zur bereits bekannten Verbindung β -Dy₂B₄O₉, die unter weitaus extremeren Bedingungen von 8 GPa und 1000 °C unter Verwendung eines Fluxes synthetisiert wurde.

4. Ansätze zur strukturellen Charakterisierung der neuen Phasen “ γ -Ln₂B₄O₉” (Ln = La, Ce). Experimente bezüglich des Stabilitätsbereichs der Phasen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho) mit größeren Kationen, führten zu einer neuen Phase der vermutlichen Zusammensetzung Ln₂B₄O₉ (Ln = La, Ce). Die Phasen scheinen als polysynthetische Zwillinge (Albit-Typ) zu kristallisieren und eine silicatanaloge Kristallstruktur auszubilden, die ausschliesslich aus eckenverknüpften BO₄-Tetraedern aufgebaut ist, die Schichten ausbilden, die nur aus sechsgliedrigen Ringen bestehen. Jedoch scheiterten aufgrund der komplexen Verzwilligung alle Versuche ein zufriedenstellendes Strukturmodell zu erarbeiten. Über das Beste der erhaltenen Strukturmodelle wird berichtet.

5. Die *meta*-Borate β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu). Die neuen orthorhombischen *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) wurden in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 7,5 GPa und 1100 °C dargestellt. Sie sind isotyp zur bereits bekannten Normaldruckphase Tb(BO₂)₃ mit der Raumgruppe *Pnma*. Es ist anzunehmen, dass die Phasen mit Ln = Sm, Gd ebenfalls unter Normaldruckbedingungen darstellbar sind. Im Gegensatz zu Dy(BO₂)₃, das in kleinen Menge auch unter Normaldruckbedingungen erhalten wurde, war die Darstellung der höheren orthorhombischen homologen Ln(BO₂)₃ (Ln = Ho – Lu) nur mittels Hochdruck-Bedingungen möglich. Die *meta*-Borate Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Er) konnten phasenrein dargestellt werden, wogegen die orthorhombischen Phasen mit Ln = Tm – Lu nur als Nebenprodukte zu den neuen Verbindungen Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Tm – Lu) erhalten werden konnten. Mit Ausnahmen von Yb(BO₂)₃ konnten für alle Verbindungen Einkristalldaten ermittelt werden. Weiterhin wird über in-situ Pulverröntgenbeugungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur, DTA, IR-spektroskopische Untersuchungen und magnetische Eigenschaften berichtet.

6. Die *meta*-Borate γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd). Die neuen *meta*-Borate γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) wurden in Form farbloser (La, Ce), hell-grüner (Pr) und blaß-violetter (Nd) kristalliner Pulver bei der Reaktion von CeO₂, Pr₆O₁₁ bzw. Ln₂O₃ (Ln = La, Nd) und B₂O₃ in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck / Hochtemperatur-Bedingungen von 7,5 GPa und 1000 °C gewonnen. Strukturell zeichnen sich die Verbindungen, ergänzend zu den bereits gut charakterisierten monoklinen (Ln = La – Nd, Sm – Lu; *C2/c*) und orthorhombischen (Ln = Tb – Lu; *Pnma*) Lanthanoid-*meta*-Boraten, durch einen neuen Strukturtyp aus. Aufgrund der steigenden Anzahl an Polymorphen im System Ln(BO₂)₃, werden innerhalb dieser Publikation zusätzliche griechische Vorsilben zur besseren Unterscheidung der Lanthanoid-*meta*-Borate eingeführt. Demnach werden die bisher bekannten monoklinen Phasen (Raumgruppe: *C2/c*) als α -Ln(BO₂)₃, die orthorhombischen Phasen (Raumgruppe: *Pnma*) als β -Ln(BO₂)₃ und die hier neu vorgestellten orthorhombischen Phasen als γ -Ln(BO₂)₃ bezeichnet. Weiterhin wird über temperaturabhängige in-situ Pulverbeugungsexperimente und IR-spektroskopische Untersuchungen berichtet.

7. Das Orthoborat ν -DyBO₃. Das Orthoborat ν -DyBO₃ wurde in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck / Hochtemperatur-Bedingungen von 7,5 GPa und 1000 °C erhalten. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristallröntgendaten, die bei Raumtemperatur gesammelt wurden, ermittelt. Die Verbindung ist isotyp zu den bereits bekannten ν -Samarium und ν -Europium Orthoboraten.

8. Die mikrokristalline Phase “ $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ ”. Auf der Suche nach Lanthanoid-Boraten mit neuen Zusammensetzungen war es möglich unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 5 GPa und 650 °C aus den binären Oxiden eine Verbindung der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Dy}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ darzustellen. Die Verbindung kristallisiert in Form von mikro-Nadeln, die eine Art mikroporöses Material ausbilden. Kompakte Proben erscheinen schwarz, wogegen pulverförmige Proben nahezu farblos sind. Bedingt durch die Mikrokristallinität war es nicht möglich Einkristalle messbarer Größe zu isolieren. Allerdings war es möglich die Reflexe der Verbindung mit der orthorhombischen Zelle: $a = 1472,8(5)$, $b = 849,2(5)$, $c = 747,9(3)$ pm, $V = 0,9353(9)$ nm³, $Pcm2_1$, zu indizieren. Weitere Strukturlösungsversuche scheiterten jedoch bisher.

9. Die Beryllo-Silicat analoge Phase $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) – Ein Brückenschlag zwischen Boraten und Silicaten. Die Lanthanoid-Borate $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er – Lu) wurden in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 10 GPa und 1100 °C dargestellt. Alle Verbindungen kristallisieren in einer neuartigen Kristallstruktur und besitzen eine für Borate neue Zusammensetzung. Interessanterweise ist die Kristallstruktur homöotyp zum Beryllo-Silicat Mineral Semenovit $((\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ti})\text{RE}_2\text{Na}_{0-2}(\text{Ca}, \text{Na})_8(\text{Si}, \text{Be})_{20}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48})$ und stellt damit ein herausragendes Beispiel für die Realisierung einer komplexen Silicat-Struktur im Bereich der Borate dar. Neben der merklichen Pseudosymmetrie weisen die Verbindungen die seltene kristallographische Raumgruppe $Pmna$ auf, für die derzeit nur 22 weitere Vertreter bekannt sind. Es wird weiterhin über temperaturabhängige in-situ Pulverbeugungsexperimente, quantitative Analysen (ICP, EDX), DTA-TG, schwingungsspektroskopische- und magnetische Untersuchungen an den neuen Verbindungen berichtet.

10. β - HgB_4O_7 , eine neue Phase in der isotypen Reihe der Verbindungen $M^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} = \beta$ -Ca, Sr, Pb, Eu). Das neue orthorhombische Polymorph β - HgB_4O_7 wurde in einer Multianvil Apparatur (Walker-Typ) unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 7,5 GPa und 600 °C dargestellt. β - HgB_4O_7 ist isotyp zu den bekannten Normaldruckphasen $M^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Eu}$) und der Hochdruckphase β - CaB_4O_7 . Die Verbindung kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der Raumgruppe $Pmn2_1$ und den Gitterparametern $a = 1065.2(2)$, $b = 438.10(9)$ und $c = 418.72(8)$ pm. Die Beziehung zwischen der Kristallstruktur der Hochdruckphase β - HgB_4O_7 und der Normaldruckphase α - HgB_4O_7 , sowie die Beziehung zu den isotypen Phasen $M^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Eu}$) und der Hochdruckphase β - CaB_4O_7 werden diskutiert.

11. “ CdB_2O_4 ” – Eine Analogie zu BaGa_2O_4 und den Phasen $M^{\text{II}}\text{P}_2\text{N}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$). Die Reaktion einer 1:1 molaren Mischung von CdO und B_2O_3 , führte unter Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen von 10,5 GPa und 1100 °C zur Bildung des neuen Übergangsmetall-Borates CdB_2O_4 . Die neue Verbindung kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$

mit den Gitterparametern $a = 888,60(5)$ und $c = 717,22(5)$ pm. Die Kristallstruktur der neuen Phase ist homöotyp zu BaGa_2O_4 und den Phasen $M^{\text{II}}\text{P}_2\text{N}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$). Der untersuchte Einkristall zeigte meroedrische Verzwilligung, was zu einigen Unsicherheiten bezüglich der Zuverlässigkeit des Strukturmodells führte. Ergänzend sind die Ergebnisse der in-situ Pulverbeugungsexperimente in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben.

12. Strukturelle Erweiterungen im Bereich der Borate. Mit der Verwendung extremer Hochdruck- / Hochtemperatur-Bedingungen wurde beabsichtigt, neue Struktur motive und neue Zusammensetzungen im Bereich der Boratchemie zu realisieren. Normaldruckphasen sind gekennzeichnet durch trigonale BO_3 -Gruppen und zusätzliche BO_4 -Gruppen. Beispiele für ausschließlich aus BO_4 -Tetraedern aufgebaute Normaldruckphasen sind selten. In Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel war es durch die Verwendung von Hochdruck-Bedingungen möglich, Lanthanoid- und Übergangsmetall-Borate darzustellen, die ausschließlich aus BO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, wie z.B. β - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy} - \text{Lu}$), γ - $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), β - HgB_4O_7 und CdB_2O_4 . Dies befürwortet die Annahme, dass Synthesebedingungen von 7,5 GPa und höher zu einer primär tetraedrischen Koordination des Bors in Boraten führen. Die ersten Borate, die kantenverknüpfte BO_4 -Tetraeder in ihrer Kristallstruktur aufweisen, $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Dy, Ho)^[34, 35] und α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$)^[36-38], stellen einen Durchbruch für die Hochdruck-Boratchemie dar. Als Anfangs- und Endglieder der isotypen Reihe markieren α - $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}$) derzeit die Grenzen des Stabilitätsbereichs für das Auftreten von kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern. Die strukturellen Details dieser Verbindungen sind von besonderem Interesse für weitere theoretische Untersuchungen. Versuche mit größeren Kationen führten zu den nur wenig charakterisierten Verbindungen der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), welche, nach ersten kristallographischen Untersuchungen zu urteilen, eine Silicat-analoge Schichtstruktur ausbilden. Experimente mit kleineren Kationen führten zu den neuen Phasen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$), welche homöotyp zum Beryllo-Silicat Semenovit sind. Mit der strukturellen Verwandtschaft zwischen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) und dem Beryllo-Silicat Semenovit, war es erstmals sicher möglich eine Silicat-analoge Struktur zu realisieren, in der alle Tetraederpositionen, die ursprünglich mit Si / Be besetzt waren (Semenovit), durch Bor zu substituieren (homöotype Struktur zu Semenovit). Dies bestätigt eindrucksvoll, dass die Verwendung von Hochdruck die Stabilisierung von Bor auf tetraedrischen Siliciumpositionen in Silicaten ermöglicht. Weiterhin geben diese Ergebnisse einen direkten Hinweis auf die Rolle der Minerale in der oberen Erdkruste, in dem Sie bestätigen, dass diese Minerale eine effektive Senke für Bor unter extremen Bedingungen von hohem Druck und hoher Temperatur darstellen können. Nachdem Untersuchungen bezüglich der Strukturchemie der Borate im Druckbereich ab 10 GPa selten sind, haben diese Betrachtungen ein völlig neues Gebiet der Forschung, mit fundamentalen Konsequenzen für geologische Fragestellungen bezüglich der Rolle

des Elements Bor, eröffnet. Zusätzlich soll in diesem Zusammenhang die Frage nach einer möglichen höheren Koordination des Bors (> 4) in Analogie zum Element Silicium wie folgt beantwortet werden: Prinzipiell sollte es möglich sein durch die Verwendung von Hochdruck die Koordinationszahl auf fünf oder möglicherweise sechs erhöhen zu können. Es ist jedoch zu vermuten, dass der hierzu benötigte Druck weit jenseits der heutigen technischen Möglichkeiten liegt.

8 Summary

1. Synthesis. During this work the new high-pressure / high-temperature assembly 10/5 was introduced to routine synthesis systems, extending the maximum reachable pressure up to 16 GPa. Therefore, pressure and temperature calibrations were made on the system. Furthermore, new pressure gaskets, consisting of natural pyrophyllite, were introduced into all used systems (10/5, 14/8 and 18/11), to improve the stability of the assemblies under extreme conditions. Especially the 18/11 assembly was modified by additional MgO rings stabilizing the molybdenum contacts of the pressure medium, like they are already used a long time for the smaller 14/8 assembly.

2. The end-members of the isotypic series α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho). The compounds α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm and Ho) were synthesized under conditions of high-pressure and high-temperature in a Walker-type multianvil apparatus at 7.5 GPa and 1050 °C for α -Sm₂B₄O₉ and at 10 GPa and 1050 °C for α -Ho₂B₄O₉. The crystal structures were determined from single-crystal X-ray diffraction data collected at room temperature. The structures are isotypic with the already known α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Eu – Dy) phases, displaying the new structural motif of edge-sharing BO₄-tetrahedra next to the known motif of corner-sharing BO₄-tetrahedra. As the end-members of this isotypic series, these two compounds mark the borders of the stability field of the appearance of edge-sharing BO₄ tetrahedra at present.

3. The triclinic phase β -Gd₂B₄O₉. The lanthanoide borate β -Gd₂B₄O₉ was synthesized under high-pressure / high-temperature conditions in a Walker-type multianvil apparatus at 3 GPa and 950 °C from the pure binary oxides. Its crystal structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data collected at room temperature. The compound is isotypic to the known β -Dy₂B₄O₉, which was synthesized under extreme conditions of 8 GPa and 1000 °C by use of a flux.

4. Approaches of structural characterisation of the new phases “ γ -Ln₂B₄O₉” (Ln = La, Ce). Experiments on the stability field of the rare-earth phase α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm – Ho) with larger cations revealed new phases of the presumable composition Ln₂B₄O₉ (Ln = La, Ce). The phases seem to crystallize as polysynthetic twins (Albite-type) and built a silicate-analogous crystal structure exclusively built up by corner-sharing BO₄-tetrahedra forming layers, only consisting of six-membered rings. However, all attempts solving the crystal structure of the new compounds failed, due to the complex twinning. The best structure model was reported.

5. The meta-borates β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu). The new orthorhombic meta-borates Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu) have been synthesized under high-pressure and high-

temperature conditions in a Walker-type multianvil apparatus at 7.5 GPa and 1100 °C. They are isotypic to the known ambient pressure phase Tb(BO₂)₃, space group *Pnma*. Assumably, the phases with Ln = Sm, Gd will also be possible to synthesize under ambient pressure conditions. In contrast to Dy(BO₂)₃, which was also obtained in small amounts under high-temperature conditions, the preparation of the higher orthorhombic homologues Ln(BO₂)₃ (Ln = Ho – Lu) was only possible using high-pressure. The *meta*-borates Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy – Er) were synthesized as pure products, whereas the orthorhombic phases with Ln = Tm – Lu were only obtained as byproducts. With the exception of Yb(BO₂)₃ it was possible to establish single crystal data for all compounds. The results of temperature-resolved in-situ powder-diffraction measurements, DTA, IR-spectroscopic investigations, and magnetic properties are also presented.

6. The *meta*-borates γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd). The new *meta*-borates γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) were obtained as colourless (La, Ce), light green (Pr) and violet (Nd) crystalline powders by the reaction of CeO₂, Pr₆O₁₁ or Ln₂O₃ (Ln = La, Nd) and B₂O₃ in a Walker-type multianvil apparatus under high-pressure / high-temperature conditions of 7.5 GPa and 1000 °C. Structurally, the compounds represent a new type of lanthanoide *meta*-borate Ln(BO₂)₃ in addition to the well characterized monoclinic (Ln = La – Nd, Sm – Lu; *C2/c*) and orthorhombic (Ln = Tb; *Pnma*) phases. Considering the increasing number of polymorphs, greek letter prefixes to the lanthanoide *meta*-borates, labeling the former known monoclinic phases as α -Ln(BO₂)₃ (space group: *C2/c*), the orthorhombic phases as β -Ln(BO₂)₃ (Space group: *Pnma*), and the new orthorhombic phases as γ -Ln(BO₂)₃ (space group: *Pca2*₁), were introduced. Furthermore, temperature-resolved in-situ powder-diffraction measurements, and IR-spectroscopic investigations are reported.

7. The orthoborate ν -DyBO₃. The orthoborate ν -DyBO₃ was synthesized under high-pressure / high-temperature conditions in a Walker-type multianvil apparatus at 3 GPa and 1050 °C. The crystal structure of the compound was determined from single-crystal X-ray diffraction data collected at room temperature. The compound is isotypic to the already known ν -samarium and ν -europium orthoborates.

8. The microcrystalline phase “Dy₂B₁₂O₂₁”. On search of lanthanoide borates with new compositions, it was possible to synthesize a new compound of the presumable composition Dy₂B₁₂O₂₁ under high-pressure / high-temperature conditions at 3 GPa and 950 °C from the pure binary oxides, crystallizing as micro-needles, forming a kind of microporous material. Compact samples are black coloured, whereas powdered samples are nearly colourless. Due to the micro-crystallinity, it was not possible to isolate single crystals of measurable size. It was possible to index the powder data with the orthorhombic cell: $a = 1472.8(5)$, $b = 849.2(5)$, $c = 747.9(3)$ pm, $V = 0.9353(9)$ nm³, *Pcm2*₁. However, further attempts to solve the crystal structure failed.

9. The beryllo-silicate analog phases $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) – Bridging between borates and silicates. The rare-earth borates $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) were prepared by use of high-pressure and high-temperature conditions in a Walker-type multianvil apparatus at 10 GPa and 1100 °C. All compounds crystallize in a novel structure type and possess a new composition, unknown in borate chemistry until now. Interestingly, the crystal structure is homeotype to the beryllo-silicate mineral semenovite $((\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ti})\text{RE}_2\text{Na}_{0-2}(\text{Ca}, \text{Na})_8(\text{Si}, \text{Be})_{20}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48})$, representing an outstanding example for the realization of complex silicate structures in the field of borates by high-pressure. Next to a marked pseudosymmetry, the compounds represent new examples of the rare crystallographic space group $Pmna$ with only 22 examples known so far. Fortunately, it was possible to establish single crystal data for all compounds. The results of temperature-resolved in-situ powder-diffraction measurements, quantitative analysis (ICP, EDX), DTA-TG, vibrational spectroscopy, and magnetic investigations of the new compounds are also presented.

10. β - HgB_4O_7 , a new phase in the isotypic series of $M^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ compounds ($M^{\text{II}} = \beta$ -Ca, Sr, Pb, Eu). The new orthorhombic polymorph β - HgB_4O_7 has been synthesized under high-pressure and high-temperature conditions in a Walker-type multianvil apparatus at 7.5 GPa and 600 °C. β - HgB_4O_7 is isotypic to the known ambient pressure phases $M^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Eu}$) and the high-pressure phase β - CaB_4O_7 and crystallizes with two formula units in the space group $Pmn2_1$ with lattice parameters $a = 1065.2(2)$, $b = 438.10(9)$, and $c = 418.72(8)$ pm. The relation of the crystal structure of the high-pressure phase β - HgB_4O_7 to the normal pressure phase α - HgB_4O_7 as well as the relation to the isotypic phases $M\text{B}_4\text{O}_7$ ($M = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Eu}$) and β - CaB_4O_7 are discussed.

11. “ CdB_2O_4 ” – An analogy to BaGa_2O_4 and the phases $M^{\text{II}}\text{P}_2\text{N}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$). The reaction of a 1:1 molar mixture of CdO and B_2O_3 under extreme high-pressure / high-temperature conditions of 10.5 GPa and 1100 °C lead to the formation of the new transition metal borate CdB_2O_4 . The new compound crystallizes with eight formula units in the hexagonal space group $P6_3$ with lattice parameters $a = 888.60(5)$ and $c = 717.22(5)$ pm. The crystal structure of the new phase is homeotype to BaGa_2O_4 and the phases $M^{\text{II}}\text{P}_2\text{N}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$). The investigated single crystal exhibited merohedric twinning, which led to some uncertainties concerning the reliability of the structure model. The results of temperature-resolved in-situ powder-diffraction measurements of the new compound are also presented.

12. Structural extensions in the field of borates. Using extreme high-pressure / high-temperature conditions, it was intended to provide new structural motifs and new compositions in borate chemistry. Normal-pressure phases, are dominated by trigonal BO_3 -groups and additional BO_4 -groups. Examples of normal-pressure phases, exclusively built up by BO_4 -tetrahedra, are rare. In accordance with the pressure-coordination rule, it was possible to realise lanthanide and

transition metal borate crystal structures based exclusively on BO_4 -tetrahedra by the use of high-pressure like $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy} - \text{Lu}$), $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$, and CdB_2O_4 . This favors the assumption that synthetic conditions of 7.5 GPa or higher lead primarily to tetrahedral boron coordination in borates. The first borates exhibiting edge sharing BO_4 -tetrahedra in their crystal structures, $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Dy, Ho)^[34, 35] and $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$)^[36 - 38], represent a breakthrough for high-pressure borate chemistry. As end-members of the isotypic series the new phases $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}$) mark the borders of the stability field of the appearance of edge-sharing BO_4 -tetrahedra at present. The structural details of these two compounds are of special interest for further theoretical investigations. Syntheses with larger ions revealed new phases of the presumable composition $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) that, after first crystallographic investigations, is built up with a silicate-analogous structure. Experiments with smaller ions lead to the new phases $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$), which are homeotype to the beryllo-silicate semenovite. With the given structural similarity between $\text{RE}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Er} - \text{Lu}$) and the beryllo-silicate semenovite, it was possible to realize a silicate-analogous structure, in which all tetrahedral positions, formerly occupied by Si / Be (semenovite), were completely substituted by boron for the first time (homeotype structure to semenovite). This confirms impressively, that high pressure enables the stabilization of boron on tetrahedral silicon-positions in silicates. Furthermore, these results give direct evidence for the role of minerals in the upper crust, confirming that they may represent effective sinks for boron under the extreme conditions of high pressures and temperatures. As investigations concerning the structural chemistry of borates in the pressure range ≥ 10 GPa are rare, these examinations entered a new field of research with fundamental consequences for geological questions referring to the role of the element boron. Furthermore, the question of a higher coordination number (> 4) at the element boron in analogy to the element silicon should be commented in this context: generally, it should be possible to increase the coordination number to five or probably six by use of high-pressure, but it could be assumed that nowadays the necessary pressure lies far beyond the technical possibilities.

9 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und deren Grundlagen wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht. Die kristallographischen Daten, der entsprechenden über Einkristallstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen, wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Karlsruhe (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) hinterlegt.

1. **High-Pressure Preparation, Crystal Structure, and Properties of α -(RE)₂B₄O₉ (RE = Eu, Gd, Tb, Dy): Oxoborates Displaying a New Type of Structure with Edge-Sharing BO₄ Tetrahedra**
H. Emme, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3623-3633.
2. **High-pressure syntheses of α -(RE)₂B₄O₉ (RE = Sm, Ho), with a structure type displaying edge-sharing BO₄ tetrahedra**
H. Emme, H. Huppertz, *Acta Cryst.* **2005**, C61, i29-i31.
3. **High-pressure synthesis of the new rare-earth oxoborate β -Gd₂B₄O₉**
H. Emme, H. Huppertz, *Acta Cryst.* **2005**, C61, i23-i24.
4. **Preparative and structural extension of oxoborate chemistry through high-pressure/high-temperature syntheses**
H. Huppertz, H. Emme, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, S1283-S1290.
5. **High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the New Orthorhombic Rare-Earth meta-Oxoborates RE(BO₂)₃ (RE = Dy – Lu)**
H. Emme, T. Nikelski, Th. Schleid, R. Pöttgen, M. H. Möller, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 202-215.
6. **γ -Ce(BO₂)₃: Ein Neues Hochdruckpolymorph in der Reihe der Seltenerd-meta-oxoborate**
H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1717.
7. **High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the Structurally New Orthorhombic Rare-Earth Meta-Oxoborates γ -RE(BO₂)₃ (RE = La – Nd)**
H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2450-2457.

-
8. **High-pressure synthesis of ν -DyBO₃**
H. Emme, H. Huppertz, *Acta Cryst.* **2004**, C60, i1117-i1119.
 9. **Associating Borate and Silicate Chemistry by Extreme Conditions: High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the New Borates RE₃B₅O₁₂ (RE = Er–Lu)**
H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2707-2715.
 10. **High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the New Orthorhombic Polymorph β -HgB₄O₇**
H. Emme, M. Weil, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 1-6.

10 Lebenslauf

Persönliche Daten	Dipl. Chem. Holger Emme geboren am 30.10.1972 in München / Bayern.
Schulbildung	Grundschule München-Oberföhring, 1979 – 1983 Luitpold-Gymnasium München, 1983 Knappertsbusch Hauptschule München, 1983 – 1984 Luitpold-Gymnasium München, 1984 – 1994 mit Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife (Abitur)
Militärdienst	Luftwaffenausbildungsregiment 3, Germersheim, 1994 Luftwaffensicherungsstaffel, General von Stein Kaserne, Freising b. München, 1994 – 1995
Universität	10/1995 – 1/2002 : Diplomstudiengang der Chemie an der Ludwig- Maximilians-Universität München Vordiplom Juli 1999 2/2002 – 8/2002 : Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick, unter Anleitung von Dr. H. Huppertz mit dem Thema: „ α -Ln ₂ B ₄ O ₉ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy): Ein neuer Strukturtyp innerhalb der Oxoborate mit kantenverknüpften BO ₄ -Tetraedern“. Diplom August 2002 seit 9/2002 : Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. H. Huppertz (Ludwig-Maximilians- Universität München) mit dem Ziel der Promotion über „Synthetische und Strukturelle Erweiterung der Borate mittels Präparativer Hochdruckchemie“.

11 Anhang

α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho)

Tabelle 11.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho).

