

Christian Schmolke

Niedrigkondensierte Nitrido- und Oxonitridosilicate



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

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

Niedrigkondensierte Nitrido- und Oxonitridosilicate

Christian Schmolke
aus
Freiburg im Breisgau

2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010
Zugl.: München, Univ., Diss., 2010
978-3-86955-574-4

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Absatz 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick betreut.

Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 09.07.2010

Christian Schmolke

Dissertation eingereicht am 19.07.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schnick
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Johrendt

Mündliche Prüfung am 09.09.2010

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-574-4

Danke

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick möchte ich mich für das Überlassen des Forschungsthemas, die guten Arbeitsbedingungen, die Freiheiten sowie die langjährige Unterstützung, auch über Zeit im Arbeitskreis hinaus herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Dirk Johrendt danke ich für die Übernahme des Korreferats, sowie die Hilfe bei einigen gemeinsamen Publikationen.

Weiterhin danke ich den Herren Prof. Dr. H. Ebert, Prof. Dr. I.-P. Lorenz, Prof. Dr. K. Karaghiosoff und PD Dr. O. Oeckler für die Bereitschaft als Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Herrn PD Dr. O. Oeckler möchte ich zudem noch für seine Hilfe während der gesamten Promotionszeit danken, vor allem seiner großen Bereitschaft bei jedwedem mehr oder weniger chemischen Problem mit Eifer und Sachverstand zu helfen. Vielen Dank für die Unterstützung bei diversen kristallographischen Herausforderungen.

Für das Messen diverser Einkristalle bedanke ich mich bei Frau Sandra Albrecht, Frau Dr. Stefanie Jakob, Frau Dr. Petra Jakubcova, Herrn Dr. Peter Mayer, Herr Thomas Miller und Herr PD Dr. Oliver Oeckler, ohne die Ergebnisse in dieser Arbeit nicht zustande gekommen wären.

Herr Helmut „Pico“ Hartl danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ein besonderer Dank für die große Hilfe bei kleinen und großen technischen Belangen geht an die Mitarbeiter der Werkstatt und der Glasbläserei, besonders an Herrn Ober und sein Team, Herrn Klinger und Herrn Dengler.

Für alle weiteren pulverdiffraktometrischen, NMR, magnetischen, elektronenmikroskopischen und Mikrosondenuntersuchungen sowie für die Hilfe der weiteren Geräteverantwortlichen und Modulationsexperten möchte ich mich bei Herr Dr. Ulrich Baisch, Herr Dr. Daniel Bichler, Herr Dr. Sascha Correll, Frau Dr. Stefanie Jakob, Frau Dr. Petra Jakubcova, Frau Dr. Juliane Kechele, Frau Dr. Alexandra Lieb, Frau Prof. Dr. Bettina Lotsch, Herr Thomas Miller, Herr Christian Minke, Herr PD Dr. Oliver Oeckler, Herr Dr. Stefan Rannabauer, Herr Dr. Jörn Schmedt auf der Günne, Herr Stefan Sedlmaier, Herr Prof. Dr. Jürgen Senker, Herr Dr. Florian Stadler, Herr Dr. Johannes Weber gerne bedanken.

Den (Ex-)Arbeitskreisangestellten Frau Elsbeth Hermanns, Herr Mustafa Kidik, Frau Catrin Löhnert, Herr Thomas Miller, Herr Christian Minke und Herr Wolfgang Wünschheim gilt ebenfalls besonderer Dank für die Hilfestellungen im Laufe der Promotion.

Bei meinen Praktikanten Frau Susanne Braunmüller, Josef alias Seppi Kumpfmüller bei dem immer alles „ganz kommod“ war, Saskia Lupart, die die Forschung an niedrigkondensierten Nitridosilicaten erfolgreich fortführt, Herr Stefan Wirth und Frau Tanja Wirth möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und bedanken.

Besonderer Dank gilt allen die mit angepackt haben: der Kochgruppe, dem Vergnügungsausschuss, den Ausflugsorganisierern, den Sportlern, den Keglern, dem Kaffemaschinenreinigungsdienst, den Bombermännern, den Spaßmachern...

Außerdem gilt mein Dank natürlich auch noch allen Arbeitskollegen. Danke an Frau Yamini Avadhut, Herr Dr. Ulrich Baisch, Herr Dr. Daniel Bichler, Frau Cordula Braun, Herr Dr. Sascha Correll, Frau Cora Hecht, Herr Dr. Gunter Heymann, Herr Christoph Höller, Herr Dr. Henning Höppe, Herr Prof. Dr. Hubert Huppertz, Frau Dr. Stefanie Jakob, Frau Dr. Petra Jakubcova, Herr Prof. Dr. Dirk Johrendt, Herr Dr. Friedrich Karau, Frau Dr. Juliane Kechele, Frau Dr. Johanna Knyrim, Herr Robert Kraut, Frau Dr. Alexandra Lieb, Frau Prof. Dr. Bettina Lotsch, Herr Thomas Miller, Herr Christian Minke, Herr Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum, Frau Abanti Nag, Herr PD Dr. Oliver Oeckler, Herr Dr. Sandro Pagano, Frau Dr. Pocha, Herr Florian Pucher, Herr Dr. Stefan Rannabauer, Herr Tobias Rosenthal, Frau Marianne Rotter, Herr Dr. Andreas Sattler, Herr Dr. Jörn Schmedt auf der Günne, Herr Matthias Schneider, Herr Stefan Sedlmaier, Herr Markus Seibald, Herr Prof. Dr. Jürgen Senker, Herr Dr. Florian Stadler, Herr Marcus Tegel, Herr Dr. Johannes Weber, Herr Dr. Martin Zeuner und Herr Dr. Alexander Zurawski, es war eine Freude mit euch zusammen zu arbeiten!!!

Zu guter Letzt gilt mein Dank in aller erster Linie Herrn Dr. Florian Stadler (mir fällt da gerade ne Simpsonsfolge zu ein), Herrn Dr. Gunter Heyman alias Prinz Galbert, Göffner, Gunlord..., Herrn Dr. Matthias „Fisho“ Hinrichs, Herrn Dr. Jan Klitschko äh Klitschke und Herrn Dr. Christoph genannt Terrorgnom Krinninger für die unvergessliche Promotionszeit, die ständige Ablenkung, die vernichteten Hirnzellen und den ganzen Spaß!!!

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Präparative Methoden	6
2.1	Hochfrequenzofen	6
2.1.1	Allgemeines Prinzip	6
2.1.2	Aufbau	7
2.2	Kombinierte Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage	8
3	Analytische Untersuchungsmethoden	9
3.1	Röntgenbeugung	9
3.1.1	Röntgenbeugung an Pulverproben	10
3.1.2	Einkristall-Strukturanalyse	11
3.2	Rasterelektronenmikroskopie und EDX	13
3.3	Festkörper-NMR Spektroskopie	14
3.4	Gitterenergetische Rechnungen mit dem MAPLE-Verfahren	15
3.5	Elementaranalyse	16
3.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	16
3.7	Magnetische Messungen	17
3.8	Edukte	19
4	Die isotypen Inselsilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)	20
4.1	Synthese	20
4.2	Pulverdiffraktometrie	20
4.3	Chemische Analyse (EDX)	22
4.4	Strukturbestimmung	22
4.5	Rietveldverfeinerung	29
4.6	^{29}Si-MAS-Festkörper-NMR Untersuchung an $La_3[SiON_3]O$	31
4.7	Magnetische Messungen an $Ce_3[SiON_3]O$	32
4.8	MAPLE-Berechnungen an $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)	34
4.9	Vergleich von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr$) mit $Gd_3[SiON_3]O$	35
5	Das Kettensilicat $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$	38
5.1	Synthese	38
5.2	Elementaranalyse	38
5.3	Pulverdiffraktometrie	39
5.4	Röntgenographische Strukturaufklärung	40
5.4.1	Einkristallstrukturanalyse	40
5.4.2	Kristallstrukturbeschreibung	42
5.5	MAPLE-Berechnungen an $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$	46
5.6	Vergleich kantenverknüpfter Nitridosilicate	49
6	Die Kettensilicate $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)	51

6.1	Darstellung und Charakterisierung	51
6.2	Elementaranalyse	51
6.3	Röntgenographische Strukturaufklärung	52
6.3.1	Einkristallstrukturanalyse	52
6.3.2	Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung	54
6.3.3	Einkristallstrukturbeschreibung	56
6.4	²⁹ Si-MAS-Festkörper-NMR-Untersuchung an La ₅ Si ₃ N ₉	62
6.5	Magnetische Messungen an Ce₅Si₃N₉	64
6.6	MAPLE-Berechnungen an Ln₅Si₃N₉ (Ln = La, Ce)	66
6.7	Modulierte Modifikation von La₅Si₃N₉	68
6.7.1	Darstellung und Charakterisierung	68
6.7.2	Röntgenographische Untersuchungen	68
6.8	Modulation	72
6.9	MAPLE Berechnung an χ-La₅Si₃N₉	73
6.10	Diskussion der Modifikationen von La₅Si₃N₉	74
7	Das Schichtsilicat Sr_(5-x)La_xSi₅N_(8+x)O_(3-x) (x = 0.88)	76
7.1	Synthese	76
7.2	Elementaranalyse	76
7.3	Pulverdiffraktometrie	77
7.4	Röntgenographische Strukturaufklärung	79
7.4.1	Einkristallstrukturanalyse	79
7.4.2	Kristallstrukturbeschreibung	82
7.5	MAPLE Berechnungen an Sr_(5-x)La_xSi₅N_(8+x)O_(3-x) (0 ≤ x ≤ 3)	87
7.6	Diskussion	90
8	Die Gerüstsilicate Ln₇Si₆N₁₅ mit Ln = La, Ce, Pr	95
8.1	Synthese	95
8.2	Pulverdiffraktometrie	96
8.3	Elementaranalysen	97
8.3.1	EDX- und WDX-Spektroskopie	97
8.3.2	Elementaranalyse	99
8.4	Röntgenographische Strukturaufklärung	100
8.4.1	Einkristallstrukturanalyse von Ce ₇ Si ₆ N ₁₅	100
8.4.2	Rietveldverfeinerung	105
8.4.3	Kristallstrukturbeschreibung	108
8.4.4	Vergleich zwischen Modell 1 und Modell 2 von Ce ₇ Si ₆ N ₁₅	111
8.5	²⁹ Si-MAS-NMR Untersuchungen an La ₇ Si ₆ N ₁₅	112
8.6	Magnetische Messungen an Ce₇Si₆N₁₅	113
8.7	Transmissionselektronenmikroskopie	115
8.7.1	SAED-Aufnahmen	115
8.7.2	HRTEM Aufnahmen.....	118
8.7.3	Korrelation der HRTEM-Simulationen mit der Kristallstruktur.....	125
9	Das Carbido-Nitrido-Gerüstsilicat Y₂[Si₄N₆C]	127
9.1	Synthese von Y₂[Si₄N₆C]	127

9.2	Elementaranalyse	128
9.3	Röntgenographische Strukturaufklärung	129
9.3.1	Pulverdiffraktometrie	129
9.3.2	Bestimmung der Kristallstruktur von $Y_2[Si_4N_6C]$	130
9.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	133
9.4	NMR-Untersuchungen an $Y_2[Si_4N_6C]$	135
9.5	MAPLE-Berechnungen an $Y_2[Si_4N_6C]$	137
9.6	Diskussion der Struktur von $Y_2[Si_4N_6C]$	139
10	Das Silicat $Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$	143
10.1	Synthese.....	143
10.2	Elementaranalyse	143
10.3	Röntgenographische Strukturaufklärung	145
10.3.1	Pulverdiffraktometrie.....	145
10.3.2	Einkristallstrukturanalyse	146
10.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	149
10.4	MAPLE-Berechnungen an $Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$	152
11	Diskussion	154
11.1	Syntheseerfahrungen.....	154
11.2	Magnetische Messungen an Ce^{3+} -haltigen Nitrido- und Oxonitridosilicaten	156
11.3	^{29}Si -MAS-NMR-Untersuchungen an (Oxo-)Nitridosilicaten.....	156
11.4	Strukturelle Untersuchungen	159
11.4.1	Vergleich der MAPLE-Berechnungen.....	159
11.4.2	Vergleich der Bindungslängen.....	162
11.4.3	Einordnung der neuen Silicate.....	164
12	Ausblick	168
13	Zusammenfassung	170
14	Summary	179
15	Anhang	188
16	Lebenslauf	222
17	Literaturverzeichnis	223

1 Einleitung

Die Verbindungsklasse der Silicate zählt zu den wichtigsten Materialien auf der Erde. So besteht die Erdkruste zu über 90 % aus Silicaten und Alumosilicaten wie beispielsweise Enstatit,^[1,2] Quarz, Feldspat und Olivin $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$.^[3-7]

Doch auch für die technische Entwicklung der Menschheit waren Silicatverbindungen seit jeher unabdingbar. Der Einfluss von Silicaten begann schon in der Steinzeit vor etwa 1.5 Millionen Jahren. Die ersten menschlich gefertigten Werkzeuge waren Faustkeile, die unter anderem aus Quarzit (SiO_2) oder Feuerstein (SiO_2) hergestellt wurden. Diese konnten so bearbeitet werden, dass scharfkantige Abbruchkanten entstanden. In der Folgezeit wurden aus Gesteinen immer ausgefeiltere Werkzeuge hergestellt, wie z. B. Steinbeile und -äxte. Später kamen auch komplexere Gegenstände hinzu, die aus mehreren zusammengesetzten Teilen angefertigt wurden. Darunter befanden sich beispielsweise Steinsägen oder Kunstgegenstände, wie Skulpturen und Flöten.^[8-10] Ab etwa 18,000 v. Chr. begann die Menschheit damit gebrannte Tonkeramiken herzustellen, die aus verschiedenen Feinkornsilicaten mit einer Korngröße $< 2\mu\text{m}$ bestanden. Zunächst wurden Behälter für die Aufbewahrung der gesammelten und erlegten Nahrungsmittelvorräte sowie Figuren und andere Kunstgegenstände hergestellt. Daraus entwickelte sich mit der Zeit eine Möglichkeit zur gezielten Vorratshaltung und damit die Sesshaftwerdung der damaligen Kulturen. Tonkeramiken dienten auch als Baumaterial in Form von Ziegeln.^[11] Später, zu Beginn des frühen Mittelalters, wurde in China neben Tonkeramiken auch Porzellan aus Kaolinit $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) hergestellt. In Europa wurde erst zu Beginn des 18. Jahrhunderts Porzellan hergestellt.^[12,13]

Etwa um 18,000 v. Chr., jedoch in wesentlich größerem Umfang ab 2,000 v. Chr. wurden Werkzeuge und Schmuck nicht mehr nur aus Keramik und Porzellan sondern auch aus Glas gefertigt.^[14] Die Glasherstellung zu jener Zeit ist besonders hervorzuheben, da die Menschen die optischen Eigenschaften der hergestellten Gläser damals schon gezielt beeinflussen konnten. Durch Beimischungen unterschiedlicher metallhaltiger Substanzen konnten so unterschiedlich gefärbte Gläser produziert werden (Co^{+II} – blau, Cr^{+III} und Cu^{+II} – grün, Fe^{+II} – blaugrün, Cu^{+I} – rot, Fe^{+III} und Mn^{+IV} – braun).^[15-18] Diese wurden neben der Verwendung als Werkzeug und Schmuck auch für Gefäße und Geschirr, später auch als Baumaterial (Fensterglas) verwendet.^[19] Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der bis zu dieser Zeit entdeckten Materialien wurde die Erforschung weiterer neuer Produkte und Werkstoffe vorangetrieben. Die Entdeckung von Zement durch die Römer um 100 v. Chr. und die Weiterentwicklung bis hin zum heute gebräuchlichen Beton mit Portlandzement als Bindemittel $(\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ war ein Meilenstein für das Bauhandwerk und somit für die Städteentwicklung der letzten beiden Jahrtausende.^[20-22]

Doch auch bis in die heutige Zeit sind Neuentwicklungen von Werkstoffen auf Silicatbasis ein wichtiger Bestandteil der Materialforschung und -entwicklung. So wurden in den letzten Jahrzehnten unter anderem Glasfasern entwickelt, die zum Beispiel als Dämmmaterial, zur Datenübertragung oder in Form von Verbundwerkstoffen für Konstruktionen aller Art (z.B. Rotorblätter für Windkraftanlagen) verwendet werden können.^[23-25] Aus Basalt (Gemenge aus $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \dots$)) könnten ebenfalls Fasern hergestellt werden, die in ähnlichen Bereichen zur Anwendung kommen.^[26] Weiterhin wurden Glaskeramiken entwickelt, die ein Bindeglied zwischen Gläsern und Tonkeramiken darstellen.^[27-29] Diese besitzen aufgrund ihres sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit und werden für Kochfelder, Laborgeräte sowie im medizinischen Bereich verwendet.^[30]

Weitere Silicatwerkstoffe, die in der Technik eingesetzt werden, sind beispielsweise Talkum ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), das als Schmiermittel und in der Kosmetikindustrie verwendet wird.^[31] Weite Verbreitung finden die sogenannten Wassergläser, die aus Quarzsand mit Metallcarbonaten hergestellt werden können.^[32,33] Diese werden als Füllstoffe in der Papierindustrie, Dichtungsmaterialien im Baugewerbe, aber auch in Form von Silicagel als Trocknungsmittel verwendet.^[34] Aus Wassergläsern können zusätzlich auch Zeolithe hergestellt werden, die unter anderem in Waschmitteln (z.B. Zeolith A) als Ionenaustauscher (z.B. ZSM-11), als Molekularsieb (z.B. ZSM-5) und Trocknungsmittel (z.B. Faujastit = Zeolith Y) zum Einsatz kommen. Weiterhin finden Zeolithe beim Cracken von Kohlenwasserstoffen (Erdölraffinerie; z.B. ITQ-21) sowie bei selbstkühlenden Bierfässern (z.B. Zeolith Na-4-A) Anwendung.^[35-40] Andere bekannte Silicate wie Chrysotil ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ein Vertreter der Gruppe der Asbeste, dienten auf Grund der besonders guten Feuerfestigkeit als Dämmmaterial.^[41] Asbest wurde jedoch im Jahre 2005 EU-weit aufgrund von gesundheitsschädigenden Nebenwirkungen verboten. Für Anwendungen im Feuerfestbereich werden daher heutzutage häufig andere Hochleistungskeramiken verwendet, wie beispielsweise die Metallcarbide oder -nitride.^[42-44] Die bedeutendsten Vertreter der Metallcarbide sind u. a. Wolframcarbid (WC), Titancarbid (TiC) und Tantalcarbid (TaC), die alle durch ihre außerordentliche Härte, die fast so hoch wie die von Diamant ist, hervorstechen. Verwendet werden diese Carbide als Beschichtungen für thermisch und mechanisch extrem hoch beanspruchte Anwendungen, wie z. B. bei Schneidwerkzeugen oder in Triebwerken.^[45,46] Die Nitridkeramiken weisen ähnliche Eigenschaften auf und besitzen somit ähnliche Anwendungsgebiete. So wird TiN beispielsweise als Beschichtungen für Verschleißschutz und in medizinischen Anwendungen, GaN und InGaN als Halbleiter bzw. als Leuchtdiode oder BN als Schmiermittel (h-BN) oder als Schleifmittel (c-BN) verwendet.^[47-49]

Hervorzuheben sind aber auch die Siliciumverbindungen SiC und Si₃N₄. Diese beiden Vertreter sind diejenigen mit der größten Verbreitung innerhalb ihrer Verbindungsklassen. SiC wird z. B. als Wärmetauscher, als Schleifmittel, zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit, zur Panzerung, aber auch als Diodenmaterial und Halbleiterelement verwendet. Als Komposit wird SiC in Verbindung mit Carbonfasern auch als Hitzeschutzkacheln für Raumfahrzeuge und als Bremsscheibenmaterial verwendet. Si₃N₄ wird neben denselben Anwendungen wie SiC ebenfalls in Kugel- und Gleitlagern, für Schweißdüsen, als Material für Schmelztiegel und auch als Isolationsmaterial bei der Chipherstellung verwendet.^[50-55]

Es zeigt sich also, dass silicatische Verbindungen seit jeher von großer Bedeutung waren und auch heute noch sind. Doch so unterschiedlich die Anwendungen und die verwendeten Substanzen auch sind, haben sie alle eine Gemeinsamkeit. So weisen alle silicatischen Verbindungen (Silicate, Alumosilicate, Carbido-, Nitridosilicate) verwandte Grundbaustein auf und zwar sind nahezu alle aus SiX₄-Tetraedern, selten auch aus SiX₆-Oktaedern (X = O²⁻, N³⁻, C⁴⁻, ...) aufgebaut. In der Tetraedermite befindet sich dabei ein Si⁴⁺-Kation, welches von vier Anionen umgeben ist. Da diese SiX₄-Tetraeder entweder isoliert oder auch über die Tetraederecken bzw. -kanten verknüpft vorliegen können, ergibt sich somit, in Abhängigkeit der Verknüpfungen, eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen. Die Materialeigenschaften der Verbindungen sind einerseits von den im Silicatgerüst eingelagerten Kationen abhängig, die zum Ladungsausgleich benötigt werden, und andererseits vom Grad der Verknüpfung der Tetraeder, dem sogenannten Kondensationsgrad. Folglich werden die Silicate anhand des Kondensationsgrades des Silicatgerüsts in verschiedene Klassen, wie Insel-, Ketten-, Band-, Schicht- oder Gerüst-Silicate eingeteilt, die alle in der Natur vorkommen.^[56,57]