Summenformel	Sm ₂ B ₄ O ₉	Ho ₂ B ₄ O ₉
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	487,94	517,10
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Einkristalldiffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	2557,2(5)	2509,0(5)
<i>b</i> [pm]	445,16(9)	439,41(9)
<i>c</i> [pm]	2496,7(5)	2474,2(5)
β [°]	99,85(3)	99,83(3)
Volumen [nm ³]	2,800(2)	2,687(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20	
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,787	6,389
Kristallgröße [mm ³]	0,05 × 0,05 × 0,04	0,15 × 0,12 × 0,10
Detektorabstand [mm]	40	40
Belichtungszeit p. Plate [min]	11	10
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20,80	29,26
F(000)	4320	4520
Messbereich θ [°]	3,4 – 32,1	3,3 – 28,3
Messbereich <i>hkl</i>	±32, -5/+4, ±31	±30, ±5, -29/+27
Messtyp	φ -Scan	
Gesamtzahl Reflexe	9846	8632
unabhängige Reflexe	2709 (R _{int} = 0,0238)	2507 (R _{int} = 0,0683)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2381 (R _{σ} = 0,0197)	2169 (R _{σ} = 0,0488)
Daten / Parameter	2709 / 340	2507 / 340
Absorptionkorrektur	ψ -scans	numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F ²)	0,952	1,024
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0135 wR2 = 0,0279	R1 = 0,0200 wR2 = 0,0407
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0186 wR2 = 0,0287	R1 = 0,0314 wR2 = 0,0331
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	0,80 / -0,66	2,26 / -2,50

Tabelle 11.2 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für α - $\text{Sm}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Raumgruppe $C2/c$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Sm1	8f	0,063988(8)	0,20034(5)	0,070404(8)	0,00812(6)
Sm2	8f	0,215279(8)	0,20559(5)	0,130267(8)	0,00807(6)
Sm3	8f	0,012339(7)	0,66896(5)	0,178513(8)	0,00782(6)
Sm4	8f	0,141122(8)	0,67388(5)	0,291867(8)	0,00830(6)
Sm5	8f	0,344780(8)	0,27299(5)	0,039683(8)	0,01050(6)
B1	8f	0,2418(2)	0,722(2)	0,0389(2)	0,0088(9)
B2	8f	0,2484(2)	0,674(2)	0,2182(2)	0,0098(9)
B3	8f	0,0739(2)	0,698(2)	0,9690(2)	0,0088(9)
B4	8f	0,1477(2)	0,716(2)	0,0583(2)	0,0089(9)
B5	8f	0,0982(2)	0,172(2)	0,1916(2)	0,0092(9)
B6	8f	0,1450(2)	0,691(2)	0,1626(2)	0,0099(9)
B7	8f	0,0521(2)	0,172(2)	0,2749(2)	0,0091(9)
B8	8f	0,3046(2)	0,664(2)	0,1334(2)	0,0092(9)
B9	8f	0,0312(2)	0,185(2)	0,9345(2)	0,0086(9)
B10	8f	0,0918(2)	0,869(2)	0,8760(2)	0,0086(9)
O1	8f	0,2712(2)	0,5266(7)	0,0817(2)	0,0091(6)
O2	8f	0,1989(2)	0,8796(7)	0,0555(2)	0,0102(6)
O3	8f	0,2242(2)	0,5620(7)	0,9861(2)	0,0093(6)
O4	8f	0,0635(2)	0,3807(7)	0,9781(2)	0,0080(6)
O5	8f	0,0955(2)	0,2887(7)	0,2459(2)	0,0088(6)
O6	4e	0	0,314(2)	$\frac{1}{4}$	0,0081(8)
O7	8f	0,0631(2)	0,1438(7)	0,8890(2)	0,0096(6)
O8	8f	0,9799(2)	0,3098(7)	0,9150(2)	0,0089(6)
O9	8f	0,1187(2)	0,8545(7)	0,2001(2)	0,0101(6)
O10	8f	0,1296(2)	0,8239(7)	0,1087(2)	0,0099(6)
O12	8f	0,0264(2)	0,8814(7)	0,9569(2)	0,0083(6)
O13	8f	0,0654(2)	0,3086(7)	0,3307(2)	0,0088(6)
O14	8f	0,1074(2)	0,8461(7)	0,0155(2)	0,0091(6)
O15	8f	0,1529(2)	0,4020(7)	0,0553(2)	0,0096(6)
O16	8f	0,1080(2)	0,7007(7)	0,9264(2)	0,0094(6)
O17	8f	0,0464(2)	0,1737(7)	0,1590(2)	0,0090(6)
O18	8f	0,2036(2)	0,7335(7)	0,1729(2)	0,0092(6)
O19	8f	0,3027(2)	0,9749(7)	0,1328(2)	0,0097(6)
O20	8f	0,0519(2)	0,8562(7)	0,2735(2)	0,0087(6)
O21	8f	0,2876(2)	0,5287(7)	0,1865(2)	0,0097(6)
O22	8f	0,2312(2)	0,4645(8)	0,2577(2)	0,0121(6)
O23	8f	0,1357(2)	0,3606(7)	0,1650(2)	0,0103(6)

Tabelle 11.3 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für α - $\text{Sm}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Raumgruppe $C2/c$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	0,0080(2)	0,0092(2)	0,0072(2)	0,00085(7)	0,00158(7)	0,00082(7)
Sm2	0,00818(9)	0,0073(2)	0,0088(2)	-0,00033(7)	0,00152(7)	0,00015(7)
Sm3	0,0090(2)	0,0074(2)	0,0073(2)	0,00017(7)	0,00199(7)	0,00012(7)
Sm4	0,0083(2)	0,0086(2)	0,0075(2)	-0,00081(7)	0,00003(7)	-0,00049(7)
Sm5	0,0090(2)	0,0100(2)	0,0126(2)	-0,00319(8)	0,00213(7)	-0,00090(8)
B1	0,010(2)	0,008(2)	0,008(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
B2	0,009(2)	0,009(2)	0,013(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,000(2)
B3	0,012(2)	0,009(2)	0,008(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,004(2)
B4	0,010(2)	0,007(2)	0,007(2)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,001(2)
B5	0,008(2)	0,007(2)	0,012(2)	-0,002(2)	0,003(2)	-0,001(2)
B6	0,008(2)	0,011(2)	0,004(2)	0	-0,002(2)	0
B7	0,011(2)	0,009(2)	0,010(2)	0,001(2)	0,004(2)	0,002(2)
B8	0,007(2)	0,011(2)	0,008(2)	0,000(2)	0,001(2)	0,000(2)
B9	0,014(2)	0,008(2)	0,010(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,003(2)
B10	0,012(2)	0,012(2)	0,006(2)	-0,000(2)	0,003(2)	0,002(2)
O1	0,008(2)	0,008(2)	0,009(2)	0,002(2)	0,002(2)	0,000(2)
O2	0,012(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,001(2)	-0,003(2)	0,000(2)
O3	0,009(2)	0,008(2)	0,009(2)	-0,000(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O4	0,010(2)	0,008(2)	0,010(2)	0,000(2)	0,000(2)	-0,001(2)
O5	0,010(2)	0,011(2)	0,007(2)	0,001(2)	0,003(2)	0,001(2)
O6	0,009(2)	0,012(2)	0,006(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
O7	0,007(2)	0,012(2)	0,009(2)	0,003(2)	0,001(2)	-0,000(2)
O8	0,011(2)	0,008(2)	0,009(2)	0,000(2)	-0,002(2)	0,000(2)
O9	0,010(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,001(2)	0,003(2)	0,001(2)
O10	0,009(2)	0,012(2)	0,009(2)	0,001(2)	0,002(2)	0,002(2)
O11	0,014(2)	0,012(2)	0,011(2)	0,004(2)	0,003(2)	0,004(2)
O12	0,011(2)	0,008(2)	0,014(2)	-0,000(2)	0,006(2)	-0,001(2)
O13	0,008(2)	0,009(2)	0,011(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,001(2)
O14	0,006(2)	0,012(3)	0,009(2)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)
O15	0,009(2)	0,014(3)	0,007(2)	-0,002(2)	0,000(2)	0,002(2)
O16	0,007(2)	0,009(3)	0,009(2)	0,003(2)	-0,000(2)	-0,001(2)
O17	0,009(2)	0,008(3)	0,009(2)	0,000(2)	0,002(2)	0,000(2)
O18	0,011(2)	0,004(3)	0,013(2)	0,000(2)	0,003(2)	-0,001(2)
O19	0,012(2)	0,009(3)	0,009(2)	-0,001(2)	0,002(2)	0,001(2)
O20	0,010(2)	0,009(3)	0,009(2)	-0,001(2)	0,002(2)	0,002(2)
O21	0,006(2)	0,013(3)	0,008(2)	-0,000(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
O22	0,008(2)	0,007(3)	0,011(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,000(2)
O23	0,013(2)	0,005(3)	0,009(2)	0,000(2)	0,006(2)	-0,001(2)

Tabelle 11.4 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in α -Sm₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–B1	207,1(9)						
B1–O2	142,4(5)	B2–O21a	147,8(6)	B3–O11	145,2(5)	B4–O14	140,9(6)
B1–O1	147,9(5)	B2–O17	149,1(5)	B3–O4	146,2(6)	B4–O13	147,0(5)
B1–O3a	149,8(5)	B2–O21b	148,5(6)	B3–O13	147,6(5)	B4–O10	149,2(5)
B1–O3b	150,3(5)	B2–O20	152,2(5)	B3–O15	148,7(5)	B4–O2	150,9(5)
	Ø 147,6		Ø 149,4		Ø 146,9		Ø 147,0
B5–O16	143,1(5)	B6–O9	144,1(5)	B7–O19	140,5(7)	B8–O18	138,6(6)
B5–O5	146,4(5)	B6–O10	146,2(5)	B7–O12	150,5(5)	B8–O23	149,6(5)
B5–O9	151,0(6)	B6–O17	148,8(5)	B7–O6	150,9(5)	B8–O1	154,6(5)
B5–O22	151,3(5)	B6–O22	149,0(6)	B7–O5	151,8(5)	B8–O20	158,3(5)
	Ø 148,0		Ø 147,0		Ø 148,4		Ø 150,3
B9–O8	143,0(5)	B10–O15	146,2(5)				
B9–O11	147,7(6)	B10–O12	144,8(5)		Ø über alle B–O Abstände	148,1	
B9–O7	151,9(5)	B10–O7	149,0(6)				
B9–O4	152,2(5)	B10–O23	149,7(5)				
	Ø 148,7		Ø 147,4				

Tabelle 11.5 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Sm–O Abstände [pm] in α -Sm₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Sm1–O11	232,4(3)	Sm2–O2	234,5(3)	Sm3–O19a	234,5(3)
Sm1–O16	233,4(3)	Sm2–O17a	239,8(3)	Sm3–O8	237,9(3)
Sm1–O10	244,8(3)	Sm2–O14	240,9(3)	Sm3–O6	244,4(3)
Sm1–O4	243,8(3)	Sm2–O22	244,5(3)	Sm3–O16a	245,0(3)
Sm1–O13	247,3(3)	Sm2–O18	245,0(3)	Sm3–O7	247,9(3)
Sm1–O8a	250,7(3)	Sm2–O1	247,8(3)	Sm3–O16b	248,8(3)
Sm1–O14	253,2(3)	Sm2–O20	256,2(3)	Sm3–O12	253,4(3)
Sm1–O8b	258,6(3)	Sm2–O17b	261,9(3)	Sm3–O19b	255,4(3)
Sm1–O22	282,3(3)	Sm2–O10	275,3(3)	Sm3–O9	280,6(3)
	Ø 249,6		Ø 249,5		Ø 249,8
Sm4–O5	227,2(3)	Sm5–O3	231,5(3)		
Sm4–O23	232,7(3)	Sm5–O15a	250,5(3)		
Sm4–O18	233,7(3)	Sm5–O14	250,6(3)		
Sm4–O20	240,3(3)	Sm5–O4	255,5(3)	Ø über alle Abstände 251,3	
Sm4–O19	239,1(3)	Sm5–O1	256,8(3)		
Sm4–O9	240,2(3)	Sm5–O13	261,7(3)		
Sm4–O21	275,1(3)	Sm5–O23	260,4(3)		
Sm4–O12	282,5(3)	Sm5–O15b	270,5(3)		
	Ø 246,4	Sm5–O7	272,5(3)		
		Sm5–O2	289,5(3)		
			Ø 260,0		

Tabelle 11.6 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in α -Sm₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O3b	111,1(3)	O21a–B2–O17	109,9(3)	O11–B3–O4	114,1(3)
O2–B1–O1	113,6(3)	O21a–B2–O21b	113,8(3)	O11–B3–O13	105,4(4)
O3b–B1–O1	113,4(4)	O17–B2–O21b	108,8(4)	O4–B3–O13	114,0(3)
O2–B1–O3a	109,6(4)	O21a–B2–O20	112,3(4)	O11–B3–O15	114,7(3)
O3b–B1–3a	92,7(3)	O17–B2–O20	99,8(3)	O4–B3–O15	105,3(4)
O1–B1–3a	114,7(3)	O21b–B2–O20	111,3(3)	O13–B3–O15	103,1(3)
	∅ 109,2		∅ 109,3		∅ 109,4
O14–B4–O13	114,3(4)	O16–B5–O5	109,9(3)	O9–B6–O10	108,1(4)
O14–B4–O10	114,2(3)	O16–B5–O9	110,5(4)	O9–B6–O17	113,0(4)
O13–B4–O10	102,0(3)	O5–B5–O9	105,8(3)	O10–B6–O17	102,1(3)
O14–B4–O2	112,8(3)	O16–B5–O22	110,0(3)	O9–B6–O22	112,3(3)
O13–B4–O2	106,4(3)	O5–B5–O22	110,1(4)	O10–B6–O22	114,6(4)
O10–B4–O2	106,3(3)	O9–B5–O22	110,4(3)	O17–B6–O22	106,4(3)
	∅ 109,3		∅ 109,5		∅ 109,4
O19–B7–O6	114,2(4)	O18–B8–O23	119,1(4)	O8–B9–O11	110,7(3)
O19–B7–O5	109,3(3)	O18–B8–O1	111,8(3)	O8–B9–O4	112,1(4)
O6–B7–O5	109,0(3)	O23–B8–O1	103,0(3)	O11–B9–O4	108,8(3)
O19–B7–O12	115,3(4)	O18–B8–O20	112,0(3)	O8–B9–O7	111,8(3)
O6–B7–O12	104,8(3)	O23–B8–O20	99,0(3)	O11–B9–O7	105,1(3)
O5–B7–O12	103,6(3)	O1–B8–O20	110,9(3)	O4–B9–O7	108,0(3)
	∅ 109,4		∅ 109,3		∅ 109,4
O12–B10–O15	114,7(4)				
O12–B10–O23	110,0(3)		∅ über alle O–B–O Winkel		109,3
O15–B10–O23	103,5(3)				
O12–B10–O7	115,9(3)				
O15–B10–O7	108,1(3)	B1–O3–B1	87,3(3)		
O23–B10–O7	103,3(3)				
	∅ 109,3				

Tabelle 11.7 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für α - $\text{Ho}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Raumgruppe $C2/c$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Ho1	8f	0,06518(2)	0,2073(2)	0,07279(2)	0,0202(2)
Ho2	8f	0,21558(2)	0,2048(2)	0,12915(2)	0,0204(2)
Ho3	8f	0,01183(2)	0,6702(2)	0,17874(2)	0,0202(2)
Ho4	8f	0,14083(2)	0,6760(2)	0,29253(2)	0,0202(2)
Ho5	8f	0,34664(2)	0,2664(2)	0,03842(2)	0,0238(2)
B1	8f	0,2419(5)	0,721(3)	0,0387(5)	0,023(2)
B2	8f	0,2485(5)	0,667(3)	0,2179(5)	0,024(2)
B3	8f	0,0714(5)	0,704(2)	0,9695(4)	0,017(2)
B4	8f	0,1464(4)	0,729(2)	0,0591(5)	0,017(2)
B5	8f	0,0994(5)	0,174(3)	0,1921(5)	0,020(2)
B6	8f	0,1464(5)	0,695(3)	0,1627(5)	0,024(2)
B7	8f	0,0517(5)	0,179(2)	0,2757(5)	0,023(2)
B8	8f	0,3047(4)	0,658(3)	0,1327(5)	0,020(2)
B9	8f	0,0278(5)	0,188(3)	0,9343(5)	0,022(2)
B10	8f	0,0916(5)	0,871(3)	0,8762(5)	0,022(2)
O1	8f	0,2708(3)	0,517(2)	0,0814(3)	0,023(2)
O2	8f	0,1988(3)	0,888(2)	0,0554(3)	0,020(2)
O3	8f	0,2221(3)	0,563(2)	0,9858(3)	0,021(2)
O4	8f	0,0620(3)	0,379(2)	0,9794(3)	0,021(2)
O5	8f	0,0973(3)	0,291(2)	0,2472(3)	0,022(2)
O6	4e	0	0,323(2)	$\frac{1}{4}$	0,022(2)
O7	8f	0,0608(3)	0,146(2)	0,8887(3)	0,022(2)
O8	8f	0,9776(3)	0,317(2)	0,9130(3)	0,021(2)
O9	8f	0,1200(3)	0,851(2)	0,2022(3)	0,022(2)
O10	8f	0,1298(3)	0,835(2)	0,1094(3)	0,021(2)
O12	8f	0,0240(3)	0,879(2)	0,9560(3)	0,020(2)
O13	8f	0,0654(3)	0,316(2)	0,3309(3)	0,021(2)
O14	8f	0,1057(3)	0,861(2)	0,0158(3)	0,020(2)
O15	8f	0,1521(3)	0,408(2)	0,0558(3)	0,019(2)
O16	8f	0,1083(3)	0,702(2)	0,9279(3)	0,022(2)
O17	8f	0,0458(3)	0,178(2)	0,1600(3)	0,021(2)
O18	8f	0,2046(3)	0,744(2)	0,1724(3)	0,025(2)
O19	8f	0,3027(3)	0,967(2)	0,1346(3)	0,021(2)
O20	8f	0,0514(3)	0,857(2)	0,2741(3)	0,020(2)
O21	8f	0,2871(3)	0,507(2)	0,1859(3)	0,020(2)
O22	8f	0,2272(3)	0,445(2)	0,2549(3)	0,023(2)
O23	8f	0,1369(3)	0,361(2)	0,1642(3)	0,021(2)

Tabelle 11.8 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für α - $\text{Ho}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Raumgruppe $C2/c$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ho1	0,0220(2)	0,0217(3)	0,0168(2)	0,0004(2)	0,0029(2)	0,0008(2)
Ho2	0,0223(2)	0,0205(3)	0,0183(2)	0,0002(2)	0,0030(2)	-0,0001(2)
Ho3	0,0230(2)	0,0204(3)	0,0172(2)	0,0000(2)	0,0032(2)	0,0003(2)
Ho4	0,0225(3)	0,0210(3)	0,0165(2)	-0,0006(2)	0,0017(2)	-0,0006(2)
Ho5	0,0238(3)	0,0229(3)	0,0246(3)	-0,0038(2)	0,0038(2)	-0,0007(2)
B1	0,027(6)	0,020(5)	0,020(5)	-0,003(4)	0,003(5)	0,001(4)
B2	0,029(6)	0,018(5)	0,022(6)	0,001(5)	-0,001(5)	-0,001(4)
B3	0,026(5)	0,012(5)	0,012(5)	-0,002(4)	0,001(4)	0,007(4)
B4	0,017(5)	0,018(5)	0,015(5)	-0,001(4)	-0,003(4)	-0,002(4)
B5	0,026(5)	0,017(5)	0,018(5)	-0,002(4)	0,006(4)	-0,003(4)
B6	0,032(6)	0,026(6)	0,015(5)	0,003(4)	0,010(5)	0,005(5)
B7	0,027(6)	0,014(5)	0,027(6)	0,002(4)	0,007(5)	-0,004(4)
B8	0,018(5)	0,025(5)	0,016(5)	-0,004(4)	0,002(4)	0,003(4)
B9	0,029(6)	0,020(5)	0,017(5)	-0,006(4)	0,006(4)	-0,003(4)
B10	0,025(5)	0,024(6)	0,016(5)	-0,001(4)	0,005(4)	-0,002(5)
O1	0,026(3)	0,020(3)	0,020(3)	0,000(3)	-0,002(3)	-0,002(3)
O2	0,017(3)	0,023(4)	0,021(3)	-0,005(3)	0,004(3)	-0,001(3)
O3	0,024(3)	0,020(3)	0,020(3)	-0,003(3)	0,006(3)	-0,003(3)
O4	0,023(3)	0,022(3)	0,016(3)	0,001(3)	0,003(3)	-0,001(3)
O5	0,031(4)	0,022(3)	0,013(3)	0,000(3)	0,004(3)	-0,003(3)
O6	0,033(5)	0,019(5)	0,015(5)	0	0,008(4)	0
O7	0,020(3)	0,023(4)	0,022(4)	0,003(3)	0,001(3)	-0,003(3)
O8	0,027(4)	0,023(4)	0,015(3)	0,004(3)	0,007(3)	0,005(3)
O9	0,028(4)	0,020(3)	0,018(3)	0,001(3)	0,005(3)	0,002(3)
O10	0,027(3)	0,018(3)	0,020(4)	-0,001(3)	0,007(3)	0,006(3)
O11	0,023(3)	0,026(4)	0,010(3)	0,003(3)	-0,002(2)	0,003(3)
O12	0,026(4)	0,020(3)	0,016(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,000(3)
O13	0,020(3)	0,019(3)	0,019(3)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,003(3)
O14	0,023(3)	0,022(3)	0,014(3)	0,003(3)	0,004(3)	0,000(3)
O15	0,023(3)	0,024(3)	0,019(4)	0,003(3)	0,006(3)	0,006(3)
O16	0,028(4)	0,024(4)	0,011(3)	-0,001(3)	0,001(3)	-0,001(3)
O17	0,028(4)	0,027(4)	0,020(4)	0,004(3)	0,003(3)	0,000(3)
O18	0,025(3)	0,016(3)	0,019(3)	-0,001(3)	-0,001(3)	0,000(3)
O19	0,019(3)	0,022(3)	0,018(3)	-0,002(3)	0,002(3)	0,004(3)
O20	0,021(3)	0,020(3)	0,018(3)	0,001(3)	0,002(3)	0,005(3)
O21	0,024(3)	0,024(4)	0,020(3)	0,000(3)	0,002(3)	-0,001(3)
O22	0,025(3)	0,018(3)	0,020(3)	0,002(3)	0,006(3)	-0,004(3)
O23	0,021(3)	0,023(3)	0,016(3)	0,003(3)	0,006(2)	0,001(3)

Tabelle 11.9 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in α -Ho₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–B1	204(3)						
B1–O2	143(2)	B2–O21a	148(2)	B3–O11	141(2)	B4–O14	142(2)
B1–O1	148(2)	B2–O17	148(2)	B3–O4	147(2)	B4–O13	147(2)
B1–O3a	149(2)	B2–O21b	150(2)	B3–O13	148(2)	B4–O10	146(2)
B1–O3b	151(2)	B2–O20	152(2)	B3–O15	150(2)	B4–O2	151(2)
	Ø 147,6		Ø 149,3		Ø 146,6		Ø 146,3
B5–O16	144(2)	B6–O9	144(2)	B7–O19	142(2)	B8–O18	136(2)
B5–O5	147(2)	B6–O10	145(2)	B7–O12	148(2)	B8–O23	149(2)
B5–O9	151(2)	B6–O17	146(2)	B7–O6	149(2)	B8–O1	153(2)
B5–O22	151(2)	B6–O22	149(2)	B7–O5	152(2)	B8–O20	160(2)
	Ø 148,2		Ø 146,0		Ø 147,7		Ø 149,6
B9–O8	140(2)	B10–O15	148(2)				
B9–O11	147(2)	B10–O12	145(2)		Ø über alle B–O Abstände 147,6		
B9–O7	152(2)	B10–O7	150(2)				
B9–O4	154(2)	B10–O23	147(2)				
	Ø 148,1		Ø 147,3				

Tabelle 11.10 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Ho–O Abstände [pm] in α -Ho₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Ho1–O11	226,2(7)	Ho2–O2	227,5(7)	Ho3–O19a	227,5(7)
Ho1–O16	229,5(7)	Ho2–O17a	232,8(7)	Ho3–O8	232,9(7)
Ho1–O10	237,2(7)	Ho2–O14	237,5(7)	Ho3–O6	238,9(6)
Ho1–O4	242,0(7)	Ho2–O22	238,7(7)	Ho3–O16a	240,0(7)
Ho1–O13	241,3(7)	Ho2–O18	240,6(7)	Ho3–O7	239,2(7)
Ho1–O8a	240,4(7)	Ho2–O1	239,8(7)	Ho3–O16b	245,8(7)
Ho1–O14	245,4(7)	Ho2–O20	246,8(7)	Ho3–O12	246,5(7)
Ho1–O8b	259,1(7)	Ho2–O17b	263,3(8)	Ho3–O19b	253,5(7)
Ho1–O22	272,4(7)	Ho2–O10	267,4(8)	Ho3–O9	279,2(8)
	Ø 243,7		Ø 243,8		Ø 244,8
Ho4–O5	221,2(7)	Ho5–O3	225,2(7)		
Ho4–O23	228,4(7)	Ho5–O15a	242,5(7)		
Ho4–O18	228,9(7)	Ho5–O14	245,9(7)		
Ho4–O20	231,1(7)	Ho5–O4	249,1(7)	Ø über alle Abstände 246,0	
Ho4–O19	235,0(7)	Ho5–O1	258,0(7)		
Ho4–O9	233,8(7)	Ho5–O13	254,0(7)		
Ho4–O21	269,8(7)	Ho5–O23	256,8(7)		
Ho4–O12	275,5(7)	Ho5–O15b	266,7(7)		
	Ø 240,5	Ho5–O7	271,4(7)		
		Ho5–O2	284,4(7)		
			Ø 255,4		

Tabelle 11.11 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in α - $\text{Ho}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O3b	109,8(9)	O21a–B2–O17	110,8(8)	O11–B3–O4	114,6(9)
O2–B1–O1	114,1(9)	O21a–B2–O21b	115,1(8)	O11–B3–O13	106,5(8)
O3b–B1–O1	113,0(8)	O17–B2–O21b	108,6(9)	O4–B3–O13	114,4(8)
O2–B1–O3a	109,2(9)	O21a–B2–O20	111,6(9)	O11–B3–O15	115,9(8)
O3b–B1–3a	94,3(8)	O17–B2–O20	99,6(8)	O4–B3–O15	104,1(7)
O1–B1–3a	114,7(9)	O21b–B2–O20	110,0(8)	O13–B3–O15	100,8(8)
	Ø 109,2		Ø 109,3		Ø 109,4
O14–B4–O13	114,6(8)	O16–B5–O5	109,3(9)	O9–B6–O10	108,5(9)
O14–B4–O10	114,4(8)	O16–B5–O9	111,2(8)	O9–B6–O17	112,4(9)
O13–B4–O10	103,4(8)	O5–B5–O9	104,1(8)	O10–B6–O17	102,0(8)
O14–B4–O2	111,2(8)	O16–B5–O22	109,8(8)	O9–B6–O22	111,1(9)
O13–B4–O2	106,1(8)	O5–B5–O22	111,0(8)	O10–B6–O22	114,8(9)
O10–B4–O2	106,4(8)	O9–B5–O22	111,3(8)	O17–B6–O22	107,6(9)
	Ø 109,4		Ø 109,5		Ø 109,4
O19–B7–O6	114,4(9)	O18–B8–O23	120,4(9)	O8–B9–O11	113,7(9)
O19–B7–O5	108,3(9)	O18–B8–O1	114,4(8)	O8–B9–O4	113,9(9)
O6–B7–O5	109,5(8)	O23–B8–O1	101,8(8)	O11–B9–O4	107,6(8)
O19–B7–O12	115,6(9)	O18–B8–O20	111,6(8)	O8–B9–O7	109,8(9)
O6–B7–O12	105,6(8)	O23–B8–O20	98,3(7)	O11–B9–O7	103,7(8)
O5–B7–O12	102,7(8)	O1–B8–O20	108,6(8)	O4–B9–O7	107,4(8)
	Ø 109,4		Ø 109,2		Ø 109,4
O12–B10–O15	114,0(9)				
O12–B10–O23	111,7(8)				Ø über alle O–B–O Winkel 109,3
O15–B10–O23	103,2(8)				
O12–B10–O7	115,9(9)				
O15–B10–O7	107,9(8)		B1–O3–B1	85,7(8)	
O23–B10–O7	102,8(8)				
	Ø 109,3				

Tabelle 11.12 Kreisklassespektrum der Verbindungen α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho) ^[86, 87].

Ringgröße n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α -Ln ₂ B ₄ O ₉	2	4	–	4	12	16	4	36	71
Ringgröße n	11	12	13	14	15	16	17	18	19
α -Ln ₂ B ₄ O ₉	106	227	434	905	1860	3502	6466	12382	25202

Tabelle 11.13 Ladungsverteilung in α -Ln₂B₄O₉ (Ln = Sm, Ho), berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	ΣV	ΣQ		ΣV	ΣQ
Sm1	+3,18	+2,97	Ho1	+3,12	+2,94
Sm2	+3,21	+3,01	Ho2	+3,08	+2,99
Sm3	+3,21	+2,96	Ho3	+3,10	+2,98
Sm4	+3,24	+2,95	Ho4	+3,18	+2,99
Sm5	+2,79	+2,96	Ho5	+2,66	+3,01
B1	+3,02	+3,05		+3,02	+3,03
B2	+2,87	+3,31		+2,89	+3,36
B3	+3,07	+2,88		+3,11	+2,90
B4	+3,08	+2,95		+3,13	+2,94
B5	+2,99	+3,02		+2,98	+3,08
B6	+3,06	+3,06		+3,15	+2,99
B7	+2,97	+2,93		+3,02	+2,93
B8	+2,86	+2,93		+2,94	+2,89
B9	+2,94	+3,02		+3,00	+2,98
B10	+3,03	+3,01		+3,04	+3,00
O1	-1,99	-1,99		-1,98	-1,97
O2	-2,17	-2,10		-2,17	-2,09
O3	-1,95	-1,88		-1,95	-1,92
O4	-2,12	-2,12		-2,02	-1,98
O5	-2,14	-2,05		-2,10	-1,99
O6	-2,14	-2,08		-2,22	-2,20
O7	-1,92	-1,88		-1,91	-1,85
O8	-1,89	-1,92		-1,94	-2,00
O9	-2,09	-2,02		-2,05	-1,95
O10	-2,05	-1,96		-2,17	-2,08
O11	-2,08	-2,07		-2,20	-2,21
O12	-1,94	-1,87		-1,99	-1,92
O13	-2,11	-2,10		-2,11	-2,08
O14	-1,95	-2,01		-1,88	-1,95
O15	-2,03	-2,06		-1,98	-1,99
O16	-2,08	-2,07		-1,98	-2,01
O17	-2,12	-2,09		-2,18	-2,17
O18	-1,92	-2,06		-1,94	-2,12
O19	-2,14	-2,17		-2,05	-2,08
O20	-1,93	-1,84		-1,96	-1,80
O21	-1,72	-1,70		-1,67	-1,63
O22	-1,92	-1,80		-1,95	-1,83
O23	-2,20	-2,23		-2,22	-2,28

β -Gd₂B₄O₉**Tabelle 11.14** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -Gd₂B₄O₉.

Summenformel	Gd ₂ B ₄ O ₉
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	501,74
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Einkristalldiffraktometer	Enraf-Nonius Kappa CCD
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten	
<i>a</i> [pm]	619,7(2)
<i>b</i> [pm]	647,6(2)
<i>c</i> [pm]	752,5(2)
α [°]	102,39(2)
β [°]	96,98(2)
γ [°]	102,54(2)
Volumen [nm ³]	0,28341(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 2
Temperatur [K]	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,880
Kristallgröße [mm ³]	0,05 × 0,04 × 0,02
Detektorabstand [mm]	50
Belichtungszeit p. Grad [s]	10
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	23,23
F(000)	440
Messbereich θ [°]	3,3 – 37,9
Messbereich <i>hkl</i>	±10, -11/+10, ±12
Messtyp	ϕ/ω
Gesamtzahl Reflexe	10001
unabhängige Reflexe	3007 (<i>R</i> _{int} = 0,0450)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2538 (<i>R</i> _{σ} = 0,0529)
Daten / Parameter	3007 / 137
Absorptionkorrektur	numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (<i>F</i> ²)	1,004
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	<i>R</i> 1 = 0,0257 <i>wR</i> 2 = 0,0472
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0,0360 <i>wR</i> 2 = 0,0498
Extinktionskoeffizient	0,0185(4)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	2,30 / -2,93

Tabelle 11.15 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β - $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Raumgruppe $P1$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Gd1	2i	0,88767(2)	0,67782(2)	0,35900(2)	0,00561(5)
Gd2	2i	0,54641(2)	0,09170(2)	0,28415(2)	0,00539(5)
B1	2i	0,7317(6)	0,3353(6)	0,9806(5)	0,0052(6)
B2	2i	0,6624(6)	0,6787(6)	0,9262(5)	0,0055(6)
B3	2i	0,6261(6)	0,3582(6)	0,6521(5)	0,0059(6)
B4	2i	0,0056(6)	0,8510(6)	0,8130(5)	0,0063(6)
O1	2i	0,5065(4)	0,7874(4)	0,0184(3)	0,0067(4)
O2	2i	0,4229(4)	0,1848(4)	0,5584(3)	0,0061(4)
O3	2i	0,7621(4)	0,2639(4)	0,7902(3)	0,0057(4)
O4	2i	0,7785(4)	0,4065(4)	0,5249(3)	0,0062(4)
O5	2i	0,1388(4)	0,7172(4)	0,8599(3)	0,0072(4)
O6	2i	0,5415(4)	0,5375(4)	0,7492(3)	0,0066(4)
O7	2i	0,7725(4)	0,5695(4)	0,0388(3)	0,0054(4)
O8	2i	0,8140(4)	0,8660(4)	0,8832(3)	0,0077(4)
O9	2i	0,0648(4)	0,9515(4)	0,6771(3)	0,0075(4)

Tabelle 11.16 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Gd₂B₄O₉ (Raumgruppe *P1*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Gd1	0,00608(8)	0,00597(8)	0,00516(8)	0,00170(6)	0,00119(6)	0,00187(6)
Gd2	0,00608(8)	0,00550(8)	0,00457(8)	0,00119(6)	0,00112(6)	0,00138(6)
B1	0,007(2)	0,004(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,001(2)	0,002(2)
B2	0,006(2)	0,005(2)	0,006(2)	0,003(2)	0,001(2)	0,002(2)
B3	0,010(2)	0,005(2)	0,004(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
B4	0,006(2)	0,005(2)	0,007(2)	0,001(2)	0,003(2)	0,000(2)
O1	0,006(2)	0,006(2)	0,007(2)	-0,0003(8)	0,0009(8)	0,0008(8)
O2	0,007(2)	0,008(2)	0,004(2)	0,0007(8)	0,0014(8)	0,0018(8)
O3	0,008(2)	0,006(2)	0,003(2)	0,0005(8)	0,0000(8)	0,0021(8)
O4	0,005(2)	0,006(2)	0,007(2)	0,0026(8)	0,0011(8)	0,0006(8)
O5	0,008(2)	0,010(2)	0,005(2)	0,0034(9)	0,0004(8)	0,0033(8)
O6	0,007(2)	0,008(2)	0,005(2)	0,0008(8)	0,0004(8)	0,0042(8)
O7	0,007(2)	0,0034(9)	0,005(2)	0,0003(8)	0,0007(8)	0,0009(8)
O8	0,009(2)	0,005(2)	0,012(2)	0,0054(9)	0,0041(9)	0,0014(8)
O9	0,009(2)	0,008(2)	0,007(2)	0,0025(8)	0,0017(9)	0,0027(8)

Tabelle 11.17 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Gd₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O7	144,2(4)	B2–O7	141,7(4)	B3–O4	145,8(4)	B4–O9	137,0(4)
B1–O3	145,6(4)	B2–O6	145,2(4)	B3–O6	146,7(4)	B4–O8	137,1(4)
B1–O5	150,3(4)	B2–O1	146,9(4)	B3–O2	147,5(4)	B4–O5	138,9(4)
B1–O1	151,8(4)	B2–O8	148,5(4)	B3–O3	156,4(4)		Ø 137,7
	Ø 148,0		Ø 145,6		Ø 149,1		

Tabelle 11.18 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Gd–O Abstände [pm] in β -Gd₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Gd1–O7	233,4(2)	Gd2–O2a	229,3(2)
Gd1–O4a	236,6(2)	Gd2–O2b	237,6(2)
Gd1–O2	238,3(2)	Gd2–O1a	243,3(2)
Gd1–O4b	239,5(2)	Gd2–O4	245,3(2)
Gd1–O9a	243,2(2)	Gd2–O9	247,5(2)
Gd1–O3	255,6(2)	Gd2–O8	252,6(2)
Gd1–O9b	260,2(2)	Gd2–O3	255,9(2)
Gd1–O6	265,6(2)	Gd2–O5	256,0(2)
Gd1–O5	268,8(2)	Gd2–O1b	256,8(2)
	Ø 249,0	Gd2–O6	263,1(2)
			Ø 248,7
Ø über alle Abstände 248,8			

Tabelle 11.19 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Gd₂B₄O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

O7–B1–O3	111,6(3)	O7–B2–O6	113,5(3)	O4–B3–O6	117,6(3)
O7–B1–O5	102,5(3)	O7–B2–O1	112,7(3)	O4–B3–O2	111,8(3)
O3–B1–O5	122,9(2)	O6–B2–O1	108,5(3)	O6–B3–O2	104,7(2)
O7–B1–O1	114,1(2)	O7–B2–O8	114,2(3)	O4–B3–O3	103,6(2)
O3–B1–O1	104,1(3)	O6–B2–O8	106,0(2)	O6–B3–O3	111,6(3)
O5–B1–O1	101,5(2)	O1–B2–O8	101,0(2)	O2–B3–O3	107,2(2)
	Ø 109,5		Ø 109,3		Ø 109,4
O9–B4–O8	121,3(3)				
O9–B4–O5	115,6(3)				
O8–B4–O5	122,7(3)				
	Ø 119,9				

Tabelle 11.20 Ladungsverteilung in β -Gd₂B₄O₉, berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	Gd1	Gd2	B1	B2	B3	B4				
ΣV	+3,02	+3,31	+2,99	+3,19	+2,91	+2,96				
ΣQ	+2,96	+3,02	+2,99	+2,98	+3,01	+3,04				
	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	
ΣV	-2,06	-2,15	-1,92	-2,00	-2,10	-1,99	-2,19	-2,02	-1,94	
ΣQ	-1,92	-2,07	-1,87	-2,03	-2,04	-1,97	-2,21	-1,95	-1,95	

β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd, Dy – Lu)**Tabelle 11.21** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd).

Summenformel	SmB ₃ O ₆	GdB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	278,78	285,68
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Pulverdiffraktometer		Stoe Stadi P
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1614(2)	1601(3)
<i>b</i> [pm]	747,0(9)	744,3(6)
<i>c</i> [pm]	1240(2)	1230(2)
Volumen [nm ³]	1,495(5)	1,466(4)
Einkristalldiffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1612,5(2)	1602,9(2)
<i>b</i> [pm]	746,02(4)	742,70(4)
<i>c</i> [pm]	1240,87(9)	1232,17(7)
Volumen [nm ³]	1,4927(2)	1,4668(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 16
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	4,962	5,175
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,05 × 0,05	0,06 × 0,05 × 0,04
Detektorabstand [mm]	40,0	45,0
Belichtungszeit p. Plate [min]	20	15
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	15,67	18,01
F(000)	2000	2032
Messbereich θ [°]	3,4 – 30,0	3,0 – 31,5
Messbereich <i>hkl</i>	±22, ±9, -17/+15	±23, ±10, -18/+17
Messtyp		φ
Gesamtzahl Reflexe	15072	16539
unabhängige Reflexe	2209 (R _{int} = 0,1493)	2490 (R _{int} = 0,0663)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1587 (R _{σ} = 0,0894)	1813 (R _{σ} = 0,0664)
Daten / Parameter	2209 / 196	2490 / 196
Absorptionkorrektur		numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F ²)	0,855	0,796
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0339 wR2 = 0,0664	R1 = 0,0200 wR2 = 0,0407
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0558 wR2 = 0,0698	R1 = 0,0314 wR2 = 0,0331
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	2,09 / -2,22	1,20 / -1,31

Tabelle 11.22 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Dy, Ho).

	DyB ₃ O ₆	HoB ₃ O ₆
Summenformel	DyB ₃ O ₆	HoB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	290,93	293,36
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	
Pulverdiffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1592,4(1)	1590,0(4)
<i>b</i> [pm]	739,7(1)	739,3(2)
<i>c</i> [pm]	1225,0(1)	1223,1(4)
Volumen [nm ³]	1,443(1)	1,437(1)
Einkristalldiffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1593,0(2)	1591,9(2)
<i>b</i> [pm]	740,2(2)	739,5(2)
<i>c</i> [pm]	1226,4(2)	1223,3(2)
Volumen [nm ³]	1,446(1)	1,440(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 16	
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,345	5,412
Kristallgröße [mm ³]	0,07 × 0,04 × 0,03	0,08 × 0,02 × 0,02
Detektorabstand [mm]	40,0	40,0
Belichtungszeit p. Grad [s]	215	105
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20,60	21,90
F(000)	2064	2080
Messbereich θ [°]	3,0 – 32,5	3,0 – 37,5
Messbereich <i>hkl</i>	-22/+24, -9/+11, \pm 18	\pm 27, \pm 12, \pm 20
Messtyp	ϕ/ω	
Gesamtzahl Reflexe	21671	37456
unabhängige Reflexe	2793 ($R_{\text{int}} = 0,0962$)	4012 ($R_{\text{int}} = 0,0988$)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2397 ($R_{\sigma} = 0,0523$)	3524 ($R_{\sigma} = 0,0489$)
Daten / Parameter	2793 / 197	4012 / 197
Absorptionskorrektur	numerisch (HABITUS ^[63])	
Goodness-of-Fit (F^2)	1,047	1,058
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0351 wR2 = 0,0628	R1 = 0,0290 wR2 = 0,0776
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0470 wR2 = 0,0654	R1 = 0,0566 wR2 = 0,0850
Extinktionskoeffizient	0,00031(5)	0,00070(5)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	2,38 / -2,32	2,85 / -4,80

Tabelle 11.23 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Er, Tm).

	ErB ₃ O ₆	TmB ₃ O ₆
Summenformel	ErB ₃ O ₆	TmB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	295,69	297,36
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Pulverdiffraktometer		Stoe Stadi P
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1589,1(2)	1582,6(3)
<i>b</i> [pm]	737,6(1)	736,8(3)
<i>c</i> [pm]	1219,1(1)	1216,4(3)
Volumen [nm ³]	1,429(1)	1,418(1)
Einkristalldiffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1587,6(2)	1581,6(2)
<i>b</i> [pm]	738,0(2)	736,2(2)
<i>c</i> [pm]	1218,9(2)	1216,2(2)
Volumen [nm ³]	1,428(1)	1,416(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 16
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,501	5,579
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,04 × 0,02	0,07 × 0,05 × 0,02
Detektorabstand [mm]	40,0	45,0
Belichtungszeit p. Grad [s]	180	60
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	23,43	24,99
F(000)	2096	2112
Messbereich θ [°]	3,0 – 32,0	3,0 – 30,0
Messbereich <i>hkl</i>	±23, ±10, -18/+17	-22/+24, -11/+10, -15/+18
Messtyp		φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	17570	10413
unabhängige Reflexe	2637 (R _{int} = 0,2056)	2837 (R _{int} = 0,1126)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1568 (R _{σ} = 0,1512)	1888 (R _{σ} = 0,1176)
Daten / Parameter	2637 / 161	2837 / 197
Absorptionkorrektur		numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F ²)	0,960	0,905
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0560 wR2 = 0,0887	R1 = 0,0430 wR2 = 0,0720
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,01284 wR2 = 0,1068	R1 = 0,0866 wR2 = 0,0812
Extinktionskoeffizient	0,00007(5)	0,00102(7)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	3,28 / -3,27	3,24 / -3,59

Tabelle 11.24 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Yb, Lu).

Summenformel	YbB ₃ O ₆	LuB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	301,47	303,40
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	
Pulverdiffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1579,1(3)	1576,7(3)
<i>b</i> [pm]	735,2(2)	734,9(2)
<i>c</i> [pm]	1214,0(3)	1211,7(3)
Volumen [nm ³]	1,410(1)	1,404(1)
Einkristalldiffraktometer	Nonius Kappa CCD	
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]		1576,7(2)
<i>b</i> [pm]		734,7(2)
<i>c</i> [pm]		1211,5(2)
Volumen [nm ³]		1,403(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 16
Temperatur [K]		293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]		5,744
Kristallgröße [mm ³]		0,05 × 0,03 × 0,02
Detektorabstand [mm]		30,0
Belichtungszeit p. Grad [s]		350
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		28,06
F(000)		2144
Messbereich θ [°]		3,0 – 30,0
Messbereich <i>hkl</i>		±22, -9/+10, -16/+17
Messtyp		φ/ω
Gesamtzahl Reflexe		32640
unabhängige Reflexe		2192 (R _{int} = 0,0974)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		1794 (R _c = 0,0481)
Daten / Parameter		2192 / 197
Absorptionskorrektur		numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F^2)		1,057
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)		R1 = 0,0282 wR2 = 0,0457
R-Werte (alle Daten)		R1 = 0,0439 wR2 = 0,0491
Extinktionskoeffizient		0,00030(3)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]		1,89 / -1,99

Tabelle 11.25 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Sm(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Sm1	4c	0,17139(3)	$\frac{1}{4}$	0,93085(4)	0,0087(2)
Sm2	4c	0,12001(3)	$\frac{3}{4}$	0,00528(5)	0,0115(2)
Sm3	4c	0,04787(3)	$\frac{1}{4}$	0,58599(4)	0,0088(2)
Sm4	4c	0,12643(3)	$\frac{3}{4}$	0,72539(4)	0,0096(2)
B1	8d	0,2831(6)	0,929(2)	0,8130(7)	0,011(2)
B2	8d	0,9416(5)	0,929(2)	0,6557(7)	0,009(2)
B3	8d	0,0296(5)	0,060(2)	0,8207(7)	0,010(2)
B4	8d	0,1551(5)	0,921(2)	0,4808(7)	0,008(2)
B5	8d	0,1101(5)	0,078(2)	0,1445(7)	0,009(2)
B6	8d	0,2562(5)	0,932(2)	0,1288(7)	0,007(2)
O1	4c	0,1605(4)	$\frac{3}{4}$	0,5340(6)	0,007(2)
O2	8d	0,2821(3)	0,0590(8)	0,8989(4)	0,010(2)
O3	8d	0,9276(3)	0,0519(9)	0,5671(4)	0,010(2)
O4	8d	0,0491(3)	0,9363(8)	0,1239(4)	0,011(2)
O5	8d	0,3706(3)	0,9272(7)	0,7656(4)	0,008(2)
O6	8d	0,1849(3)	0,0341(8)	0,0801(4)	0,009(2)
O7	4c	0,0609(4)	$\frac{1}{4}$	0,8020(6)	0,009(2)
O8	4c	0,2246(4)	$\frac{3}{4}$	0,1383(6)	0,009(2)
O9	8d	0,0940(3)	0,9617(8)	0,8742(4)	0,010(2)
O10	8d	0,1665(3)	0,0600(8)	0,5662(4)	0,009(2)
O11	4c	0,0776(5)	$\frac{1}{4}$	0,1082(6)	0,010(2)
O12	4c	0,2562(5)	$\frac{3}{4}$	0,8528(6)	0,010(2)
O13	4c	0,0473(5)	$\frac{1}{4}$	0,3922(6)	0,010(2)
O14	8d	0,0189(3)	0,9834(8)	0,7078(4)	0,010(2)
O15	8d	0,2247(3)	0,9839(9)	0,7303(5)	0,011(2)

Tabelle 11.26 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Sm(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sm1	0,0078(2)	0,0094(3)	0,0089(3)	0	-0,0001(2)	0
Sm2	0,0132(3)	0,0112(3)	0,0100(3)	0	0,0002(2)	0
Sm3	0,0074(2)	0,0094(3)	0,0094(3)	0	0,0001(2)	0
Sm4	0,0093(2)	0,0103(3)	0,0093(3)	0	0,0005(2)	0
B1	0,019(4)	0,011(5)	0,005(4)	-0,002(3)	-0,003(3)	0,003(3)
B2	0,009(4)	0,011(5)	0,006(4)	0,003(3)	0,000(3)	0,001(3)
B3	0,010(4)	0,011(5)	0,009(4)	0,002(3)	0,002(3)	0,003(3)
B4	0,012(4)	0,004(4)	0,009(4)	-0,001(3)	-0,002(3)	-0,001(3)
B5	0,002(3)	0,009(5)	0,017(4)	-0,001(3)	-0,003(3)	-0,002(3)
B6	0,006(3)	0,006(4)	0,010(4)	0,001(3)	0,006(3)	0,002(3)
O1	0,013(4)	0,002(4)	0,006(4)	0	-0,003(3)	0
O2	0,013(3)	0,012(3)	0,005(2)	-0,001(2)	-0,004(2)	-0,001(2)
O3	0,006(2)	0,016(3)	0,009(3)	0,004(2)	-0,003(2)	-0,000(2)
O4	0,009(2)	0,014(3)	0,011(3)	0,001(2)	0,002(2)	-0,001(2)
O5	0,009(2)	0,006(3)	0,009(3)	-0,001(2)	-0,000(2)	-0,001(2)
O6	0,007(2)	0,010(3)	0,009(3)	-0,000(2)	0,002(2)	0,002(2)
O7	0,011(3)	0,006(4)	0,009(4)	0	0,001(3)	0
O8	0,006(3)	0,008(4)	0,012(4)	0	0,002(3)	0
O9	0,012(2)	0,012(3)	0,005(2)	0,000(2)	0,002(2)	0,001(2)
O10	0,006(2)	0,014(3)	0,008(2)	0,003(2)	-0,003(2)	0,002(2)
O11	0,012(4)	0,006(4)	0,013(4)	0	0,002(3)	0
O12	0,009(3)	0,012(4)	0,009(4)	0	0,003(3)	0
O13	0,016(4)	0,000(4)	0,014(4)	0	0,007(3)	0
O14	0,008(2)	0,014(3)	0,008(3)	-0,003(2)	-0,002(2)	-0,000(2)
O15	0,007(2)	0,012(3)	0,012(3)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,000(2)

Tabelle 11.27 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Sm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	144(2)	B2–O3	145(2)	B3–O4	144(2)	B4–O1	143,9(9)
B1–O5	153(2)	B2–O5	150(2)	B3–O7	152(2)	B4–O2	144(2)
B1–O12	149(2)	B2–O13	147(2)	B3–O9	143(2)	B4–O3	147,5(9)
B1–O15	145(2)	B2–O14	146(2)	B3–O14	152(2)	B4–O10	149(2)
	Ø 147,8		Ø 147,2		Ø 148,1		Ø 146,3
B5–O4	147(2)	B6–O6	151(2)				
B5–O5	154(2)	B6–O8	145,3(9)		Ø über alle Abstände 147,4		
B5–O6	148,4(9)	B6–O10	147,0(9)				
B5–O11	146(2)	B6–O15	144(2)				
	Ø 148,6		Ø 146,8				

Tabelle 11.28 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Sm–O Abstände [pm] in β -Sm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Sm1–O2a	231,8(6)	Sm2–O9a	230,6(6)	Sm3–O10a	239,4(6)	Sm4–O15a	235,8(6)
Sm1–O2b	231,8(6)	Sm2–O9b	230,6(6)	Sm3–O10b	239,4(5)	Sm4–O15b	235,8(6)
Sm1–O7	239,4(7)	Sm2–O4a	232,5(6)	Sm3–O13	240,4(8)	Sm4–O14a	246,7(6)
Sm1–O6a	246,4(6)	Sm2–O4b	232,5(6)	Sm3–O3a	244,9(6)	Sm4–O14b	246,7(6)
Sm1–O6b	246,4(6)	Sm2–O8	236,1(7)	Sm3–O3b	244,9(6)	Sm4–O1	243,7(7)
Sm1–O9a	258,4(6)	Sm2–O6a	254,0(6)	Sm3–O14a	254,1(6)	Sm4–O9a	248,5(5)
Sm1–O9b	258,4(6)	Sm2–O6b	254,0(6)	Sm3–O14b	254,1(6)	Sm4–O9b	248,5(5)
Sm1–O11	267,1(8)	Sm2–O12	289,9(7)	Sm3–O7	268,9(8)	Sm4–O12	262,3(8)
	Ø 247,5		Ø 245,0		Ø 248,3		Ø 246,0
			Ø über alle Abstände 246,7				

Tabelle 11.29 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Sm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,0(7)	O3–B2–O13	106,6(6)	O4–B3–O9	115,2(7)
O2–B1–O12	110,8(7)	O3–B2–O14	106,9(6)	O4–B3–O14	110,2(6)
O15–B1–O12	107,4(7)	O13–B2–O14	109,2(7)	O9–B3–O14	108,5(7)
O2–B1–O5	107,4(6)	O3–B2–O5	112,2(6)	O4–B3–O7	110,2(7)
O15–B1–O5	109,2(6)	O13–B2–O5	110,4(7)	O9–B3–O7	107,9(7)
O12–B1–O5	112,9(7)	O14–B2–O5	111,3(6)	O14–B3–O7	104,2(6)
	Ø 109,5		Ø 109,4		Ø 109,4
O1–B4–O2	111,9(7)	O11–B5–O4	109,9(6)	O15–B6–O8	114,3(7)
O1–B4–O10	106,4(6)	O11–B5–O6	108,7(7)	O15–B6–O10	105,2(6)
O2–B4–O10	110,0(6)	O4–B5–O6	107,0(7)	O8–B6–O10	112,3(6)
O1–B4–O3	111,1(7)	O11–B5–O5	113,5(7)	O15–B6–O6	107,0(6)
O2–B4–O3	109,7(6)	O4–B5–O5	106,8(6)	O8–B6–O6	103,8(6)
O10–B4–O3	107,6(6)	O6–B5–O5	110,9(6)	O10–B6–O6	114,4(6)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,5
		Ø über alle Winkel 109,4			

Tabelle 11.30 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Gd(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Gd1	4c	0,17134(2)	$\frac{1}{4}$	0,93258(2)	0,00408(7)
Gd2	4c	0,12070(2)	$\frac{3}{4}$	0,00677(2)	0,00421(7)
Gd3	4c	0,04789(2)	$\frac{1}{4}$	0,58769(2)	0,00432(7)
Gd4	4c	0,12680(2)	$\frac{3}{4}$	0,72781(2)	0,00431(7)
B1	8d	0,2825(3)	0,9301(8)	0,8136(4)	0,005(2)
B2	8d	0,9416(3)	0,9267(8)	0,6540(4)	0,004(2)
B3	8d	0,0311(3)	0,0608(8)	0,8217(4)	0,006(2)
B4	8d	0,1541(3)	0,9235(7)	0,4831(4)	0,006(2)
B5	8d	0,1100(3)	0,0767(7)	0,1439(4)	0,0045(9)
B6	8d	0,2575(3)	0,9304(8)	0,1297(4)	0,0045(9)
O1	4c	0,1607(2)	$\frac{3}{4}$	0,5376(3)	0,0037(9)
O2	8d	0,2819(2)	0,0622(5)	0,8992(2)	0,0047(7)
O3	8d	0,9292(2)	0,0537(5)	0,5663(2)	0,0035(6)
O4	8d	0,0492(2)	0,9358(4)	0,1238(2)	0,0041(6)
O5	8d	0,3705(2)	0,9259(4)	0,7655(2)	0,0029(6)
O6	8d	0,1853(2)	0,0350(5)	0,0789(2)	0,0036(6)
O7	4c	0,0627(3)	$\frac{1}{4}$	0,8015(3)	0,0061(9)
O8	4c	0,2249(2)	$\frac{3}{4}$	0,1391(3)	0,0038(9)
O9	8d	0,0948(2)	0,9605(5)	0,8756(2)	0,0050(6)
O10	8d	0,1655(2)	0,0625(4)	0,5661(2)	0,0037(6)
O11	4c	0,0791(2)	$\frac{1}{4}$	0,1079(3)	0,0038(9)
O12	4c	0,2553(3)	$\frac{3}{4}$	0,8535(3)	0,0060(9)
O13	4c	0,0484(3)	$\frac{1}{4}$	0,3952(3)	0,0048(9)
O14	8d	0,0197(2)	0,9793(5)	0,7088(2)	0,0039(7)
O15	8d	0,2240(2)	0,9828(5)	0,7314(2)	0,0048(7)

Tabelle 11.31 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Gd(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Gd1	0,0034(2)	0,0040(2)	0,0049(2)	0	0,0001(2)	0
Gd2	0,0052(2)	0,0036(2)	0,0039(2)	0	-0,0004(2)	0
Gd3	0,0031(2)	0,0045(2)	0,0054(2)	0	-0,0002(2)	0
Gd4	0,0039(2)	0,0044(2)	0,0046(2)	0	0,0001(2)	0
B1	0,004(2)	0,007(3)	0,003(2)	0,001(2)	-0,000(2)	-0,002(2)
B2	0,003(2)	0,005(3)	0,006(2)	0,002(2)	0,001(2)	0,002(2)
B3	0,004(2)	0,010(3)	0,003(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
B4	0,004(2)	0,003(3)	0,008(2)	0,002(2)	0,000(2)	-0,001(2)
B5	0,006(2)	0,004(3)	0,003(2)	0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)
B6	0,007(2)	0,004(3)	0,003(2)	0,001(2)	-0,002(2)	0,001(2)
O1	0,004(2)	0,002(3)	0,006(2)	0	-0,001(2)	0
O2	0,005(2)	0,005(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,002(2)
O3	0,003(2)	0,003(2)	0,004(2)	0,002(2)	-0,001(2)	0,000(2)
O4	0,005(2)	0,002(2)	0,005(2)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)
O5	0,001(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,000(2)	0,000(2)	-0,001(2)
O6	0,004(2)	0,003(2)	0,005(2)	0,002(2)	-0,001(2)	0,001(2)
O7	0,007(2)	0,007(3)	0,004(2)	0	0,000(2)	0
O8	0,006(2)	0,000(3)	0,005(2)	0	0,001(2)	0
O9	0,006(2)	0,005(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O10	0,002(2)	0,003(2)	0,006(2)	-0,002(2)	-0,001(2)	0,001(2)
O11	0,003(2)	0,006(3)	0,003(2)	0	0,001(2)	0
O12	0,004(2)	0,006(3)	0,008(2)	0	0,002(2)	0
O13	0,009(2)	0,001(3)	0,005(2)	0	0,003(2)	0
O14	0,003(2)	0,006(2)	0,003(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	0,001(2)
O15	0,003(2)	0,007(2)	0,005(2)	0,004(2)	0,001(2)	-0,001(2)