Natürlich vorkommende Silicate sind überwiegend aus O²⁻-Anionen aufgebaut. Diese können in manchen Fällen partiell durch OH⁻, F⁻ (z.B.: Pyrophyllit Al₂Si₄O₁₀(OH)₂,^[58] Muskovit KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂,^[59,60] Humit (Mg,Fe²⁺)₇(SiO₄)₃(F,OH)₂,^[61] Baratovit KCa₇(Ti,Zr)₂Li₃Si₁₂O₃₆F₂)^[62,63] und seltener durch Anionen wie S²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ (z.B.: Lazurit (Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(S,SO₄,Cl)₁₋₂) substituiert sein.^[64] In natürlichen silicatischen Materialien konnte eine Substitution von O²⁻ gegen N³⁻ oder C⁴⁻ lediglich in der Umgebung von Meteoriteneinschlägen nachgewiesen werden. Dabei wurden u. a. die Mineralien Osbornit (TiN)^[65] Moissanit (SiC)^[66,67] und Sinoit (Si₂N₂O)^[68] entdeckt. Weitere Carbido- oder Nitridosilicate konnten in der Natur jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Folglich wurde in den letzten Jahren aufgrund der interessanten Materialeigenschaften der Verbindungen SiC und Si₃N₄ und der Carbide und Nitride im Allgemeinen versucht, neue Verbindungen mit SiC- oder SiN-Gerüst zu synthetisieren. Auf dem Gebiet der Carbidosilicate wurde dabei lediglich ein einziger Vertreter mit der Summenformel M₂[Si₄N₆C] (M = Ho, Tb) entdeckt.^[69]

In der Gruppe der Nitridosilicate hingegen konnten zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert werden, die teilweise interessante und technisch nutzbare Materialeigenschaften besitzen. Die ersten Nitridosilicate wurden in den 1960er Jahren ausgehend von Si_3N_4 und M_3N_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Be}, \text{Mn}$) dargestellt. Dabei konnten die im Wurtzit-Typ kristallisierenden Nitridosilicate MSiN_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Be}, \text{Mn}$) synthetisiert werden.^[70-76] Danach war es jedoch schwierig weitere Nitridosilicate zu synthetisieren, was vermutlich an der Synthesestrategie und der geringen Reaktivität von Si_3N_4 lag,^[51] mit dem die bis dahin üblicherweise synthetisierten Nitridosilicate hergestellt wurden. Daher wurde auf die Verwendung von reaktiveren Edukten zurückgegriffen, was dazu führte, dass neue Verbindungen häufig unter Verwendung von Hochtemperatursynthesen in Hochfrequenzöfen hergestellt wurden.^[77] Dabei konnte beispielsweise die neue kristallographisch nicht aufgeklärte Verbindung $(\text{Li}_8[\text{SiN}_4])$,^[78,79] die der Summenformel nach einem Inselsilicat entspricht, synthetisiert werden. Außerdem wurden Di- ($\text{M}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$),^[80,81] $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$),^[82,83] Ketten- ($\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$,^[84] $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$),^[85] $\text{Li}_5\text{Ln}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$),^[86] $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$,^[82] Eu_2SiN_3),^[87] Schicht- ($\text{M}[\text{SiN}_2]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$),^[88] $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_6]\text{O}$),^[89] sowie Gerüststrukturen ($\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$,^[90-93] $\text{M}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$))^[94,95] und vor kurzem sogar Zeolithe ($\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$,^[96] $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$)^[82] aus Nitrido- und Oxonitridosilicaten dargestellt. Einige dieser Verbindungen besitzen vierfach verbrückende N-Atome oder auch kantenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder. In Oxosilicaten hingegen konnten noch nie vierfach verbrückende O-Atome nachgewiesen werden. Kantenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder wurden nur für faseriges SiO_2 postuliert,^[97] jedoch konnten diese Ergebnisse niemals reproduziert werden und können somit nicht als gesichert angesehen werden. Bei den Nitrido- und Oxonitridosilicaten sind aus anwendungstechnischer Sicht die Verbindungen $\text{M}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$)^[98-101] sowie $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$)^[92,102-] besonders hervorzuheben, da diese mittlerweile, wie einige andere Nitrido- und Oxonitridosilicate auch, als Phosphore in energiesparenden Leuchtdioden zum Einsatz kommen.^[104-109]

Auf Grund der Vielzahl der in den letzten Jahren neu synthetisierten Verbindungen innerhalb der Nitrido- und Oxonitridosilicate, von denen hier nur einige aufgezählt sind, erscheint es notwendig weitere neue Verbindungen dieser Klasse zu synthetisieren und zu charakterisieren. Vor allem im Hinblick auf die überaus interessanten Materialeigenschaften und die damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten vergrößert sich das Interesse an dieser Verbindungsklasse noch mehr. Durch die hohe chemische und thermische Stabilität werden diese Verbindungen aktuell als LED-Phosphore verwendet und leisten so einen Beitrag zur Einsparung von Energie bei Leuchtmitteln. Besonders vielversprechend für die Synthese neuer (Oxo-)Nitridosilicate ist dabei deren größere strukturelle Vielfalt gegenüber den Oxosilicaten. Durch Vierfachverbrückung der N-Atome sowie Kantenverknüpfung der

SiN₄-Tetraeder ist die Wahrscheinlichkeit hoch, weitere interessante Strukturen erforschen zu können. Dabei ist es in erster Linie notwendig, das allgemeine Verständnis der Strukturen von Nitrido- und Oxonitridosilicaten zu verbessern sowie neue Materialien für bekannte oder neue Anwendungen zu erforschen, was der Zielsetzung entspricht, die dieser Arbeit zugrunde liegt.

ALLGEMEINER TEIL

2 Präparative Methoden

Ein großer Teil der eingesetzten Edukte sowie die meisten in dieser Arbeit erhaltenen Produkte sind äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlich. Daher erfolgten alle in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sowie die Aufarbeitung der meisten Produkte unter Schutzgas. Zur Handhabung unter inerten Bedingungen diente für Syntheseansätze eine Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage, die an einen Hochfrequenzofen angeschlossen war (siehe Kapitel 2.2). Die Synthesevorbereitung und die Aufarbeitung wurde in einer Glovebox (Fa. MBraun, Garching, Restgehalt an $O_2 \leq 1$ ppm, $H_2O \leq 1$ ppm) durchgeführt. Dabei wurden die Edukte in der Glovebox eingewogen und daraufhin in einem Achatmörser zur besseren Homogenisierung fein verrieben. Anschließend wurde das Reaktionsgemenge entweder in einen Wolfram- oder einen Graphit-Tiegel gegeben, welcher daraufhin mittels eines gasdichten Transportgefäßes zum Hochfrequenzofen überführt wurde.

2.1 Hochfrequenzofen

2.1.1 Allgemeines Prinzip

Das Prinzip eines Hochfrequenzofens ist für die Synthese neuer Hochtemperatur-Silicatverbindungen sehr effektiv. Mit diesem Ofentyp konnten in den letzten Jahren zahlreiche neue Verbindungen dargestellt werden.^[77] Der große Vorteil der Hochfrequenzofentechnik ist die induktive Erhitzung des Reaktionsgefäßes, wodurch hohe Temperaturen von bis zu 3000 °C im Reaktionsgefäß mit hohen Heizraten von einigen 100 °C pro Minute erreicht werden können. Die Vorteile der Technik kommen dadurch zustande, dass mit Hilfe einer wassergekühlten Spule, an der ein hochfrequenter Wechselstrom anliegt, in einem Tiegel im Zentrum der Spule ein starker Wirbelstrom induziert wird. Durch den Widerstand des Tiegelmateriale erhitzt sich dieser durch den induzierten Strom. Die damit erreichbaren Temperaturen hängen somit vom Material des Tiegels ab, der aber in jedem Falle elektrisch leitend sein muss. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Wolfram- und Graphit-

Tiegel verwendet mit denen eine Höchsttemperatur von bis zu 2100 °C erreicht werden konnte, begrenzt durch die maximale Leistungsaufnahme des Hochfrequenzofens.

2.1.2 Aufbau

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ofen handelt es sich um das Modell IG 10/600 der Fa. Hüttinger (Freiburg) mit einer Nennleistung von 12 kW. Die Hochfrequenzleistung wird dabei von einer Triodenröhre erzeugt.^[110] Der genaue Aufbau ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Temperatur wird bei dieser Apparatur mit einem Pyrometer (Fa. Dr. Georg Maurer GmbH, Kohlberg) gemessen.

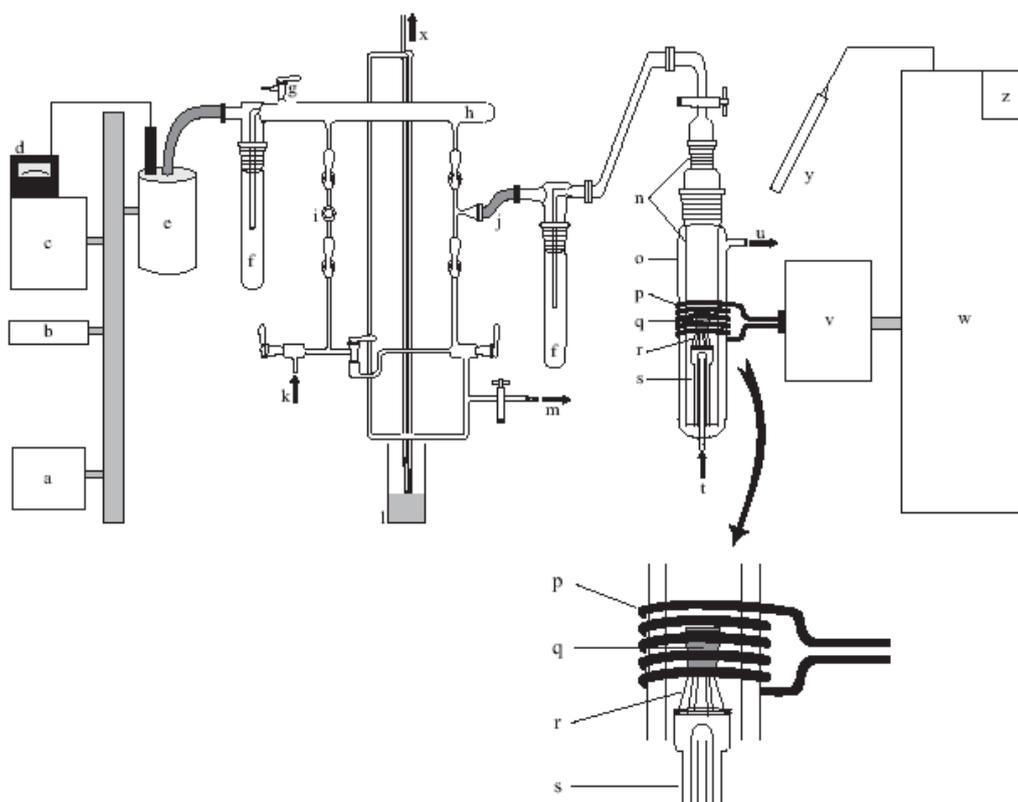


Abbildung 2.1: HF-Ofenanlage: (a) Drehschieberpumpe RZ8 (Fa. VAKUUBRAND, Wertheim) (b) Stromversorgung, (c) Computer (Steuergerät), (d) Druckmesser THERMOVACTM20 (Fa. LEYBOLD, Köln), (e) Turbomolekularpumpe (optional), (f) Kühlfalle, (g) Belüftungshahn, (h) Vakuumstrang des Verteilerrechs, (i) Abgriff, (j) Anschluss zum Reaktorsystem durch einen Metallbalgenschlauch, (k) Gaszufuhr (Schutzgasanlage), (l) Quecksilber-Überdruckventil, (m) Gasschlauch, (n) Silicatglasreaktor, (o) Reaktormantel (Duranglas), (p) Induktionsspule, (q) Tiegel, (r) Tiegelständer (Wolfram) (s) Tiegelständerhalter (Silicatglas), (t) Kühlwasserzulauf, (u) Kühlwasserablauf, (v) Außenschwingkreis, (w) Hochfrequenzgenerator, (x) Gasauslass zum Abzug, (y) Pyrometeroptik.^[111]

2.2 Kombinierte Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage

Um die notwendigen Arbeitsschritte unter inerten Bedingungen ausführen zu können, wurde für die Schutzgaszufuhr eine Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage verwendet. Dabei wurde das verwendete Schutzgas durch verschiedene Säulen geleitet (siehe Abbildung 2.2), um Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff zu entfernen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionsansätze unter Argon-Atmosphäre in den HF-Ofen eingebracht und die Synthese unter Stickstoff als Reaktionsgas durchgeführt.

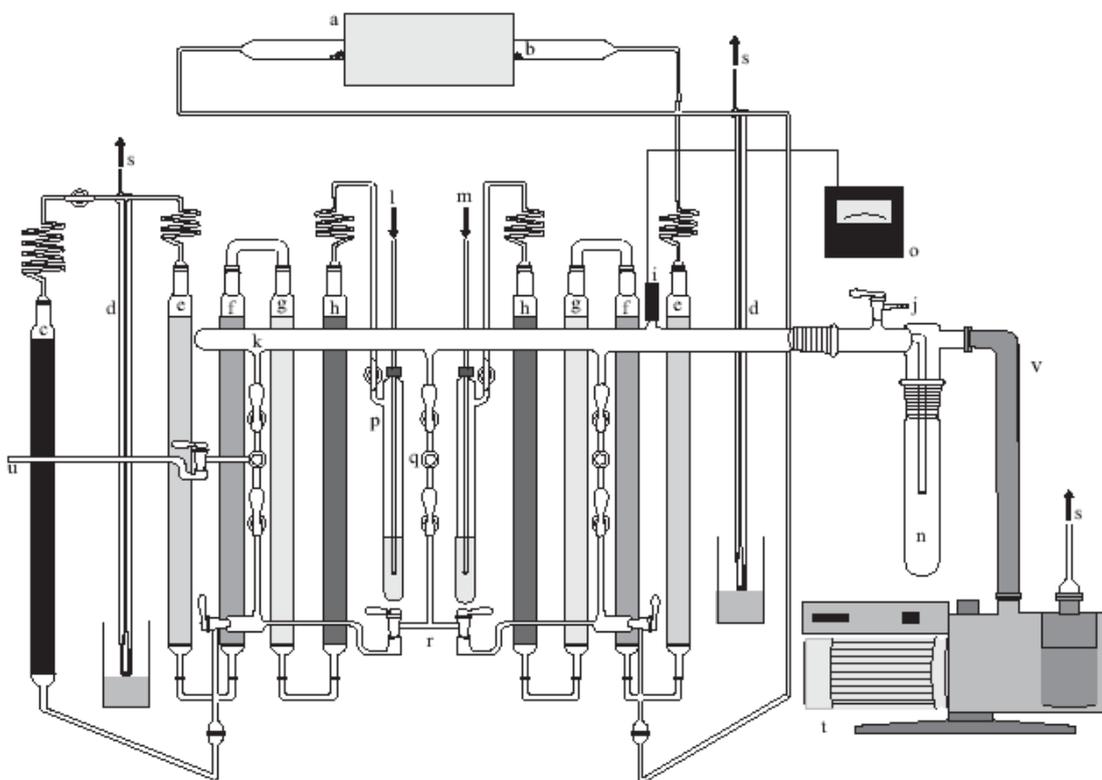


Abbildung 2.2: Vollglas-Schutzgasanlage: (a) Rohrofen, (b) Titanschwamm (750 °C), (c) BTS-Katalysator, (d) Quecksilberüberdruckventil, (e) Phosphorpentoxid (Granulpent), (f) Molekularsieb (Porenweite 4°Å), (g) Kaliumhydroxidplätzchen, (h) Blaugel (Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator), (i) Pirani Drucksensor, (j) Belüftungshahn, (k) Vakuumstrang des Verteilerrechens, (l) Gaseinlass für Stickstoff, (m) Gaseinlass für Argon, (n) Kühlfalle, (o) Druckmessgerät THERMOVACTM20 (Fa. Leybold, Köln), (p) Blasenähler, (q) Abgriff für Schutzgas und Vakuum, (r) Schutzgasstrang des Verteilerrechens, (s) Gasauslass zum Abzug, (t) Drehschieberpumpe RZ8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim), (u) Anschluss zum Reaktorsystem des Hochfrequenzofens, (v) Metallbalgenschlauch.^[111]

3 Analytische Untersuchungsmethoden

3.1 Röntgenbeugung

Röntgenbeugungsuntersuchungen stellen eine der wichtigsten analytischen Methoden im Bereich der Festkörperchemie dar. Dabei liegt allen röntgenographischen Methoden die kinematische Beugungstheorie zugrunde. Sie besagt, dass ein Röntgenstrahlbündel, das auf die Elektronenhülle eines Atoms trifft, unter einem Glanzwinkel θ gebeugt wird. Daraus kann die Bragg'sche Theorie abgeleitet werden, die die Beugung von Röntgenstrahlen an einer Schar von Netzebenen mit dem Abstand d beschreibt (Abbildung 3.1). Aus der Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen folgt die Bragg'sche Gleichung 3-1 die als Voraussetzung für konstruktive Interferenz und damit als Voraussetzung zur Detektion eines Reflexes erfüllt sein muss. Detektierbar sind demnach nur jene Reflexe, bei denen das Produkt aus $n \cdot \lambda$ ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist. Die Ordnung n der Interferenz muss folglich eine natürliche Zahl sein.^[112,113]

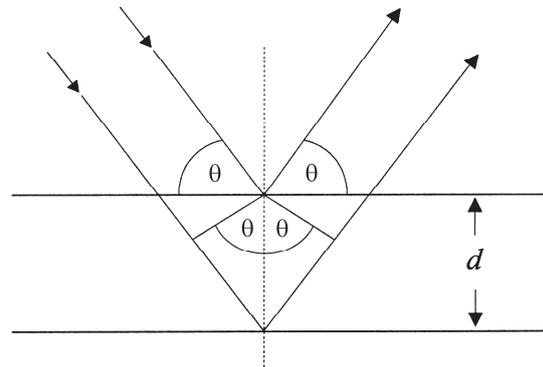


Abbildung 3.1: Röntgenbeugung an einer Netzebenenchar

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Die Intensität I_{hkl} eines Reflexes ergibt sich aus der folgenden Proportionalitätsbeziehung (Gl. 3-2).

$$I_{hkl} \propto L \cdot P \cdot G \cdot |F_{hkl}|^2$$

L = Lorentzfaktor

P = Polarisationsfaktor

G = Geometriefaktor

F_{hkl} = Strukturfaktor

(Gl. 3-2)

Alle Informationen bezüglich der Atomposition sind im Strukturfaktor F_{hkl} gemäß (Gl. 3-3) enthalten.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \begin{array}{l} f_j = \text{Atomformfaktor} \\ h, k, l = \text{Millersche Indizes} \\ x_j, y_j, z_j = \text{Atomkoordinaten} \end{array} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Die Abhängigkeit des Atomformfaktors f_j vom Beugungswinkel θ (Gl. 3-4) variiert mit der Elektronendichteverteilung der unterschiedlichen Atomsorten.

$$f_j = f_{0j} \cdot \exp\left(-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \begin{array}{l} f_{0j} = \text{Atomformfaktor bei } \theta = 0^\circ, \\ \text{entspricht der Elektronenzahl} \\ B = \text{isotroper Temperaturfaktor} \\ \theta = \text{Glanzwinkel; } \lambda = \text{Wellenlänge} \end{array} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

3.1.1 Röntgenbeugung an Pulverproben

Alle hergestellten Produkte wurden nach der Synthese zuerst röntgenographisch mittels eines Pulverdiffraktometers STOE Stadi P (Durchstrahltechnik, Mo- K_α -Strahlung, Ge(111)-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ mit Debye-Scherrer Geometrie) charakterisiert. Die Proben wurden dabei in einem Achatmörser fein verrieben und dann in Glaskapillaren (Mark-Röhrchen, Länge = 80 mm, Durchmesser = 0.1 – 0.3 mm, Fa. Hilgenberg) gefüllt und eingeschmolzen. Für die luft- bzw. hydrolyseempfindlichen Proben wurden diese Arbeitsschritte in der Glovebox durchgeführt.

Für die Steuerung der Messung sowie zur Bearbeitung der Pulverdiffraktogramme wurde das Programmpaket WinXPOW^[114] verwendet. Die Analyse der winkelabhängigen Reflexe im Diffraktogramm geschah zum einen mit aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogrammen und zum anderen mit Daten aus der JCPDS-Datenbank^[115] unter Verwendung der WinXPOW Search^[116] und der ICSD-Datenbank.^[117] Weitergehende Rietveldverfeinerungen zur Überprüfung von isotypen Verbindungen wurden mit dem Programm EXPGUI^[118] durchgeführt, einer Benutzeroberfläche für das Programm GSAS.^[119]

3.1.2 Einkristall-Strukturanalyse

Die Auswahl geeigneter Einkristalle für die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Stereomikroskops (MZ12, Fa. Leica, Bensheim) mit Polarisationsfilter. Dabei wurden die luftunempfindlichen Proben auf einen in einer Messinghalterung befestigten Glasfaden geklebt. Die hydrolyseempfindlichen Kristalle wurden in einer Ar-Glovebox, die ein eingebautes Mikroskop (MZ6, Fa. Leica, Bensheim) enthält, mit einem Glasfaden aufgenommen und in einem Markröhrchen eingeschmolzen, um so die Hydrolyse bzw. Sauerstoffaufnahme zu verhindern. Die Qualität der ausgesuchten Einkristalle wurde daraufhin mit einer Röntgenkamera (Buerger Precession / Rotation Goniometer 205 / 206, Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) mit Molybdänstrahlung (Siemens Röntgen-generator Kristalloflex 760, ohne Monochromator, Spannung 50 kV, Strom 35 mA) mittels Imaging Plates überprüft. Anhand der Symmetrie der erhaltenen Beugungsmuster (Laue-Kegel), die mit dem Programm TINA^[120] ausgewertet wurden, konnten in den meisten Fällen qualitativ hochwertige Einkristalle klar von polykristallinen Bruchstücken unterschieden werden.

Die Datensammlung der so ausgewählten Einkristalle wurde an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektor gemessen (STOE IPDS, Fa. STOE, Darmstadt, bzw. Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit Drehanode, Fa. Bruker Nonius, Karlsruhe). Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit den Programmen X-RED^[121] (STOE IPDS) bzw. SADABS^[122] (Nonius Kappa-CCD) durchgeführt. Die Kristallflächen wurden mit dem Programm X-SHAPE^[123] optimiert. Die weitere Strukturlösung erfolgte mit *Direkten Methoden*^[124] oder der *Patterson-Methode*^[125] mit dem Programm SHELXS97.^[126] Für die anschließende Verfeinerung wurde SHELXL97^[127] verwendet. Mit dem Programm XPREP^[128] wurden die Daten gemittelt und eine erste Analyse hinsichtlich der vorhandenen Symmetrie durchgeführt.

Bei der Strukturverfeinerung wurden die freien Lageparameter mit der least-squares-Methode optimiert. Dabei wird die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Strukturparametern minimiert:

$$S = \sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c| \right)^2$$

w	=	Wichtungsschema	
F_{hkl}^o	=	gemessener Strukturfaktor	(Gl. 3-5)
F_{hkl}^c	=	berechneter Strukturfaktor	

Die Strukturverfeinerung wurde zunächst mit isotropen und anschließend mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern durchgeführt. Zur Beschreibung der Güte dient der konventionelle R-Wert R_1 , der die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Strukturamplituden angibt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o - F_{hkl}^c|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} = \frac{\sum_{hkl} \Delta F_{hkl}}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Um den Fehler zu reduzieren, wird eine Gewichtung nach *Wilson*^[129] eingeführt, wodurch sich ein gewichteter R-Wert wR_2 ergibt, der etwa doppelt so groß sein sollte wie der Wert für R_1 .

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Dabei sind im R_1 -Wert nur die Reflexe enthalten, die die Bedingung $|F_o^2| \geq 4\sigma(F_o^2)$ erfüllen (mit σ als Standardabweichung des beobachteten Strukturfaktorquadrats), während der gewichtete R-Wert auf allen Daten basiert. Ein weiterer Indikator für die Richtigkeit der Strukturverfeinerung ist der *Goodness of fit* (*GooF*) der nahe am Wert 1 liegen sollte:

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)}{n - p}} \quad \begin{array}{l} n = \text{Anzahl der Reflexe} \\ p = \text{Anzahl der verfeinerten Parameter} \end{array} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

mit n der und p der.

Abschließend wurde nach der Strukturverfeinerung mit Hilfe des Programms PLATON,^[130] das im Programmpaket WINGX^[131] integriert ist, auf die Richtigkeit der Symmetrie überprüft.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie zur Abbildung des Habitus der synthetisierten Verbindungen, wurden diese mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. JEOL, USA; max. Auflösung 1.5 nm) röntgenspektroskopisch untersucht. Die Grundlage dieser Methode basiert auf Röntgenstrahlung, die Atome bei Beschuss mit „schnellen“ Elektronen emittieren. Diese Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch. Der Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops wird mit einer Spannung von einigen kV beschleunigt. Diese sogenannte Beschleunigungsspannung ist abhängig von der Ionisierungsenergie der vorhandenen Atome und ist folglich bei verschiedenen Atomsorten unterschiedlich hoch. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe schlagen die Primärelektronen weitere Elektronen aus den K-, L- oder M-Schalen der Atome heraus. Ein Elektron einer höheren Schale fällt daraufhin sofort in die entstandene Elektronenlücke und emittiert dabei ein Röntgenquant mit einer für das Element charakteristischen Energie. Die Röntgenquanten werden mit einem EDX-Detektor (Modell 7418, Fa. Oxford Instruments) aufgefangen und können so den Elementen zugeordnet werden. Die dabei aufgenommenen Spektren wurden anschließend mit denjenigen verglichen, die von einer Software (INCA-Software)^[132] simuliert wurden. So konnten die Massenanteile der jeweiligen Elemente berechnet werden. Für die Qualität der Messmethode, also die Reproduzierbarkeit der Spektren und somit der Bestimmung der Elemente, ist es dabei sehr wichtig, dass die Probe eine glatte, polierte Oberfläche besitzt, die unter einem definierten Winkel im Elektronenstrahl platziert werden kann. Dies wird üblicherweise durch das Einbetten der Kristallite in Harz mit anschließendem Abschleifen der Proben sichergestellt. Unter Verwendung von nicht eingebetteten und polierten Proben können mit dieser Messmethode nur halbquantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung getroffen werden.

Die mittels EDX zu untersuchenden Präparate wurden auf einen Messingproben-träger aufgebracht und im Ultrahochvakuum mit Kohlenstoff beschichtet, um die Leitfähigkeit der Probe sicherzustellen (Sputter-Gerät, Bal-Tec Med 020, Fa. Bal-Tec AG, Balzers, Niederlande). Die gemessenen Spektren gaben sowohl qualitativ, als auch quantitativ Aufschluss über die vorhandenen Elemente.

Dabei ergaben sich Probleme, sowohl bei der Quantifizierung der Elemente bei ungeschliffenen Proben, als auch bei der Überlagerung der detektierten Energien einiger Elemente. Vor allem die Elemente C, N und O sind hierbei besonders betroffen, da diese nur unzureichend genau von der Software entfaltet werden konnten. Somit waren signifikante Fehler zu erwarten, die in Tabelle 3.1 für Elemente schwerer als Na dargestellt sind.

Tabelle 3.1: Relative Fehlergrenzen bei EDX-Analysen für Elemente, schwerer als Na^[133]

Konzentration des betreffenden Elements	Relativer Fehler
50 – 100 %	1 – 5 %
10 – 50 %	5 – 10 %
1 – 10 %	10 – 70 %
< 1 %	> 70 %

3.3 Festkörper-NMR Spektroskopie

Die Grundlage der magnetischen Kernresonanzspektroskopie NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ist die Wechselwirkung von Radiowellen mit Atomkernen mit einem von null verschiedenen Drehimpuls (Spin) innerhalb eines starken äußeren Magnetfeldes. Die meisten Atome besitzen zumindest ein Isotop mit einem von null verschiedenen Spin. Diese Wechselwirkung erzeugt ein magnetisches Moment μ , welches parallel zum Impulsvektor um diesen präzediert. Dabei sind nur spezielle Präzessionsbewegungen möglich. Sie sind also quantisiert. Dies führt schließlich zu einer makroskopischen Magnetisierung in Richtung des äußeren Magnetfelds. Um die Übergänge der Spins zu detektieren, verwendet man spezielle Puls-Techniken. Dabei wird ein zweites Magnetfeld verwendet, welches durch Zuschalten die makroskopische Magnetisierung verändert. So präzediert der Magnetisierungsvektor nach einem 90°-Puls in der Ebene und verursacht so eine oszillierende elektrische Spannung, die gemessen werden kann. Mit Hilfe der Fouriertransformation wird die Spannung als Funktion der Zeit in eine Frequenz umgerechnet und liefert so ein NMR-Spektrum.^[134]

Im Festkörper sind die Wechselwirkungen der Kernmomente mit dem äußeren Magnetfeld ebenso wie die Wechselwirkungen der magnetischen Kern-Dipolmomente untereinander zu berücksichtigen. Diese bewirken, dass lokale Magnetfelder um die Kerne herum erzeugt werden, die als dipolare Kopplung bezeichnet werden. Diese dipolare Kopplung beeinflusst das angelegte Magnetfeld, was zu einer Verschlechterung der Auflösung führt. Um diesen Effekt zu umgehen, wird häufig die Methode *Magic-Angle-Spinning (MAS)* verwendet. Dabei ist die dipolare Kopplung gleich null, wenn die Verbindungslinie zweier Kerne genau den „magischen“ Winkel von 54.74° mit dem äußeren Magnetfeld einschließt.

Zur Aufnahme eines Spektrums wurde ein ZrO_2 -Rotor in der Glovebox mit der jeweiligen, zu untersuchenden pulvrigen Substanz gefüllt und dicht verschlossen. Die spektroskopische Untersuchung erfolgte mit dem FT-NMR Spektrometer DSX 500 Avance der Firma Bruker mit einem kommerziellen Doppelresonanz-Probenkopf (Bruker) und einem äußeren Magnetfeld von 11.4 T. Die Auswertung der Spektren, wie beispielsweise die Entfaltung verschiedener überlappender Signale, erfolgte mit dem Programm Origin.^[135]

3.4 Gitterenergetische Rechnungen mit dem MAPLE-Verfahren

Zur Berechnung der Gitterenergie von kristallinen Verbindungen wurden als Referenzverfahren MAPLE-Rechnungen^[136,137] mit dem Programm MAPLE (Madelung Part of Lattice Energy)^[138] durchgeführt. Dabei wird der Madelunganteil der einzelnen Atome zur Gitterenergie berechnet, indem nur die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Kristall in die Rechnung miteinbezogen werden. Dabei spielen überwiegend die Ladung, der Abstand und die Koordinationszahl der einzelnen Ionen eine Rolle. Anschließend werden die Werte mit denen von einfachen, hinreichend aufgeklärten Strukturen verglichen, aus denen man die neu erhaltene Verbindung theoretisch aufbauen könnte. Folglich sollten die erhaltenen partiellen MAPLE-Werte in derselben Größenordnung liegen wie die der bekannten Vergleichsverbindungen. Die Summe über alle partiellen MAPLE-Werte muss zusätzlich für beide, die verfeinerte neue Struktur und die hypothetische, aus bereits bekannten Verbindungen berechnete Struktur übereinstimmen. Die partiellen MAPLE-Werte für die einzelnen Ionen sollten dabei im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte liegen (s. Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Typische MAPLE-Werte aus der Literatur^[139-143]

Ionensorte	Typische MAPLE-Werte [kJ / mol]
C^{4-}	7900 – 9700
N^{3-}	5000 – 6500
O^{2-}	2000 – 3000
Si^{4+}	9000 – 10200
Ln^{3+}	3500 – 5000
Sr^{2+}	1800 – 2100

3.5 Elementaranalyse

Bei Verbindungen, die einer Analyse zur eindeutigen Klärung der chemischen Zusammensetzung bedürfen (hauptsächlich bei schwer zu bestimmendem N/O-Gehalt), wurden auf kommerzielle Elementaranalysen des Mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen) zurückgegriffen. Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden stets Doppelanalysen aller enthaltenen Elemente durchgeführt. Die absoluten Fehler der Analysen wurde von Pascher mit ca. 1 Gewichts-% für Lanthanoide und ca. 0.5 Gewichts-% für O bzw. N angegeben. Der Aufschluss der Verbindungen erfolgt auf Basis von Flußsäure. Die Analyse der Lanthanoidmetalle erfolgte mittels AAS-ICP. Sauerstoff und Stickstoff wurden mit Hilfe von Heißgasextraktion mittels IR-Absorption (Sauerstoff) und nach *Dumas* volumetrisch bestimmt.

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für strukturelle Untersuchungen wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Dabei werden Elektronenstrahlen aufgrund der Coulombwechselwirkung an Atomen gestreut. Außerdem gilt die Bragg'sche Gleichung ebenso wie für die Röntgenbeugung (s. Kapitel 3.1). Somit zeigen kristalline Substanzen im Elektronenstrahl ebenfalls konstruktive Interferenz, wodurch Beugungsbilder entstehen (*selected area electron diffraction*, SAED), die aufgenommen und analysiert werden können. Ein anderer Aufnahmemodus ermöglicht es hochauflösende Abbildungen (*high resolution transmission electron micrograph*, HRTEM) aufzunehmen. Die grundlegende Voraussetzung für alle TEM-Aufnahmen ist die elastische Beugung der Elektronenstrahlen unter einem geringen Beugungswinkel. Da mit steigender Kristalldicke zunehmend Mehrfachbeugung und andere dynamische Effekte auftreten, sollten die zu untersuchenden Bereiche der Probenkristalle möglichst dünn sein, jedoch mindestens die Dicke einer Elementarzelle besitzen.^[144]

Die Vorteile der Transmissionselektronenmikroskopie gegenüber Einkristalluntersuchungen bestehen darin, dass sehr kleinen Kristalle untersucht werden können. Da die jedoch extrem dünn sein müssen ergibt sich die Gefahr, dass die Proben im Hochvakuum durch die hochenergetische Elektronenstrahlung zerstört werden.

Zur Durchführung von TEM-Untersuchungen wird eine fein verriebene Pulverprobe auf ein mit amorphem Kohlenstoff (Fa. Plano) beschichtetes Kupfernetz gebracht, um

möglichst viele unterschiedliche Orientierungen der zu Probe zu erzeugen. Anschließend kann jede beliebige Richtung untersucht werden.

Bei den hier durchgeführten TEM-Aufnahmen wurde ein Mikroskop CM30/ST (Fa. Philips) mit LaB₆-Kathode verwendet. Gearbeitet wurde mit 300 kV Beschleunigungsspannung (entsprechend einer Wellenlänge von 1.9687 pm)^[145] und die sphärische Aberrationskonstante betrug $C_s = 1.15$ nm. Bei den SAED-Abbildungen wurde ein Objektausschnitt von 250 nm und für die HRTEM Abbildungen eine Vergrößerung um das 450,000 bis 550,000fache gewählt. Die CCD-Aufnahmen wurden mit einer Slow-scan-CCD-Kamera (Fa. Gatan) erstellt. Die digitale Bearbeitung der Hochauflösungsabbildungen wurde mit dem Programm Digital Micrograph^[146] vorgenommen. Die Simulationen der HRTEM-Bilder, Beugungsbilder und Defokusserien^[147] wurden mit dem Programmpaket EMS^[148] durchgeführt.

Zusätzlich konnten an den verwendeten Proben EDX-Spektroskopie vorgenommen werden, um die Zusammensetzung der Proben zusätzlich zu untersuchen (EDS, Si/Li-Detektor, Noran Instruments).

3.7 Magnetische Messungen

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device, Fa. Quantum Design Inc.) durchgeführt. Das Magnetometer besteht hauptsächlich aus Pickupspulen, einem Flusstransformator und dem SQUID-Sensor. Die Pickupspulen befinden sich dabei zwischen den großen Primär-Spulen, die das äußere Magnetfeld erzeugen. Wird eine Probe bewegt, welche sich im Inneren der Primär- und der Pickupspulen befindet, wird ein Strom in der Pickupspule induziert. Dieser Strom wird über den Flusstransformator und die Signalspule induktiv auf den SQUID-Sensor übertragen und gemessen. Das SQUID-Magnetometer ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur und des äußeren Magnetfelds. Dabei kann in einem Temperaturbereich von 1.8 K – 400 K und in einem magnetischen Feldstärkebereich von -5.5 T bis +5.5 T gearbeitet werden.^[149-151]

Da bei den Messungen mit dem SQUID-Magnetometer die Temperaturen und die magnetischen Feldstärken vorgegeben werden, bestimmt das Gerät aus der Response-Funktion das magnetische Moment der Probe M_p pro Volumeneinheit (Magnetisierung). Für diesen Messwert M_p gilt:

$$M_p = V \cdot \chi_0 \cdot B$$

V = Probenvolumen

χ_V = Volumenssuszeptibilität

B = magnetische Flussdichte

(Gl. 3-9)

Für die meisten Verbindungen ist es jedoch sinnvoller, magnetische Größen nicht in volumenbezogenen Dimensionen sondern in Bezug auf die Stoffmenge anzugeben. Daraus ergibt sich das magnetische Moment pro Mol M_{mol} durch Multiplikation mit dem Molgewicht M_m und der reziproken Einwaage $1/m$:

$$M_{mol} = \frac{M_p \cdot M_m}{m} = \chi_{mol} \cdot B$$

χ_{mol} = Molsuszeptibilität

(Gl. 3-10)

Die Bestimmung der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} erfolgt mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

χ = magnetische Suszeptibilität

C = Curie-Konstante

T = Temperatur

Θ = Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

(Gl. 3-11)

Wird der Reziprokwert der gemessenen Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, erhält man eine Gerade, sofern die Substanz dem Curie-Weiss-Gesetz folgt. Aus dem Y-Achsenabschnitt (Schnittpunkt der Geraden mit der Temperaturachse) lässt sich die paramagnetische Curie-Temperatur, die auch Weiss-Konstante genannt wird, ermitteln.

Verbindungen, die geringe Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten zeigen, werden mit Hilfe des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes in einen temperaturunabhängigen und einen temperaturabhängigen Teil aufgespalten:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

χ_0 = temperaturunabhängiger Teil

N_A = Avogadro-Konstante

$$C = \mu_0 \cdot \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B}$$

k_B = Boltzmann-Konstante

μ_0 = magnetische Feldkonstante

μ_B = bohrsches Magneton

(Gl. 3-12)

$$\mu = \mu_{eff} \cdot \mu_B$$

Mittels der Gleichung 3-12 kann auch der temperaturabhängige Teil χ_0 von Pauli-paramagnetischen Substanzen berechnet werden, die schwach paramagnetisch verunreinigt sind.^[152]

3.8 Edukte

Tabelle 3.3: Reinheit und Bezugsquelle der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

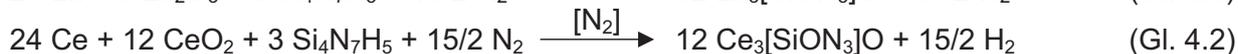
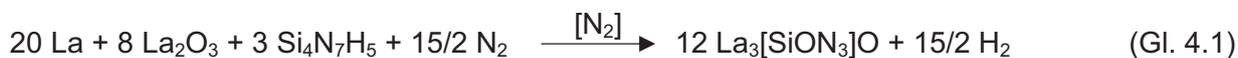
Element	Reinheit (%)	Beschaffenheit	Bezugsquelle
Ar	99.98	Gas	Messer-Griessheim GmbH
C	>99.9	Pulver	Chempur
Ce	>99.9 *	Metallstab	Smart Elements
Ce	>99.9 *	Späne (mesh 40)	ChemPur
CeCl ₃	>99.9 *	Kügelchen	Alfa Aesar GmbH & Co KG
CeO ₂	>99.99 *	Pulver	ChemPur
La	>99.9 *	Metallstab	Smart Elements
La	>99.9 *	Späne (mesh 40)	ChemPur
LaCl ₃	>99.9 *	Kügelchen	Alfa Aesar GmbH & Co KG
La ₂ O ₃	>99.99 *	Pulver	ChemPur
NH ₃	99.8	Gas	Messer-Griessheim GmbH
N ₂	99.98	Gas	Messer-Griessheim GmbH
Pr	>99.9 *	Metallstab	Smart Elements
Pr	>99.9 *	Späne (mesh 40)	ChemPur
PrCl ₃	>99.9 *	Kügelchen	Alfa Aesar GmbH & Co KG
Pr ₂ O ₃	>99.99 *	Pulver	ChemPur
SiCl ₄	>98	Flüssigkeit	Merck
α-Si ₃ N ₄	>99.9	Pulver	Aldrich Chemical Co.
Si ₃ N ₄ (amorph; SN-45)	>95	Pulver	UBE Industries Ltd.
Si ₃ N ₄ (kristallin; SN-E10)	>99.99	Pulver (≤ 7 μm)	UBE Industries Ltd.
SiO ₂ (Aerosil® A380)	>99.8	Pulver (= 7 nm)	Degussa (heute Evonik)
Sr	99.95	Dendriten	ABCR GmbH & Co KG

* auf den Metallgehalt bezogen

Weiterhin eingesetzte Edukte waren „Siliciumdiimid“ (Si(NH)₂), welches gemäß einer Synthesvorschrift hergestellt wurde.^[153] Mittels einer Elementaranalyse (mikroanalytisches Labor Pascher) errechnete sich für „Siliciumdiimid“ jedoch die Summenformel „Si₄N₇H₅“. Die verwendeten Seltenerdmetallnitride wurden aus den in Tabelle 3.3 aufgeführten Metallen Ce, La und Pr unter Stickstoffatmosphäre bei 1500 – 1600 °C im Hochfrequenzofen erzeugt.

4 Die isotypen Inselsilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)

4.1 Synthese



Ausgehend von der Verbindung $Gd_3[SiON_3]O$ ^[154] können die dazu isotypen Verbindungen $La_3[SiON_3]O$ und $Ce_3[SiON_3]O$ ^[155] auf ähnliche Art und Weise nach den Gleichungen 4.1 und 4.2 dargestellt werden. Die Synthesen erfolgten jeweils in HF-Öfen. Dazu wurde ein Reaktionsgemenge aus dem betreffenden Seltenerdmetall (1.67 mmol $\hat{=}$ 231.5 mg La; 2.0 mmol $\hat{=}$ 280.2 mg Ce), dem dazugehörigen Seltenerdoxid (entsprechend des Sauerstoffgehalts des Oxids, 0.67 mmol $\hat{=}$ 217.2 mg La_2O_3 ; 1.0 mmol $\hat{=}$ 172.1 mg CeO_2) sowie $Si_4N_7H_5$ (0.25 mmol $\hat{=}$ 53.8 mg für beide Verbindungen) in einer Glovebox in einem Achatmörser fein verrieben. Das Reaktionsgemenge wurde in einen Wolframtiegel überführt, der anschließend mit Hilfe eines Transportbehälters in einen HF-Ofen transferiert wurde. Der Tiegel wurde daraufhin innerhalb von einer Stunde auf 1600 °C erhitzt. Nach zehn Stunden bei 1600 °C wurde das Reaktionsgemenge innerhalb von 45 h mit knapp 16 °C pro Stunde auf 900 °C abgekühlt und abschließend in einer Stunde auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Produkte konnten beide phasenrein dargestellt werden, waren jedoch äußerst luftempfindlich. $La_3[SiON_3]O$ besteht aus gelb-grünen, metallisch glänzenden, kristallinen Nadeln, wohingegen $Ce_3[SiON_3]O$ aus dunkelroten, metallisch glänzenden Nadeln besteht.