Tabelle 11.32 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Gd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	144,1(6)	B2–O3	144,8(6)	B3–O4	145,2(6)	B4–O1	145,7(6)
B1–O5	153,0(5)	B2–O5	151,0(5)	B3–O7	151,5(6)	B4–O2	146,1(6)
B1–O12	149,0(6)	B2–O13	145,4(6)	B3–O9	142,8(6)	B4–O3	147,7(5)
B1–O15	143,5(6)	B2–O14	147,5(6)	B3–O14	152,8(6)	B4–O10	146,4(6)
	Ø 147,4		Ø 147,2		Ø 148,1		Ø 146,5
B5–O4	145,2(6)	B6–O6	152,8(6)				
B5–O5	153,1(5)	B6–O8	144,3(6)		Ø über alle Abstände 147,3		
B5–O6	148,1(5)	B6–O10	146,4(6)				
B5–O11	144,9(6)	B6–O15	144,0(6)				
	Ø 147,8		Ø 146,9				

Tabelle 11.33 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Gd–O Abstände [pm] in β -Gd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Gd1–O2a	229,2(3)	Gd2–O9a	228,6(3)	Gd3–O10a	235,8(3)	Gd4–O15a	232,7(3)
Gd1–O2b	229,2(3)	Gd2–O9b	228,6(3)	Gd3–O10b	235,8(3)	Gd4–O15b	232,7(3)
Gd1–O7	237,6(4)	Gd2–O4a	230,1(3)	Gd3–O13	237,2(4)	Gd4–O14a	242,9(3)
Gd1–O6a	241,9(3)	Gd2–O4b	230,1(3)	Gd3–O3a	241,2(3)	Gd4–O14b	242,9(3)
Gd1–O6b	241,9(3)	Gd2–O8	233,4(4)	Gd3–O3b	241,2(3)	Gd4–O1	240,6(4)
Gd1–O9a	257,3(3)	Gd2–O6a	251,8(3)	Gd3–O14a	254,4(3)	Gd4–O9a	245,4(3)
Gd1–O9b	257,3(3)	Gd2–O6b	251,8(3)	Gd3–O14b	254,4(3)	Gd4–O9b	245,4(3)
Gd1–O11	261,9(4)	Gd2–O12	286,7(4)	Gd3–O7	264,5(4)	Gd4–O12	257,8(4)
	Ø 244,5		Ø 242,6		Ø 245,6		Ø 242,6
			Ø über alle Abstände 243,8				

Tabelle 11.34 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Gd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,1(4)	O3–B2–O13	107,0(3)	O4–B3–O9	115,3(4)
O2–B1–O12	111,5(4)	O3–B2–O14	106,6(4)	O4–B3–O14	108,8(3)
O15–B1–O12	106,7(4)	O13–B2–O14	109,6(4)	O9–B3–O14	107,6(4)
O2–B1–O5	107,7(4)	O3–B2–O5	112,9(4)	O4–B3–O7	110,9(4)
O15–B1–O5	109,6(3)	O13–B2–O5	110,7(4)	O9–B3–O7	108,8(4)
O12–B1–O5	112,3(4)	O14–B2–O5	110,0(3)	O14–B3–O7	104,9(4)
	∅ 109,5		∅ 109,5		∅ 109,4
O1–B4–O2	109,8(4)	O11–B5–O4	111,0(4)	O15–B6–O8	114,9(4)
O1–B4–O10	107,0(4)	O11–B5–O6	107,4(4)	O15–B6–O10	106,0(4)
O2–B4–O10	110,8(4)	O4–B5–O6	107,7(4)	O8–B6–O10	112,4(4)
O1–B4–O3	110,9(4)	O11–B5–O5	112,3(4)	O15–B6–O6	106,6(4)
O2–B4–O3	109,6(4)	O4–B5–O5	107,1(3)	O8–B6–O6	103,4(3)
O10–B4–O3	108,6(4)	O6–B5–O5	111,2(3)	O10–B6–O6	113,6(4)
	∅ 109,5		∅ 109,5		∅ 109,5
		∅ über alle Winkel 109,5			

Tabelle 11.35 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Dy(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Dy1	4c	0,17179(3)	$\frac{1}{4}$	0,93356(3)	0,00667(9)
Dy2	4c	0,12063(3)	$\frac{3}{4}$	0,00762(3)	0,00660(9)
Dy3	4c	0,04828(3)	$\frac{1}{4}$	0,58840(3)	0,00689(9)
Dy4	4c	0,12747(3)	$\frac{3}{4}$	0,73076(3)	0,00668(9)
B1	8d	0,2823(4)	0,9295(9)	0,8146(5)	0,006(2)
B2	8d	0,9429(4)	0,9265(9)	0,6543(5)	0,006(2)
B3	8d	0,0313(5)	0,059(2)	0,8217(5)	0,010(2)
B4	8d	0,1534(4)	0,9228(9)	0,4824(5)	0,007(2)
B5	8d	0,1095(5)	0,0767(9)	0,1437(5)	0,009(2)
B6	8d	0,2577(4)	0,9329(9)	0,1285(5)	0,006(2)
O1	4c	0,1596(4)	$\frac{3}{4}$	0,5392(4)	0,006(2)
O2	8d	0,2818(3)	0,0632(5)	0,8987(3)	0,0071(8)
O3	8d	0,9307(3)	0,0585(5)	0,5683(3)	0,0053(7)
O4	8d	0,0483(3)	0,9351(6)	0,1229(3)	0,0069(8)
O5	8d	0,3709(3)	0,9263(6)	0,7655(3)	0,0069(8)
O6	8d	0,1848(3)	0,0340(6)	0,0775(3)	0,0073(8)
O7	4c	0,0636(4)	$\frac{1}{4}$	0,8024(4)	0,007(2)
O8	4c	0,2247(4)	$\frac{3}{4}$	0,1398(4)	0,009(2)
O9	8d	0,0965(3)	0,9604(6)	0,8776(3)	0,0076(8)
O10	8d	0,1643(3)	0,0654(6)	0,5644(3)	0,0059(7)
O11	4c	0,0774(4)	$\frac{1}{4}$	0,1065(4)	0,008(2)
O12	4c	0,2547(4)	$\frac{3}{4}$	0,8555(4)	0,008(2)
O13	4c	0,0491(4)	$\frac{1}{4}$	0,3969(4)	0,007(2)
O14	8d	0,0211(3)	0,9771(6)	0,7093(3)	0,0071(8)
O15	8d	0,2235(3)	0,9787(6)	0,7300(3)	0,0079(8)

Tabelle 11.36 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Dy(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Dy1	0,0098(2)	0,0057(2)	0,0045(2)	0	-0,0000(2)	0
Dy2	0,0112(2)	0,0052(2)	0,0034(2)	0	-0,0002(2)	0
Dy3	0,0095(2)	0,0062(2)	0,0049(2)	0	0,0000(2)	0
Dy4	0,0098(2)	0,0059(2)	0,0043(2)	0	0,0002(2)	0
B1	0,003(3)	0,007(3)	0,009(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
B2	0,006(3)	0,007(3)	0,004(2)	0,000(2)	0,000(2)	0,000(2)
B3	0,013(3)	0,013(3)	0,005(2)	-0,002(3)	0,001(2)	0,001(2)
B4	0,012(3)	0,005(3)	0,004(2)	-0,003(2)	-0,001(2)	0,001(2)
B5	0,015(3)	0,006(3)	0,006(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
B6	0,010(3)	0,006(3)	0,003(2)	-0,003(2)	0,000(2)	0,000(2)
O1	0,009(3)	0,004(3)	0,006(2)	0	0,000(2)	0
O2	0,013(2)	0,003(2)	0,006(2)	-0,000(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O3	0,005(2)	0,005(2)	0,006(2)	0,001(2)	-0,002(2)	0,000(2)
O4	0,009(2)	0,007(2)	0,005(2)	-0,002(2)	-0,000(2)	-0,000(2)
O5	0,007(2)	0,011(2)	0,003(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,003(2)
O6	0,011(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,000(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O7	0,006(3)	0,008(3)	0,008(2)	0	-0,001(2)	0
O8	0,011(3)	0,006(3)	0,010(3)	0	0,000(2)	0
O9	0,009(2)	0,010(2)	0,004(2)	0,002(2)	0,002(2)	0,001(2)
O10	0,005(2)	0,007(2)	0,006(2)	0,004(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O11	0,014(3)	0,006(3)	0,003(2)	0	-0,001(2)	0
O12	0,012(3)	0,008(3)	0,003(2)	0	0,002(2)	0
O13	0,012(3)	0,005(3)	0,003(2)	0	0,002(2)	0
O14	0,009(2)	0,010(2)	0,003(2)	0,001(2)	-0,000(2)	-0,002(2)
O15	0,010(2)	0,011(2)	0,003(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,000(2)

Tabelle 11.37 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Dy(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	143,3(9)	B2–O3	144,1(8)	B3–O4	145,3(8)	B4–O1	146,2(8)
B1–O5	153,2(8)	B2–O5	150,4(8)	B3–O7	152,2(8)	B4–O2	146,9(8)
B1–O12	149,2(8)	B2–O13	146,0(8)	B3–O9	143,7(8)	B4–O3	146,9(8)
B1–O15	143,8(8)	B2–O14	147,8(8)	B3–O14	151,4(8)	B4–O10	146,5(9)
	∅ 147,4		∅ 147,1		∅ 148,1		∅ 146,6
B5–O4	145,5(8)	B6–O6	151,6(8)				
B5–O5	152,1(9)	B6–O8	145,5(8)		∅ über alle Abstände 147,3		
B5–O6	147,2(8)	B6–O10	146,7(8)				
B5–O11	145,6(8)	B6–O15	144,0(9)				
	∅ 147,6		∅ 147,0				

Tabelle 11.38 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Dy–O Abstände [pm] in β -Dy(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Dy1–O2a	227,3(4)	Dy2–O9a	226,2(4)	Dy3–O10a	231,7(4)	Dy4–O15a	228,2(4)
Dy1–O2b	227,3(4)	Dy2–O9b	226,2(4)	Dy3–O10b	231,7(4)	Dy4–O15b	228,2(4)
Dy1–O7	235,7(6)	Dy2–O4a	228,2(4)	Dy3–O13	234,9(5)	Dy4–O14a	240,1(4)
Dy1–O6a	239,1(4)	Dy2–O4b	228,2(4)	Dy3–O3a	236,2(4)	Dy4–O14b	240,1(4)
Dy1–O6b	239,1(4)	Dy2–O8	231,9(6)	Dy3–O3b	236,2(4)	Dy4–O1	240,4(5)
Dy1–O9a	255,1(4)	Dy2–O6a	249,0(4)	Dy3–O14a	254,3(4)	Dy4–O9a	243,1(4)
Dy1–O9b	255,1(4)	Dy2–O6b	249,0(4)	Dy3–O14b	254,3(4)	Dy4–O9b	243,1(4)
Dy1–O11	260,0(6)	Dy2–O12	283,6(6)	Dy3–O7	263,6(5)	Dy4–O12	253,9(6)
	∅ 242,3		∅ 240,3		∅ 242,8		∅ 239,6
			∅ über alle Abstände 241,3				

Tabelle 11.39 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Dy(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,9(5)	O3–B2–O13	107,6(4)	O4–B3–O9	115,2(5)
O2–B1–O12	112,0(5)	O3–B2–O14	106,0(5)	O4–B3–O14	110,3(5)
O15–B1–O12	106,0(5)	O13–B2–O14	110,7(5)	O9–B3–O14	107,9(5)
O2–B1–O5	107,4(5)	O3–B2–O5	111,8(5)	O4–B3–O7	110,0(5)
O15–B1–O5	108,5(4)	O13–B2–O5	110,3(5)	O9–B3–O7	107,5(5)
O12–B1–O5	113,0(5)	O14–B2–O5	110,3(4)	O14–B3–O7	105,5(5)
	∅ 109,5		∅ 109,5		∅ 109,4
O1–B4–O2	110,5(5)	O11–B5–O4	110,2(5)	O15–B6–O8	114,5(5)
O1–B4–O10	107,2(4)	O11–B5–O6	107,5(5)	O15–B6–O10	106,4(5)
O2–B4–O10	110,3(5)	O4–B5–O6	107,0(5)	O8–B6–O10	111,3(5)
O1–B4–O3	110,1(5)	O11–B5–O5	113,1(5)	O15–B6–O6	106,9(5)
O2–B4–O3	109,7(4)	O4–B5–O5	107,4(5)	O8–B6–O6	102,8(5)
O10–B4–O3	109,1(5)	O6–B5–O5	111,5(5)	O10–B6–O6	115,0(4)
	∅ 109,5		∅ 109,5		∅ 109,5
		∅ über alle Winkel 109,5			

Tabelle 11.40 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Ho(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Ho1	4c	0,17195(2)	$\frac{1}{4}$	0,93432(2)	0,00551(5)
Ho2	4c	0,12126(2)	$\frac{3}{4}$	0,00847(2)	0,00541(5)
Ho3	4c	0,04814(2)	$\frac{1}{4}$	0,58911(2)	0,00570(5)
Ho4	4c	0,12744(2)	$\frac{3}{4}$	0,73198(2)	0,00550(5)
B1	8d	0,2822(2)	0,9295(4)	0,8147(3)	0,0059(6)
B2	8d	0,9430(2)	0,9265(5)	0,6541(3)	0,0065(6)
B3	8d	0,0323(2)	0,0604(4)	0,8223(3)	0,0056(6)
B4	8d	0,1524(3)	0,9222(5)	0,4829(3)	0,0057(6)
B5	8d	0,1096(3)	0,0769(5)	0,1429(3)	0,0070(6)
B6	8d	0,2578(3)	0,9318(5)	0,1289(3)	0,0068(6)
O1	4c	0,1589(2)	$\frac{3}{4}$	0,5412(3)	0,0064(6)
O2	8d	0,2818(2)	0,0649(3)	0,8992(2)	0,0068(4)
O3	8d	0,9302(2)	0,0593(3)	0,5685(2)	0,0062(4)
O4	8d	0,0487(2)	0,9348(3)	0,1231(2)	0,0058(4)
O5	8d	0,3711(2)	0,9260(3)	0,7657(2)	0,0053(4)
O6	8d	0,1854(2)	0,0346(3)	0,0771(2)	0,0062(4)
O7	4c	0,0652(2)	$\frac{1}{4}$	0,8018(3)	0,0079(6)
O8	4c	0,2239(2)	$\frac{3}{4}$	0,1401(3)	0,0076(6)
O9	8d	0,0966(2)	0,9600(3)	0,8781(2)	0,0064(4)
O10	8d	0,1639(2)	0,0656(3)	0,5648(2)	0,0059(4)
O11	4c	0,0776(2)	$\frac{1}{4}$	0,1054(3)	0,0066(6)
O12	4c	0,2549(2)	$\frac{3}{4}$	0,8567(2)	0,0060(6)
O13	4c	0,0488(2)	$\frac{1}{4}$	0,3988(3)	0,0069(6)
O14	8d	0,0217(2)	0,9761(3)	0,7097(2)	0,0063(4)
O15	8d	0,2232(2)	0,9791(3)	0,7305(2)	0,0060(4)

Tabelle 11.41 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Ho(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ho1	0,0061(2)	0,00505(8)	0,00535(8)	0	-0,00007(6)	0
Ho2	0,0075(2)	0,00444(8)	0,00432(8)	0	-0,00010(6)	0
Ho3	0,0061(2)	0,00538(8)	0,00566(8)	0	-0,00011(6)	0
Ho4	0,0066(2)	0,00513(8)	0,00478(8)	0	-0,00001(6)	0
B1	0,009(2)	0,005(2)	0,005(2)	0	-0,001(2)	0
B2	0,008(2)	0,0064(9)	0,0059(9)	-0,0007(7)	-0,0004(8)	0,0008(8)
B3	0,007(2)	0,0052(9)	0,0067(9)	0,0027(7)	0,0001(8)	0,0007(8)
B4	0,005(2)	0,0075(9)	0,0054(9)	-0,0007(7)	0,0001(8)	-0,0004(8)
B5	0,005(2)	0,0069(9)	0,0038(8)	-0,0007(7)	-0,0011(7)	-0,0010(8)
B6	0,007(2)	0,0062(9)	0,0053(9)	0,0007(7)	0,0000(8)	0,0015(8)
O1	0,007(2)	0,005(2)	0,011(2)	0	-0,001(2)	0
O2	0,008(2)	0,004(2)	0,011(2)	0	-0,000(2)	0
O3	0,007(2)	0,0068(9)	0,0052(9)	0,0006(7)	-0,0007(8)	0,0005(8)
O4	0,006(2)	0,0058(9)	0,0059(9)	-0,0010(7)	-0,0010(8)	0,0005(8)
O5	0,008(2)	0,006(2)	0,007(2)	0	-0,001(2)	0
O6	0,008(2)	0,004(2)	0,007(2)	0	0,001(2)	0
O7	0,012(2)	0,004(2)	0,005(2)	0	0,001(2)	0
O8	0,005(2)	0,0075(9)	0,0064(9)	-0,0004(7)	0,0000(8)	0,0005(8)
O9	0,006(2)	0,0076(9)	0,0041(8)	0,0017(7)	-0,0003(8)	-0,0006(8)
O10	0,006(2)	0,005(2)	0,007(2)	-0,001(2)	0,000(2)	0,000(2)
O11	0,007(2)	0,008(2)	0,005(2)	0,001(2)	0,001(2)	-0,000(2)
O12	0,006(2)	0,004(2)	0,007(2)	-0,000(2)	-0,000(2)	-0,001(2)
O13	0,007(2)	0,004(2)	0,005(2)	-0,000(2)	-0,000(2)	-0,001(2)
O14	0,007(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,000(2)	-0,002(2)
O15	0,010(2)	0,005(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,001(2)

Tabelle 11.42 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Ho(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	143,9(4)	B2–O3	145,0(4)	B3–O4	145,3(4)	B4–O1	146,4(4)
B1–O5	153,8(4)	B2–O5	150,8(4)	B3–O7	151,8(4)	B4–O2	146,8(4)
B1–O12	148,8(4)	B2–O13	146,2(4)	B3–O9	143,6(4)	B4–O3	146,4(5)
B1–O15	144,1(4)	B2–O14	147,1(5)	B3–O14	152,2(4)	B4–O10	147,0(4)
	Ø 147,7		Ø 147,3		Ø 148,2		Ø 146,7
B5–O4	144,9(4)	B6–O6	151,9(4)				
B5–O5	153,4(4)	B6–O8	145,5(4)		Ø über alle Abstände 147,5		
B5–O6	148,5(5)	B6–O10	147,2(5)				
B5–O11	145,1(4)	B6–O15	143,8(4)				
	Ø 148,0		Ø 147,1				

Tabelle 11.43 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Ho–O Abstände [pm] in β -Ho(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Ho1–O2a	226,2(2)	Ho2–O9a	226,0(2)	Ho3–O10a	231,2(2)	Ho4–O15a	227,9(2)
Ho1–O2b	226,2(2)	Ho2–O9b	226,0(2)	Ho3–O10b	231,2(2)	Ho4–O15b	227,9(2)
Ho1–O7	234,9(4)	Ho2–O4a	227,4(2)	Ho3–O13	232,9(3)	Ho4–O14a	238,8(2)
Ho1–O6a	237,4(2)	Ho2–O4b	227,4(2)	Ho3–O3a	236,1(2)	Ho4–O14b	238,8(2)
Ho1–O6b	237,4(2)	Ho2–O8	229,4(3)	Ho3–O3b	236,1(2)	Ho4–O1	238,7(3)
Ho1–O9a	255,2(2)	Ho2–O6a	248,5(2)	Ho3–O14a	254,1(2)	Ho4–O9a	241,8(2)
Ho1–O9b	255,2(2)	Ho2–O6b	248,5(2)	Ho3–O14b	254,1(2)	Ho4–O9b	241,8(2)
Ho1–O11	257,6(3)	Ho2–O12	282,3(3)	Ho3–O7	261,6(3)	Ho4–O12	253,8(3)
	Ø 241,3		Ø 239,4		Ø 242,2		Ø 238,7
			Ø über alle Abstände 240,4				

Tabelle 11.44 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Ho(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,5(3)	O3–B2–O13	107,3(3)	O4–B3–O9	115,2(3)
O2–B1–O12	111,8(3)	O3–B2–O14	106,5(3)	O4–B3–O14	109,1(3)
O15–B1–O12	106,5(3)	O13–B2–O14	110,6(3)	O9–B3–O14	107,3(3)
O2–B1–O5	107,2(3)	O3–B2–O5	111,4(3)	O4–B3–O7	111,1(3)
O15–B1–O5	109,0(3)	O13–B2–O5	110,7(3)	O9–B3–O7	108,1(3)
O12–B1–O5	112,8(3)	O14–B2–O5	110,2(2)	O14–B3–O7	105,5(3)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,4
O1–B4–O2	110,2(3)	O11–B5–O4	110,7(3)	O15–B6–O8	114,8(3)
O1–B4–O10	106,6(3)	O11–B5–O6	107,5(3)	O15–B6–O10	106,1(3)
O2–B4–O10	109,9(3)	O4–B5–O6	107,5(3)	O8–B6–O10	112,1(3)
O1–B4–O3	110,7(3)	O11–B5–O5	113,1(3)	O15–B6–O6	106,9(3)
O2–B4–O3	109,6(3)	O4–B5–O5	106,7(3)	O8–B6–O6	102,7(3)
O10–B4–O3	109,8(3)	O6–B5–O5	111,4(3)	O10–B6–O6	114,4(2)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,5
		Ø über alle Winkel 109,5			

Tabelle 11.45 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Er(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Er1	4c	0,17240(5)	$\frac{1}{4}$	0,93474(7)	0,0100(2)
Er2	4c	0,12114(5)	$\frac{3}{4}$	0,00888(7)	0,0106(2)
Er3	4c	0,04827(5)	$\frac{1}{4}$	0,58912(7)	0,0102(2)
Er4	4c	0,12771(5)	$\frac{3}{4}$	0,73303(7)	0,0095(2)
B1	8d	0,2821(9)	0,928(2)	0,814(2)	0,012(3)
B2	8d	0,9432(8)	0,927(2)	0,654(2)	0,006(3)
B3	8d	0,0325(9)	0,061(2)	0,824(2)	0,012(3)
B4	8d	0,1524(9)	0,925(2)	0,486(2)	0,015(3)
B5	8d	0,1093(8)	0,080(2)	0,141(2)	0,007(3)
B6	8d	0,2594(9)	0,933(2)	0,131(2)	0,010(3)
O1	4c	0,1585(7)	$\frac{3}{4}$	0,541(2)	0,010(3)
O2	8d	0,2809(5)	0,066(2)	0,8984(7)	0,010(2)
O3	8d	0,9314(5)	0,059(2)	0,5684(6)	0,010(2)
O4	8d	0,0489(5)	0,932(2)	0,1229(6)	0,005(2)
O5	8d	0,3708(5)	0,927(2)	0,7654(7)	0,012(2)
O6	8d	0,1852(5)	0,034(2)	0,0766(7)	0,008(2)
O7	4c	0,0651(7)	$\frac{1}{4}$	0,803(2)	0,011(3)
O8	4c	0,2247(7)	$\frac{3}{4}$	0,1404(9)	0,008(3)
O9	8d	0,0960(5)	0,958(2)	0,8787(7)	0,012(2)
O10	8d	0,1642(5)	0,068(2)	0,5657(6)	0,007(2)
O11	4c	0,0763(7)	$\frac{1}{4}$	0,1049(9)	0,006(2)
O12	4c	0,2543(7)	$\frac{3}{4}$	0,8567(9)	0,007(2)
O13	4c	0,0484(7)	$\frac{1}{4}$	0,3990(9)	0,005(2)
O14	8d	0,0227(5)	0,976(2)	0,7098(6)	0,007(2)
O15	8d	0,2226(5)	0,978(2)	0,7304(7)	0,009(2)

Tabelle 11.46 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Er(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Er1	0,0087(4)	0,0095(4)	0,0118(4)	0	-0,0001(3)	0
Er2	0,0108(4)	0,0093(4)	0,0116(5)	0	-0,0005(3)	0
Er3	0,0077(4)	0,0102(4)	0,0126(4)	0	0,0002(3)	0
Er4	0,0084(4)	0,0085(4)	0,0116(4)	0	0,0002(3)	0
B1	0,006(7)	0,019(9)	0,012(8)	0,004(6)	0,001(6)	-0,001(6)
B4	0,012(7)	0,020(9)	0,012(8)	0,000(7)	0,005(6)	0,000(6)
O1	0,016(7)	0,001(6)	0,013(7)	0	0,006(5)	0
O2	0,011(5)	0,002(4)	0,018(5)	0,004(4)	0,003(4)	-0,002(3)
O3	0,007(4)	0,011(5)	0,011(5)	0,006(4)	0,003(3)	0,005(3)
O4	0,003(4)	0,004(4)	0,008(4)	0,001(3)	-0,003(3)	0,001(3)
O5	0,007(4)	0,013(5)	0,016(5)	-0,001(4)	0,000(4)	-0,001(4)
O6	0,005(4)	0,009(5)	0,010(5)	0,001(3)	0,006(3)	-0,001(3)
O7	0,012(7)	0,006(6)	0,015(7)	0	0,002(5)	0
O8	0,013(6)	0,003(6)	0,009(6)	0	0,005(5)	0
O9	0,015(5)	0,005(4)	0,015(5)	0,004(4)	0,005(4)	0,004(3)
O12	0,006(6)	0,004(6)	0,012(7)	0	0,000(5)	0
O14	0,004(4)	0,011(5)	0,005(4)	-0,002(3)	0,001(3)	0,002(3)

Tabelle 11.47 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Er(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	144(2)	B2–O3	144(2)	B3–O4	145(2)	B4–O1	146(2)
B1–O5	153(2)	B2–O5	151(2)	B3–O7	151(2)	B4–O2	150(2)
B1–O12	148(2)	B2–O13	147(2)	B3–O9	143(2)	B4–O3	149(2)
B1–O15	144(2)	B2–O14	148(2)	B3–O14	153(2)	B4–O10	145(2)
	Ø 147,3		Ø 147,4		Ø 148,0		Ø 147,5
B5–O4	147(2)	B6–O6	154(2)				
B5–O5	154(2)	B6–O8	147(2)			Ø über alle Abstände 147,5	
B5–O6	148(2)	B6–O10	145(2)				
B5–O11	143(2)	B6–O15	141(2)				
	Ø 148,1		Ø 146,7				

Tabelle 11.48 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Er–O Abstände [pm] in β -Er(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Er1–O2a	223,9(9)	Er2–O9a	224,3(8)	Er3–O10a	229,6(8)	Er4–O15a	225,8(8)
Er1–O2b	223,9(8)	Er2–O9b	224,3(8)	Er3–O10b	229,6(8)	Er4–O15b	225,8(8)
Er1–O7	234(2)	Er2–O4a	224,8(8)	Er3–O13	232(2)	Er4–O14a	237,5(8)
Er1–O6a	235,9(8)	Er2–O4b	224,8(8)	Er3–O3a	234,2(8)	Er4–O14b	237,5(8)
Er1–O6b	235,9(8)	Er2–O8	230(2)	Er3–O3b	234,2(8)	Er4–O1	239(2)
Er1–O9a	256,6(9)	Er2–O6a	247,5(8)	Er3–O14a	253,3(8)	Er4–O9a	240,0(8)
Er1–O9b	256,6(9)	Er2–O6b	247,5(8)	Er3–O14b	253,3(8)	Er4–O9b	240,0(8)
Er1–O11	257(2)	Er2–O12	281(2)	Er3–O7	262(2)	Er4–O12	251(2)
	Ø 240,6		Ø 238,0		Ø 241,0		Ø 237,1
			Ø über alle Abstände 239,2				

Tabelle 11.49 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Er(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109(2)	O3–B2–O13	107(2)	O4–B3–O9	116(2)
O2–B1–O12	112(2)	O3–B2–O14	106(2)	O4–B3–O14	109(2)
O15–B1–O12	106(2)	O13–B2–O14	110(2)	O9–B3–O14	106(2)
O2–B1–O5	107(2)	O3–B2–O5	112(2)	O4–B3–O7	111(2)
O15–B1–O5	109(2)	O13–B2–O5	111(2)	O9–B3–O7	109(2)
O12–B1–O5	114(2)	O14–B2–O5	111(2)	O14–B3–O7	105(2)
	Ø 109,5		Ø 109,4		Ø 109,4
O1–B4–O2	109(2)	O11–B5–O4	111(2)	O15–B6–O8	116(2)
O1–B4–O10	109(2)	O11–B5–O6	109(2)	O15–B6–O10	108(2)
O2–B4–O10	111(2)	O4–B5–O6	107(2)	O8–B6–O10	111(2)
O1–B4–O3	110(2)	O11–B5–O5	114(2)	O15–B6–O6	107(2)
O2–B4–O3	108(2)	O4–B5–O5	105(2)	O8–B6–O6	101(2)
O10–B4–O3	111(2)	O6–B5–O5	110,4(9)	O10–B6–O6	114(2)
	Ø 109,5		Ø 109,4		Ø 109,5
		Ø über alle Winkel 109,4			