4.2 Pulverdiffraktometrie

Beide Verbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und weisen dabei keine erkennbaren Verunreinigungen auf. Beim Gegenüberstellen der Verbindungen $La_3[SiON_3]O$ und $Ce_3[SiON_3]O$ (Abbildung 4.1) zeigt sich deren Isotypie. Außerdem erkennt man beim Vergleich mit der bekannten Verbindung $Gd_3[SiON_3]O$ einen deutlichen Anstieg des Beugungswinkels von identischen Reflexen entsprechend des Ionenradius der verschiedenen Seltenerdelemente (Abbildung 4.1). In Abhängigkeit der Lanthanoidenkontraktion besitzen die unterschiedlichen Reflexe des Diffraktogramms der Lanthanverbindung die niedrigsten und die der Gadoliniumverbindung die größten Beugungswinkel entsprechend den größten Gitterparametern von $La_3[SiON_3]O$ und den kleinsten von $Gd_3[SiON_3]O$.

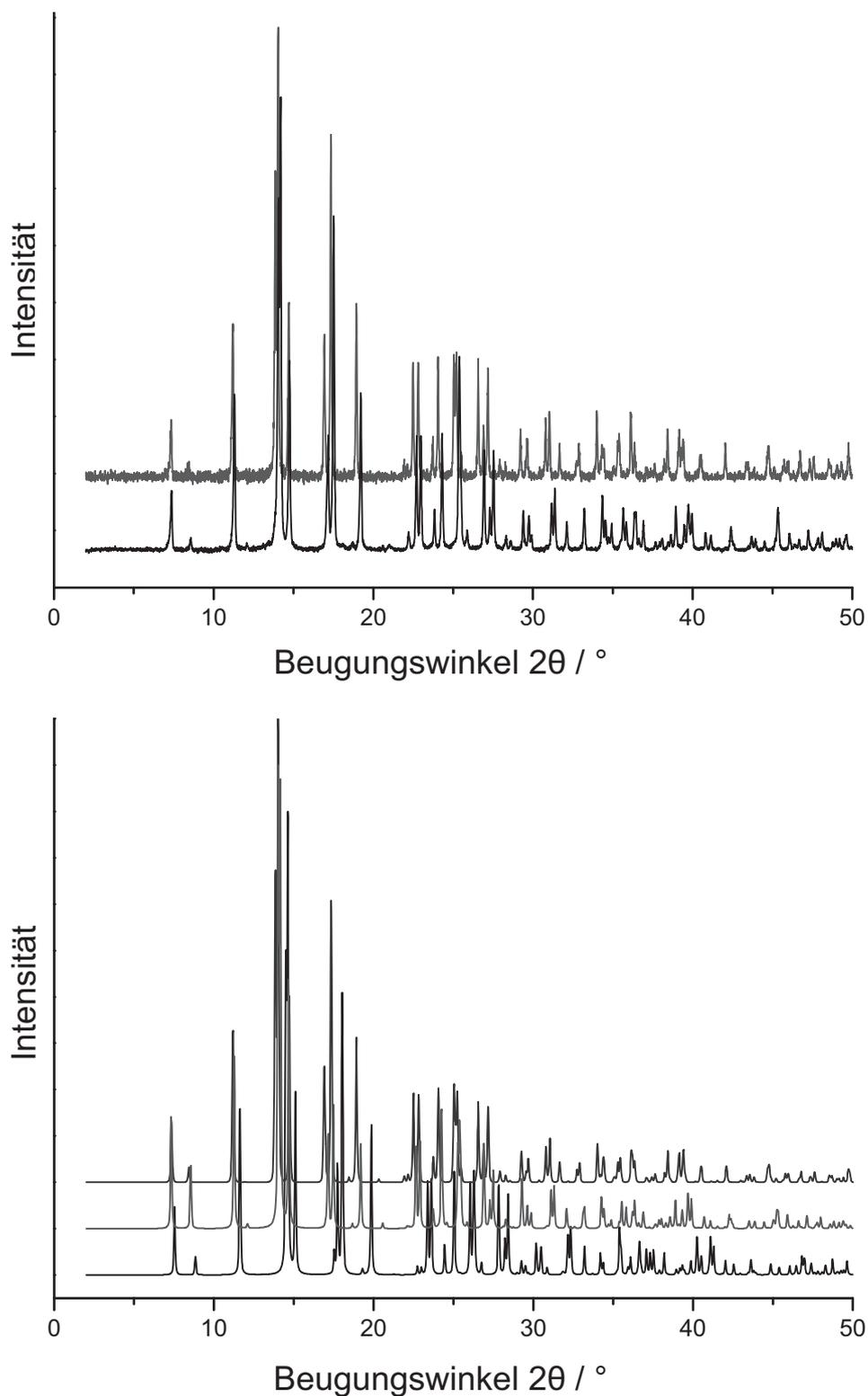


Abbildung 4.1: **Oben:** Gegenüberstellung der experimentellen Pulverdiffraktogramme von $Ce_3[SiON_3]O$ (unten) und $La_3[SiON_3]O$ (oben) (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung).

Unten: Gegenüberstellung der simulierten Pulverdiffraktogramme von $Gd_3[SiON_3]O$ (unten), $La_3[SiON_3]O$ (mitte) und $Ce_3[SiON_3]O$ (oben) (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung).

4.3 Chemische Analyse (EDX)

Die chemische Analyse mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDX-Analyse) (siehe Tabelle 4.1) bestätigte im Rahmen ihrer Messgenauigkeit die Zusammensetzung der Verbindung. Die daraus ermittelten, elektrostatisch nicht ausgeglichenen Summenformeln lauteten $La_3Si_{0.96}N_{4.18}O_{5.75}$ bzw. $Ce_3Si_{1.04}N_{3.4}O_{4.3}$ bei Normierung auf La bzw. Ce. Der hohe gemessene molare Sauerstoffgehalt lässt sich darauf zurückführen, dass sich mittels energiedispersiver Methoden Sauerstoff und Stickstoff neben schwereren Elementen nur ungenau bestimmen lassen.^[156] Außerdem konnte die Überführung der Probe in das Analysengerät aus technischen Gründen nicht vollständig unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Durch die hohe Luftempfindlichkeit der Probe konnte es somit leicht zu einer Reaktion mit Sauerstoff oder Wasser aus der Luft kommen, so dass die Oberfläche der Probe einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt aufwies. Das molare Verhältnis von Si : Ln ($Ln = La, Ce$) stimmte mit 1 : 3 allerdings sehr gut mit den theoretischen Werten aus den Einkristallstrukturanalysen überein.

Tabelle 4.1: EDX-Analyse von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) (Durchschnittswerte von je sechs Messungen)

Element	Atom-%	Atom-%	Theoretische
	$La_3[SiON_3]O$	$Ce_3[SiON_3]O$	Atom-%
N	30.1	29.1	33.33
O	41.4	36.7	22.22
Si	6.9	8.9	11.11
La	21.6	25.6	33.33

4.4 Strukturbestimmung

Die Einkristallröntgenbeugungsmessungen erfolgten an einem STOE IPDS I Diffraktometer. Dazu wurde jeweils ein Kristall der Verbindungen $La_3[SiON_3]O$ und $Ce_3[SiON_3]O$ präpariert und gemessen. Aus der Integration der Daten der Einkristallmessung ergibt sich jeweils eine tetragonale, innenzentrierte Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 6.822(2)$ Å und $c = 11.074(3)$ Å für $La_3[SiON_3]O$ und $a = 6.723(2)$ Å und $c = 11.069(3)$ Å für $Ce_3[SiON_3]O$. Die Kristallstrukturen wurden mit *Direkten Methoden*^[124] in der Raumgruppe $I4/mcm$ gelöst. Beide Datensätze der Kristalle wurden daraufhin auf identische Art und

Weise verfeinert. Aufgrund der röntgenographischen Ununterscheidbarkeit von O und N und der kristallographisch äquivalenten Leichtatompositionen (N-/O-Positionen) am Silicium, wurde eine statistische Verteilung zwischen N und O Atomen für die Silicatstruktur angenommen. Diese wurde bei einem molaren Verhältnis von 75 % Stickstoff und 25 % Sauerstoff festgehalten, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Außerdem konnten die verfeinerten Kristallstrukturen mit MAPLE verifiziert werden (s. Kapitel 4.8). Die isolierten Leichtatompositionen zwischen den Lanthanoidatomen wurden hierbei in Übereinstimmung mit $Gd_3[SiON_3]O$ mit Sauerstoffatomen besetzt. Abgesehen von der Mischbesetzung der N/O-Positionen am Silicium konnte die Strukturverfeinerung problemlos durchgeführt werden. Dabei ergab sich für die zweite mit Sauerstoff besetzte Leichtatomposition ein verlängerter Auslenkungsparameter, so dass man, wie für $Gd_3[SiON_3]O$ gezeigt, auch hier von einer Splitposition ausgehen konnte. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurde am $Ce_3[SiON_3]O$ -Kristall eine Tieftemperaturmessung bei 130 K durchgeführt. Anhand dieser Messung konnte gezeigt werden, dass sich die Position des isolierten Sauerstoffs auch in $Ce_3[SiON_3]O$ in eine Splitposition auflöst. Somit ergeben sich aus den Strukturverfeinerungen isotype Verbindungen, die entsprechend der Summenformel $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) aus eckenverknüpften $[OLn_6]^{16+}$ -Oktaedern und isolierten $[SiN_3O]^{7-}$ -Tetraedern aufgebaut sind. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen, Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind für $La_3[SiON_3]O$ in Tabelle 4.2 sowie im Anhang in Tabelle 15.1 und in Tabelle 15.2 wiedergegeben. Für die Verbindung $Ce_3[SiON_3]O$ sind dieselben Werte in Tabelle 4.3 und im Anhang in Tabelle 15.3 und in Tabelle 15.4 dargestellt.

Tabelle 4.2: Parameter und Gütefaktoren der Kristallstrukturbestimmung von $La_3[SiON_3]O$

Kristallsystem	Tetragonal
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	518.85
Raumgruppe	$I4/mcm$ (Nr. 140)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Gitterparameter [\AA]	$a = 6.822(2)$, $c = 11.074(3)$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 515.4(2)$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 4$
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	6.65982
F(000)	888.0
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	24.55
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$4.2 \leq \theta \leq 33.0$
gemessene Reflexe	476
symmetrieunabhängige Reflexe	281
davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	185
Absorptionskorrektur	Numerisch
Zahl der verfeinerten Parameter	19
R_{int}	0.0263
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [$e \text{ \AA}^{-3}$]	2.64, -2.85
Extinktionskoeffizient	0.0095 (9)
$Goof$	1.017
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0626$, $wR_2 = 0.1532$
R-Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0413$, $wR_2 = 0.0937$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0228P)^2 + 52.4718P]$

Tabelle 4.3: Parameter und Gütefaktoren der Kristallstrukturbestimmung von $Ce_3[SiON_3]O$

Kristallsystem	Tetragonal
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	522.48
Raumgruppe	$I4/mcm$ (Nr. 140)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Gitterparameter [\AA]	$a = 6.723(1)$; $c = 11.069(2)$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 500.3(2)$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 4$
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	6.936
F(000)	900.0
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	26.97
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$2.3 \leq \theta \leq 30.5$
gemessene Reflexe	2409
symmetrieunabhängige Reflexe	218
davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	200
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Zahl der verfeinerten Parameter	18
R_{int}	0.0263
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.92, -1.31
Extinktionskoeffizient	0.009(5)
$Goof$	1.152
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0234$, $wR_2 = 0.0435$
R-Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0208$, $wR_2 = 0.0430$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0214P)^2]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Die aus der Einkristallstrukturverfeinerung erhaltene Struktur von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) ist in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 entlang verschiedener Blickrichtungen dargestellt. Die Struktur ist aus $[OLn_6]^{16+}$ Oktaedern aufgebaut. Diese Oktaeder sind wiederum allseits eckenverknüpft und kondensieren somit zu einem Netzwerk $[OLn_3]_n^{n \cdot 7+}$. Die Oktaeder sind entlang [001] deutlich gestreckt, wodurch es zu unterschiedlichen O- Ln Abständen kommt. So ist am Beispiel von $La_3[SiON_3]O$ der axiale Abstand O-La2 mit $2.768(4) \text{ \AA}$ deutlich größer als der äquatoriale Abstand O-La1 mit $2.516(1) \text{ \AA}$. Die Streckung der Oktaeder wird durch den oben diskutierten verlängerten Auslenkungsparameter des zentralen Sauerstoffatoms hervorgerufen. Dieser ist, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, durch eine Einkristallstrukturverfeinerung einer Tieftemperaturmessung in eine Splitposition auflösbar.

Die isolierten Tetraeder $[SiN_3O]^{7-}$ liegen zwischen dem dreidimensionalen Gerüst aus kondensierten Oktaedern $[OLn_6]^{16+}$. Somit lassen sich die Verbindungen $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) von der Perowskitstruktur ableiten. Dazu nehmen die Tetraeder $[SiN_3O]^{7-}$ die Positionen von Ca^{2+} ein und die $[OLn_6]^{16+}$ -Oktaeder entsprechen den TiO_6 -Oktaedern in $CaTiO_3$. Durch eine Verdrillung der $[OLn_6]^{16+}$ -Oktaeder zueinander nehmen die Atome eine elektrostatisch und sterisch günstigere Position zueinander ein. Dabei entspricht der Verdrillungswinkel ξ , der in Abbildung 4.3 dargestellt ist, der Abweichung von der idealen Anordnung, wie sie im Perowskit vorliegt. Somit kann die Abweichung von der idealen Perowskitstruktur anhand des Verdrillungswinkels ξ bestimmt werden. Die Oktaeder $[OLa_6]^{16+}$ sind dabei um $\xi = 16.50(1)^\circ$ und die Oktaeder $[OCe_6]^{16+}$ um $\xi = 16.60(1)^\circ$ zueinander verdrillt. Hinzu kommt noch eine Verdopplung der c -Achse gegenüber $CaTiO_3$, die ebenfalls aufgrund der Verdrillung der Oktaeder zustande kommt. So sind die übereinander liegenden Oktaeder beim Blick entlang c gegeneinander verdrillt, was zu einer Symmetrierniedrigung führt und damit zur besagten Achsenverdopplung.

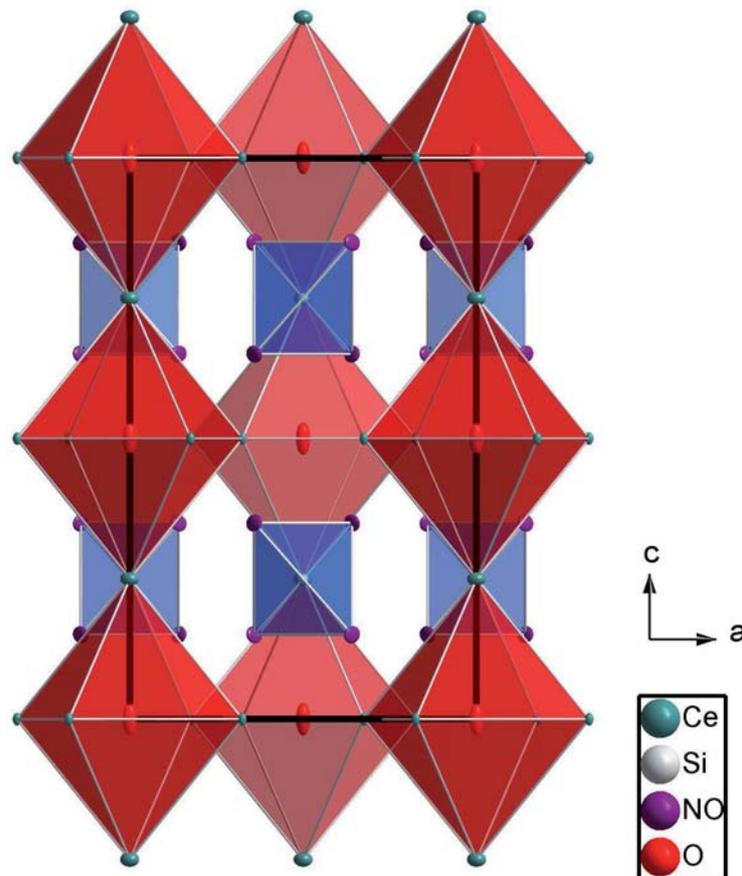


Abbildung 4.2: Elementarzelle von $La_3[SiON_3]O$ entlang $[010]$.

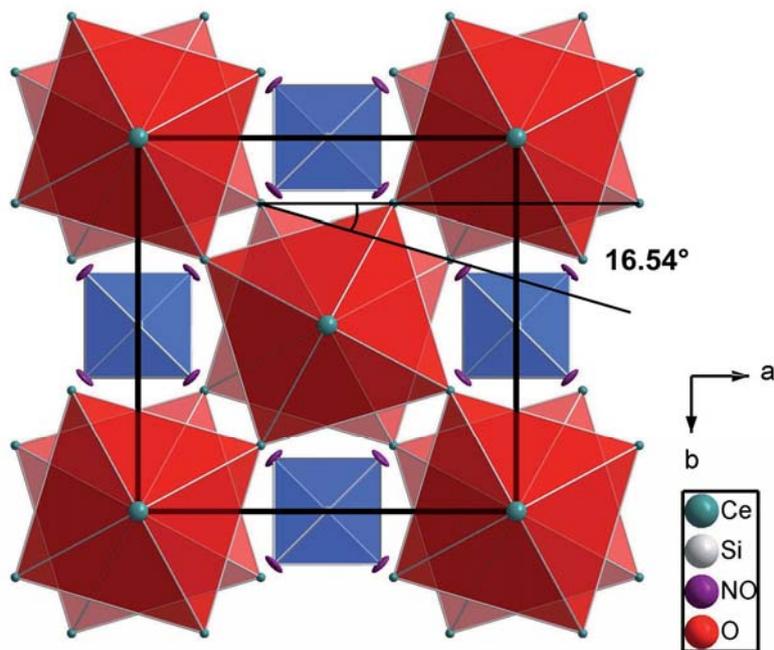


Abbildung 4.3: Elementarzelle von $La_3[SiON_3]O$ entlang $[001]$ mit Darstellung des Verdrillungswinkels ξ .

Die Si-N- bzw. Si-O-Abstände innerhalb der isolierten Tetraeder $[SiON_3]^{7-}$ besitzen einen Wert von $1.725(2)$ Å. Die Winkel innerhalb der Tetraeder $[SiON_3]^{7-}$ liegen mit $113.3(5)^\circ$ bzw. $102(1)^\circ$ im typischen Bereich für Oxonitridosilicate,^[77,157] wobei der durchschnittliche Winkel mit 109.53° nahezu dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° entspricht. Die unterschiedlichen Tetraederwinkel führen jedoch zu einer leichten Verzerrung des idealen Tetraeders. Die Tetraeder selbst sind außerdem jeweils über zwei Lanthanatome miteinander verknüpft, wodurch sich eine Verkippung der einzelnen Tetraeder zueinander ergibt.

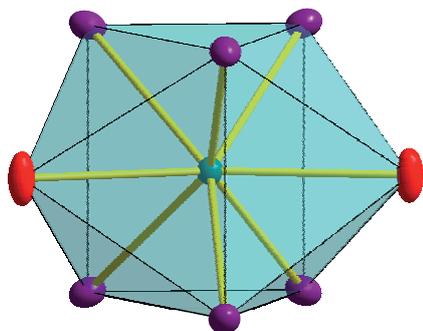
Für die Lanthanoidatome existieren in der Elementarzelle zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen. Die Position La1 ist von sechs mischbesetzten N/O-Atomen und zwei isolierten Sauerstoffatomen umgeben. Daraus ergibt sich eine achtfache Koordination in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas, wie in Abbildung 4.4 links dargestellt ist. Für die Abstände La1-O1 ergibt sich ein Wert von $2.516(1)$ Å. Für die Abstände zu den mischbesetzten Liganden N/O ergeben sich hingegen zwei signifikant unterschiedliche Abstände mit $2.741(2)$ Å und $2.454(2)$ Å, was aus der Verdrillung der Oktaeder resultiert (s. Abbildung 4.3). Die zweite Lanthanposition (La2), die in Abbildung 4.4 rechts dargestellt ist, wird von acht symmetrisch äquivalenten mischbesetzten Atomen N/O mit einem Abstand von $2.854(5)$ Å und zwei isolierten Atomen O1 mit dem Abstand $2.768(4)$ Å umgeben. Im Gegensatz zur Position La1 kommt es hier zu keiner Verzerrung des Abstandes La-O bzw. La-N. Somit hat die Verdrillung der Oktaeder auf die axiale

Lanthanposition La2 und deren Koordinationspolyeder keinen verzerrenden Einfluss. Damit bildet La2 mit seinen Liganden ein nahezu ideales, zweifach überkapptes tetragonales Antiprisma.

Tabelle 4.4: Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) (Standardabweichung in Klammern)

Atom		$La_3[SiON_3]O$	$Ce_3[SiON_3]O$
$Ln1$	- N1N/N1O (2x)	2.454(2)	2.414(6)
	- O1 (2x)	2.516(1)	2.480(1)
	- N1N/N1O (4x)	2.741(2)	2.718(5)
$Ln2$	- O1 (2x)	2.768(1)	2.767(1)
	- N1N ^[1] /N1O ^[1] (8x)	2.854(8)	2.814(4)
N1N/N1O	- Si1	1.728(6)	1.734(6)
	- Ce1	2.450(6)	2.414(6)
	- Ce1	2.734(5)	2.718(5)
	- Ce2	2.858(3)	2.814(4)
O1	- Ce1 (4x)	2.516(1)	2.480(1)
	- Ce2 (2x)	2.768(1)	2.767(1)
Si1	- N1N/N1O (4x)	1.728(6)	1.734(6)
	- Ce1 (4x)	3.247(1)	3.231(1)
$Ln1 - O2 - Ln2$		90°	90°
$N1N/N1O - Si1 - N1N/N1O$		113.3(5)° (4x)	113.2(4)° (4x)
		102.0(10)° (2x)	101.2(1)° (2x)

La1



La2

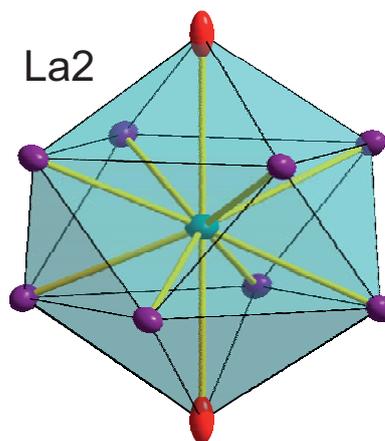


Abbildung 4.4: Koordinationspolyeder der Lanthanionen La1 (links) und La2 (rechts) in $La_3[SiON_3]O$.

4.5 Rietveldverfeinerung

Ausgehend von den Ergebnissen der beiden Einkristallstrukturverfeinerungen von $Ln_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ($Ln = \text{La}, \text{Ce}$) wurden Rietveldverfeinerungen der Kristallstrukturen durchgeführt. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung) wurden dabei zunächst mit den Atomkoordinaten der Kristallstrukturen als Startwerte verfeinert. Lediglich die mischbesetzte N/O-Position wurde beim Verhältnis N : O = 3 : 1 fixiert. Die Verfeinerung führte bei der Verbindung $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ zu einer guten Anpassung, wie anhand des Differenzplots zu erkennen ist (Abbildung 4.5, oben), die sich jedoch in mäßigen Gütefaktoren niederschlug (Tabelle 4.5).

Die Rietveldverfeinerung von $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ist in Abbildung 4.5 unten dargestellt zeigt anhand des Differenzplots ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm. Die gegenüber $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ deutlich besseren Gütefaktoren sind ebenfalls in Tabelle 4.5 wiedergegeben.

Beide Rietveldverfeinerungen bestätigen somit die erhaltenen Kristallstrukturverfeinerungen und die daraus erhaltenen Werte für die Gitterparameter.

Tabelle 4.5: Parameter der Rietveldverfeinerungen von $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ und $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$

	$\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$	$\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$
$a; b$ [Å]	6.8217(2)	6.7204(1)
c [Å]	11.0981(4)	11.0544(2)
Volumen V [Å ³]	516.46(4)	499.26(2)
verfeinerte Parameter	61	60
wR_p, R_p	0.1013; 0.0841	0.0781; 0.0645
R_F	0.0753	0.04055

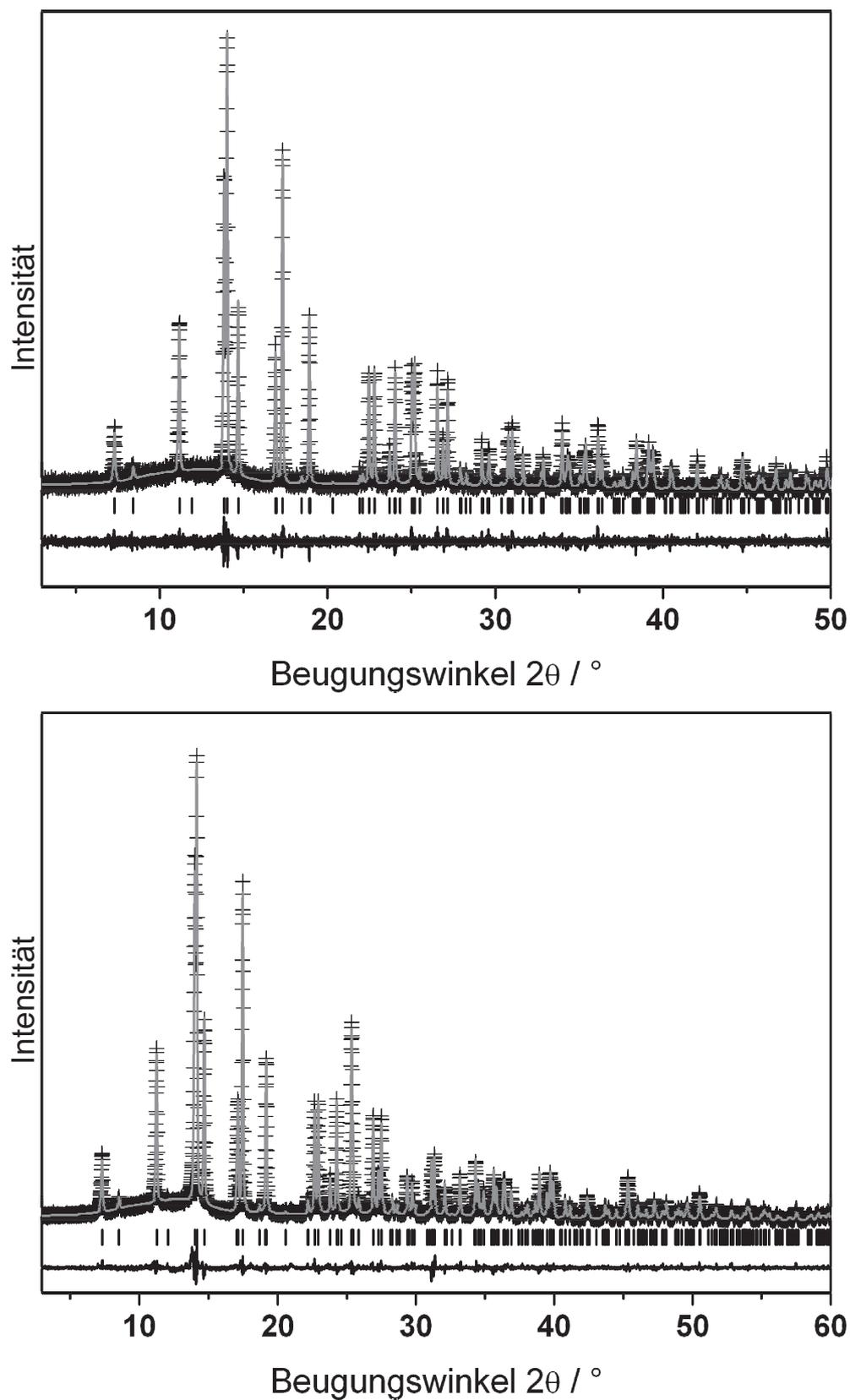


Abbildung 4.5: Rietveldverfeinerung mit gemessenem (schwarze Kreuze) und berechnetem (graue Linie) Pulverdiffraktogramm, Differenzplot (schwarze Linie) und möglichen Reflexpositionen von $La_3[SiON_3]O$ (oben) und $Ce_3[SiON_3]O$ (unten) (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung).

4.6 ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR Untersuchung an $La_3[SiON_3]O$

Es wurden ^{29}Si -MAS-FK-NMR-Messungen mit einem Bruker Avance DSX 500 Spektrometer mit einer Magnetfeldstärke von 11.75 T an der Verbindung $La_3[SiON_3]O$ durchgeführt. Dabei ergab sich ein Spektrum mit nur einem Signal bei einer Verschiebung von -56.7 ppm, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Das Signal hat eine für ^{29}Si -NMR Messungen recht große Halbwertsbreite von 8 ppm, die auf die Anwesenheit von Lanthan zurückzuführen ist. Lanthan kommt natürlicherweise in zwei Isotopen vor, welche beide einen Kernspin von $I > 1/2$ aufweisen (^{138}La : $I = 5$ und ^{139}La : $I = 7/2$), so dass sich durch eine starke Anisotropie dieser Kerne ein elektrisches Quadrupolmoment ergibt. Dieses wird vom elektrischen Feldgradienten beeinflusst, wodurch das Signal in der Größenordnung der Resonanzfrequenz verbreitert werden kann. Da durch *Magic Angle Spinning* (MAS) nur Quadrupoleffekte 1. Ordnung unterdrückt werden, resultiert insgesamt eine Verbreiterung des Signals, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Die leichte Schulter im Spektrum (siehe Pfeil) lässt sich ebenfalls auf Quadrupoleffekte zurückführen.

Die Verschiebung von -56.7 ppm liegt im Bereich, der in der Literatur angegebenen Werte für $[SiN_3O]^{7-}$ -Tetraeder.^[158] Weiterhin können durch die vorhandene Fehlordnung auch $[SiN_2O_2]^{6-}$ -Tetraeder sowie $[SiN_4]^{8-}$ -Tetraeder in den Verbindungen $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) vorhanden sein, die laut Literatur in den Bereichen um -49 ppm ($[SiN_4]^{8-}$)^[159] und -61 ppm ($[SiN_2O_2]^{6-}$)^[160] liegen. Für die beiden angegebenen Verschiebungen sind keine Signale im vorliegenden Spektrum erkennbar, weswegen sich diese beiden Spezies ausschließen lassen. Zumal müssen beide, $[SiN_2O_2]^{6-}$ - und $[SiN_4]^{8-}$ -Tetraeder, in gleicher Häufigkeit vorhanden sein, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Letztlich zeigt das ^{29}Si -NMR Spektrum, dass die Leichtatome in $La_3[SiON_3]O$ in definierten $[SiN_3O]^{7-}$ -Tetraedern vorliegen.

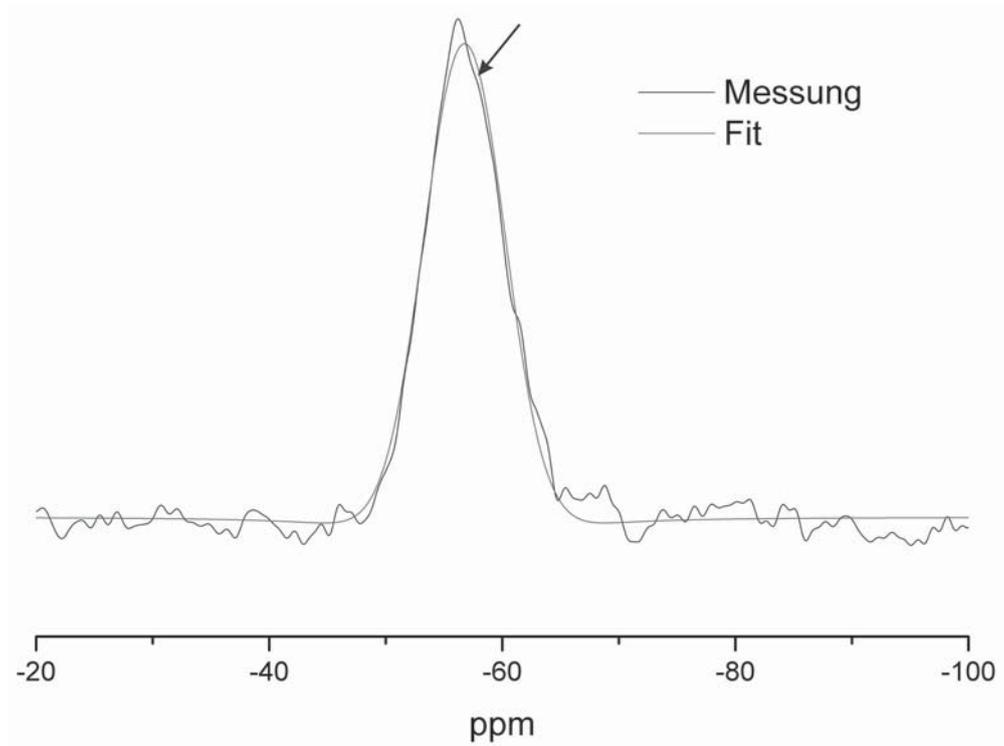


Abbildung 4.6: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$.

4.7 Magnetische Messungen an $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$

An der Verbindung $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ wurden magnetische Messungen an einem SQUID Magnetometer (MPMS-XL Quantum Design Inc.) durchgeführt. Dabei zeigt sich eine ferromagnetische Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C \approx 7\text{ K}$ und eine Sättigungsmagnetisierung von $3\ \mu_B$ pro Formeleinheit (Abbildung 4.7, oben), was mit drei Ce^{3+} Ionen pro Formeleinheit und somit ausschließlich Ce^{3+} Ionen im Kristallgitter übereinstimmt, wie auch aus der Kristallstrukturverfeinerung hervorgeht.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 4.7, unten) zeigt eine Abweichung vom Curie-Weiß-Verhalten und wurde daher zwischen 200 und 300 K mit der erweiterten Curie-Weiß-Gleichung $\chi_m = \chi_0 + C/(T - \theta)$ angepasst. Der temperaturunabhängige Teil der Suszeptibilität χ_0 ist überdurchschnittlich groß, was auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen ist. Er hat jedoch keine physikalische Bedeutung. Außerdem ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von $2.2\ \mu_B$ pro Ce^{3+} -Ion. Dieser Wert erscheint niedrig verglichen mit dem theoretischen Wert von $2.54\ \mu_B$ pro Ce^{3+} . Die in der Literatur angegebenen Werte liegen jedoch zwischen 2.14 und $2.50\ \mu_B$ ^[161,162] und damit ebenfalls niedriger als der theoretische Wert. Zusammengefasst bestätigen die magnetischen Messungen folglich das alleinige Vorhandensein von Ce^{3+} in $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$.

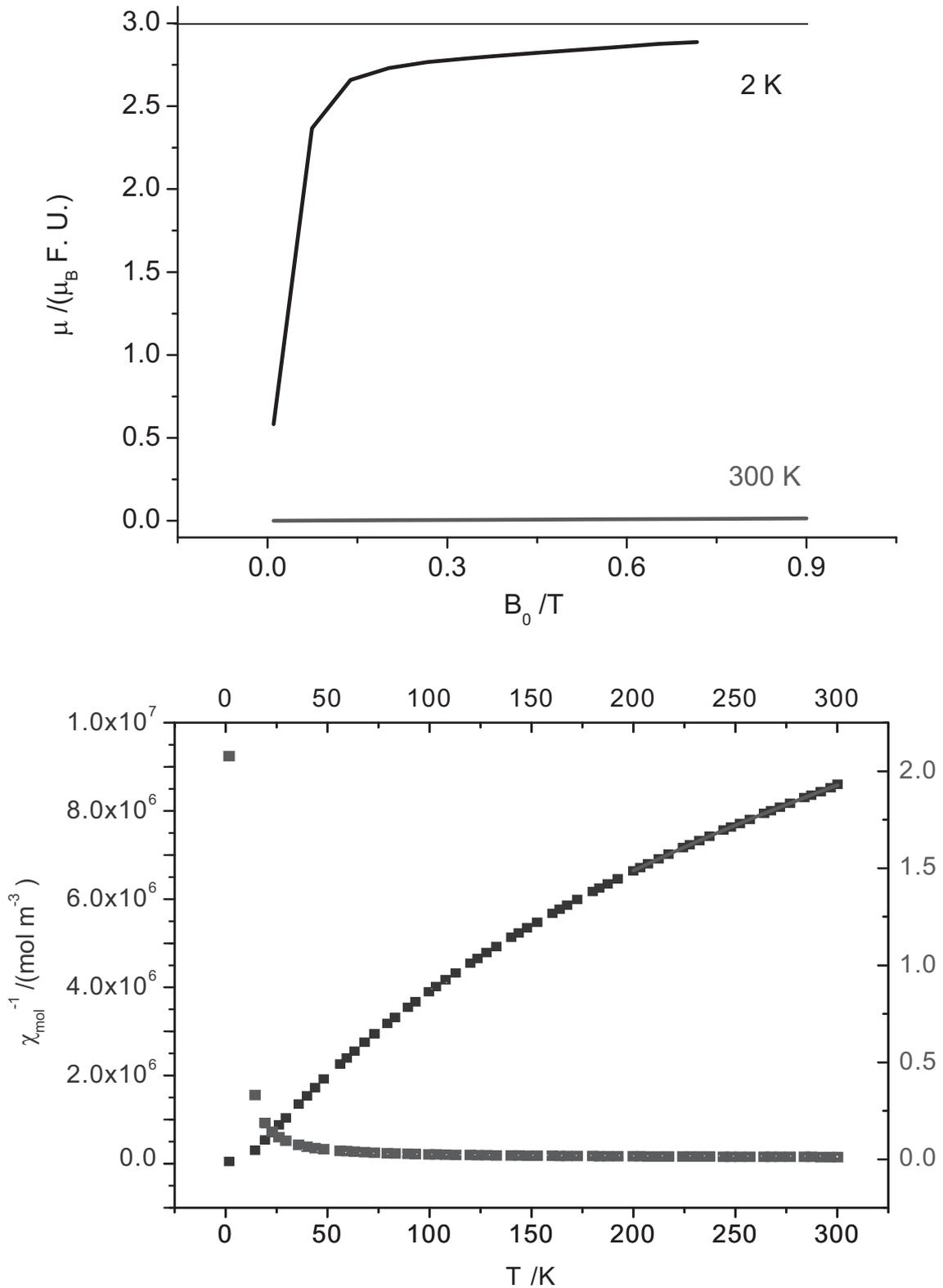
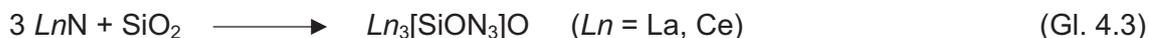


Abbildung 4.7: Magnetisierung von $Ce_3[SiON_3]O$ als Funktion der Magnetfeldänderung bei verschiedenen Temperaturen (oben). Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität (schwarz) und der Suszeptibilität (grau) von $Ce_3[SiON_3]O$ (unten).

4.8 MAPLE-Berechnungen an $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)

Neben den bereits erwähnten Untersuchungen wurde die Struktur hinsichtlich ihrer Gitterenergie mit Hilfe des MAPLE-Verfahrens überprüft (siehe Tabelle 4.6). Der Madelunganteil der Gitterenergie von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) wurde auf Basis der ermittelten Kristallstruktur, mit der O/N-Verteilung aus den NMR-Untersuchungen und mit Hilfe der Ionenradien nach *Shannon*^[163] berechnet. So ergeben sich nach Gleichung 4.3 40489 kJ/mol für $La_3[SiON_3]O$ bzw. 40499 kJ/mol für $Ce_3[SiON_3]O$. Beide Werte stimmen mit einer Abweichung von 0.9 % bzw. 0.4 % mit dem Gesamt-MAPLE-Wert (Σ MAPLE) folgender hypothetischer Gleichung überein:



Weiterhin weisen die partiellen MAPLE-Werte für die einzelnen Atome und Atompositionen jeweils die gleiche Größenordnung auf. Sie stimmen weitgehend mit den Einzelwerten bereits bekannter Verbindungen überein. So liegen die Werte für La^{3+} (berechnet: 3957 – 4215 kJ / mol; Lit.: 3500 – 5000) und die für Ce^{3+} (berechnet: 4010 – 4275 kJ / mol; Lit.: 3800 – 4800) genauso im Bereich bekannter Verbindungen aus der Literatur,^[139-143] wie die Werte für Si^{4+} (berechnet: 9924 – 10021 kJ / mol; Lit.: 9000 – 10200) und für $(N,O)^{2.75-}$ (berechnet: 4029 – 4058 kJ / mol; Lit.: 4000 – 5200). Lediglich das einzelne Sauerstoffatom O1 weist mit 1942 kJ / mol bzw. 1943 kJ / mol einen etwas kleineren Wert auf als in Literaturstellen angegeben (O^{2-} : 2000 – 2800 kJ / mol). Der Grund hierfür liegt vermutlich im deutlich vergrößerten Auslenkungsparameter des O-Atoms und die deutlich erkennbare Tendenz hin zu einer Splitposition begründet.

Tabelle 4.6: Ergebnis der MAPLE Berechnung von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) in kJ / mol

	Ln^{3+}	Si^{4+}	$(N,O)^{2.75-}$	O^{2-}	Σ MAPLE	Δ [%]
$La_3[SiON_3]O$	3957; 4215	10021	4029	1942	40466	0.9
$Ce_3[SiON_3]O$	4010; 4275	9924	4058	1943	40656	0.4
Σ MAPLE (3 LaN + SiO_2): 40089 kJ / mol						
Σ MAPLE (3 CeN + SiO_2): 40499 kJ / mol						

4.9 Vergleich von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr$) mit $Gd_3[SiON_3]O$

Die Oxonitridosilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) kristallisieren wie die isotype Verbindung $Gd_3[SiON_3]O$ in der Raumgruppe $I4/mcm$ (gilt auch für $Pr_3[SiON_3]O$, welches nicht weiter charakterisiert wurde). Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion unterscheiden sich die Gitterparameter dieser Verbindungen teilweise signifikant aufgrund der unterschiedlich großen Ionenradien. Diese differieren beispielsweise bei achtfacher Koordination von La^{3+} bzw. Gd^{3+} um 9.2 %, was bei sehr vielen anderen Verbindungen zu einer Veränderung der Kristallstruktur führen würde. Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften bilden unterschiedliche Lanthanoide dennoch häufig isotype Strukturen, bei denen lediglich die Gitterparameter vergrößert oder verkleinert sind, wie in Tabelle 4.7 gezeigt. Hinzu kommt außerdem, dass bei einem Inselsilicat, wie in diesem Falle, der Spielraum der Gitterparameter größer zu sein scheint. Durch leicht vergrößerte Bindungslängen werden somit keine hohen Spannungen erzeugt, wie beispielsweise in einem hochkondensierten Gerüstsilicat.