Tabelle 11.50 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Tm(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Tm1	4c	0,17291(3)	$\frac{1}{4}$	0,93532(4)	0,0087(2)
Tm2	4c	0,12073(3)	$\frac{3}{4}$	0,00895(4)	0,0086(2)
Tm3	4c	0,04853(3)	$\frac{1}{4}$	0,58833(5)	0,0087(2)
Tm4	4c	0,12778(3)	$\frac{3}{4}$	0,73375(5)	0,0083(2)
B1	8d	0,2825(6)	0,930(2)	0,8138(9)	0,009(2)
B2	8d	0,9448(6)	0,925(2)	0,6546(8)	0,009(2)
B3	8d	0,0327(6)	0,056(2)	0,8235(8)	0,008(2)
B4	8d	0,1526(6)	0,922(2)	0,4817(8)	0,010(2)
B5	8d	0,1093(6)	0,076(2)	0,1416(8)	0,008(2)
B6	8d	0,2588(6)	0,930(2)	0,1289(9)	0,012(2)
O1	4c	0,1578(6)	$\frac{3}{4}$	0,5424(7)	0,008(2)
O2	8d	0,2821(4)	0,0666(8)	0,8979(5)	0,006(2)
O3	8d	0,9311(4)	0,0609(8)	0,5685(5)	0,007(2)
O4	8d	0,0478(4)	0,9354(8)	0,1217(5)	0,006(2)
O5	8d	0,3706(4)	0,9255(8)	0,7652(5)	0,007(2)
O6	8d	0,1858(4)	0,0349(9)	0,0769(5)	0,008(2)
O7	4c	0,0669(5)	$\frac{1}{4}$	0,8022(7)	0,011(2)
O8	4c	0,2241(5)	$\frac{3}{4}$	0,1400(7)	0,009(2)
O9	8d	0,0973(4)	0,9567(8)	0,8798(5)	0,008(2)
O10	8d	0,1635(4)	0,0676(8)	0,5637(5)	0,008(2)
O11	4c	0,0772(5)	$\frac{1}{4}$	0,1040(7)	0,010(2)
O12	4c	0,2559(5)	$\frac{3}{4}$	0,8574(6)	0,009(2)
O13	4c	0,0477(5)	$\frac{1}{4}$	0,3985(7)	0,008(2)
O14	8d	0,0236(4)	0,9757(9)	0,7098(5)	0,009(2)
O15	8d	0,2226(4)	0,9776(8)	0,7307(5)	0,008(2)

Tabelle 11.51 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Tm(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tm1	0,0089(2)	0,0086(3)	0,0087(3)	0	0,0001(2)	0
Tm2	0,0104(3)	0,0082(3)	0,0073(3)	0	0,0000(2)	0
Tm3	0,0078(2)	0,0090(3)	0,0094(3)	0	-0,0002(2)	0
Tm4	0,0086(3)	0,0080(3)	0,0084(3)	0	0,0000(2)	0
B1	0,008(4)	0,005(5)	0,014(5)	0,002(4)	0,000(4)	-0,005(4)
B2	0,014(5)	0,005(5)	0,009(5)	-0,003(4)	0,009(4)	-0,002(4)
B3	0,012(5)	0,009(5)	0,003(4)	0,003(4)	-0,001(4)	-0,006(4)
B4	0,008(5)	0,014(5)	0,008(5)	-0,003(4)	-0,001(4)	-0,002(4)
B5	0,008(4)	0,010(5)	0,007(5)	-0,002(4)	0,000(3)	0,004(4)
B6	0,008(4)	0,017(6)	0,010(5)	-0,006(5)	0,002(4)	0,001(4)
O1	0,020(5)	0,000(4)	0,004(4)	0	0,000(3)	0
O2	0,007(3)	0,006(3)	0,006(3)	-0,002(2)	-0,001(2)	0,000(2)
O3	0,006(3)	0,004(3)	0,009(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
O4	0,008(3)	0,006(3)	0,005(3)	0,000(2)	-0,003(2)	0,004(2)
O5	0,005(3)	0,008(3)	0,008(3)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O6	0,012(3)	0,006(3)	0,004(3)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,001(2)
O7	0,010(4)	0,014(5)	0,008(4)	0	0,002(3)	0
O8	0,005(4)	0,010(5)	0,012(4)	0	0,004(3)	0
O9	0,011(3)	0,008(3)	0,006(3)	-0,001(3)	0,003(2)	-0,001(2)
O10	0,009(3)	0,005(3)	0,009(3)	0,000(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
O11	0,006(4)	0,018(5)	0,007(4)	0	-0,004(3)	0
O12	0,010(4)	0,012(5)	0,004(4)	0	0,002(3)	0
O13	0,012(4)	0,004(4)	0,007(4)	0	0,001(3)	0
O14	0,006(3)	0,015(3)	0,006(3)	0,001(3)	0,001(2)	0,001(2)
O15	0,006(3)	0,011(3)	0,005(3)	-0,004(3)	0,000(2)	-0,001(2)

Tabelle 11.52 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Tm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	143(2)	B2–O3	146(2)	B3–O4	144(2)	B4–O1	147(2)
B1–O5	151(2)	B2–O5	153(2)	B3–O7	155(2)	B4–O2	145(2)
B1–O12	149(2)	B2–O13	145(2)	B3–O9	143(2)	B4–O3	146(2)
B1–O15	143(2)	B2–O14	146(2)	B3–O14	151(2)	B4–O10	147(2)
	Ø 146,6		Ø 147,5		Ø 148,2		Ø 146,5
B5–O4	144(2)	B6–O6	153(2)				
B5–O5	154(2)	B6–O8	144(2)			Ø über alle Abstände 147,2	
B5–O6	148(2)	B6–O10	146(2)				
B5–O11	145(2)	B6–O15	144(2)				
	Ø 147,6		Ø 146,8				

Tabelle 11.53 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Tm–O Abstände [pm] in β -Tm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Tm1–O2a	223,9(6)	Tm2–O9a	221,8(6)	Tm3–O10a	228,0(6)	Tm4–O15a	224,9(6)
Tm1–O2b	223,9(6)	Tm2–O9b	221,8(6)	Tm3–O10b	228,0(6)	Tm4–O15b	224,9(6)
Tm1–O7	233,1(8)	Tm2–O4a	225,3(6)	Tm3–O13	230,9(8)	Tm4–O14a	235,8(6)
Tm1–O6a	234,8(6)	Tm2–O4b	225,3(6)	Tm3–O3a	233,3(6)	Tm4–O14b	235,8(6)
Tm1–O6b	234,8(6)	Tm2–O8	228,3(8)	Tm3–O3b	233,3(6)	Tm4–O1	237,5(8)
Tm1–O9a	255,9(6)	Tm2–O6a	247,9(6)	Tm3–O14a	253,3(6)	Tm4–O9a	238,8(6)
Tm1–O9b	255,9(6)	Tm2–O6b	247,9(6)	Tm3–O14b	253,3(6)	Tm4–O9b	238,8(6)
Tm1–O11	255,0(8)	Tm2–O12	282,4(8)	Tm3–O7	261,7(8)	Tm4–O12	252,4(8)
	Ø 239,7		Ø 237,6		Ø 240,2		Ø 236,1
		Ø über alle Abstände 238,4					

Tabelle 11.54 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Tm(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,3(8)	O3–B2–O13	107,6(7)	O4–B3–O9	115,7(7)
O2–B1–O12	111,6(8)	O3–B2–O14	106,4(7)	O4–B3–O14	111,0(7)
O15–B1–O12	106,4(8)	O13–B2–O14	111,1(8)	O9–B3–O14	108,0(8)
O2–B1–O5	107,4(7)	O3–B2–O5	110,1(7)	O4–B3–O7	110,0(8)
O15–B1–O5	109,9(7)	O13–B2–O5	110,4(7)	O9–B3–O7	107,5(7)
O12–B1–O5	112,2(8)	O14–B2–O5	111,2(7)	O14–B3–O7	103,8(7)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,3
O1–B4–O2	111,3(8)	O11–B5–O4	110,2(7)	O15–B6–O8	115,5(9)
O1–B4–O10	106,3(7)	O11–B5–O6	107,5(8)	O15–B6–O10	106,8(7)
O2–B4–O10	110,6(7)	O4–B5–O6	108,5(7)	O8–B6–O10	112,4(8)
O1–B4–O3	109,4(8)	O11–B5–O5	112,8(8)	O15–B6–O6	105,8(7)
O2–B4–O3	110,2(7)	O4–B5–O5	107,4(7)	O8–B6–O6	102,4(7)
O10–B4–O3	109,0(7)	O6–B5–O5	110,5(7)	O10–B6–O6	114,0(8)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,5
		Ø über alle Winkel 109,5			

Tabelle 11.55 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β -Lu(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Lu1	4c	0,17332(2)	$\frac{1}{4}$	0,93655(3)	0,0083(2)
Lu2	4c	0,12124(2)	$\frac{3}{4}$	0,01004(3)	0,0086(2)
Lu3	4c	0,04861(2)	$\frac{1}{4}$	0,58923(3)	0,0087(2)
Lu4	4c	0,12806(2)	$\frac{3}{4}$	0,73580(3)	0,0081(2)
B1	8d	0,2821(4)	0,930(2)	0,8157(6)	0,010(2)
B2	8d	0,9439(4)	0,927(2)	0,6540(6)	0,007(2)
B3	8d	0,0334(4)	0,059(2)	0,8241(6)	0,008(2)
B4	8d	0,1512(4)	0,921(2)	0,4836(6)	0,009(2)
B5	8d	0,1101(4)	0,076(2)	0,1423(6)	0,009(2)
B6	8d	0,2587(4)	0,933(2)	0,1287(6)	0,008(2)
O1	4c	0,1568(4)	$\frac{3}{4}$	0,5445(5)	0,008(2)
O2	8d	0,2820(2)	0,0681(6)	0,8993(3)	0,007(2)
O3	8d	0,9322(3)	0,0622(6)	0,5693(4)	0,009(2)
O4	8d	0,0485(3)	0,9327(6)	0,1213(4)	0,009(2)
O5	8d	0,3713(3)	0,9265(6)	0,7655(3)	0,007(2)
O6	8d	0,1860(2)	0,0357(6)	0,0758(3)	0,008(2)
O7	4c	0,0675(4)	$\frac{1}{4}$	0,8047(5)	0,011(2)
O8	4c	0,2242(4)	$\frac{3}{4}$	0,1400(5)	0,008(2)
O9	8d	0,0973(3)	0,9551(6)	0,8807(4)	0,010(1)
O10	8d	0,1626(3)	0,0682(6)	0,5641(3)	0,008(1)
O11	4c	0,0774(4)	$\frac{1}{4}$	0,1036(5)	0,009(2)
O12	4c	0,2543(4)	$\frac{3}{4}$	0,8598(5)	0,008(2)
O13	4c	0,0475(4)	$\frac{1}{4}$	0,3998(5)	0,008(2)
O14	8d	0,0238(3)	0,9733(6)	0,7111(4)	0,008(2)
O15	8d	0,2221(3)	0,9763(6)	0,7309(3)	0,008(1)

Tabelle 11.56 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β -Lu(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pnma*).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Lu1	0,0081(2)	0,0084(2)	0,0084(2)	0	0,0002(1)	0
Lu2	0,0101(2)	0,0080(2)	0,0076(2)	0	0,0000(2)	0
Lu3	0,0077(2)	0,0092(2)	0,0092(2)	0	0,0000(2)	0
Lu4	0,0082(2)	0,0079(2)	0,0081(2)	0	0,0001(2)	0
B1	0,009(3)	0,010(4)	0,010(4)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,002(3)
B2	0,007(3)	0,008(3)	0,005(3)	-0,002(3)	0,003(3)	0,001(3)
B3	0,009(3)	0,009(4)	0,007(4)	-0,002(3)	0,001(3)	-0,002(3)
B4	0,007(3)	0,011(4)	0,009(4)	0,004(3)	-0,001(3)	0,002(3)
B5	0,007(3)	0,010(4)	0,009(4)	-0,003(3)	0,002(3)	-0,005(3)
B6	0,009(3)	0,006(4)	0,009(4)	0,001(3)	-0,004(3)	0,001(3)
O1	0,005(3)	0,008(3)	0,011(3)	0	-0,002(2)	0
O2	0,004(2)	0,012(2)	0,006(2)	-0,002(2)	-0,003(2)	0,000(2)
O3	0,008(2)	0,010(2)	0,008(2)	0,003(2)	0,000(2)	0,000(2)
O4	0,011(2)	0,006(2)	0,008(2)	-0,001(2)	-0,003(2)	-0,002(2)
O5	0,008(2)	0,009(2)	0,005(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,000(2)
O6	0,005(2)	0,010(2)	0,008(2)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
O7	0,006(3)	0,008(3)	0,018(4)	0	0,007(3)	0
O8	0,009(3)	0,009(3)	0,007(3)	0	0,003(2)	0
O9	0,009(2)	0,007(2)	0,014(2)	0,001(2)	-0,003(2)	0,002(2)
O10	0,010(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,001(2)
O11	0,007(3)	0,010(3)	0,011(3)	0	-0,003(3)	0
O12	0,009(3)	0,010(3)	0,005(3)	0	0,002(2)	0
O13	0,005(3)	0,008(3)	0,010(3)	0	0,002(2)	0
O14	0,008(2)	0,011(2)	0,005(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,003(2)
O15	0,008(2)	0,011(2)	0,005(2)	0,000(2)	0,000(2)	0,000(2)

Tabelle 11.57 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -Lu(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O2	143,3(9)	B2–O3	144,1(8)	B3–O4	145,3(8)	B4–O1	146,2(8)
B1–O5	153,2(8)	B2–O5	150,4(8)	B3–O7	152,2(8)	B4–O2	146,9(8)
B1–O12	149,2(8)	B2–O13	146,0(8)	B3–O9	143,7(8)	B4–O3	146,9(8)
B1–O15	143,8(8)	B2–O14	147,8(8)	B3–O14	151,4(8)	B4–O10	146,5(9)
	∅ 147,4		∅ 147,1		∅ 148,1		∅ 146,6
B5–O4	145,5(8)	B6–O6	151,6(8)				
B5–O5	152,1(9)	B6–O8	145,5(8)		∅ über alle Abstände 147,3		
B5–O6	147,2(8)	B6–O10	146,7(8)				
B5–O11	145,6(8)	B6–O15	144,0(9)				
	∅ 147,6		∅ 147,0				

Tabelle 11.58 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Lu–O Abstände [pm] in β -Lu(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Lu1–O2a	222,0(4)	Lu2–O9a	220,7(4)	Lu3–O10a	225,9(4)	Lu4–O15a	222,8(4)
Lu1–O2b	222,0(4)	Lu2–O9b	220,7(4)	Lu3–O10b	225,9(4)	Lu4–O15b	222,8(4)
Lu1–O7	230,9(6)	Lu2–O4a	222,1(4)	Lu3–O13	229,5(6)	Lu4–O14a	234,1(4)
Lu1–O6a	231,6(4)	Lu2–O4b	222,1(4)	Lu3–O3a	230,8(4)	Lu4–O14b	234,1(4)
Lu1–O6b	231,6(4)	Lu2–O8	226,1(6)	Lu3–O3b	230,8(4)	Lu4–O1	236,2(6)
Lu1–O9a	252,6(6)	Lu2–O6a	246,6(4)	Lu3–O14a	254,2(4)	Lu4–O9a	236,4(5)
Lu1–O9b	256,7(4)	Lu2–O6b	246,6(4)	Lu3–O14b	254,2(4)	Lu4–O9b	236,4(5)
Lu1–O11	256,7(4)	Lu2–O12	277,8(6)	Lu3–O7	262,8(7)	Lu4–O12	249,3(6)
	∅ 238,0		∅ 235,3		∅ 239,3		∅ 234,0
			∅ über alle Abstände 236,7				

Tabelle 11.59 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -Lu(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O15	109,6(5)	O3–B2–O13	107,9(5)	O4–B3–O9	115,4(6)
O2–B1–O12	112,0(6)	O3–B2–O14	106,4(5)	O4–B3–O14	109,9(5)
O15–B1–O12	105,8(5)	O13–B2–O14	109,6(5)	O9–B3–O14	106,3(5)
O2–B1–O5	107,0(5)	O3–B2–O5	111,5(5)	O4–B3–O7	110,2(5)
O15–B1–O5	108,9(5)	O13–B2–O5	111,0(5)	O9–B3–O7	108,4(5)
O12–B1–O5	113,4(5)	O14–B2–O5	110,3(5)	O14–B3–O7	106,2(5)
	∅ 109,5		∅ 109,5		∅ 109,4
O1–B4–O2	110,7(5)	O11–B5–O4	110,1(5)	O15–B6–O8	115,2(6)
O1–B4–O10	106,9(5)	O11–B5–O6	106,7(6)	O15–B6–O10	106,4(5)
O2–B4–O10	109,7(5)	O4–B5–O6	107,5(5)	O8–B6–O10	111,3(5)
O1–B4–O3	110,2(6)	O11–B5–O5	113,2(6)	O15–B6–O6	106,9(5)
O2–B4–O3	109,5(5)	O4–B5–O5	106,9(5)	O8–B6–O6	102,5(5)
O10–B4–O3	109,9(5)	O6–B5–O5	112,2(5)	O10–B6–O6	114,6(5)
	∅ 109,5		∅ 109,4		∅ 109,5
			∅ über alle Winkel 109,5		

Tabelle 11.60 Kreisklassenspektrum der Verbindungen β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm – Lu) ^[86, 87].

Ringgröße <i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11
β -Ln(BO ₂) ₃	24	12	48	96	176	252	368	908	1928

Tabelle 11.61 Vergleich der Gitterparameter [pm] und Volumina [nm³] von β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd – Lu).

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V
β -Sm(BO ₂) ₃	1612,5(2)	746,02(4)	1240,87(7)	1,4927(2)
β -Gd(BO ₂) ₃	1602,9(2)	742,70(4)	1232,17(7)	1,4668(2)
β -Tb(BO ₂) ₃ ^[155]	1598,97(9)	741,39(4)	1229,58(7)	1,458
β -Dy(BO ₂) ₃	1593,0(2)	740,2(2)	1226,4(2)	1,446(1)
β -Ho(BO ₂) ₃	1591,9(2)	739,5(2)	1223,3(2)	1,440(1)
β -Er(BO ₂) ₃	1587,6(2)	738,0(2)	1218,9(2)	1,428(1)
β -Tm(BO ₂) ₃	1581,6(2)	736,2(2)	1216,2(2)	1,416(1)
β -Yb(BO ₂) ₃	1579,1(3)	735,2(2)	1214,0(3)	1,410(1)
β -Lu(BO ₂) ₃	1576,7(2)	734,7(2)	1211,5(2)	1,403(1)

Tabelle 11.62 Ladungsverteilung in β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Sm, Gd – Ho), berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	ΣV	ΣQ									
Sm1	+3,05	+2,94	Gd1	+3,10	+2,97	Dy1	+2,96	+2,97	Ho1	+2,94	+2,97
Sm2	+3,35	+2,91	Gd2	+3,34	+2,92	Dy2	+3,28	+2,94	Ho2	+3,24	+2,93
Sm3	+3,02	+3,10	Gd3	+3,06	+3,02	Dy3	+2,90	+3,03	Ho3	+2,85	+3,01
Sm4	+2,99	+2,94	Gd4	+3,08	+2,97	Dy4	+3,09	+2,98	Ho4	+3,06	+2,98
B1	+3,01	+3,05		+3,04	+3,07		+3,05	+3,04		+3,03	+3,06
B2	+3,05	+3,06		+3,05	+3,06		+3,06	+3,06		+3,04	+3,06
B3	+2,99	+2,95		+2,99	+2,96		+3,00	+2,98		+2,98	+2,98
B4	+3,13	+2,97		+3,11	+2,98		+3,08	+2,98		+3,09	+3,00
B5	+2,94	+3,04		+3,01	+3,07		+2,99	+3,06		+2,99	+3,05
B6	+3,09	+2,99		+3,09	+2,91		+3,06	+2,93		+3,06	+2,91
O1	-2,13	-2,07		-2,07	-1,97		-1,94	-1,94		-1,93	-1,89
O2	-2,19	-2,20		-2,15	-2,14		-2,17	-2,19		-2,12	-2,14
O3	-2,03	-1,97		-2,04	-1,98		-1,96	-1,97		-1,99	-2,01
O4	-2,12	-2,16		-2,14	-2,16		-2,15	-2,19		-2,12	-2,17
O5	-1,99	-1,84		-1,98	-1,80		-1,98	-1,80		-1,97	-1,80
O6	-2,09	-2,02		-2,07	-1,96		-2,09	-2,01		-2,08	-2,01
O7	-1,96	-1,87		-2,00	-1,93		-1,94	-1,85		-1,96	-1,91
O8	-2,08	-2,04		-2,13	-2,11		-2,04	-2,02		-2,07	-2,06
O9	-2,00	-2,02		-1,97	-2,01		-1,96	-1,96		-1,95	-1,97
O10	-1,99	-1,84		-2,06	-1,97		-2,00	-1,98		-1,98	-1,97
O11	-1,79	-1,87		-1,84	-1,89		-1,82	-1,86		-1,83	-1,88
O12	-1,81	-1,71		-1,82	-1,67		-1,84	-1,70		-1,82	-1,70
O13	-2,01	-1,94		-2,08	-2,05		-2,02	-2,04		-2,00	-2,03
O14	-2,10	-2,08		-2,06	-2,00		-2,08	-2,03		-2,05	-2,01
O15	-2,11	-2,13		-2,16	-2,18		-2,19	-2,18		-2,16	-2,19

Tabelle 11.63 Ladungsverteilung in β -Ln(BO₂)₃ (Ln = Er, Tm, Lu), berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	ΣV	ΣQ		ΣV	ΣQ		ΣV	ΣQ
Er1	+2,93	+3,01	Tm1	+2,90	+3,02	Lu1	+2,83	+3,05
Er2	+3,26	+2,98	Tm2	+3,24	+2,88	Lu2	+3,17	+2,92
Er3	+2,86	+2,96	Tm3	+2,85	+3,00	Lu3	+2,53	+2,98
Er4	+3,08	+2,97	Tm4	+3,09	+2,98	Lu4	+3,00	+2,99
B1	+3,05	+3,06		+3,11	+3,10		+3,05	+3,06
B2	+3,04	+3,10		+3,03	+3,01		+3,06	+3,02
B3	+3,00	+3,00		+2,99	+2,99		+2,98	+3,02
B4	+3,02	+2,95		+3,10	+3,01		+3,09	+2,97
B5	+2,99	+3,05		+3,03	+3,05		+3,02	+3,05
B6	+3,11	+2,88		+3,09	+2,89		+3,07	+2,90
O1	-1,94	-1,95		-1,90	-1,83		-1,91	-1,88
O2	-2,07	-2,07		-2,17	-2,18		-2,12	-2,15
O3	-1,96	-2,00		-1,97	-1,98		-2,00	-2,05
O4	-2,11	-2,14		-2,17	-2,23		-2,11	-2,20
O5	-1,96	-1,76		-1,98	-1,76		-2,01	-1,83
O6	-2,05	-1,94		-2,08	-1,98		-2,09	-2,02
O7	-1,98	-1,93		-1,82	-1,68		-1,90	-1,68
O8	-2,01	-1,96		-2,12	-2,11		-2,05	-2,04
O9	-1,96	-1,97		-1,98	-2,01		-1,91	-1,97
O10	-2,07	-2,12		-2,01	-1,99		-2,00	-2,02
O11	-1,91	-2,01		-1,84	-1,87		-1,81	-1,83
O12	-1,86	-1,75		-1,80	-1,61		-1,80	-1,65
O13	-1,99	-2,03		-2,06	-2,13		-1,99	-2,04
O14	-2,01	-1,94		-2,08	-2,06		-2,01	-2,01
O15	-2,24	-2,26		-2,19	-2,19		-2,16	-2,19

Tabelle 11.64 MAPLE Werte [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] für $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = Sm, Gd, Dy – Tm, Lu) im Vergleich mit den MAPLE Werten [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] der binären Oxide Ln_2O_3 (Ln = Sm, Gd, Dy – Tm, Lu) und der Hochdruck-Modifikation $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$, und deren Abweichung [%]. ^[76–78]

Verbindung	MAPLE berechnet	MAPLE aus den binären Oxiden	Abweichung
$\beta\text{-Sm}(\text{BO}_2)_3$	40438	40277	0,40
$\beta\text{-Gd}(\text{BO}_2)_3$	40550	40399	0,37
$\beta\text{-Dy}(\text{BO}_2)_3$	40581	40530	0,13
$\beta\text{-Ho}(\text{BO}_2)_3$	40577	40544	0,08
$\beta\text{-Er}(\text{BO}_2)_3$	40610	40582	0,07
$\beta\text{-Tm}(\text{BO}_2)_3$	40680	40665	0,04
$\beta\text{-Lu}(\text{BO}_2)_3$	40712	40701	0,04

Tabelle 11.65 Daten der magnetischen Messungen von $\beta\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = Dy – Er).

Verbindung	$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{theor}}/\mu_{\text{B}}$	Θ [K]	M [$\mu_{\text{B}}\cdot\text{Ln atom}^{-1}$]	$g \times J$
$\beta\text{-Dy}(\text{BO}_2)_3$	11,1(1)	10,65	-1(1)	6,7(1)	13,3
$\beta\text{-Ho}(\text{BO}_2)_3$	10,2(1)	10,61	-6(1)	5,9(1)	12,5
$\beta\text{-Er}(\text{BO}_2)_3$	9,4(1)	9,58	-10(1)	4,9(1)	10,8

γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd)**Tabelle 11.66** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La, Ce).

Summenformel	LaB ₃ O ₆	CeB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	267,34	268,55
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pca</i> 2 ₁ (Nr. 29)
Pulverdiffraktometer		Stoe Stadi P
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1848,2(5)	1844,2(9)
<i>b</i> [pm]	447,81(7)	446,1(2)
<i>c</i> [pm]	430,8(2)	429,4(2)
Volumen [nm ³]	0,3566(1)	0,3543(3)
Einkristalldiffraktometer	STOE IPDS I	Nonius Kappa CCD
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1848,2(2)	1845,7(2)
<i>b</i> [pm]	448,3(2)	446,8(2)
<i>c</i> [pm]	430,6(2)	429,5(2)
Volumen [nm ³]	0,3567(2)	0,3542(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 4
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	4,978	5,037
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,04 × 0,03	0,06 × 0,05 × 0,04
Detektorabstand [mm]	40,0	45,0
Belichtungszeit p. Grad [s] / p. Plate [min]	5,0	20,0
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11,90	12,78
F(000)	480	484
Messbereich θ [°]	4,4 – 32,5	4,0 – 37,5
Messbereich <i>hkl</i>	±26, ±6, ±6	–30/+31, ±7, –6/+7
Messtyp	φ	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	4328	8082
unabhängige Reflexe	1264 (R _{int} = 0,0416)	1815 (R _{int} = 0,0509)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1062 (R _{σ} = 0,0347)	1675 (R _{σ} = 0,0444)
Daten / Parameter	1264 / 87	1815 / 92
Absorptionkorrektur		numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F ²)	1,058	1,061
Flack-Parameter	–0,01(6)	–0,01(2)
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0314 wR2 = 0,0779	R1 = 0,0231 wR2 = 0,0442
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0387 wR2 = 0,0799	R1 = 0,0265 wR2 = 0,0451
Extinktionskoeffizient	0,005(2)	0,0116(7)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	1,51 / –1,72	1,45 / –1,19

Tabelle 11.67 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = Pr, Nd).