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung der Daten von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd$); angegebene Ionenradien beziehen sich auf achtfach koordinierte Ln^{3+} Ionen^[154,163,155]

	$La_3[SiON_3]O$	$Ce_3[SiON_3]O$	$Pr_3[SiON_3]O$	$Gd_3[SiON_3]O$
Ionenradius [Å]	1.160	1.143	1.126	1.053
Verdrillungswinkel [°]	16.54(1)	16.59(1)	16.53(1)	16.47(1)
a/c	0.616(2)	0.607(2)	0.609(2)	0.603(1)
Zellvolumen [Å ³]	515.4(2)	500.3(2)	493.7(2)	456.5(4)

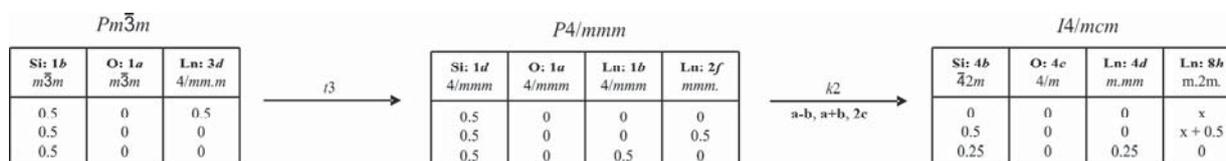


Abbildung 4.8: Bärnighausen-Stammbaum der kristallographischen Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd$) und der Perowskitstruktur.

Die hier dargestellten Strukturen von $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd$) lassen sich, wie zuvor gezeigt, von der Perowskitstruktur (ABX_3 , wie z.B. $CaTiO_3$) ableiten. Ersetzt man nun die verschiedenen Positionen in $CaTiO_3$ durch $[SiON_3]^{7-}$ -Tetraeder (hier liegt das Tetraederzentrum auf der Ca-Position), O^{2-} (Ti-Position) und Ln^{3+} (O-Position), kann man anschließend die kristallographische Verwandtschaft der Symmetrien anhand des Bärnighausen-Stammbaums in Abbildung 4.8 erkennen. Darin ist der Symmetrieabbau vom kubischen hin zur tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ mit den dazugehörigen Koordinaten dargestellt. Im idealen Perowskit liegen die Ionen der Sorte B in 25 % der Oktaederlücken und es wird insgesamt ein kubisches System gebildet. Allerdings besitzen die meisten Verbindungen mit Perowskitstruktur aufgrund der Eigenschaften der unterschiedlichen Ionen A und B nicht diese hohe kubische Symmetrie. Einen entscheidenden Einfluss spielt dabei der Radius der betreffenden Ionen bzw. deren Radienverhältnis zueinander. Eine Verzerrung der Oktaeder wie in $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd$) ist dabei eine häufige Folge und wurde zuerst von Goldschmidt im Jahre 1926 untersucht.^[164] Dieser legte als Maß für die Abweichung vom idealen Perowskit folgende Gleichung zugrunde:

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

R_A : Ionenradius von A

R_B : Ionenradius von B

R_O : Ionenradius des Sauerstoffs

Für einen Goldschmidt'schen Toleranzfaktor (kurz: Goldschmidtfaktor) t nahe 1 wird eine annähernd reguläre kubische Anordnung erwartet. Allgemein besitzen laut Goldschmidt stabile Perowskite oder Struktur-Analoga einen Faktor zwischen 0.78 und 1.05. Die hier diskutierte Verbindung hat mit Annahme des Abstandes zwischen Silicium und der N/O-Mischbesetzung als Radius der Tetraedereinheiten einen Goldschmidtfaktor von 0.87, der die hier gefundene Abweichung vom idealen kubischen System bestätigt.

Als anschaulichen Grund für diese Verdrillung können zwei Ursachen diskutiert werden. Zum einen kommt es laut Höpfe^[154] zu einer Angleichung der Oktaeder an die, im Vergleich zu Strontiumionen größeren $[SiON_3]^{7-}$ -Tetraeder. Diese Anpassung führt wiederum zu der bereits erwähnten Verdrillung der Oktaeder, die auch in den isotypen Verbindungen auftritt. Dabei ist der Verdrillungswinkel aufgrund der ähnlich großen Tetraeder und Ionen in den hier diskutierten Silicaten annähernd gleich. Eine weitere Ursache für die Verdrillung sind elektrostatische Wechselwirkungen. So ist im Perowskit das Calciumion von zwölf negativ geladenen Oxidionen umgeben. Würde die Struktur $Ln_3[SiON_3]O$ einen unverzerrten Perowskit darstellen, so würde jedes Si^{4+} in zweiter Koordinationssphäre von zwölf positiven

Lanthanionen umgeben sein. Durch die Verdrillung reduziert sich diese Anzahl auf acht, wodurch die elektrostatische Abstoßung verringert wird.

Beim Vergleich der isotypen Verbindungen untereinander (s. Tabelle 4.7) zeigt sich die nähere Verwandtschaft von $La_3[SiON_3]O$ zu $Ce_3[SiON_3]O$ und $Pr_3[SiON_3]O$. Dies äußert sich zum Beispiel in der Größe des Verdrillungswinkels oder auch beim Vergleich der Zellvolumina. Allgemein weichen die Werte von $La_3[SiON_3]O$ gegenüber den Werten von $Ce_3[SiON_3]O$ um maximal 3 %, gegenüber denen von $Pr_3[SiON_3]O$ um maximal 4 % ab. Der Unterschied gegenüber $Gd_3[SiON_3]O$ beträgt dagegen maximal etwa 10 % und zeigt damit deutlich den Unterschied in der Ionengröße der Lanthanoide, die von La nach Gd immer mehr abnimmt.

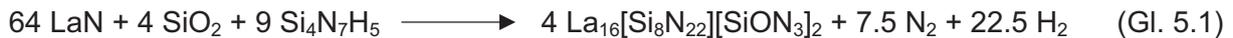
Weiterhin zeigt sich, dass die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen von $La_3[SiON_3]O$, $Ce_3[SiON_3]O$ und $Pr_3[SiON_3]O$ hin zu $Gd_3[SiON_3]O$ abnimmt, so dass bei der Gadoliniumverbindung kaum Zersetzung auftritt. Die anderen drei Verbindungen weisen hingegen schon nach wenigen Minuten deutliche Zersetzungsanzeichen, wie beispielsweise Pulverbildung an der Oberfläche auf.

Es zeigt sich somit, dass die drei Verbindungen $La_3[SiON_3]O$, $Ce_3[SiON_3]O$ und $Pr_3[SiON_3]O$ untereinander sehr ähnlich sind. Sie unterscheiden sich hingegen deutlicher gegenüber der Verbindung $Gd_3[SiON_3]O$, was aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem logisch erscheint.

5 Das Kettensilicat $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

5.1 Synthese

Die Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ wurde aus 224.7 mg (1.6 mmol) LaN, 6.0 mg (0.1 mmol) SiO_2 und 48.4 mg (0.225 mmol) $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ nach Gleichung 5.1 in einem Wolframtiegel dargestellt. Die Edukte wurden in einer Glovebox gewogen und miteinander fein verrieben. Daraufhin wurde das Reaktionsgemenge unter Schutzgasatmosphäre in einen Tiegel und dann in einen Hochfrequenzofen überführt. Dort wurde der Tiegel unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur auf 1600 °C erhitzt und für zehn Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde das Gemenge mit 16 °C / h auf 800 °C abgekühlt und schließlich wurde innerhalb einer Stunde weiter auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dabei entstandene phasenreine Produkt besteht aus luftempfindlichen, rotschwarzen, gut ausgebildeten Kristallen.



5.2 Elementaranalyse

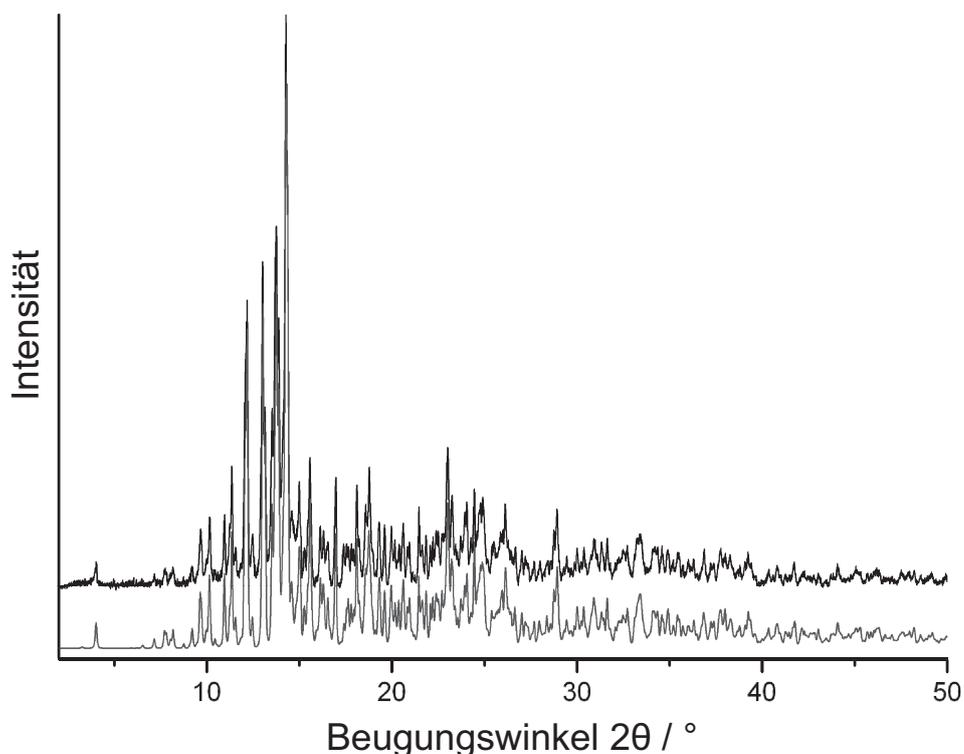
Die durchgeführten Elementaranalysen ergaben unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit für EDX-Analysen eine massenbezogene Zusammensetzung von 23.4 % La, 14.1 % Si, 57.7 % N und 4.8 % O, was der elektrostatisch nicht ausgeglichenen Summenformel $\text{La}_{16}\text{Si}_{9.6}\text{N}_{39.4}\text{O}_{3.2}$ entspräche. Das molare Verhältnis von La : Si beträgt 16 : 10 und stimmt damit mit dem molaren Verhältnis von La : Si der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ überein. Die leichteren Atome, N und O, zeigten jedoch deutlich erhöhte Werte verglichen mit der Summenformel $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$. Dennoch liegt das molare Verhältnis von N : O mit 12.3 : 1 nahe am Erwartungswert von 14 : 1 (siehe Tabelle 5.1). Da die Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ luftempfindlich ist und das Überführen der Probe ins Rasterelektronenmikroskop nicht unter absolutem Luftausschluss möglich war, kann es bei den Messungen zu einer Hydrolyse der Oberfläche gekommen sein. Dies kann folglich zu ungenauen Messergebnissen führen.

Tabelle 5.1: EDX-Analyse von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ (Durchschnittswert aus fünf Messungen)

$\text{La}_8\text{Si}_5\text{N}_{14}\text{O}$	Atom-%	Theoretischer Wert [%]
La	23.4	28.57
Si	14.1	17.86
N	57.7	50.00
O	4.8	3.57

5.3 Pulverdiffraktometrie

An der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ wurden außerdem pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Es wurde ein Beugungsbild mit $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Dieses wurde mit einer Simulation des Diagramms verglichen, die auf Basis der Daten aus der Kristallstrukturverfeinerung berechnet wurde. Es zeigt sich dabei, dass beide Diagramme (Messung und Simulation) einander sehr ähneln (s. Abbildung 5.1). Zur besseren Übersicht wurde dabei beim gemessenen Diagramm der Untergrund abgezogen.

**Abbildung 5.1:** Gegenüberstellung des experimentellen Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem aus Einkristalldaten simulierten (unten) der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ ($\text{Mo-K}\alpha_1$).

5.4 Röntgenographische Strukturaufklärung

5.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Messung eines geeigneten Einkristalls an einem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer zeigte nach der Integration und Indizierung der Messdaten keine Auslöschungsbedingungen und somit eine triklone Elementarzelle. Die so bestimmten Gitterparametern lauten: $a = 5.718(2) \text{ \AA}$, $b = 11.391(3) \text{ \AA}$, $c = 13.435(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.02(3)^\circ$, $\beta = 90.19(3)^\circ$ und $\gamma = 90.58(3)^\circ$. Die Kristallstruktur wurde anschließend mit *Direkten Methoden*^[124] in $P\bar{1}$ gelöst. Bei der Strukturverfeinerung ergab sich das Problem, dass zwischen N und O nicht unterschieden werden konnte. Folglich wurde der Sauerstoff unter Berücksichtigung der *Pauling'schen Regel*^[165] auf alle endständigen Leichtatompositionen innerhalb der Kristallstruktur statistisch verteilt. Dadurch verbesserten sich die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung. Die berechnete Verteilung ergab, dass die O-Atome zu 60.5 % in den isolierten SiX_4 -Tetraeder lokalisiert sind. Die restlichen 39.5 % verteilen sich über die anderen endständigen Leichtatompositionen innerhalb der Ketten. Trotz der Ununterscheidbarkeit zwischen N und O kann davon ausgegangen werden, dass die O-Atome auf die Tetraeder verteilt sind, die eine Kantenverknüpfung ausbilden. Und zwar aus dem Grund, da Kantenverknüpfungen unter Beteiligung von O-Atomen bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten (abgesehen von faserigem SiO_2 ,^[97] das nie reproduziert werden konnte). Es erscheint ebenso unwahrscheinlich, dass die Position die beide kantenverknüpften Einheiten miteinander verbindet von O besetzt ist, da der Winkel des verknüpfenden Atoms mit 180° extrem groß für einen Winkel Si-O-Si wäre. Selbst in Verbindungen wie $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ mit einem großem Winkel Si-O-Si beträgt dieser lediglich $137.9(5)^\circ$.^[166] Um die N/O-Verteilung jedoch endgültig analysieren zu können müssten zusätzliche Messungen durchgeführt werden, wie beispielsweise Neutronenbeugung.

Die Gütefaktoren der Kristallstrukturverfeinerungen bei Verteilung der N/O-Atome auf die isolierten SiX_4 -Tetraeder verglichen mit der Verteilung auf alle endständigen Positionen in der Elementarzelle zeigten jedoch fast keine Veränderung. Folglich wurde diese N/O-Verteilung zusätzlich mit MAPLE-Rechnungen untersucht (s. Kapitel 5.5), bei denen sich ebenfalls kein deutlich erkennbarer Unterschied in der Gitterenergie und den partiellen MAPLE-Werten ergab.

Letztlich wurde eine Verteilung angenommen, bei der der Sauerstoff gleichmäßig auf die vier Leichtatompositionen der isolierten SiX_4 -Tetraeder verteilt vorliegt, da hier der Hauptanteil der Sauerstoffatome gefunden wurde. Die Ergebnisse der Einkristallstruktur-

verfeinerung sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben, die verfeinerten Ortsparameter und anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 15.5 und Tabelle 15.6.

Tabelle 5.2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von La₁₆[Si₈N₂₂][SiON₃]₂

Kristallsystem	triklin
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1463.87
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo-K _α , λ = 0.71073 Å
Gitterparameter [Å]	a = 5.718(2), b = 11.391(3), c = 13.435(3)
Winkel [°]	α = 112.02(3), β = 90.19(3), γ = 90.58(3)
Zellvolumen [Å ³]	V = 811.1(3)
Formeleinheiten pro EZ	Z = 2
Dichte [g·cm ⁻³]	5.99295
F(000)	1264
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.97
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [°]	3.0 ≤ θ ≤ 30.4
gemessene Reflexe	9718
symmetrieunabhängige Reflexe	4460
davon beobachtete Reflexe (F ² > 2σ(F ²))	3520
h; k; l	-7 – 7; -16 – 14; 0 – 19
Absorptionskorrektur	Numerisch
Zahl der verfeinerten Parameter	258
R _{int}	0.0406
R _{sigma}	0.0373
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e Å ⁻³]	2.14, -1.95
Extinktionskoeffizient	0.00121(8)
Goof	0.909
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0367, wR ₂ = 0.0629
R-Werte (F ² > 2σ(F ²))	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0616
Wichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0414P) ²]; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3

5.4.2 Kristallstrukturbeschreibung

Die Elementarzelle von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Sauerstoff ist dabei wie oben beschrieben gleichmäßig auf die Positionen der isolierten SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{N}, \text{O}$) verteilt. Die endgültig verfeinerte Kristallstruktur besteht folglich aus ecken- und kantenverknüpften SiN_4 - sowie isolierten SiX_4 -Tetraedern ($X = \text{N}, \text{O}$). Innerhalb der Elementarzelle ist das Kettensilicat kaum erkennbar, erst bei einer Vergrößerung auf 2×2 Elementarzellen werden die Stränge deutlich sichtbar. Sie verlaufen annähernd diagonal durch die Elementarzelle. Die Stränge lassen sich als zweifach verzweigte, zweifach kantenverknüpfte Sechser-einfachketten beschreiben. Zwischen ihnen befinden sich zusätzlich isolierte Tetraeder, wie in Abbildung 5.2 zu erkennen ist. Der kleinste Baustein innerhalb der Kette ist also ein $[\text{Si}_8\text{N}_{22}]^{34-}$ -Einheit. Unter Berücksichtigung der beiden dazugehörigen isolierten Tetraeder lautet die kleinste sich wiederholende Baueinheit der Kristallstruktur $[\text{Si}_{10}\text{N}_{28}\text{O}_2]^{48-}$. Diese $\text{Si}_{10}\text{X}_{30}$ -Einheit entspricht einem Kondensationsgrad von $\frac{1}{3}$ und somit einem Ketten- oder Ringsilicat der Formel SiX_3 .

Der Kondensationsgrad κ wird durch das molare Verhältnis der Tetraederzentren zu den Tetraederecken definiert. In einfach aufgebauten Silicaten gibt κ bereits aus der Summenformel Aufschluss über die Struktur. Der Kondensationsgrad steigt dabei innerhalb der Oxonitridosilicate von den Orthosilicaten mit einem Wert von 0.25 über Ring- und Schichtsilicate bis hin zu den Gerüstsilicaten mit $\kappa = 0.5$, die mit einer dreidimensionalen Struktur den höchstmöglichen Kondensationsgrad realisieren. Bei Nitridosilicaten kann sich κ aufgrund der höheren Ladung des Stickstoffs auf einen Wert von bis zu 0.75 erhöhen. Somit können Nitridosilicate höher kondensierte Strukturen ausbilden als reine Oxosilicate.

Der Kondensationsgrad κ der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ beträgt $\frac{1}{3}$ und lässt somit auf ein kettenförmiges Anionenteilgitter schließen. Bei Nitridosilicaten lassen sich die Anionenstrukturen jedoch nicht immer anhand des Kondensationsgrades ableiten.^[90,101] Auch im Falle von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ handelt es sich um einen Sonderfall, da hier zwei unterschiedliche Anionenstrukturen getrennt voneinander vorliegen. Einerseits gibt es das kettenartige Anionengerüst, andererseits die isolierten Tetraeder. Der Kondensationsgrad des Kettenteils beträgt $\kappa \approx 0.3636$. Isolierten SiX_4 -Tetraeder haben immer einen Kondensationsgrad von $\kappa = 0.25$. Aufgrund der vorhandenen Kantenverknüpfungen sowie der Verzweigungen der Kette kommt der ungewöhnlich hohe Wert $\kappa \approx 0.3636$ zustande. Somit zeigt sich, dass der Kondensationsgrad der Silicatstruktur nicht immer einfach zu interpretieren ist.

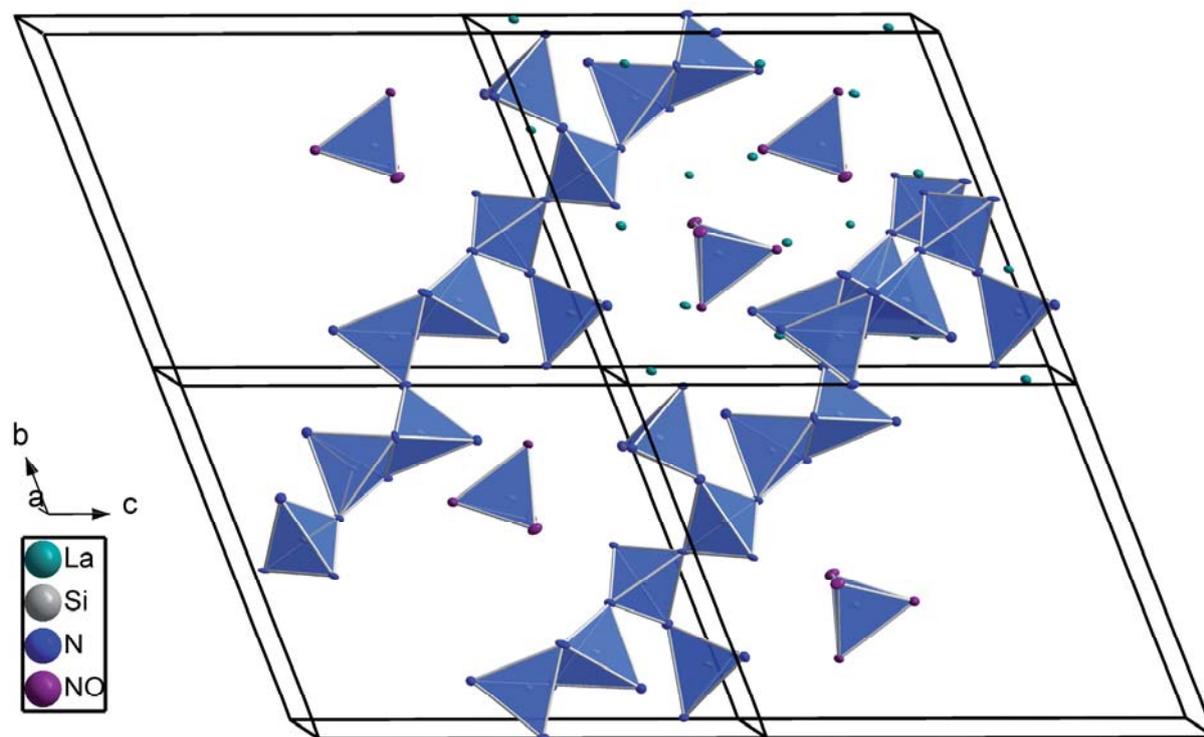


Abbildung 5.2: Elementarzelle von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ mit Darstellung der zweifach verzweigten, zweifach kantenverknüpften Sechserkette inklusive der isolierten Tetraeder.

Die kleinste Einheit der Anionenstruktur $[\text{Si}_{10}\text{N}_{28}\text{O}_2]^{48-}$ besitzt eine sehr hohe Formalladung, welche von vielen hochgeladenen Kationen abgefangen werden muss. Dies führt dazu, dass die Ketten und die isolierten Tetraeder innerhalb der Elementarzelle von 16 La^{3+} -Ionen umgeben sind. Durch die hohe Zahl an La^{3+} -Ionen, die fast ausschließlich von N-Liganden koordiniert vorliegen, ist es nicht verwunderlich, dass diese Verbindung zur Hydrolyse neigt.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Winkel [°] und Abstände [Å] der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Si1 - N5	1.688(6)	Si2 - O1	1.690(5)	Si3 - N13	1.736(6)
N9	1.713(6)	N8	1.718(6)	N4	1.745(6)
N12	1.734(2)	N3	1.726(7)	N15	1.776(7)
N13	1.743(6)	N6	1.744(6)	N14	1.777(6)
Si4 - N2	1.715(6)	Si5 - N11	1.719(6)	Si3– N14 –Si5	84.6(3)
N1	1.721(5)	N7	1.747(2)	Si3– N15 –Si5	85.9(3)
N10	1.725(6)	N15	1.771(6)	Si5– N7 –Si5	180.0
N5	1.730(6)	N14	1.815(7)	Si1– N12 –Si1	180.0

Die Si-N-Bindungslängen innerhalb der Tetraeder befinden sich mit 1.689(5) – 1.815(8) Å im Bereich der üblichen in der Literatur angegebenen Werte für Nitridosilicate bzw. Oxonitridosilicate (siehe Tabelle 5.3).^[157,158,167] Die größten Abstände liegen dabei innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder, die in Abbildung 5.3 (links) mit den entsprechenden Winkeln und Abständen abgebildet sind. Die Bindungslängen entsprechen ebenfalls in ihrer Größenordnung dem Si-N-Abstand in isolierten kantenverknüpften $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheiten. Für die Verbindung $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ geben *DiSalvo et al.* Werte von 1.74 – 1.84 Å an.^[81] Durch die Kantenverknüpfung wird die Bindung zwischen den Siliciumatomen und N14 bzw. N15 vergrößert, da sich die beiden Si-Atome im jeweiligen Tetraederzentrum sehr nahe kommen. Der Abstand beider Si-Atome beträgt hier lediglich 2.417 Å. Im Vergleich dazu liegt der Abstand bei den eckenverknüpften Tetraedern in dieser Verbindung zwischen 3.28 – 3.29 Å. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der beiden Si-Atome kommt es zu einer Verlängerung der Bindungen Si-N, damit die beiden betreffenden Si-Atome innerhalb der kantenverknüpften Einheit noch etwas Abstand voneinander gewinnen. Eine weitere Folge der Kantenverknüpfung ist die deutliche Abweichung der Winkel N-Si-N im Vergleich zu üblichen Tetraederwinkeln, die in Abbildung 5.3 (links) dargestellt sind. Die Winkel zwischen den beiden an der Kantenverknüpfung beteiligten N-Atomen und den jeweiligen Si-Atomen betragen lediglich 92.2° bzw. 93.3°. Die Winkel N-Si-N der anderen beiden N-Atome, die nicht an der Kantenverknüpfung beteiligt sind, betragen dagegen 110.0° bzw. 112.9° und sind damit deutlich größer. Die Verzerrung der kantenverknüpften Tetraeder führt letztlich zu einem energetischen Minimum aus der elektrostatischen Abstoßung und der gespannten Bindungssituation.

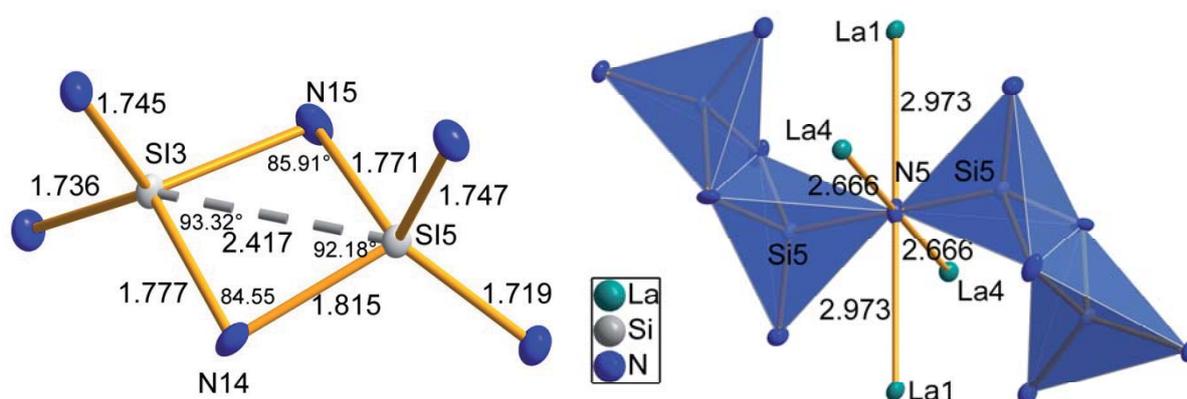


Abbildung 5.3: Kantenverknüpfte Tetraeder mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] (links) und die Verbrückung der kantenverknüpften Einheiten mit dazugehörigem Koordinationspolyeder (rechts) mit Bindungslängen [Å].

Darüber hinaus ist nicht nur die kantenverknüpfte $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheit innerhalb des Kettensilicatgerüsts außergewöhnlich. Hinzu kommt noch eine Eckenverknüpfung von zwei kantenverknüpften $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheiten über ein N-Atom. Daraus ergibt sich eine aus vier Tetraedern bestehenden doppelt kantenverknüpfte $[\text{Si}_4\text{N}_{11}]^{17-}$ -Einheit, wie in Abbildung 5.3 rechts dargestellt ist. Dabei nimmt der Winkel Si-N-Si, über den die beiden kantenverknüpften Einheiten kondensiert sind, einen Wert von 180° an. Damit ist dieser Winkel deutlich größer als in der Literatur für Si-N-Si-Winkel üblicherweise angegeben. Dieser ungewöhnlich große Winkel entsteht dadurch, dass sich beide kantenverknüpften Einheiten so ausrichten, dass die negativen Ladungen der Anionen maximal voneinander entfernt sind. Dieser 180° -Winkel wird zusätzlich durch vier umgebende La^{3+} -Ionen stabilisiert, von denen zwei einen Abstand von 2.67 \AA und die anderen beiden einen Abstand von 2.97 \AA haben. Insgesamt ergibt sich so für das betreffende N-Atom eine gestauchte oktaedrische Koordination aus zwei Si^{4+} und vier La^{3+} -Ionen (s. Abbildung 5.3). Alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen im typischen Bereich für Nitrido- und Oxonitridosilicate, wie in Tabelle 5.3 und im Anhang in den Tabellen 15.7 – 15.9 angegeben ist.

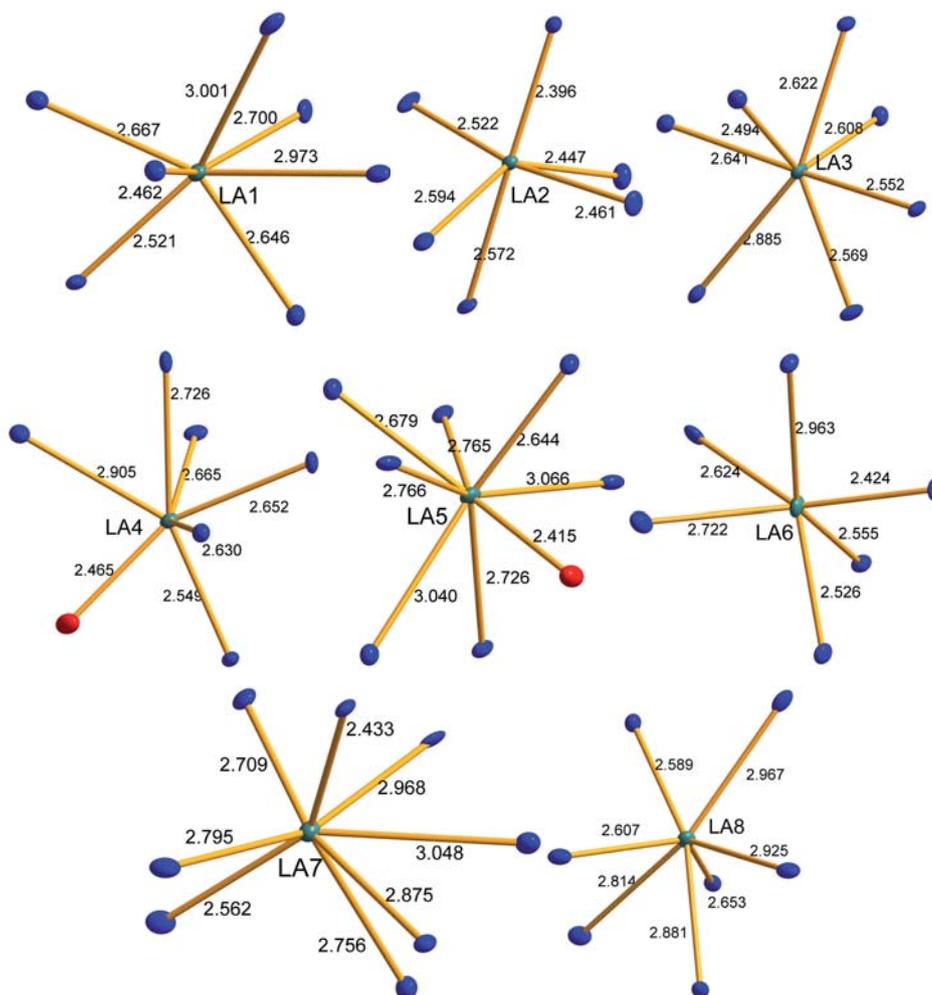
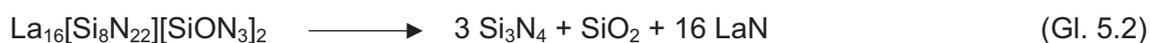


Abbildung 5.4: Koordinationspolyeder der Lanthanatome in $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$.

Für die acht kristallographisch unabhängigen Lanthanatome liegen die Bindungslängen La-N/O mit Abständen von 2.396(5) Å – 3.191(3) Å, ebenfalls im üblichen Bereich. Wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, wurden die für die Koordinationspolyeder relevanten Liganden durch MAPLE-Rechnungen ermittelt. So ergeben sich aus den acht verschiedenen Lanthanatomen Koordinationspolyeder mit sechs bis neun N/O Liganden (s. Abbildung 5.4). Dabei liegen die kürzesten Bindungslängen am La2-Atom, das die kleinste Koordinationssphäre aufweist, die in Form eines stark verzerrten Oktaeders vorliegt.

5.5 MAPLE-Berechnungen an $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Neben den bereits erwähnten Untersuchungen wurde die Struktur hinsichtlich ihrer elektrostatischen Stichehaltigkeit mit Hilfe des MAPLE-Verfahrens überprüft. Grundlage für die Rechnung bildete die ermittelte Kristallstruktur mit den SiON_3 -Tetraedern, bei denen der Sauerstoff unterschiedlich verteilt wurde. Einerseits wurde lediglich das N-Atom mit dem größten thermischen Auslenkungsparameter mit einem O-Atom besetzt (Modell A), andererseits wurde das O-Atom auf zwei Arten entsprechend der *Pauling'schen* Regel verteilt. Dabei wurde das O-Atom einmal statistisch auf die isolierten Tetraeder verteilt (Modell B) und beim anderen Mal auf alle endständigen N-Atome delokalisiert (Modell C). Für die Berechnung wurden die Ionenradien nach *Shannon*^[163] und folgende hypothetische Gleichung verwendet:



Der Madelunganteil der Gitterenergie der Kristallstrukturverfeinerung von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ ergibt für Modell B einen Wert von 307250 kJ / mol und stimmt damit mit einer Abweichung von < 0.01 % mit dem berechneten Wert der rechten Seite der (hypothetischen) Gleichung 5.2 überein, womit die Struktur als elektronisch konsistent angenommen werden kann.

Tabelle 5.4: MAPLE Werte zur Berechnung von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$.

Verbindung	MAPLE-Wert [kJ / mol]
LaN	8242
SiO ₂	15348
Si ₃ N ₄	53350
16 LaN + SiO ₂ + 3 Si ₃ N ₄	307272
$\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$	307250

Die partiellen MAPLE-Werte für die einzelnen Atome zeigen für die Modelle A, B und C jedoch zum Teil deutliche Abweichungen bei einigen N-Atomen. Grundsätzlich stimmen die partiellen MAPLE-Werte aber sehr gut mit denen aus bereits bekannten hinreichend aufgeklärten und charakterisierten Strukturen überein. Üblicherweise liegen die partiellen MAPLE-Werte für La^{3+} bei 3500 – 5000 kJ / mol, für Si^{4+} bei 9000 – 10200 kJ / mol, für N^{3-} zwischen 5000 – 6500 kJ / mol und für O^{2-} zwischen 2000 – 3000 kJ / mol.^[139-143] Wie in Tabelle 5.5 zu sehen ist, passen die Werte des Modells C am besten zu den entsprechenden Bereichen. Alle La^{3+} -Ionen liegen im erwarteten Bereich und die Si^{4+} -Ionen liegen maximal 1 % darüber. Am deutlichsten wird der Unterschied der Modelle aber bei den Werten der N^{3-} -Ionen. Für das Modell A liegen diese zwischen 4044 – 5872 kJ / mol und sieben davon deutlich unter dem erwarteten Minimum von 5000 kJ / mol. Das O^{2-} -Ion (hier als N14 bezeichnet) liegt mit 2688 kJ / mol wiederum im Erwartungsbereich. Für das Modell B bleiben ebenfalls fünf der N^{3-} -Ionen mit Minimalwerten von 4060 kJ / mol deutlich unter 5000 kJ / mol. Lediglich beim Modell C erhöht sich der minimale Wert für die N^{3-} -Ionen auf 4692 kJ / mol. Außerdem sind lediglich noch drei N^{3-} -Ionen unterhalb von 5000 kJ / mol. Die Werte für die mischbesetzten N/O-Lagen liegen jeweils zwischen den Literaturwerten für N^{3-} und O^{2-} , für Modell B bei 3788 – 4527 kJ / mol und bei Modell C zwischen 3999 und 4516 kJ / mol. Auch hier zeigt sich eine geringere Streuung der Werte für Modell C, so dass angenommen werden kann, dass der im Kristall enthaltene Sauerstoff über alle endständigen Positionen verteilt ist. Andererseits ist unklar, wie viel Informationen über die N/O-Verteilung aus den Einkristallröntgendaten gezogen werden können.

Tabelle 5.5: Partielle MAPLE-Werte aller Atome von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ in drei Modellen mit unterschiedlicher Sauerstoffverteilung in [kJ/mol]. Übliche Werte für partielle MAPLE-Werte folgender Atome sind: La^{3+} : 3500 – 5000; Si^{4+} : 9000 – 10200; N^{3-} : 5000 – 6500; O^{2-} : 2000 – 3000 kJ/mol^[139-143]

	Ladung	Model A	Ladung	Model B	Ladung	Model C
La1	+3	3982	3	3921	3	3859
La2	+3	3973	3	4089	3	4299
La3	+3	4293	3	4307	3	4112
La4	+3	3966	3	3816	3	3945
La5	+3	4851	3	4740	3	4431
La6	+3	4755	3	4764	3	4689
La7	+3	3990	3	4087	3	4059
La8	+3	3246	3	3369	3	3704
Si1	+4	10128	4	10172	4	10052
Si2	+4	9673	4	9735	4	10233
Si3	+4	9307	4	9279	4	9306
Si4	+4	10927	4	10876	4	10302
Si5	+4	9105	4	9025	4	9172
N1	-3	4044	-3	4125	-2.8571	4044
N2	-3	4044	-3	4060	-2.8571	3999
N3	-3	4660	-3	4725	-3	4822
N4	-3	5338	-3	5338	-3	5537
N5	-3	5872	-3	5947	-3	5864
N6	-3	4732	-3	4642	-3	4692
N7	-3	4122	-3	4160	-2.8571	4085
N8	-3	4856	-3	4929	-3	4812
N9	-3	5489	-3	5455	-3	5572
N10	-3	5651	-3	5629	-3	5632
N11	-3	5594	-3	5663	-3	5583
N12	-3	5680	-3	5665	-3	5546
N13	-3	4333	-2.75	3788	-2.8571	3999
N14	-2	2688	-2.75	4274	-2.8571	4308
N15	-3	5228	-2.75	4527	-2.8571	4516
N16	-3	4992	-2.75	4252	-2.8571	4305

5.6 Vergleich kantenverknüpfter Nitridosilicate

Die Verbindung $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie besteht aus zweifach verzweigten, zweifach kantenverknüpften Sechseinfachketten mit isolierten Tetraedern, die zwischen den Ketten liegen. Durch die Kantenverknüpfung ergeben sich von typischen Oxonitridosilicaten abweichende Winkel und Abstände, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Für die weitere Diskussion wird die betreffende kantenverknüpfte Einheit mit den Ergebnissen und den Strukturen von $BaSi_7N_{10}$,^[94] $Ca_5[Si_2N_6]$ ^[80] und $Ca_7[NbSi_2N_9]$ ^[80] verglichen, die ebenfalls kantenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder aufweisen. Die für diesen Baustein wichtigen Winkel und Abstände sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Der Abstand der Si-Atome innerhalb der kantenverknüpften Einheit ist ebenfalls angegeben. Interessant ist zusätzlich noch die Berücksichtigung des Kondensationsgrades, der für die jeweiligen Verbindungen ebenfalls aufgelistet ist. Für die Verbindung $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$ ergibt sich dabei ein Kondensationsgrad von 0.33, der dem einer einfachen, rein eckenverknüpften Kette entspricht. Bei genauer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass dies nicht der Fall ist, da die Struktur aus unterschiedlichen Anionenteilstrukturen aufgebaut ist. So ergibt sich für die isolierten Tetraeder ($[SiON_3]^{7-}$) ein Kondensationsgrad von $\kappa = 0.25$ und für die Ketten ($[Si_8N_{22}]^{34-}$) ein Wert von $\kappa = 0.3636$. Der gemittelte Kondensationsgrad von 0.33 entspricht also dem eines einfachen rein eckenverknüpften Kettensilicats, was in diesem Falle nicht mit der wahren Kristallstruktur übereinstimmt. Doch auch der Kondensationsgrad der anderen beiden Verbindungen lässt sich nicht auf einfache Art und Weise auf die Struktur übertragen, da beide Verbindungen ebenfalls eine Kantenverknüpfung besitzen. Dennoch ist der Kondensationsgrad, wie bei einfachen Oxosilicaten auch, bei diesen drei Verbindungen ein Indikator für die Vernetzung der Strukturen.

Die Winkel innerhalb der kantenverknüpften Einheiten, die einen Vierring darstellt, weichen mit $85.9(3)^\circ$ und $84.6(3)^\circ$ deutlich vom idealen Tetraederwinkel 109.5° ab. Folglich weichen auch die anderen beiden Winkel N-Si-N stark vom Idealwert ab. Im Vergleich mit den Verbindungen $BaSi_7N_{10}$, $Ca_5[Si_2N_6]$ und $Ca_7[NbSi_2N_9]$ zeigt sich, dass diese verringerten Winkel durch die Kantenverknüpfung bedingt sind. Weiterhin lässt sich im Vergleich ein Trend bezüglich des Kondensationsgrades erkennen. Da die Winkelsumme der vier Winkel 360° ergeben muss, nehmen die Winkel Si-N-Si innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder zu, wohingegen sich die Winkel N-Si-N wiederum aus geometrischen Gründen gegenläufig dazu verhalten. Dieser Effekt lässt sich durch die Folgen der unterschiedlichen Kondensation auf die Strukturen erklären. So nimmt mit zunehmender Kondensation die Flexibilität eines Kristallgitters ab und somit die Winkel Si-N-Si zu. Je niedriger der Kondensationsgrad einer Verbindung ist, desto mehr kann sich die kantenverknüpfte Einheit entspannen und den für

sie idealen energetischen Zustand einnehmen. Die gleiche Argumentation lässt sich bezüglich der Silicium-Stickstoff Abstände anführen, die ebenfalls mit zunehmender Kondensation immer kürzer werden, da die Gitter immer stärker vernetzt sind und damit die Strukturen immer starrer werden.