Summenformel	PrB ₃ O ₆	NdB ₃ O ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	269,34	272,67
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁ (Nr. 29)	
Pulverdiffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1838,1(6)	1834,8(7)
<i>b</i> [pm]	444,64(7)	443,94(8)
<i>c</i> [pm]	427,8(2)	427,2(2)
Volumen [nm ³]	0,3496(2)	0,3480(2)
Einkristalldiffraktometer	STOE IDPS I	STOE IPDS I
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)	
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1840,5(4)	1836,0(4)
<i>b</i> [pm]	444,65(9)	443,87(9)
<i>c</i> [pm]	428,16(9)	427,52(9)
Volumen [nm ³]	0,3504(2)	0,3480(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,106	5,198
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,04 × 0,03	0,06 × 0,05 × 0,05
Detektorabstand [mm]	45,0	50,0
Belichtungszeit p. Plate [min]	11,5	8,5
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13,83	14,83
F(000)	488	492
Messbereich θ [°]	4,4 – 30,0	4,4 – 30,0
Messbereich <i>hkl</i>	-25/+24, ± 6 , -6/+3	-23/+26, -6/+5, ± 6
Messtyp	φ	φ
Gesamtzahl Reflexe	1955	3407
unabhängige Reflexe	794 (R _{int} = 0,0361)	1023 (R _{int} = 0,0264)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	698 (R _{σ} = 0,0331)	952 (R _{σ} = 0,0206)
Daten / Parameter	794 / 73	1023 / 86
Absorptionskorrektur	numerisch (HABITUS ^[63])	
Goodness-of-Fit (F ²)	1,083	1,032
Zwillingsanteil (Pr) / Flack-Parameter	0,56(6)	-0,03(3)
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0235 wR2 = 0,0564	R1 = 0,0196 wR2 = 0,0457
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0291 wR2 = 0,0578	R1 = 0,0215 wR2 = 0,0461
Extinktionskoeffizient	0,0012(9)	–
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	1,03 / -1,09	1,12 / -0,92

Tabelle 11.68 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für γ -La(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
La	4a	0,34227(2)	0,80300(7)	0,1384(2)	0,0075(2)
B1	4a	0,2867(3)	0,355(2)	0,630(4)	0,005(2)
B2	4a	0,4265(4)	0,325(2)	0,651(5)	0,005(2)
B3	4a	0,4979(5)	0,179(2)	0,168(5)	0,009(3)
O1	4a	0,2905(2)	0,6772(9)	0,641(4)	0,0076(7)
O2	4a	0,5601(3)	0,361(2)	0,223(2)	0,0049(9)
O3	4a	0,3559(3)	0,231(2)	0,759(2)	0,0060(9)
O4	4a	0,2246(3)	0,246(2)	0,818(2)	0,008(2)
O5	4a	0,4314(3)	0,270(2)	0,315(2)	0,0072(9)
O6	4a	0,5160(3)	0,872(2)	0,319(2)	0,0070(9)

Tabelle 11.69 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für γ -La(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La	0,0073(2)	0,0083(2)	0,0071(2)	0,0000(3)	0,0009(4)	-0,0005(2)
B2	0,005(3)	0,008(2)	0,003(3)	0,003(4)	0,000(6)	0,004(2)
B3	0,005(3)	0,001(2)	0,021(8)	-0,004(4)	-0,001(4)	0,000(2)
O1	0,009(2)	0,009(3)	0,005(2)	0,000(4)	0,001(5)	-0,002(2)
O2	0,003(2)	0,008(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O3	0,004(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,003(2)
O4	0,008(3)	0,011(2)	0,004(2)	-0,003(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O5	0,009(3)	0,012(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,001(2)
O6	0,007(2)	0,012(2)	0,002(2)	0,001(2)	0,000(2)	0,000(2)

Tabelle 11.70 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in γ -La(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	144,5(7)	B2–O3	145(2)	B3–O2b	143(2)	O6–B3a	154(2)
B1–O4a	145(2)	B2–O2a	146(2)	B3–O5b	144(2)	O6–B2	156(2)
B1–O4b	148(2)	B2–O5a	147(2)	B3–O6a	154(2)	O6–B3b	156(2)
B1–O3	150(2)	B2–O6a	156(2)	B3–O6b	156(2)		Ø 155,3
	Ø 147,0		Ø 148,6		Ø 149,1		
Ø über alle B–O Abstände 148,2							

Tabelle 11.71 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare La–O Abstände [pm] in γ -La(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

La–O1a	241,5(15)	La–O2	264,6(5)
La–O1b	243,1(15)	La–O5a	276,8(6)
La–O4a	246,4(5)	La–O4b	289,0(6)
La–O3a	253,2(5)	La–O5b	300,1(6)
La–O1c	251,7(4)	La–O3b	305,1(6)
			Ø 267,2

Tabelle 11.72 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in γ -La(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O1–B1–O4a	112(2)	O3–B2–O2a	111,3(8)	O2b–B3–O5b	117(2)
O1–B1–O4b	110,5(8)	O3–B2–O5a	109(2)	O2b–B3–O6a	112(2)
O4a–B1–O4b	106,4(6)	O2a–B2–O5a	111(2)	O5b–B3–O6a	109,1(9)
O1–B1–O3	108,5(7)	O3–B2–O6a	108(2)	O2b–B3–O6b	105,2(8)
O4a–B1–O3	110,0(7)	O2a–B2–O6a	109,4(9)	O5b–B3–O6b	104(2)
O4b–B1–O3	110(2)	O5a–B2–O6a	108,6(8)	O6a–B3–O6b	108,0(8)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,3
Ø über alle Winkel 109,4					

Tabelle 11.73 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für γ -Ce(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Ce	4a	0,341472(6)	0,80348(3)	0,1378(2)	0,00603(5)
B1	4a	0,2872(2)	0,3548(6)	0,635(2)	0,0049(4)
B2	4a	0,4265(2)	0,3242(6)	0,658(2)	0,0045(6)
B3	4a	0,4986(2)	0,1792(6)	0,1831(9)	0,0051(8)
O1	4a	0,29109(9)	0,6766(3)	0,642(2)	0,0057(3)
O2	4a	0,5608(2)	0,3629(5)	0,2317(5)	0,0058(4)
O3	4a	0,3559(2)	0,2292(5)	0,7672(5)	0,0056(4)
O4	4a	0,2240(2)	0,2460(5)	0,8191(6)	0,0053(4)
O5	4a	0,4317(2)	0,2700(5)	0,3209(5)	0,0060(4)
O6	4a	0,5160(2)	0,8712(5)	0,3263(5)	0,0050(3)

Tabelle 11.74 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für γ -Ce(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	0,0063(1)	0,0063(1)	0,0055(1)	-0,0004(1)	0,0009(1)	0,0000(1)
B1	0,0063(6)	0,0049(6)	0,0061(7)	0,0004(5)	0,002(2)	0,001(2)
B2	0,0042(8)	0,0054(8)	0,0080(8)	0,0001(7)	-0,0017(6)	0,0009(7)
B3	0,0063(8)	0,0057(9)	0,005(2)	-0,0006(7)	-0,0001(7)	0,0019(7)
O1	0,0030(8)	0,0063(8)	0,0067(9)	-0,0009(7)	0,0000(7)	-0,0011(7)
O2	0,0031(8)	0,0090(9)	0,0060(9)	-0,0002(7)	0,0003(7)	-0,0017(7)
O3	0,0059(8)	0,0053(8)	0,0039(8)	0,0007(7)	0,0015(7)	0,0003(7)
O4	0,0031(8)	0,007(2)	0,0047(9)	0,0006(7)	0,004(2)	0,001(2)
O5	0,0027(9)	0,006(2)	0,005(2)	0,0005(7)	0,001(2)	-0,003(2)
O6	0,004(2)	0,002(2)	0,009(3)	0,0007(8)	0,001(2)	-0,0003(9)

Tabelle 11.75 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in γ -Ce(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	144,0(3)	B2–O3	144,9(4)	B3–O2b	142,7(4)	O6–B3a	154,1(3)
B1–O4a	145,5(7)	B2–O2a	145,2(4)	B3–O5b	142,7(4)	O6–B2	155,2(5)
B1–O4b	149,1(5)	B2–O5a	147,3(9)	B3–O6a	154,1(3)	O6–B3b	157,2(5)
B1–O3	149,8(4)	B2–O6a	155,2(5)	B3–O6b	157,2(5)		Ø 155,5
	Ø 147,1		Ø 148,2		Ø 149,2		
Ø über alle B–O Abstände 148,1							

Tabelle 11.76 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Ce–O Abstände [pm] in γ -Ce(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Ce–O1a	239,3(6)	Ce–O2	261,7(2)
Ce–O1b	242,3(5)	Ce–O5a	278,1(2)
Ce–O4a	244,4(2)	Ce–O4b	287,6(2)
Ce–O3a	249,4(2)	Ce–O5b	301,2(2)
Ce–O1c	251,2(2)	Ce–O3b	303,1(2)
			Ø 265,8

Tabelle 11.77 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in γ -Ce(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O1–B1–O4a	111,1(5)	O3–B2–O2a	110,9(3)	O2b–B3–O5b	118,1(3)
O1–B1–O4b	110,7(3)	O3–B2–O5a	109,1(4)	O2b–B3–O6a	106,7(2)
O4a–B1–O4b	105,9(2)	O2a–B2–O5a	111,2(4)	O5b–B3–O6a	105,6(2)
O1–B1–O3	108,9(3)	O3–B2–O6a	107,5(4)	O2b–B3–O6b	111,2(3)
O4a–B1–O3	110,4(3)	O2a–B2–O6a	109,3(3)	O5b–B3–O6b	107,3(2)
O4b–B1–O3	109,8(4)	O5a–B2–O6a	108,7(3)	O6a–B3–O6b	107,3(2)
	Ø 109,5		Ø 109,5		Ø 109,4
Ø über alle Winkel 109,5					

Tabelle 11.78 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für γ -Pr(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Pr	4a	0,34104(2)	0,80286(7)	0,1378(3)	0,0084(2)
B1	4a	0,2867(3)	0,352(2)	0,645(6)	0,009(2)
B2	4a	0,4267(3)	0,322(2)	0,616(4)	0,008(2)
B3	4a	0,4983(4)	0,179(2)	0,189(2)	0,005(2)
O1	4a	0,2910(2)	0,6775(9)	0,655(3)	0,0069(9)
O2	4a	0,5616(3)	0,361(2)	0,236(2)	0,007(2)
O3	4a	0,3551(3)	0,230(2)	0,770(2)	0,008(2)
O4	4a	0,2236(3)	0,245(2)	0,820(2)	0,007(2)
O5	4a	0,4310(3)	0,270(2)	0,326(2)	0,010(2)
O6	4a	0,5151(3)	0,870(2)	0,327(2)	0,0062(9)

Tabelle 11.79 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für γ -Pr(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca2*₁).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr	0,0095(2)	0,0083(2)	0,0075(2)	-0,0003(4)	0,0016(4)	-0,0006(2)
O2	0,005(2)	0,009(2)	0,008(2)	0,002(2)	-0,001(2)	0,000(2)
O3	0,006(2)	0,012(2)	0,005(3)	0,001(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O4	0,004(2)	0,005(2)	0,012(3)	-0,002(2)	0,001(2)	0,001(2)
O5	0,006(2)	0,015(3)	0,007(3)	0,004(2)	-0,003(2)	0,001(2)
O6	0,009(2)	0,005(2)	0,005(2)	-0,002(2)	-0,001(2)	-0,001(2)

Tabelle 11.80 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in γ -Pr(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	144,8(7)	B2–O3	153(2)	B3–O2b	143,2(8)	O6–B3a	152,7(9)
B1–O4a	146(2)	B2–O2a	152(2)	B3–O5b	143,1(9)	O6–B2	164(2)
B1–O4b	148(3)	B2–O5a	127(2)	B3–O6a	152,7(9)	O6–B3b	159(2)
B1–O3	147(2)	B2–O6a	164(2)	B3–O6b	159(2)		Ø 158,4
	Ø 146,6		Ø 148,8		Ø 149,4		
Ø über alle B–O Abstände 148,3							

Tabelle 11.81 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Pr–O Abstände [pm] in γ -Pr(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Pr–O1a	233(2)	Pr–O2	258,6(6)
Pr–O1b	246(2)	Pr–O5a	277,5(6)
Pr–O4a	242,7(5)	Pr–O4b	285,9(5)
Pr–O3a	248,1(6)	Pr–O5b	300,1(6)
Pr–O1c	249,4(4)	Pr–O3b	300,6(6)
			Ø 264,2

Tabelle 11.82 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in γ -Pr(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O1–B1–O4a	110,7(9)	O3–B2–O2a	102,9(8)	O2b–B3–O5b	119,1(6)
O1–B1–O4b	111(2)	O3–B2–O5a	115,5(8)	O2b–B3–O6a	101,7(8)
O4a–B1–O4b	105,9(7)	O2a–B2–O5a	120(2)	O5b–B3–O6a	105,7(6)
O1–B1–O3	108,1(7)	O3–B2–O6a	100,9(9)	O2b–B3–O6b	106,8(5)
O4a–B1–O3	112(2)	O2a–B2–O6a	101,7(8)	O5b–B3–O6b	107,8(6)
O4b–B1–O3	109,4(9)	O5a–B2–O6a	113,9(6)	O6a–B3–O6b	106,7(5)
	Ø 109,5		Ø 109,1		Ø 109,4
Ø über alle Winkel 109,3					

Tabelle 11.83 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für γ -Nd(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca*2₁). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Nd	4a	0,34010(2)	0,80416(5)	0,1367(2)	0,00542(8)
B1	4a	0,2873(2)	0,354(2)	0,638(3)	0,0041(8)
B2	4a	0,4265(2)	0,325(2)	0,662(4)	0,003(2)
B3	4a	0,4985(2)	0,175(2)	0,193(2)	0,001(2)
O1	4a	0,2909(2)	0,6778(7)	0,645(2)	0,0052(5)
O2	4a	0,5612(2)	0,3597(9)	0,2428(8)	0,0051(7)
O3	4a	0,3553(2)	0,2306(9)	0,775(2)	0,0053(6)
O4	4a	0,2233(2)	0,2447(9)	0,8210(9)	0,0048(7)
O5	4a	0,4310(2)	0,2711(9)	0,3294(9)	0,0049(7)
O6	4a	0,5155(2)	0,8693(8)	0,3318(7)	0,0033(6)

Tabelle 11.84 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für γ -Nd(BO₂)₃ (Raumgruppe *Pca*2₁).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd	0,0068(2)	0,0049(2)	0,0047(2)	-0,0001(3)	0,0011(2)	-0,00043(7)
B1	0,006(2)	0,004(2)	0,002(2)	-0,001(5)	0,002(4)	-0,001(2)
B2	0,001(2)	0,003(2)	0,006(5)	0,002(2)	0,001(3)	0,001(2)
O1	0,007(2)	0,001(2)	0,007(2)	0,001(2)	0,003(3)	-0,0009(9)
O2	0,004(2)	0,004(2)	0,007(2)	0,000(2)	0,000(2)	-0,001(2)
O3	0,004(2)	0,006(2)	0,005(2)	0,001(2)	0,002(2)	-0,001(2)
O4	0,006(2)	0,003(2)	0,005(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,002(2)
O5	0,003(2)	0,008(2)	0,005(2)	-0,002(2)	0,000(2)	0,002(2)
O6	0,003(2)	0,003(2)	0,004(2)	0,001(2)	0,000(2)	0,001(2)

Tabelle 11.85 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in γ -Nd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	144,0(5)	B2–O3	145,5(8)	B3–O2b	142,8(6)	O6–B3a	151,6(6)
B1–O4a	145(2)	B2–O2a	145,7(7)	B3–O5b	143,6(6)	O6–B2	155,1(9)
B1–O4b	149,2(9)	B2–O5a	145(2)	B3–O6a	151,6(6)	O6–B3b	157,6(5)
B1–O3	148,2(8)	B2–O6a	155,1(9)	B3–O6b	157,6(5)		Ø 154,8
	Ø 146,7		Ø 147,8		Ø 148,9		
Ø über alle B–O Abstände 147,8							

Tabelle 11.86 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Nd–O Abstände [pm] in γ -Nd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Nd–O1a	236(2)	Nd–O2	257,9(3)
Nd–O1b	242(2)	Nd–O5a	278,5(4)
Nd–O4a	240,8(4)	Nd–O4b	285,3(4)
Nd–O3a	246,0(4)	Nd–O5b	299,2(4)
Nd–O1c	246,9(3)	Nd–O3b	301,0(4)
			Ø 263,3

Tabelle 11.87 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in γ -Nd(BO₂)₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O1–B1–O4a	110,8(9)	O3–B2–O2a	109,8(6)	O2b–B3–O5b	117,7(4)
O1–B1–O4b	110,5(6)	O3–B2–O5a	109,2(6)	O2b–B3–O6a	106,8(3)
O4a–B1–O4b	106,0(4)	O2a–B2–O5a	112,5(8)	O5b–B3–O6a	106,4(3)
O1–B1–O3	108,8(5)	O3–B2–O6a	107,5(7)	O2b–B3–O6b	110,5(3)
O4a–B1–O3	111,0(5)	O2a–B2–O6a	108,5(6)	O5b–B3–O6b	107,1(3)
O4b–B1–O3	109,7(8)	O5a–B2–O6a	109,1(5)	O6a–B3–O6b	107,8(3)
	Ø 109,5		Ø 109,4		Ø 109,4
Ø über alle Winkel 109,4					

Tabelle 11.88 Kreisklassenspektrum der Verbindungen γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd) ^[86, 87].

Ringgröße <i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11
γ -Ln(BO ₂) ₃	2	2	4	9	21	44	105	207	550

Tabelle 11.89 Vergleich der Gitterparameter [pm] und Volumina [nm³] von γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd).

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V
γ -La(BO ₂) ₃	1834,8(7)	443,94(8)	427,2(2)	0,3480(2)
γ -Ce(BO ₂) ₃	1838,1(6)	444,64(7)	427,8(2)	0,3496(2)
γ -Pr(BO ₂) ₃	1844,2(9)	446,1(2)	429,4(2)	0,3533(3)
γ -Nd(BO ₂) ₃	1848,2(5)	447,81(7)	430,8(2)	0,3566(1)

Tabelle 11.90 Ladungsverteilung in γ -Ln(BO₂)₃ (Ln = La – Nd), berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV) ^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ) ^[84, 85].

	ΣV	ΣQ									
La	+3,06	+2,82	Ce	+3,02	+2,81	Pr	+3,03	+2,93	Nd	+2,97	+2,81
B1	+3,07	+2,85		+3,06	+2,85		+3,09	+3,06		+3,09	+2,86
B2	+2,96	+3,11		+2,99	+3,11		+3,14	+2,50		+3,02	+3,10
B3	+2,91	+3,22		+2,93	+3,23		+2,92	+3,51		+2,95	+3,22
O1	-2,22	-2,25		-2,21	-2,27		-2,19	-2,23		-2,18	-2,27
O2	-1,98	-2,06		-2,00	-2,10		-1,87	-1,72		-1,98	-2,06
O3	-1,99	-1,97		-2,05	-1,98		-1,94	-1,61		-2,06	-1,99
O4	-2,20	-2,10		-2,17	-2,07		-2,17	-2,05		-2,17	-2,05
O5	-1,90	-1,96		-1,90	-1,96		-2,36	-3,18		-1,92	-1,96
O6	-1,88	-1,66		-1,91	-1,62		-1,74	-1,22		-1,91	-1,67

Tabelle 11.91 MAPLE Werte [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] für $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = La, Ce, Nd) im Vergleich mit den MAPLE Werten [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] der binären Oxide Ln_2O_3 (Ln = La – Nd) und der Hochdruck-Modifikation $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$, und deren Abweichung [%]. ^[76–78]

Verbindung	MAPLE berechnet	MAPLE aus den binären Oxiden	Abweichung
$\gamma\text{-La}(\text{BO}_2)_3$	39968	40024	0,14
$\gamma\text{-Ce}(\text{BO}_2)_3$	40044	40079	0,09
$\gamma\text{-Nd}(\text{BO}_2)_3$	40176	40159	0,04

ν -DyBO₃**Tabelle 11.92** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für ν -DyBO₃.

Summenformel	DyBO ₃
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	221,31
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Einkristalldiffraktometer	Enraf-Nonius Kappa CCD
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten	
<i>a</i> [pm]	614,6(2)
<i>b</i> [pm]	638,6(2)
<i>c</i> [pm]	638,9(2)
α [°]	92,52(3)
β [°]	107,65(3)
γ [°]	108,29(3)
Volumen [nm ³]	0,2242(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
Temperatur [K]	293 (2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	6,557
Kristallgröße [mm ³]	0,03 × 0,02 × 0,01
Detektorabstand [mm]	50
Belichtungszeit p. Grad [s]	16
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	33,01
F(000)	380
Messbereich θ [°]	3,4 – 32,5
Messbereich <i>hkl</i>	±19, ±9, ±9
Messtyp	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	6397
unabhängige Reflexe	1623 (R _{int} = 0,0460)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1446 (R _{σ} = 0,0418)
Daten / Parameter	1623 / 92
Absorptionkorrektur	ψ -scans
Goodness-of-Fit (F ²)	1,147
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0218 wR2 = 0,0498
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0293 wR2 = 0,0513
Extinktionskoeffizient	0,01015)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	2,53 / -2,72

Tabelle 11.93 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für ν -DyBO₃ (Raumgruppe $P1$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Dy1	2i	0,94025(4)	0,71995(4)	0,81700(3)	0,00547(8)
Dy2	2i	0,55505(4)	0,84498(4)	0,27142(3)	0,00615(8)
B1	2i	0,478(2)	0,7132(9)	0,7601(9)	0,0065(9)
B2	2i	0,990(2)	0,7686(9)	0,2815(9)	0,0062(9)
O1	2i	0,5894(6)	0,8664(6)	0,6455(6)	0,0079(7)
O2	2i	0,5327(6)	0,5246(6)	0,7716(6)	0,0099(7)
O3	2i	0,1206(6)	0,6610(6)	0,2034(6)	0,0073(6)
O4	2i	0,3484(6)	0,7820(6)	0,8760(6)	0,0085(7)
O5	2i	0,8722(6)	0,8830(6)	0,1289(5)	0,0068(6)
O6	2i	0,9555(8)	0,7643(7)	0,4773(6)	0,0155(8)

Tabelle 11.94 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für ν -DyBO₃ (Raumgruppe $P1$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Dy1	0,0059(2)	0,0060(2)	0,0055(2)	0,00142(8)	0,00266(8)	0,00244(9)
Dy2	0,0076(2)	0,0067(2)	0,0058(2)	0,00131(8)	0,00347(8)	0,00329(9)
B1	0,007(2)	0,004(2)	0,006(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,001(2)
B2	0,010(2)	0,003(2)	0,007(2)	0,000(2)	0,005(2)	0,002(2)
O1	0,010(2)	0,007(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,003(2)
O2	0,009(2)	0,007(2)	0,015(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,003(2)
O3	0,007(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,004(2)
O4	0,007(2)	0,012(2)	0,009(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,003(2)
O5	0,006(2)	0,011(2)	0,005(2)	0,003(2)	0,001(2)	0,005(2)
O6	0,026(2)	0,019(2)	0,010(2)	0,007(2)	0,011(2)	0,013(2)

Tabelle 11.95 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in ν -DyBO₃ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	138,2(7)	B2–O4	138,8(6)
B1–O2	134,7(6)	B2–O5	140,5(6)
B1–O3	138,6(6)	B2–O6	133,0(6)
	Ø 137,2		Ø 137,4
Ø über alle Abstände 137,3			

Tabelle 11.96 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Dy–O Abstände [pm] in ν -DyBO₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Dy1–O6	222,7(4)	Dy2–O2	223,4(4)
Dy1–O3	232,0(3)	Dy2–O1a	232,9(3)
Dy1–O4a	233,4(4)	Dy2–O5	234,2(3)
Dy1–O2	234,1(4)	Dy2–O1b	238,6(3)
Dy1–O5a	239,3(4)	Dy2–O3a	240,9(4)
Dy1–O5b	241,4(3)	Dy2–O4	244,6(4)
Dy1–O4b	248,0(4)	Dy2–O3b	256,2(4)
Dy1–O1	257,8(4)	Dy2–O6	263,5(4)
	Ø 238,6		Ø 241,8
Ø über alle Abstände 240,2			

Tabelle 11.97 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in ν -DyBO₃ (Standardabweichungen in Klammern).

O2–B1–O1	116,4(4)	O6–B2–O4	127,0(5)
O2–B1–O3	126,4(5)	O6–B2–O5	117,9(4)
O1–B1–O3	116,5(4)	O4–B2–O5	114,9(4)
	Ø 119,8		Ø 119,9

Tabelle 11.98 Ladungsverteilung in ν -DyBO₃, berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	Dy1	Dy2	B1	B2		
ΣV	+3,22	+3,00	+2,99	+2,98		
ΣQ	+3,01	+2,98	+2,95	+3,06		
	O1	O2	O3	O4	O5	O6
ΣV	-2,04	-2,09	-2,04	-2,03	-2,09	-1,96
ΣQ	-2,02	-2,09	-1,99	-1,98	-2,02	-1,90

Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Er – Lu)**Tabelle 11.99** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Ln₃B₅O₁₂ (Ln = Er, Tm).

Summenformel	Er ₃ B ₅ O ₁₂	Tm ₃ B ₅ O ₁₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	747,83	752,84
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pmna</i> (Nr. 53)
Pulverdiffraktometer		Stoe Stadi P
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1286,1(5)	1280,5(4)
<i>b</i> [pm]	462,2(2)	460,2(2)
<i>c</i> [pm]	1253,1(4)	1248,1(4)
Volumen [nm ³]	0,7449(6)	0,7355(5)
Einkristalldiffraktometer	Nonius Kappa CCD	STOE IPDS I
Strahlung		Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1284,6(2)	1282,0(3)
<i>b</i> [pm]	461,9(2)	460,19(9)
<i>c</i> [pm]	1251,3(2)	1247,7(3)
Volumen [nm ³]	0,7424(2)	0,7361(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 4
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	6,691	6,793
Kristallgröße [mm ³]	0,02 × 0,02 × 0,02	0,10 × 0,05 × 0,04
Detektorabstand [mm]	30,0	40,0
Belichtungszeit p. Grad [s] / p. Plate [min]	50,0	3,0
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	33,69	35,93
F(000)	1300	1312
Messbereich θ [°]	3,2 – 32,1	4,6 – 32,9
Messbereich <i>hkl</i>	±19, ±6, ±18	±19, ±6, ±19
Messtyp	φ/ω	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	14145	8905
unabhängige Reflexe	1301 (R _{int} = 0,0589)	1412 (R _{int} = 0,0521)
Reflexe mit I > 2 σ (I)	840 (R _{σ} = 0,0382)	751 (R _{σ} = 0,0344)
Daten / Parameter	1301 / 90	1412 / 95
Absorptionkorrektur		numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (F ²)	1,033	0,814
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0252 wR2 = 0,0571	R1 = 0,0376 wR2 = 0,0922
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0464 wR2 = 0,0651	R1 = 0,0642 wR2 = 0,1001
Extinktionskoeffizient	0,00172(8)	0,0043(2)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	2,17 / -2,89	3,17 / -5,78

Tabelle 11.100 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Yb, Lu).

Summenformel	$\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	$\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	765,17	770,96
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pmna</i> (Nr. 53)	
Pulverdiffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 71,073$ pm)	
Pulverdaten		
<i>a</i> [pm]	1277,8(2)	1274,7(5)
<i>b</i> [pm]	458,96(4)	457,1(2)
<i>c</i> [pm]	1245,1(2)	1242,4(5)
Volumen [nm^3]	0,7302(2)	0,7240(7)
Einkristalldiffraktometer	STOE IPDS II	Nonius Kappa CCD
Strahlung	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 71,073$ pm)	
Einkristalldaten		
<i>a</i> [pm]	1277,4(3)	1276,5(2)
<i>b</i> [pm]	458,64(9)	457,5(2)
<i>c</i> [pm]	1245,1(3)	1244,2(2)
Volumen [nm^3]	0,7295(3)	0,7266(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Temperatur [K]	293(2)	200(2)
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	6,967	7,048
Kristallgröße [mm^3]	0,10 × 0,02 × 0,05	0,11 × 0,04 × 0,02
Detektorabstand [mm]	60,0	50,0
Belichtungszeit p. Grad [s] / p. Plate [min]	50,0	17,0
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	38,23	40,53
F(000)	1324	1336
Messbereich θ [°]	3,2 – 34,9	3,2 – 37,5
Messbereich <i>hkl</i>	−19/+20, ±7, −16/+18	±21, ±7, ±21
Messtyp	ω	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	9635	14453
unabhängige Reflexe	1551 ($R_{\text{int}} = 0,0770$)	1928 ($R_{\text{int}} = 0,0569$)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1061 ($R_{\sigma} = 0,0371$)	1141 ($R_{\sigma} = 0,0365$)
Daten / Parameter	1551 / 90	1928 / 101
Absorptionskorrektur	numerisch (HABITUS ^[63])	
Goodness-of-Fit (F^2)	1,182	0,957
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0445 wR2 = 0,0982	R1 = 0,0290 wR2 = 0,0776
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0670 wR2 = 0,1084	R1 = 0,0566 wR2 = 0,0850
Extinktionskoeffizient	0,0089(4)	0,00070(9)
Restelektronendichte max. / min. [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	4,62 / −2,72	6,43 / −5,02

Tabelle 11.101 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe *Pmna*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Er1	4 <i>e</i>	0,13319(2)	0	$\frac{1}{2}$	0,0045(2)
Er2	8 <i>i</i>	0,36465(2)	0,00062(7)	0,69242(2)	0,0053(2)
B1	4 <i>f</i>	0,3383(6)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,005(2)
B2	8 <i>i</i>	0,2984(5)	0,469(2)	0,8482(4)	0,005(2)
B3	4 <i>h</i>	0	0,460(2)	0,3496(6)	0,000(2)
B4	4 <i>h</i>	0	0,541(2)	0,8756(8)	0,010(2)
O1	4 <i>h</i>	0	0,241(2)	0,4284(5)	0,007(2)
O2	4 <i>h</i>	0	0,244(2)	0,8624(5)	0,008(2)
O3	8 <i>i</i>	0,2958(3)	0,7783(8)	0,8480(3)	0,0064(8)
O4	8 <i>i</i>	0,4040(3)	0,3428(9)	0,8538(3)	0,0066(8)
O5	8 <i>i</i>	0,4041(3)	0,3350(8)	0,4271(3)	0,0069(8)
O6	4 <i>g</i>	$\frac{1}{4}$	0,345(2)	$\frac{3}{4}$	0,006(2)
O7	4 <i>h</i>	$\frac{1}{2}$	0,696(2)	0,7365(5)	0,008(2)
O8	8 <i>i</i>	0,2662(3)	0,3115(8)	0,5655(3)	0,0061(8)

Tabelle 11.102 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Pmna$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er1	0,0036(2)	0,0057(2)	0,0043(2)	0,0005(2)	0	0
Er2	0,0040(2)	0,0061(2)	0,0057(2)	-0,0004(2)	0,00039(8)	-0,0001(2)
B4	0,010(4)	0,013(5)	0,009(4)	-0,003(4)	0	0
O1	0,004(3)	0,006(3)	0,011(3)	0,003(2)	0	0
O2	0,009(3)	0,005(3)	0,008(3)	-0,002(2)	0	0
O3	0,006(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
O4	0,003(2)	0,009(2)	0,009(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,002(2)
O5	0,006(2)	0,008(2)	0,007(2)	0,000(2)	0,002(2)	-0,001(2)
O6	0,008(3)	0,009(3)	0,001(3)	0	0,000(2)	0
O7	0,006(3)	0,006(3)	0,012(3)	0,000(2)	0	0
O8	0,006(2)	0,007(2)	0,005(2)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,002(2)

Tabelle 11.103 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O5a	145,9(6)	B2–O3	142,9(7)	B3–O1	141,0(9)	B4–O2	138(2)
B1–O5b	145,9(6)	B2–O4a	147,7(8)	B3–O4a	153,5(6)	B4–O5a	150,5(7)
B1–O8a	151,2(6)	B2–O6	149,2(6)	B3–O4b	153,5(6)	B4–O5c	150,5(7)
B1–O8b	151,2(6)	B2–O8a	154,5(7)	B3–O7a	158,6(9)	B4–O7b	157(2)
	Ø 148,6		Ø 148,6		Ø 151,7		Ø 149,0
Ø über alle Abstände 149,4							

Tabelle 11.104 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Er–O Abstände [pm] in $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Er1–O1a	223,0(3)	Er2–O2	218,1(3)
Er1–O1b	223,0(3)	Er2–O5	221,3(4)
Er1–O3a	234,5(4)	Er2–O6	228,4(4)
Er1–O3b	234,5(4)	Er2–O7	230,5(4)
Er1–O8a	238,0(4)	Er2–O3a	235,7(4)
Er1–O8b	238,0(4)	Er2–O3b	237,2(4)
Er1–O4a	246,6(4)	Er2–O8	248,6(4)
Er1–O4b	246,6(4)	Er2–O4	261,4(4)
	Ø 235,5		Ø 235,2
Ø über alle Abstände 235,3			

Tabelle 11.105 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in $\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

O5a–B1–O5b	109,2(6)	O3–B2–O4a	114,6(5)	O1–B3–O4a	113,6(4)
O5a–B1–O8a	113,1(2)	O3–B2–O6	111,9(5)	O1–B3–O4b	113,6(4)
O5a–B1–O8b	108,5(2)	O4a–B2–O6	105,7(4)	O4a–B3–O4b	107,0(6)
O5b–B1–O8b	108,5(2)	O3–B2–O8a	117,3(5)	O1–B3–O7a	107,5(6)
O5b–B1–O8a	113,1(2)	O4a–B2–O8a	105,9(4)	O4a–B3–O7a	107,4(4)
O8a–B1–O8b	104,5(6)	O6–B2–O8a	99,8(4)	O4b–B3–O7a	107,4(4)
	Ø 109,5		Ø 109,2		Ø 109,4
O2–B4–O5a	115,5(4)				
O2–B4–O5c	115,5(4)	Ø über alle Winkel 109,3			
O5a–B4–O5c	109,9(7)				
O2–B4–O7b	110,2(7)				
O5a–B4–O7b	102,0(5)				
O5c–B4–O7b	102,0(5)				
	Ø 109,2				

Tabelle 11.106 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Pmna$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Tm1	4e	0,13251(3)	0	$\frac{1}{2}$	0,0066(2)
Tm2	8i	0,36474(2)	0,0003(2)	0,69281(2)	0,0072(2)
B1	4f	0,3377(8)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,007(2)
B2	8i	0,2989(7)	0,476(3)	0,8488(6)	0,007(2)
B3	4h	0	0,461(4)	0,349(2)	0,010(3)
B4	4h	0	0,542(4)	0,875(2)	0,011(3)
O1	4h	0	0,240(2)	0,4286(7)	0,010(2)
O2	4h	0	0,241(2)	0,8624(7)	0,009(2)
O3	8i	0,2956(5)	0,781(2)	0,8487(5)	0,009(2)
O4	8i	0,4046(5)	0,342(2)	0,8543(5)	0,009(2)
O5	8i	0,4034(5)	0,335(2)	0,4269(5)	0,011(2)
O6	4g	$\frac{1}{4}$	0,346(2)	$\frac{3}{4}$	0,005(2)
O7	4h	$\frac{1}{2}$	0,696(2)	0,7374(7)	0,008(2)
O8	8i	0,2665(4)	0,311(2)	0,5656(5)	0,008(2)

Tabelle 11.107 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe *Pmna*).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tm1	0,0067(2)	0,0061(2)	0,0070(2)	0,0003(3)	0	0
Tm2	0,0066(2)	0,0061(2)	0,0088(2)	-0,0002(2)	0,00035(9)	0,0003(2)
B2	0,006(3)	0,009(5)	0,007(3)	0,000(4)	0,001(2)	-0,004(4)
B3	0,005(5)	0,02(2)	0,009(5)	0,002(5)	0	0
B4	0,013(5)	0,01(2)	0,010(5)	0,004(5)	0	0
O1	0,014(4)	0,006(4)	0,010(4)	0,003(3)	0	0
O2	0,014(4)	0,004(4)	0,010(3)	0,006(3)	0	0
O3	0,006(2)	0,008(3)	0,013(3)	-0,001(2)	-0,002(2)	0,003(2)
O4	0,011(3)	0,007(3)	0,008(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
O5	0,007(2)	0,013(3)	0,012(3)	0,003(3)	0,001(2)	-0,003(2)
O7	0,016(4)	0,006(4)	0,003(3)	0,002(3)	0	0
O8	0,007(2)	0,006(3)	0,011(2)	-0,002(3)	-0,001(2)	-0,002(2)

Tabelle 11.108 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O5a	145,6(9)	B2–O3	140(2)	B3–O1	142(2)	B4–O2	139(2)
B1–O5b	145,6(9)	B2–O4a	149(2)	B3–O4a	153(2)	B4–O5a	151(2)
B1–O8a	150,2(9)	B2–O6	151(2)	B3–O4b	153(2)	B4–O5c	151(2)
B1–O8b	150,2(9)	B2–O8a	156(2)	B3–O7a	157(2)	B4–O7b	158(2)
	Ø 147,9		Ø 149,0		Ø 151,1		Ø 149,5
Ø über alle Abstände 149,4							

Tabelle 11.109 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Tm–O Abstände [pm] in $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Tm1–O1a	221,2(6)	Tm2–O2	217,1(6)
Tm1–O1b	221,2(6)	Tm2–O5	220,3(7)
Tm1–O3a	233,0(6)	Tm2–O6	228,1(6)
Tm1–O3b	233,0(6)	Tm2–O7	229,7(6)
Tm1–O8a	238,1(6)	Tm2–O3a	234,7(6)
Tm1–O8b	238,1(6)	Tm2–O3b	236,3(6)
Tm1–O4a	245,0(6)	Tm2–O8	248,0(6)
Tm1–O4b	245,0(6)	Tm2–O4	260,5(6)
	Ø 234,3		Ø 234,3

Ø über alle Abstände 234,3

Tabelle 11.110 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in $\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

O5a–B1–O5b	109,3(8)	O3–B2–O4a	116,3(8)	O1–B3–O4a	113,6(6)
O5a–B1–O8a	113,0(3)	O3–B2–O6	112,6(8)	O1–B3–O4b	113,6(6)
O5a–B1–O8b	108,2(3)	O4a–B2–O6	104,5(7)	O4a–B3–O4b	107(2)
O5b–B1–O8b	108,2(3)	O3–B2–O8a	118,2(7)	O1–B3–O7a	107(2)
O5b–B1–O8a	113,0(3)	O4a–B2–O8a	104,7(8)	O4a–B3–O7a	108,0(6)
O8a–B1–O8b	105,2(8)	O6–B2–O8a	98,2(7)	O4b–B3–O7a	108,0(6)
	Ø 109,5		Ø 109,1		Ø 109,4
O2–B4–O5a	115,0(7)				
O2–B4–O5c	115,0(7)		Ø über alle Winkel 109,3		
O5a–B4–O5c	111(2)				
O2–B4–O7b	110(2)				
O5a–B4–O7b	102,3(7)				
O5c–B4–O7b	102,3(7)				
	Ø 109,2				

Tabelle 11.111 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Pmna$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Yb1	4e	0,13244(3)	0	$\frac{1}{2}$	0,0067(2)
Yb2	8i	0,36459(2)	0,00046(9)	0,69297(2)	0,0072(2)
B1	4f	0,3383(8)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,008(2)
B2	8i	0,2986(6)	0,471(2)	0,8489(6)	0,006(2)
B3	4h	0	0,456(2)	0,351(2)	0,008(2)
B4	4h	0	0,542(2)	0,8740(9)	0,006(2)
O1	4h	0	0,239(2)	0,4295(8)	0,008(2)
O2	4h	0	0,240(2)	0,8612(8)	0,007(2)
O3	8i	0,2950(4)	0,782(2)	0,8486(5)	0,0049(9)
O4	8i	0,4049(5)	0,342(2)	0,8542(5)	0,0063(9)
O5	8i	0,4043(4)	0,336(2)	0,4272(5)	0,0068(9)
O6	4g	$\frac{1}{4}$	0,344(2)	$\frac{3}{4}$	0,005(2)
O7	4h	$\frac{1}{2}$	0,697(2)	0,7368(7)	0,005(2)
O8	8i	0,2662(4)	0,310(2)	0,5645(5)	0,0052(9)

Tabelle 11.112 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Pmna$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Yb1	0,0065(2)	0,0054(2)	0,0081(2)	0,0006(2)	0	0
Yb2	0,0065(2)	0,0054(2)	0,0095(2)	-0,0007(2)	0,00024(8)	0,0001(2)
B1	0,009(4)	0,004(3)	0,011(4)	0,000(5)	0	0
B2	0,012(5)	0,002(4)	0,010(5)	-0,001(3)	0	0
B3	0,006(3)	0,003(3)	0,013(4)	0,003(2)	0	0
B4	0,004(3)	0,005(3)	0,010(4)	-0,001(2)	0	0
O1	0,004(2)	0,002(2)	0,008(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,001(2)
O2	0,007(2)	0,002(2)	0,010(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,000(2)
O3	0,006(2)	0,005(2)	0,009(3)	0,001(2)	0,004(2)	0,003(2)
O4	0,006(3)	0,004(2)	0,005(3)	0	-0,002(2)	0
O5	0,003(2)	0,001(2)	0,012(3)	0,000(2)	-0,004(2)	0,001(2)
O6	0,0065(2)	0,0054(2)	0,0081(2)	0,0006(2)	0	0
O7	0,0065(2)	0,0054(2)	0,0095(2)	-0,0007(2)	0,00024(8)	0,0001(2)
O8	0,009(4)	0,004(3)	0,011(4)	0,000(5)	0	0

Tabelle 11.113 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O5a	144,9(8)	B2–O3	143(2)	B3–O1	140(2)	B4–O2	140(2)
B1–O5b	144,9(8)	B2–O4a	148(2)	B3–O4a	152,9(9)	B4–O5a	149,9(8)
B1–O8a	150,0(9)	B2–O6	149,6(8)	B3–O4b	152,9(8)	B4–O5c	149,9(9)
B1–O8b	150,0(9)	B2–O8a	155(2)	B3–O7a	158(2)	B4–O7b	155(2)
	Ø 147,5		Ø 148,7		Ø 150,9		Ø 148,7
Ø über alle Abstände 149,0							

Tabelle 11.114 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Yb–O Abstände [pm] in $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Yb1–O1a	219,8(5)	Yb2–O2	215,6(5)
Yb1–O1b	219,8(5)	Yb2–O5	220,8(6)
Yb1–O3a	232,7(6)	Yb2–O6	226,4(5)
Yb1–O3b	232,7(6)	Yb2–O7	228,7(5)
Yb1–O8a	236,5(5)	Yb2–O3a	233,1(6)
Yb1–O8b	236,5(5)	Yb2–O3b	235,7(6)
Yb1–O4a	244,7(6)	Yb2–O8	248,1(5)
Yb1–O4b	244,7(6)	Yb2–O4	259,9(6)
	Ø 233,4		Ø 233,5
Ø über alle Abstände 233,5			

Tabelle 11.115 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in $\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

O5a–B1–O5b	108,9(8)	O3–B2–O4a	115,2(6)	O1–B3–O4a	114,4(7)
O5a–B1–O8a	108,9(3)	O3–B2–O6	112,0(6)	O1–B3–O4b	114,4(7)
O5a–B1–O8b	113,0(3)	O4a–B2–O6	105,2(5)	O4a–B3–O4b	105,3(7)
O5b–B1–O8b	113,0(3)	O3–B2–O8a	117,3(6)	O1–B3–O7a	108,4(8)
O5b–B1–O8a	108,9(3)	O4a–B2–O8a	105,7(5)	O4a–B3–O7a	107,0(7)
O8a–B1–O8b	104,2(7)	O6–B2–O8a	99,6(5)	O4b–B3–O7a	107,0(7)
	Ø 109,5		Ø 109,2		Ø 109,4
O2–B4–O5a	114,9(5)				
O2–B4–O5c	114,9(5)	Ø über alle Winkel 109,3			
O5a–B4–O5c	109,3(8)				
O2–B4–O7b	110,6(9)				
O5a–B4–O7b	102,9(5)				
O5c–B4–O7b	102,9(5)				
	Ø 109,3				

Tabelle 11.116 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe *Pmna*). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Lu1	4e	0,13248(2)	0	$\frac{1}{2}$	0,00495(8)
Lu2	8i	0,36456(1)	0,99877(6)	0,69365(1)	0,00552(7)
B1	4f	0,3381(5)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,006(2)
B2	8i	0,2980(5)	0,472(2)	0,8497(4)	0,008(2)
B3	4h	0	0,461(2)	0,3516(6)	0,005(2)
B4	4h	0	0,541(2)	0,8744(7)	0,008(2)
O1	4h	0	0,245(2)	0,4303(4)	0,0087(9)
O2	4h	0	0,238(2)	0,8617(4)	0,009(2)
O3	8i	0,2963(3)	0,7799(8)	0,8485(2)	0,0079(7)
O4	8i	0,4049(3)	0,3366(9)	0,8546(3)	0,0090(7)
O5	8i	0,4042(2)	0,3326(8)	0,4266(3)	0,0079(6)
O6	4g	$\frac{1}{4}$	0,339(2)	$\frac{3}{4}$	0,0078(9)
O7	4h	$\frac{1}{2}$	0,695(2)	0,7388(4)	0,0077(9)
O8	8i	0,2664(2)	0,3093(7)	0,5644(3)	0,0079(6)

Tabelle 11.117 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Pmna$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Lu1	0,0050(2)	0,0050(2)	0,0049(2)	0	0	0,0002(2)
Lu2	0,0051(2)	0,0054(2)	0,0061(2)	0,00002(9)	0,00024(6)	-0,0002(2)
B1	0,005(2)	0,009(3)	0,005(2)	0	0	0,000(4)
B2	0,004(2)	0,013(3)	0,006(2)	0,003(2)	-0,001(2)	-0,004(2)
B3	0,004(3)	0,005(4)	0,006(3)	0	0	-0,003(2)
B4	0,010(3)	0,006(5)	0,006(3)	0	0	0,003(2)
O1	0,009(2)	0,012(3)	0,005(2)	0	0	0,000(2)
O2	0,011(2)	0,006(2)	0,012(2)	0	0	0,004(2)
O3	0,009(2)	0,009(2)	0,007(2)	0,000(2)	-0,000(2)	0,000(2)
O4	0,008(2)	0,007(2)	0,012(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
O5	0,005(2)	0,008(2)	0,011(2)	-0,002(2)	0,002(2)	0,001(2)
O6	0,009(2)	0,006(2)	0,008(2)	0	0,002(2)	0
O7	0,008(2)	0,008(2)	0,007(2)	0	0	0,000(2)
O8	0,008(2)	0,007(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,001(2)	-0,002(2)

Tabelle 11.118 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O5a	146,0(5)	B2–O3	141,1(7)	B3–O1	139,2(9)	B4–O2	139,3(9)
B1–O5b	146,0(5)	B2–O4a	149,9(7)	B3–O4a	152,7(6)	B4–O5a	150,1(6)
B1–O8a	149,7(5)	B2–O6	151,2(6)	B3–O4b	152,7(6)	B4–O5c	150,1(6)
B1–O8b	149,7(5)	B2–O8a	153,9(7)	B3–O7a	157,5(8)	B4–O7b	157,5(9)
	∅ 147,9		∅ 149,0		∅ 150,5		∅ 149,3
∅ über alle Abstände 149,2							

Tabelle 11.119 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Lu–O Abstände [pm] in $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Lu1–O1a	220,6(3)	Lu2–O2	216,0(3)
Lu1–O1b	220,6(3)	Lu2–O5	218,9(4)
Lu1–O3a	232,2(3)	Lu2–O6	224,6(3)
Lu1–O3b	232,2(3)	Lu2–O7	228,7(3)
Lu1–O8a	235,9(3)	Lu2–O3a	234,0(3)
Lu1–O8b	235,9(3)	Lu2–O3b	234,4(4)
Lu1–O4a	242,3(4)	Lu2–O8	248,5(3)
Lu1–O4b	242,3(4)	Lu2–O4	258,2(4)
	∅ 232,8		∅ 232,9

∅ über alle Abstände 232,8

Tabelle 11.120 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in $\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

O5a–B1–O5b	109,4(5)	O3–B2–O4a	115,2(5)	O1–B3–O4a	114,4(4)
O5a–B1–O8a	108,9(2)	O3–B2–O6	112,8(4)	O1–B3–O4b	114,4(4)
O5a–B1–O8b	112,5(2)	O4a–B2–O6	103,7(4)	O4a–B3–O4b	105,3(6)
O5b–B1–O8b	112,5(2)	O3–B2–O8a	118,8(4)	O1–B3–O7a	107,8(5)
O5b–B1–O8a	108,9(2)	O4a–B2–O8a	105,1(4)	O4a–B3–O7a	107,3(4)
O8a–B1–O8b	104,6(5)	O6–B2–O8a	99,1(4)	O4b–B3–O7a	107,3(4)
	∅ 109,5		∅ 109,1		∅ 109,4
O2–B4–O5a	115,6(4)				
O2–B4–O5c	115,6(4)	∅ über alle Winkel 109,3			
O5a–B4–O5c	109,1(6)				
O2–B4–O7b	110,2(6)				
O5a–B4–O7b	102,4(4)				
O5c–B4–O7b	102,4(4)				
	∅ 109,2				

Tabelle 11.121 Kreisklassenspektrum der Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$)^[86, 87] im Vergleich mit dem Kreisklassenspektrum von Semenovit.

Ringgröße n	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	0	2	8	0	8	14	0	16	40
Semenovit ^[215, 216]	0	4	15	0	15	24	0	28	63

Tabelle 11.122 Vergleich der Gitterparameter [pm] und Volumina [nm^3] von $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$).

Verbindung	a	b	c	V
$\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	1286,1(5)	462,2(2)	1253,1(4)	0,7449(6)
$\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	1280,5(4)	460,2(2)	1248,1(4)	0,7355(5)
$\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	1277,8(2)	458,96(4)	1245,1(2)	0,7302(2)
$\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	1274,7(5)	457,1(2)	1242,4(5)	0,7240(7)

Tabelle 11.123 Ladungsverteilung in $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$), berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV)^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ)^[84, 85].

	ΣV	ΣQ									
Er1	+3,23	+3,06	Tm1	+3,25	+3,05	Yb1	+3,21	+3,03	Lu1	+3,12	+3,03
Er2	+3,37	+2,93	Tm2	+3,36	+2,91	Yb2	+3,30	+2,93	Lu2	+3,23	+2,92
B1	+2,94	+3,09		+2,99	+3,12		+3,03	+3,11		+2,99	+3,08
B2	+2,95	+3,01		+2,94	+3,00		+2,94	+3,01		+2,92	+3,01
B3	+2,74	+3,10		+2,78	+3,12		+2,81	+3,07		+2,83	+3,12
B4	+2,95	+2,89		+2,90	+2,89		+2,96	+2,91		+2,93	+2,91
O1	-2,00	-2,11		-2,01	-2,07		-2,14	-2,16		-2,12	-2,14
O2	-2,24	-2,24		-2,20	-2,21		-2,28	-2,19		-2,28	-2,20
O3	-2,03	-2,01		-2,09	-2,12		-2,10	-2,03		-2,14	-2,08
O4	-1,88	-1,85		-1,87	-1,84		-1,91	-1,84		-1,90	-1,80
O5	-2,19	-2,05		-2,06	-2,05		-2,10	-2,04		-2,11	-2,05
O6	-2,40	-2,34		-2,32	-2,25		-2,43	-2,33		-2,42	-2,28
O7	-2,04	-1,84		-2,05	-1,89		-2,13	-1,89		-2,10	-1,83
O8	-1,95	-1,82		-1,94	-1,78		-1,99	-1,80		-2,01	-1,84

Tabelle 11.124 MAPLE Werte [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] für $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) im Vergleich mit den MAPLE Werten [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] der binären Oxide Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) und der Hochdruck-Modifikation $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$, und deren Abweichung [%].^[76-78]

Verbindung	MAPLE berechnet	MAPLE aus den binären Oxiden	Abweichung
$\text{Er}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	77809	77870	0,08
$\text{Tm}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	77879	78121	0,30
$\text{Yb}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	78088	78152	0,08
$\text{Lu}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$	78047	78229	0,23

β -HgB₄O₇**Tabelle 11.125** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für β -HgB₄O₇.

Summenformel	HgB ₄ O ₇
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	355,83
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁ (Nr. 31)
Einkristalldiffraktometer	Enraf-Nonius Kappa CCD
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten	
<i>a</i> [pm]	1065,6(2)
<i>b</i> [pm]	438,10(9)
<i>c</i> [pm]	418,72(8)
Volumen [nm ³]	0,19548(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Temperatur [K]	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	6,045
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,03 × 0,02
Detektorabstand [mm]	40
Belichtungszeit p. Grad [s]	110
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	39,34
F(000)	312
Messbereich θ [°]	4,0 – 37,0
Messbereich <i>hkl</i>	±17, ±7, ±7
Messtyp	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	3773
unabhängige Reflexe	1016 (R _{int} = 0,0346)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1010 (R _{σ} = 0,0402)
Daten / Parameter	1016 / 60
Absorptionkorrektur	ψ -scans
Goodness-of-Fit (F ²)	0,917
Zwillingsanteil	0,20(2)
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0152 wR2 = 0,0329
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0154 wR2 = 0,0329
Extinktionskoeffizient	0,0181(9)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	1,68 / -1,43

Tabelle 11.126 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für β - HgB_4O_7 (Raumgruppe $Pmn2_1$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Hg	2a	0	0,18015(2)	0,10333(8)	0,00756(5)
B1	4b	0,8796(3)	0,6738(5)	0,590(3)	0,0043(8)
B2	4b	0,7513(3)	0,8258(5)	0,070(2)	0,005(2)
O1	4b	0,7762(2)	0,8637(5)	0,4272(6)	0,0044(3)
O2	4b	0,8615(2)	0,3518(4)	0,5155(6)	0,0059(4)
O3	4b	0,8667(2)	0,7275(6)	0,9322(6)	0,0060(3)
O4	2a	0	0,7770(7)	0,4809(8)	0,0057(5)

Tabelle 11.127 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für β - HgB_4O_7 (Raumgruppe $Pmn2_1$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg	0,00726(7)	0,00838(6)	0,00705(7)	0,0001(2)	0	0
B1	0,004(2)	0,0053(9)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,0003(6)
B2	0,004(2)	0,004(2)	0,006(4)	-0,0005(8)	0,000(2)	0,0006(6)
O1	0,0054(8)	0,0041(7)	0,0037(9)	-0,0009(6)	-0,0006(7)	0,0010(6)
O2	0,0055(9)	0,0043(7)	0,0078(9)	-0,0005(6)	0,0008(7)	-0,0015(6)
O3	0,0042(9)	0,0090(8)	0,0048(9)	-0,0008(7)	-0,0001(7)	0,0008(7)
O4	0,003(2)	0,007(2)	0,007(2)	0,002(2)	0	0

Tabelle 11.128 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in β -HgB₄O₇ (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O4	143,6(6)	B2–O3	142,6(5)	O1–B2a	151,5(4)
B1–O2	145,8(4)	B2–O2	145,0(4)	O1–B2b	152,7(8)
B1–O3	146(2)	B2–O1a	151,5(4)	O1–B1	154,0(7)
B1–O1	154,0(7)	B2–O1b	152,7(8)		Ø 152,7
	Ø 147,4		Ø 148,0		
Ø über alle B–O Abstände 147,7					

Tabelle 11.129 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Hg–O Abstände [pm] in β -HgB₄O₇ (Standardabweichungen in Klammern).

Hg–O4a	237,1(3)	Hg–O1a	304,0(2) 2×
Hg–O2a	239,2(3) 2×	Hg–O4b	305,5(3)
Hg–O3a	254,3(2) 2×	Hg–O1b	307,4(2) 2×
Hg–O3b	287,8(2) 2×	Hg–O4c	314,8(4)
Hg–O2b	296,7(3) 2×		Ø 282,4

Tabelle 11.130 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in β -HgB₄O₇ (Standardabweichungen in Klammern).

O3–B1–O1	106,3(4)	O2–B2–O1a	105,0(3)	B2a–O1–B1	116,6(5)
O4–B1–O1	109,1(7)	O3–B2–O1a	106,1(4)	B2a–O1–B2b	116,8(3)
O2–B1–O1	109,5(6)	O3–B2–O1b	106,2(3)	B2b–O1–B1	120,0(5)
O4–B1–O3	110,3(6)	O1a–B2–O1b	108,9(3)		Ø 117,8
O4–B1–O2	110,7(5)	O2–B2–O1b	111,0(4)		
O3–B1–O2	110,8(7)	O3–B2–O2	119,2(4)		
	Ø 109,5		Ø 109,4		
Ø über alle Winkel 109,4					

Tabelle 11.131 Kreisklassespektrum der Verbindung β -HgB₄O₇ [86, 87].

Ringgröße <i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
β -HgB ₄ O ₇	4	4	8	20	44	124	336	928

Tabelle 11.132 Vergleich der Gitterparameter [pm] und Volumina [nm³] der isotypen Tetraborate MB₄O₇ (M = Hg, Ca, Sr, Eu, Pb).

Verbindung		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V
β -HgB ₄ O ₇	[226]	1065,6(2)	438,10(9)	418,72(8)	0,195(1)
β -CaB ₄ O ₇	[178]	1059,00(4)	437,20(2)	419,49(2)	0,194(1)
SrB ₄ O ₇	[182]	1070,6(10)	443,1(4)	423,7(4)	0,201(1)
SrB ₄ O ₇	[183]	1072,4(2)	444,7(3)	423,91(11)	0,202(1)
EuB ₄ O ₇	[129]	1073,1(1)	443,5(1)	424,0(1)	0,202(1)
PbB ₄ O ₇	[182]	1084,0(10)	445,7(4)	424,4(4)	0,206(1)
PbB ₄ O ₇	[184]	1086,0(3)	446,3(3)	425,1(2)	0,205(1)

Tabelle 11.133 Ladungsverteilung in β -HgB₄O₇, berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV) [82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ) [84, 85].

	Hg	B1	B2	O1	O2	O3	O4
ΣV	+1,77	+3,06	+3,01	-2,06	-1,95	-1,92	-2,07
ΣQ	+1,95	+2,95	+3,07	-1,83	-2,05	-2,05	-2,14

CdB₂O₄**Tabelle 11.134** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für CdB₂O₄.

Summenformel	CdB ₂ O ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	198,02
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃
Einkristalldiffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	Mo K α (λ = 71,073 pm)
Einkristalldaten	
<i>a</i> [pm]	888,60(5)
<i>c</i> [pm]	717,22(5)
Volumen [nm ³]	0,4905(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 8
Temperatur [K]	293(2)
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	5,364
Kristallgröße [mm ³]	0,04 × 0,03 × 0,02
Detektorabstand [mm]	40
Belichtungszeit p. Plate [min]	15
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8,683
F(000)	720
Messbereich θ [°]	4,0 – 31,5
Messbereich <i>hkl</i>	±13, ±12, +9 / -10
Messtyp	φ/ω
Gesamtzahl Reflexe	6076
unabhängige Reflexe	1052 (<i>R</i> _{int} = 0,0308)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	964 (<i>R</i> _{σ} = 0,0196)
Daten / Parameter	1052 / 87
Absorptionkorrektur	numerisch (HABITUS ^[63])
Goodness-of-Fit (<i>F</i> ²)	1,057
Zwillingsanteil	0,45
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	<i>R</i> ₁ = 0,0159 <i>wR</i> ₂ = 0,0355
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0194 <i>wR</i> ₂ = 0,0360
Extinktionskoeffizient	0,0023(3)
Restelektronendichte max. / min. [e·Å ⁻³]	0,82 / -0,78

Tabelle 11.135 Atomkoordinaten und isotrope equivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für CdB_2O_4 (Raumgruppe $P6_3$). U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	U_{eq}
Cd1	6c	0,48036(8)	0,95740(3)	0,54354(4)	0,00749(7)
Cd2	2a	0	0	0,56615(5)	0,00700(9)
B1	2b	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,756(2)	0,008(2)
B2	2b	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,365(2)	0,006(2)
B3	6c	0,3267(7)	0,152(2)	0,734(2)	0,005(2)
B4	6c	0,153(2)	0,825(2)	0,847(2)	0,005(2)
O1	2b	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,5625(6)	0,0090(8)
O2	6c	0,3281(4)	0,0890(4)	0,5394(5)	0,0052(5)
O3	6c	0,1847(5)	0,0035(7)	0,8317(5)	0,0046(6)
O4	6c	0,4930(6)	0,20052(6)	0,8344(6)	0,0039(8)
O5	6c	0,2938(5)	0,2996(5)	0,7205(4)	0,0054(6)
O6	6c	0,3076(7)	0,8119(7)	0,7967(4)	0,0048(9)

Tabelle 11.136 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für CdB_2O_4 (Raumgruppe $P6_3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd1	0,0088(2)	0,0097(2)	0,0064(2)	-0,0013(2)	-0,0002(3)	0,0063(2)
Cd2	0,0075(2)	0,0075(2)	0,0061(2)	0	0	0,00374(6)
B1	0,008(4)	0,008(4)	0,006(4)	0	0	0,004(2)
B2	0,004(3)	0,004(3)	0,011(4)	0	0	0,002(2)
B3	0,008(3)	0,012(5)	0,003(3)	-0,005(3)	-0,003(2)	0,009(4)
B4	0,004(4)	0,004(4)	0,007(4)	0,003(3)	0,001(3)	0,003(3)
O1	0,013(2)	0,013(2)	0,001(2)	0	0	0,0064(6)
O2	0,008(2)	0,007(2)	0,003(2)	-0,001(2)	0,002(2)	0,006(2)
O3	0,001(2)	0,004(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,000(2)
O4	0,004(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,002(2)	-0,002(2)	0,002(2)
O5	0,008(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,000(2)	0,002(2)	0,004(2)
O6	0,007(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,004(2)

Tabelle 11.137 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare B–O Abstände [pm] in CdB_2O_4 (Standardabweichungen in Klammern).

B1–O1	138(2)	B2–O1	142(2)	B3–O3	147(2)	B4–O3	147(2)
B1–O4a	149,7(6)	B2–O6a	150,1(6)	B3–O4	149,4(8)	B4–O6	147,8(9)
B1–O4b	149,7(6)	B2–O6b	150,1(6)	B3–O5	148(2)	B4–O2	149(2)
B1–O4c	149,7(6)	B2–O6c	150,1(6)	B3–O2	150,2(9)	B4–O5	151(2)
	∅ 146,9		∅ 148,0		∅ 148,8		∅ 148,7
∅ über alle Abstände 148,1							

Tabelle 11.138 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Cd–O Abstände [pm] in CdB₂O₄ (Standardabweichungen in Klammern).

Cd1–O4a	217,6(4)	Cd2–O3a	233,9(3)
Cd1–O2	218,7(3)	Cd2–O3b	233,9(3)
Cd1–O5	221,4(4)	Cd2–O3c	233,9(3)
Cd1–O6a	231,1(4)	Cd2–O3d	250,4(3)
Cd1–O6b	265,0(5)	Cd2–O3e	250,4(3)
Cd1–O4b	276,6(6)	Cd2–O3f	250,4(3)
Cd1–O1	289,60(7)	Cd2–O2a	261,8(3)
	∅ 245,7	Cd2–O2b	261,8(3)
		Cd2–O2c	261,8(3)
		Cd2–O5a	286,0(5)
		Cd2–O5b	286,0(5)
		Cd2–O5c	286,0(5)
			∅ 258,0
			∅ über alle Abstände 253,5

Tabelle 11.139 Aus Einkristalldaten berechnete interatomare Winkel [°] in CdB₂O₄ (Standardabweichungen in Klammern).

O1–B1–O4a	112,2(4)	O1–B2–O6a	109,0(4)	O3–B3–O4	108,8(7)
O1–B1–O4b	112,2(4)	O1–B2–O6b	109,0(4)	O3–B3–O5	111,2(6)
O1–B1–O4c	112,2(4)	O1–B2–O6c	109,0(4)	O3–B3–O2	105,9(7)
O4a–B1–O4b	106,6(4)	O6a–B2–O6b	109,9(4)	O4–B3–O5	110,5(8)
O4a–B1–O4c	106,6(4)	O6a–B2–O6c	109,9(4)	O4–B3–O2	112,1(6)
O4b–B1–O4c	106,6(4)	O6b–B2–O6c	109,9(4)	O5–B3–O2	108,2(7)
	∅ 109,4		∅ 109,5		∅ 109,5
O3–B4–O6	112,6(9)				
O3–B4–O2	108,1(5)		∅ über alle Winkel 109,4		
O3–B4–O5	110,0(4)				
O6–B4–O2	112,8(4)				
O6–B4–O5	108,3(5)				
O2–B4–O5	104,8(9)				
	∅ 109,4				

Tabelle 11.140 Kreisklassespektrum der Verbindung CdB_2O_4 ^[86, 87].

Ringgröße n	3	4	5	6	7	8	9	10
CdB_4O_7	0	6	0	20	0	60	0	276

Tabelle 11.141 Ladungsverteilung in CdB_2O_4 , berechnet mit dem Bondlength / Bondstrength Konzept (ΣV) ^[82, 83] und dem CHARDI Konzept (ΣQ) ^[84, 85].

	Cd1	Cd2	B1	B2	B3	B4
ΣV	+1,94	+2,18	+3,10	+3,00	+2,92	+2,92
ΣQ	+2,02	+1,93	+3,06	+3,12	+2,96	+2,98
	O1	O2	O3	O4	O5	O6
ΣV	-1,92	-2,03	-2,03	-2,01	-1,94	-1,91
ΣQ	-1,97	-2,09	-2,08	-1,95	-1,99	-1,90

12 Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Hemley, *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*, Reviews in Mineralogy Vol. 37, Mineralogical Society of America, Washington, **1998**.
- [2] A. Neuhaus, *Chimia*, **1964**, 18, 93.
- [3] W. Kleber, K.-Th. Wilke, *Kristall und Technik*, **1969**, 4, 165.
- [4] K. J. Range, *Chem. unserer Zeit*, **1976**, 10, 180.
- [5] M. Hazen, R. T. Downs, High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry, Reviews in Mineralogy Vol. 41, Mineralogical Society of America, Washington, **2000**.
- [6] J. S. Schilling, *Hyperfine Interact.*, **2000**, 128, 3.
- [7] P. F. McMillan, *Chem. Comm.*, **2003**, 8, 919.
- [8] P. F. McMillan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4, 171.
- [9] P. F. McMillan, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1997**, 34, 621.
- [10] P. F. McMillan, *Nature Mat.*, **2002**, 1, 19.
- [11] G. Demazeau, *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14, 11031.
- [12] G. Demazeau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1997**, 34, 759.
- [13] A. Y. Liu, M. H. Cohen, *Science*, **1989**, 245, 841.
- [14] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science*, **1996**, 271, 53.
- [15] V. L. Solozhenko, S. N. Dub, N. V. Novikov, *Diamond Relat. Mater.*, **2001**, 10, 228.
- [16] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 1385.
- [17] H. Hubert, L. A. J. Garvie, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 356.
- [18] L. A. J. Garvie, H. Hubert, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, P. R. Buseck, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 365.
- [19] H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature*, **1998**, 391, 376.
- [20] H. Hubert, L. A. J. Garvie, B. Devouard, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1530.
- [21] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2643.
- [22] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1465.
- [23] P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3530.
- [24] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature*, **1999**, 400, 340.

- [25] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 883.
- [26] G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauer, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 4659.
- [27] K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3076.
- [28] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, St. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1435.
- [29] W. Schnick, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3309.
- [30] J. Z. Jiang, F. Kragh, D. J. Frost, K. Ståhl, H. Lindelov, *Condens. Matter*, **2001**, 13, L515.
- [31] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 3706.
- [32] H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirotsuki, I. Suzuki, *Phys. Rev.*, **2000**, B62, 11412.
- [33] A. Zerr, *Phys. Status Solidi*, **2001**, B227, R4.
- [34] H. Huppertz, B. von der Eitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9376.
- [35] H. Huppertz, *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 278.
- [36] H. Emme, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [37] H. Emme, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2165.
- [38] H. Emme, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3623.
- [39] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1997**.
- [40] H. Huppertz, *Habilitationsschrift*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [41] D. C. Rubie, *Phase Trans.* **1999**, 76, 1092.
- [42] E. Takahashi, H. Yamada, E. Ito, *Geophys. Res. Lett.* **1982**, 9, 805.
- [43] I. C. Getting, G. L. Chen, J. A. Brown, *Pure Appl. Geophys.* **1993**, 141, 545.
- [44] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **1935**, 48, 825.
- [45] V. E. Bean, S. Akimoto, P. M. Bell, S. Block, W. B. Holzapfel, M. H. Manghnani, M. F. Nicol, S. M. Stishov, *Physica*, **1986**, 139 & 140B, 52.
- [46] F. P. Bundy, *Natl. Bur. Stand. Sp. Publ.*, **1971**, 326, 263.
- [47] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **1935**, 48, 893.
- [48] A. A. Giardini, G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1523.
- [49] M. J. Duggin, *J. Phys. Chem. Solids*, **1972**, 33, 1267.
- [50] A. Yoneda, S. Endo, *J. Appl. Phys.*, **1980**, 51, 3216.
- [51] J. H. Chen, H. Iwasaki, T. Kikegawa, *High Press. Res.*, **1996**, 15, 143.
- [52] E. C. Lloyd, C. W. Becket, F. R. Boyd Jr. in *Accurate Characterization of the High-Pressure Environment* ed. E. C. Lloyd (Washington, DC: Natl. Bur. Stand. (US) Sp. Publ. 326, **1971**, S. 1.
- [53] H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instr.*, **1970**, 41, 1667.

- [54] C. G. Homan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1975**, 36, 1249.
- [55] M. I. McMahon, O. Degtyareva, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 4896.
- [56] K. Kusaba, L. Galois, Y. Wang, M. T. Vaughan, D. J. Weidner, *Pure Appl. Geophys.*, **1993**, 141, 643.
- [57] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, K. Syassen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 739.
- [58] A. San Miguel, A. Polian, M. Gautier, J. P. Itie, *Phys. Rev.*, **1993**, B 48, 8683.
- [59] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1995**, 56, 545.
- [60] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 73, 1805.
- [61] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1994**, S. 97.
- [62] X-Step32, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [63] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, „*HABITUS: A Program for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction*“, Universitäten Karlsruhe / Giessen, **1997**.
- [64] *International Tables for Crystallography*, Vol. A., 2. Auflage, Kluwer Academic Publishers, London, **1989**.
- [65] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 603.
- [66] J. Karle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 614.
- [67] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1994**, S. 148.
- [68] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [69] K. Brandenburg, „*DIAMOND*“, Version 3.0c, **2005**.
- [70] WinX^{POW} Software, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [71] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [72] P.-E. Werner, „*TREOR 90*“, *Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, Universität Stockholm, **1990**.
- [73] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [74] OPUS/IR, Vers. 2.0, Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, **1984**.
- [75] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**, S. 38.
- [76] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95;
- [77] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [78] R. Hübenthal, „*MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie*“, Vers. 4, Universität Giessen, **1993**.
- [79] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, 283, 196.
- [80] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 542.
- [81] A. Byström, K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.*, **1951**, 5, 1003.
- [82] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, **1985**, B41, 244.
- [83] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, **1991**, B47, 192.

- [84] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, **1979**, 150, 23.
- [85] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, **1989**, 156, 105.
- [86] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.*, **1987**, 179, 67.
- [87] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, „*TOPOLAN: Topological Analysis of Crystal Structures*“, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [88] U. Weser, Y. Kaup, *Z. Naturforsch.*, **2002**, 57b, 819.
- [89] Y. Kaup, M. Schmid, A. Middleton, U. Weser, *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, 94, 214.
- [90] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bor>
- [91] D. M. Schubert, *Borates in Industrial Use, Structure and Bonding* Vol. 105, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- [92] P. Becker, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 979.
- [93] D. A. Keszler, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4, 155.
- [94] Inorganic Crystal Structure Database, Version vom 26. Oktober 2004, Fachinformationszentrum Karlsruhe.
- [95] G. Werding, W. Schreyer, Experimental studies on borosilicates and selected borates; In *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, Reviews in Mineralogy Vol. 33, Kapitel 3, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**.
- [96] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Crystallogr.*, **1970**, B26, 906.
- [97] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 869.
- [98] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin, **1985**.
- [99] J. O. Edwards, V. F. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1960**, 15, 329.
- [100] C. L. Christ, *Am. Mineral.*, **1960**, 45, 334.
- [101] C. Tennyson, *Fortschr. Mineral.*, **1963**, 41, 64.
- [102] V. F. Ross, J. O. Edwards, „*The structural chemistry of the borates*“ in *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York, **1967**.
- [103] G. Heller, *Fortschr. Chem. Forschung*, **1970**, 15, 206.
- [104] C. L. Christ, J. R. Clark, *Phys. Chem. Minerals*, **1977**, 2, 59.
- [105] P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.*, **1995**, 33, 1131.
- [106] J. D. Grice, P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.*, **1999**, 37, 731.
- [107] P. Becker, *Z. Kristallogr.*, **2001**, 216, 523.
- [108] E. M. Levin, R. S. Roth, J. B. Martin, *Am. Mineral.*, **1961**, 46, 1030.
- [109] W. F. Bradley, D. L. Graf, R. S. Roth, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 283.
- [110] J.-Y. Henry, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, 11, 577.

- [111] R. S. Roth, J. L. Waring, E. M. Levin, *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.*, Clearwater, Fla., **1963**, S. 153.
- [112] M. Ren, J. H. Lin, Y. Dong, L. Q. Yang, M. Z. Su, L. P. You, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1576.
- [113] K. K. Palkina, V. G. Kuznetsov, L. A. Butman, B. F. Dzhurinskii, *Acad. Sci. USSR*, **1976**, *2*, 286.
- [114] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, E. T. Keve, *J. Appl. Crystallogr.*, **1971**, *4*, 284.
- [115] H. J. Meyer, *Naturwissenschaften*, **1969**, *56*, 458.
- [116] H. J. Meyer, A. Skokan, *Naturwissenschaften*, **1971**, *58*, 566.
- [117] H. J. Meyer, *Naturwissenschaften*, **1972**, *59*, 215.
- [118] M. Th. Cohen-Adad, O. Aloui-Lebbou, C. Goutaudier, G. Panczer, C. Dujardin, C. Pedrini, P. Florian, D. Massiot, F. Gerard, Ch. Kappenstein, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *154*, 204.
- [119] R. Böhlhoff, H. U. Bambauer, W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, **1971**, *133*, 386.
- [120] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J. C. Cousseins, P. Conflant, R. N. Vannier, *J. Solid State Chem.*, **1999**, *148*, 229.
- [121] J. Weidelt, H. U. Bambauer, *Naturwissenschaften*, **1968**, *55*, 342.
- [122] H. Huppertz, *Z. Naturforsch.*, **2001**, *56b*, 697.
- [123] H. Huppertz, B. von der Eitz, R.-D. Hoffmann, H. Piotrowski, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *166*, 203.
- [124] H. Huppertz, S. Altmannshofer, G. Heymann, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *170*, 320.
- [125] T. Nikelski, Th. Schleid, *Tagungsband: 11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK)*, Berlin, **2003**, S. 145.
- [126] L. Li, P. Lu, Y. Wang, X. Jin, G. Li, Y. Wang, L. You, J. Lin, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4963.
- [127] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, *Acta Crystallogr.*, **1979**, *B35*, 149.
- [128] K. Machida, H. Hata, K. Okuno, G. Adachi, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, *42*, 1425.
- [129] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, *Acta Crystallogr.*, **1980**, *B36*, 2008.
- [130] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, *Mat. Res. Bull.*, **1977**, *12*, 811.
- [131] K. Machida, G. Adachi, H. Hata, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, *54*, 1052.
- [132] G. D. Abdullaev, Kh. S. Mamedov, G. D. Dzhaferov, *Azerba. Chim. Zur.*, **1976**, *3*, 117.
- [133] M. Ren, J. H. Lin, Y. Dong, L. Q. Yang, M. Z. Su, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1576.
- [134] R. E. Newnham, M. J. Redman, R. P. Santoro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1963**, *46*, 253.
- [135] J. Laperches, P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **1966**, *22*, 1201.
- [136] J. H. Denning, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, **1972**, *28A*, 1775.
- [137] J. Lin, D. Sheptyakov, Y. Wang, P. Allenspach, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2418.
- [138] G. Corbel, M. Leblanc, E. Antic Fidancev, M. Lemaître-Blaize, J. C. Krupa, *J. Alloys Compd.*, **1999**, *287*, 71.

- [139] J. H. Lin, M. Z. Su, K. Wurst, E. Schweda, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 126, 287.
- [140] J. H. Lin, S. Zhou, L. Q. Yang, G. Q. Yao, M. Z. Su, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 158.
- [141] S. F. Bartram, *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.*, Clearwater, Fla., **1964**, S. 165.
- [142] G. Canneri, *Gazz. Chim. Ital.* **1926**, 56, 450.
- [143] G. D. Abdullaev, Kh. S. Mamedov, G. D. Dzhafarov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1981**, 26, 473.
- [144] V. I. Pakhomov, G. B. Sil'nitskaya, B. F. Dzhurinskii, *Inorg. Mater.* [USSR], **1971**, 7, 476.
- [145] J. St. Ysker, W. Hoffmann, *Naturwissenschaften*, **1970**, 57, 129.
- [146] J. Weidelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 374, 26.
- [147] H. U. Bambauer, J. Weidelt, J. St. Ysker, *Z. Kristallogr.* **1969**, 130, 207.
- [148] I. V. Tananaev, B. F. Dzhurinskii, I. M. Belyakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorgan. Materialy* **1966**, 2, 1791; *Inorg. Mat.* [USSR], **1966**, 2, 1543.
- [149] I. V. Tananaev, B. F. Dzhurinskii, B. F. Chistova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorgan. Materialy* **1975**, 11, 86; *Inorg. Mat.* [USSR], **1975**, 11, 69.
- [150] G. D. Abdullaev, Kh. S. Mamedov, G. D. Dzhafarov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1975**, 20, 161.
- [151] C. Sieke, T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 819.
- [152] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, L. Bohatý, *Acta Crystallogr.*, **2003**, E59, i83.
- [153] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, L. Bohatý, *Acta Crystallogr.*, **2004**, E60, i131.
- [154] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, L. Bohatý, *Acta Crystallogr.*, **2004**, E60, i134.
- [155] T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1017.
- [156] A. Chrétien, R. Priou, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser.*, **1970**, C271, 1310.
- [157] A. Vegas, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.*, **1975**, B31, 1416.
- [158] Z. F. Wei, X. L. Chen, F. M. Wang, W. C. Li, M. He, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **2001**, 327, 10.
- [159] Y. Laureio, M. L. Veiga, J. Isasi, E. Ramos, A. Jerez, C. Pico, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1991**, 10, 635.
- [160] M. Weil, *Z. Kristallogr.*, **2003**, 218, 155.
- [161] H. Bartl, W. Schuckmann, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **1966**, S. 142.
- [162] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. Gibart, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 1899.
- [163] J. L. C. Rowsell, N. J. Taylor, L. F. Nazar, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 174, 189.
- [164] M. Martinez-Ripoll, Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.*, **1971**, B27, 672.
- [165] M. Ihara, J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 132.
- [166] C. H. Chang, J. L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, 1, 378.
- [167] P. Smith Verdier, S. Garcia-Blanco, *Z. Kristallogr.*, **1980**, 151, 175.
- [168] E. V. Sokolova, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1979**, 247, 603.
- [169] M. Weil, *Acta Crystallogr.*, **2003**, E59, i95.

- [170] Y. Laureiro, M. L. Veiga, M. L. López, S. García-Martín, A. Jerez, C. Pico, *Powder Diffract.*, **1991**, 6, 28.
- [171] E. Zobetz, *Z. Kristallogr.*, **1990**, 191, 45.
- [172] F. C. Hawthorne, P. C. Burns, J. D. Grice, In *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, Reviews in Mineralogy Vol. 33, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**.
- [173] P. Becker, *Z. Kristallogr.*, **2001**, 216, 523.
- [174] C. Giacovazzo, L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordani, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York, **1992**.
- [175] G. Blasse, G. P. M. van den Heuvel, *Phys. Stat. Sol.*, **1973**, 19, 111.
- [176] W. C. Steele, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 1184.
- [177] H. Huppertz, G. Heymann, *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 281.
- [178] H. Huppertz, *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 257.
- [179] M. Touboul, N. Penin, G. Nowogrocki, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 342.
- [180] C. E. Weir, R. A. Schroeder, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1964**, 86A, 465.
- [181] J. Krogh-Moe, *Acta Chem. Scand.*, **1964**, 18, 2055.
- [182] A. Perloff, S. Block, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 274.
- [183] F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang, D. Shen, *J. Cryst. Growth*, **2002**, 241, 108.
- [184] D. L. Corker, A. M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, **1996**, B52, 260.
- [185] H. Emme, T. Nikelski, Th. Schleid, R. Pöttgen, M. H. Möller, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.*, **2004**, 59b, 202.
- [186] J. R. Clark, *Am. Mineral.*, **1964**, 49, 1549.
- [187] J. A. Konnert, J. R. Clark, C. L. Christ, *Am. Mineral.*, **1970**, 55, 1911.
- [188] S. Ghose, C. Wan, *Am. Mineral.*, **1977**, 62, 979.
- [189] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **2000**.
- [190] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: 101. Ausgabe, Berlin, New York, **1995**.
- [191] D. E. Appleman, J. R. Clark, *Am. Mineral.*, **1965**, 50, 1827.
- [192] M. E. Fleet, *Am. Mineral.*, **1992**, 77, 76.
- [193] V. V. Bakakin, V. B. Kravchenko, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1959**, 129, 420.
- [194] G. Johansson, *Acta Crystallogr.*, **1959**, 12, 522.
- [195] M. W. Phillips, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Mineral.*, **1974**, 59, 79.
- [196] T. Berger, K.-J. Z. Range, *Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1996**, 51, 172.
- [197] W. Schreyer, G. Werding, *Lithos*, **1997**, 41, 251.

- [198] D. J. Henry, B. L. Dutrow, In *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, Reviews in Mineralogy Vol. 33, Kapitel 10, Mineralogical Society of America: Washington DC, **1996**.
- [199] P. Barton, *Acta Crystallogr.*, **1969**, B25, 1524.
- [200] M. R. Palmer, D. London, G. B. Morgan, H. A. Babb, *Chem. Geol. Isotope Geosci. Sect.*, **1992**, 101, 123.
- [201] M. D. Dyar, C. A. Francis, M. A. Wise, C. V. Guidotti, A. V. McGuire, J. D. Robertson, *Trans. Am. Geophys. Union*, **1994**, 75, 187.
- [202] T. Tsang, S. Ghose, *Am. Mineral.*, **1973**, 58, 224.
- [203] F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1996**, 34, 123.
- [204] B. Marler, M. Borowski, U. Wodara, W. Schreyer, *Eur. J. Mineral.*, **2002**, 14, 763.
- [205] W. Schreyer, J. M. Hughes, H.–J. Bernhardt, A. Kalt, S. Prowatke, A. Ertl, *Eur. J. Mineral.*, **2002**, 14, 935.
- [206] C. L. Christ, *Norsk. Geol. Tidsskrift*, **1965**, 45, 423.
- [207] E. S. Grew, In *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, Reviews in Mineralogy Vol. 33, Kapitel 9, Mineralogical Society of America: Washington DC, **1996**.
- [208] P. B. Moore, J. M. Bennett, *Science*, **1968**, 159, 524.
- [209] R. Klaska, E. S. Grew, *Am. Mineral.*, **1991**, 76, 1824.
- [210] W. Schreyer, B. Stöckhert, *Lithos*, **1997**, 41, 1.
- [211] D. Sykes, G. R. Rossman, D. R. Veblen, E. S. Grew, *Am. Mineral.*, **1994**, 79, 904.
- [212] E. S. Grew, N. N. Pertsev, V. A. Boronikhin, S. Y. Borisovskiy, M. G. Yates, N. Marquez, *Am. Mineral.*, **1991**, 76, 1061.
- [213] E. E. Foord, R. F. Martin, J. J. Fitzpatrick, J. E. Taggart, J. G. Crock, *Am. Mineral.*, **1991**, 76, 1998.
- [214] V. Stubican, R. Roy, *Am. Mineral.*, **1962**, 47, 1166.
- [215] O. V. Petersen, J. G. Rösbo, *Lithos*, **1972**, 5, 163.
- [216] F. Mazzi, L. Ungaretti, A. Dal Negro, O. V. Petersen, J. G. Rösbo, *Am. Mineral.*, **1979**, 64, 202.
- [217] XPREP, Version 5.04, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, **1990 – 1999**.
- [218] H. Huppertz, H. Emme, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, 16, S1283.
- [219] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1717.
- [220] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2450.
- [221] M. Mellini, S. Merlino, *Am. Mineral.*, **1977**, 62, 89.
- [222] K. Aurivillius, *Acta Crystallogr.*, **1956**, 9, 685.
- [223] V. Kahlenberg, R. X. Fischer, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 612.
- [224] K. Landskron, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

[225] C. Chopin, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **1984**, 86, 107.

[226] H. Emme, M. Weil, H. Huppertz, *Z. Naturforsch.*, **2005**, 60b, 1.