Tabelle 5.6: Vergleich der Bindungswinkel und Bindungslängen der Verbindungen $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$, $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$, $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$ und $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

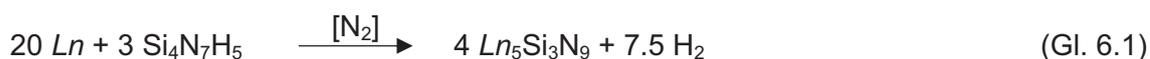
	$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$	$\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$	$\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$	$\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$
κ	0.70	0.33	0.33	0.22
N–Si–N	89.3°	93.3(3)°; 92.2(3)°	96.7°; 96.7°	98.3° ; 96.3°
Si–N–Si	90.2°; 91.2°	85.9(3)°; 84.6(3)°	83.3°; 83.3°	82.4°; 82.9°
Si---Si [Å]	2.51	2.42	2.41	2.38
Si–N [Å]	1.747 ; 1.774	1.771 ; 1.815	1.789 ; 1.831	1.783 ; 1.819

Ein weiteres Merkmal der Struktur von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ ist der geringe Si-Si-Abstand von 2.4167(8) Å, der sich aus der Kantenverknüpfung ergibt. Dies bedeutet im Vergleich zu eckenverknüpften Tetraedern eine Verkürzung um 26.5 %, was die starken Spannungen innerhalb der Kantenverknüpfung zeigt. In den molekularen Verbindungen Si_2H_6 , Si_2F_6 und Si_2Me_6 und in elementarem Silicium (Diamantstruktur) liegt der Abstand Si-Si zwischen 2.13 und 2.35 Å.^[168] Diese Größenordnung entspricht dem Abstand der in der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ gefunden wurde. Allerdings kann in dem hier synthetisierten Silicat nicht von einer Silicium-Silicium-Bindung gesprochen werden, da elektrostatische Gründe gegen eine direkte Bindung sprechen. Wie in Abbildung 5.3 deutlich gezeigt ist liegen zwei N-Atome zwischen den beiden Si-Atomen. Folglich müsste die Bindung zwischen den Atomen N14 und N15 verlaufen, woraus für das System ungünstige Wechselwirkungen mit den Si-N Orbitalen resultieren würden. Auch in den Verbindungen $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ und $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$, die mit 2.51 Å und 2.38 Å ähnliche interatomare Silicium-Abstände besitzen, wird ebenfalls nicht von einer direkten Bindung ausgegangen. Somit lässt sich die verkürzte Distanz als Folge der Kantenverknüpfung der Tetraeder erklären.

6 Die Kettensilicate $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

6.1 Darstellung und Charakterisierung

Für die Herstellung von $Ce_5Si_3N_9$ wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre 140.1 mg frisch geraspelttes Ce (1.0 mmol, Metallstab) und 32.3 mg $Si_4N_7H_5$ (0.15 mmol) fein verrieben und in einen Wolframtiegel gegeben. Dieser wurde unter Schutzgasatmosphäre in einen Hochfrequenzofen überführt und in einer Stunde auf 1550 °C erhitzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemenge in zehn Stunden auf eine Temperatur von 1650 °C erhitzt und dann innerhalb von 50 h langsam auf 1000 °C abgekühlt um schließlich innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur herunterzukühlen. Bei der Synthese nach Gleichung 6.1 konnte $Ce_5Si_3N_9$ als fast schwarzes, metallisch glänzendes, kristallines Produkt erhalten werden, welches im Durchlicht dunkelrot erschien. Bei einigen Ansätzen war das Produkt teilweise mit goldfarbigem CeN verunreinigt war.



Die Synthese von $La_5Si_3N_9$ erfolgte auf analogem Wege. Dazu wurden 138.9 mg frisch geraspelttes La (1.0 mmol, Metallstab) mit 32.3 mg $Si_4N_7H_5$ (0.15 mmol) verwendet und, anders als bei der Synthese von $Ce_5Si_3N_9$, innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur auf 1625 °C erhitzt und für zehn Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde innerhalb von 50 h auf 1000 °C und schließlich in einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt wurde gelbgrünes mikrokristallines $La_5Si_3N_9$ erhalten.

6.2 Elementaranalyse

Eine Elementaranalyse der beiden Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) wurde mittels EDX-Spektroskopie durchgeführt. Dabei zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Verbindungen eine gute Übereinstimmung mit dem Erwartungswert. Der durchschnittlich gemessene atomare Massenanteil lag für $La_5Si_3N_9$ bei La = 27.1 %, Si = 17.6 % und N = 55.3 % und für $Ce_5Si_3N_9$ bei Ce = 25.0 %, Si = 16.3 %, N = 58.7 % (theoretische Werte: $Ln = 29.4$ %, Si = 17.65 %, N = 52.95 %). Somit ergaben sich die auf das Seltenerdmetall normierte aber elektrostatisch nicht ausgeglichene Summenformeln

$Ce_5Si_{3.3}N_{11.1}$ und $La_5Si_{3.2}N_{9.8}$, die bis auf den Stickstoffgehalt mit dem theoretischen Wert gut übereinstimmen. Die gemessenen Werte sind zur besseren Veranschaulichung nochmals in Tabelle 6.1 gegenübergestellt.

Tabelle 6.1: EDX-Analyse von $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

	$La_5Si_3N_9$ (Atom-%)	$Ce_5Si_3N_9$ (Atom-%)	theoret. Wert (Atom-%)
Ln	25.0	27.1	29.4
Si	16.3	17.6	17.65
N	58.7	55.3	52.95

6.3 Röntgenographische Strukturaufklärung

6.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Datensammlung für die Einkristallmessung an $Ce_5Si_3N_9$ erfolgte auf einem STOE-IPDS Einkristalldiffraktometer. Die 10787 gemessenen Reflexe konnten orthorhombisch indiziert werden und besitzen folgende Gitterparameter: $a = 10.567(2)$ Å, $b = 11.329(2)$ Å und $c = 15.865(3)$ Å. Aus der Datenreduktion resultierten 1480 unabhängige Reflexe. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt und anschließend wurden die Daten mittels Xprep^[128] auf ihre Symmetrie und die möglichen Raumgruppen hin untersucht. Aus den Auslöschungsbedingungen wurden daraufhin verschiedenen Raumgruppen ausgewählt in denen die Kristallstruktur mit *Direkten Methoden*^[124] gelöst wurde. Doch lediglich die Strukturverfeinerung in *Cmca* erzielte überzeugende Gütefaktoren. In *Cmca* konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden und die Rechnung konvergierte dabei bis zu den Gütefaktoren $R_1 = 0.0391$ und $wR_2 = 0.0615$ für alle Daten. Nach der Verfeinerung wurde mit dem Programm Platon^[130] noch auf falsche oder fehlende Symmetrie überprüft. Da keine Auffälligkeiten entdeckt wurden, konnte die Raumgruppe *Cmca* bestätigt werden. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6.2 und die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 15.10 angegeben. Die interatomare Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 6.4, sowie im Anhang in den Tabellen 15.11 – 15.13.

Für die Verbindung $La_5Si_3N_9$ konnten keine geeigneten Kristalle für Einkristallmessungen gefunden werden, so dass die isotype Struktur mittels Rietveldverfeinerung (s. Kapitel 6.3.2) verifiziert wurden.

Tabelle 6.2: Verfeinerte Strukturparameter und Gütefaktoren von $Ce_5Si_3N_9$

Kristallsystem	orthorhombisch
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	910.96
Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Gitterparameter [\AA]	$a = 10.567(2)$, $b = 11.329(2)$, $c = 15.865(3)$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 1899.3(7)$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 8$
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	6.372
F(000)	3160
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	23.84
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$2.6 \leq \theta \leq 30.3$
gemessene Reflexe	10787
symmetrieunabhängige Reflexe	1480
davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	1156
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfeinerten Parameter	90
R_{int}	0.0941
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.89, -1.88
Extinktionskoeffizient	0.000180(8)
<i>Goof</i>	0.95
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0391$; $wR_2 = 0.0615$
<i>R</i> -Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0257$; $wR_2 = 0.0584$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0188P)^2]$

6.3.2 Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Zur weiteren Untersuchung der Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass beide Verbindungen isotyp zueinander sind, wie in Abbildung 6.1 zu erkennen ist. Außerdem zeigt sich, dass die gemessenen Diffraktogramme von $La_5Si_3N_9$ und $Ce_5Si_3N_9$ mit dem aus den Daten der Kristallstrukturverfeinerung simuliertem Diagramm übereinstimmen. Zusätzlich ist noch die Verkleinerung der Gitterparameter von $Ce_5Si_3N_9$ im Vergleich zu $La_5Si_3N_9$ sichtbar, die aufgrund der Lanthanoidenkontraktion entsteht. Dadurch sind die gemessene Reflexe in Richtung niedrigerer Beugungswinkel verschoben (s. bspw. Reflex bei etwa 25°).

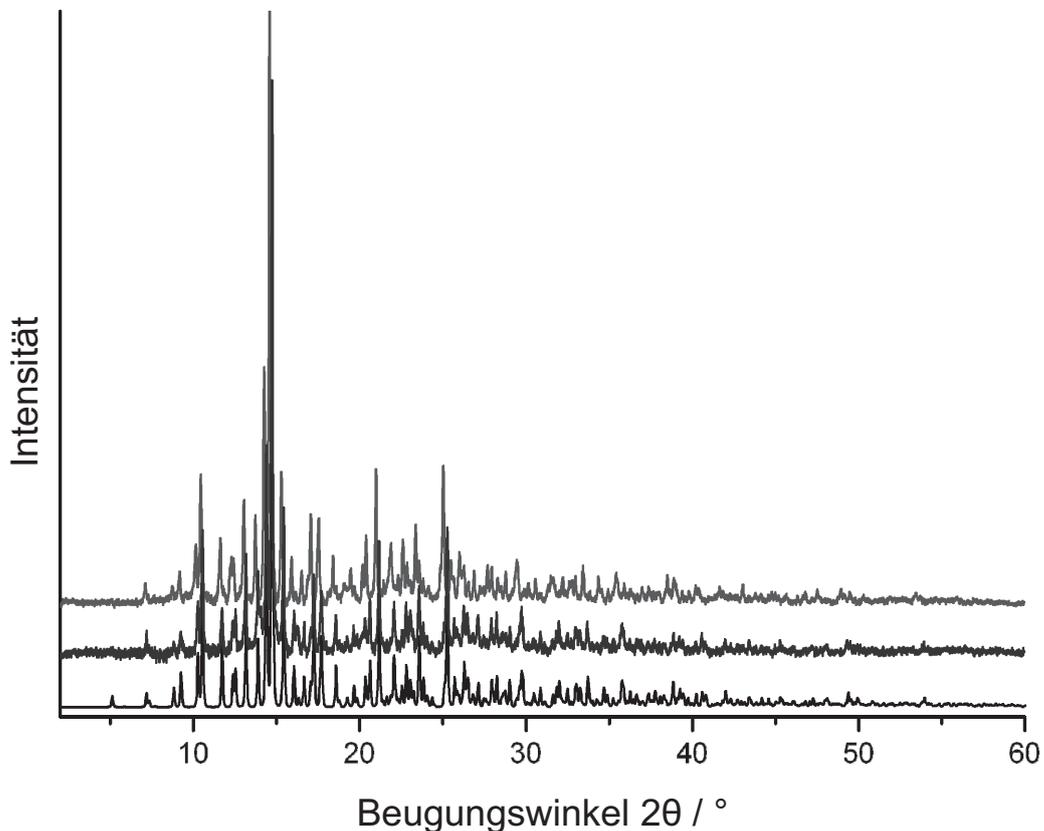


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramm von $La_5Si_3N_9$ (oben) und $Ce_5Si_3N_9$ (mitte) (jeweils mit abgezogenem Untergrund) mit dem theoretisch berechneten Diffraktogramm von $Ce_5Si_3N_9$ (unten) zum Vergleich.

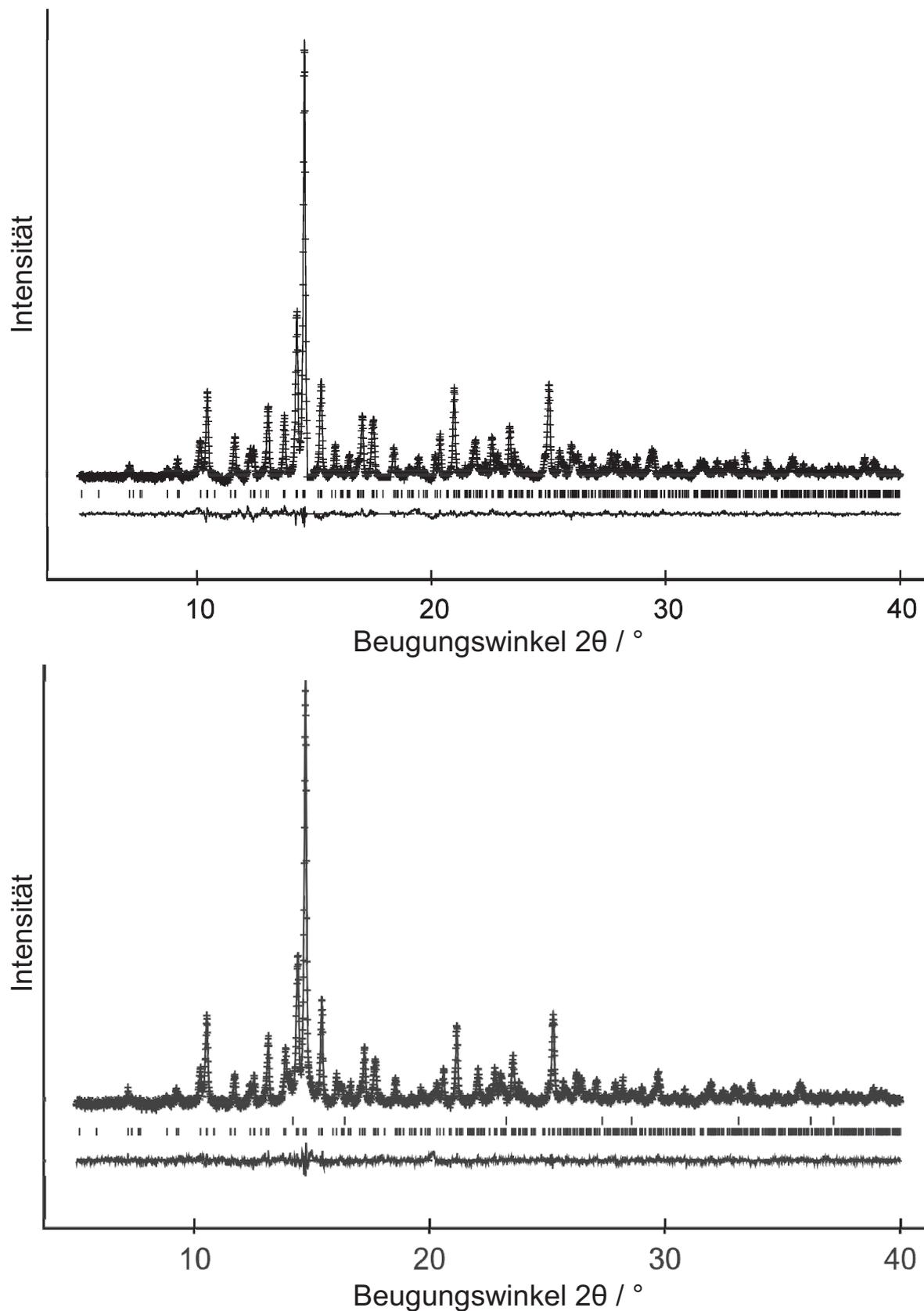


Abbildung 6.2: Darstellung der Rietveldverfeinerung anhand des Differenzplots von $La_5Si_3N_9$ (oben) und $Ce_5Si_3N_9$ (unten, mit CeN als Nebenphase).

Die Rietveldverfeinerung an $La_5Si_3N_9$ wurde durchgeführt um sicherzustellen, dass es sich wirklich um eine isotype Verbindung zu $Ce_5Si_3N_9$ handelt. Dazu wurden die Atompositionen aus dem Strukturmodell der Einkristallstrukturverfeinerung von $Ce_5Si_3N_9$ als Startwerte für die Rietveldverfeinerung herangezogen. Es zeigte sich, dass sich abgesehen von den Gitterparametern das grundlegende Strukturmodell der Einkristalldaten von $Ce_5Si_3N_9$ durch Verfeinern der einzelnen Atompositionen in $La_5Si_3N_9$ nicht mehr veränderte (s. Abbildung 6.2 oben). Darüber hinaus verbesserten sich die Gütefaktoren durch die freie Verfeinerung der Atompositionen und weiterer Parameter deutlich. Abschließend zeigte sich, dass die Kristallstrukturen von $Ce_5Si_3N_9$ und von $La_5Si_3N_9$ isotyp zueinander sind. Die bei der Verfeinerung erhaltenen Werte und Gütefaktoren sind in Tabelle 6.3 dargestellt. An $Ce_5Si_3N_9$ wurde ebenfalls eine Rietveldverfeinerung vorgenommen, die auf Basis des Strukturmodells der Einkristallstrukturverfeinerung zur Bestätigung der Reinheit der Probe und der Einkristallstrukturverfeinerung führte (s. Abbildung 6.2, unten und Tabelle 6.3).

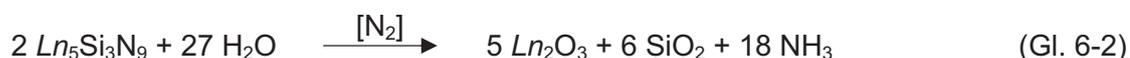
Tabelle 6.3: Parameter der Rietveldverfeinerungen von $La_5Si_3N_9$ und $Ce_5Si_3N_9$

	$La_5Si_3N_9$	$Ce_5Si_3N_9$
a [Å]	10.647(4)	10.569(3)
b [Å]	11.414(4)	11.312(4)
c [Å]	16.030(5)	15.863(5)
Volumen V [Å ³]	1948.1(1)	1896.6(1)
verfeinerte Parameter	61	97
$wR_p; R_p$	0.0445; 0.0348	0.0388; 0.0301
$wR_{P(Bknd)}; R_{P(Bknd)}$	0.0353; 0.0311	0.0341; 0.0289
R_F	0.0533	0.0510

6.3.3 Einkristallstrukturbeschreibung

Bei den Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) handelt es sich um die ersten bekannten sauerstofffreien Nitrido-Kettensilicate. Sie bestehen aus parallel angeordneten linearen Ketten aus SiN_4 -Tetraedern, die in a -Richtung durch den Kristall verlaufen. Die Ketten sind aus unterschiedlich stark vernetzten SiN_4 -Einheiten aufgebaut. So wechseln sich zweifach verbrückende Q^2 - und dreifach verbrückende Q^3 -Tetraeder ab, wobei an den Q^3 -Einheiten noch jeweils ein Q^1 -Tetraeder gebunden ist. Es sind also gleich viele Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Tetraeder in der Struktur vorhanden. Insgesamt besteht eine Elementarzelle von $Ln_5Si_3N_9$

($Ln = La, Ce$) aus 4 Ketten mit insgesamt 24 Si Atomen und somit jeweils 8 Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Tetraedern. Die Q^1 -Seitenketten sind dabei alle orthogonal zur Hauptkette angeordnet und zeigen immer abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen. Da alle Ketten in c -Richtung parallel zueinander liegen, können die Seitenketten miteinander wechselwirken. Aus dieser Art des Aufbaus paralleler Ketten ergibt sich eine Art Reißverschluss. Die Verzweigungen der einzelnen Ketten greifen so ineinander, dass die Ketten miteinander quasi verhaken bzw. verzahnen. Somit ergeben sich gewissermaßen „Schichten“ aus ineinander verzahnten Ketten in der ac -Ebene. Die Schichten verhaken wiederum miteinander in b -Richtung. Dieser Aufbau gibt dem Kettensilicat eine dreidimensionale Stabilität. Trotz dieser pseudo-dreidimensionalen Vernetzung sind die Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) hydrolyseempfindlich, da sie einen sehr hohen Anteil an Seltenerdelementen beinhalten. Ähnlich wie bei $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$ (s. Kapitel 5) sind die einzelnen Ketten auch in $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) stark negativ geladen und müssen somit durch eine große Zahl von Seltenerd-kationen gegeneinander abgeschirmt werden. Die einzelnen Ketten werden also von Lanthan- oder Cerionen umgeben. Dabei befinden sich die meisten Seltenerd-kationen zwischen den schichtartigen Ebenen aus verhakten Silicatketten. Da Seltenerdelemente jedoch sehr oxophil sind und in diesem Fall eine Seltenerd-Sauerstoff-Bindung allem Anschein nach bevorzugt wird, reagieren diese schnell mit vorhandener Luftfeuchtigkeit, wobei sich die Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ nach Gleichung 6-2 zersetzen.



Die Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ sind somit aus zweifach verzweigten Vierereinfachketten aufgebaut mit einer $[Si_6N_{18}]^{30-}$ -Einheit als kleinstem sich wiederholenden Strukturelement. Dies kann nochmals zu einer $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheit verkleinert werden. Indem die $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheit gespiegelt und an eine zweite $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheit geknüpft wird, ergibt sich daraus die zuvor genannte $[Si_6N_{18}]^{30-}$ -Einheit (s. Abbildung 6.3 bis Abbildung 6.6).

Das molare Verhältnis Si : N von $Ln_5Si_3N_9$ entspricht dabei dem theoretischen Kondensationsgrad für unverzweigte Kettensilicate von 1 : 3, was auch bei der Verbindung $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$ nicht der realen Struktur entspricht.

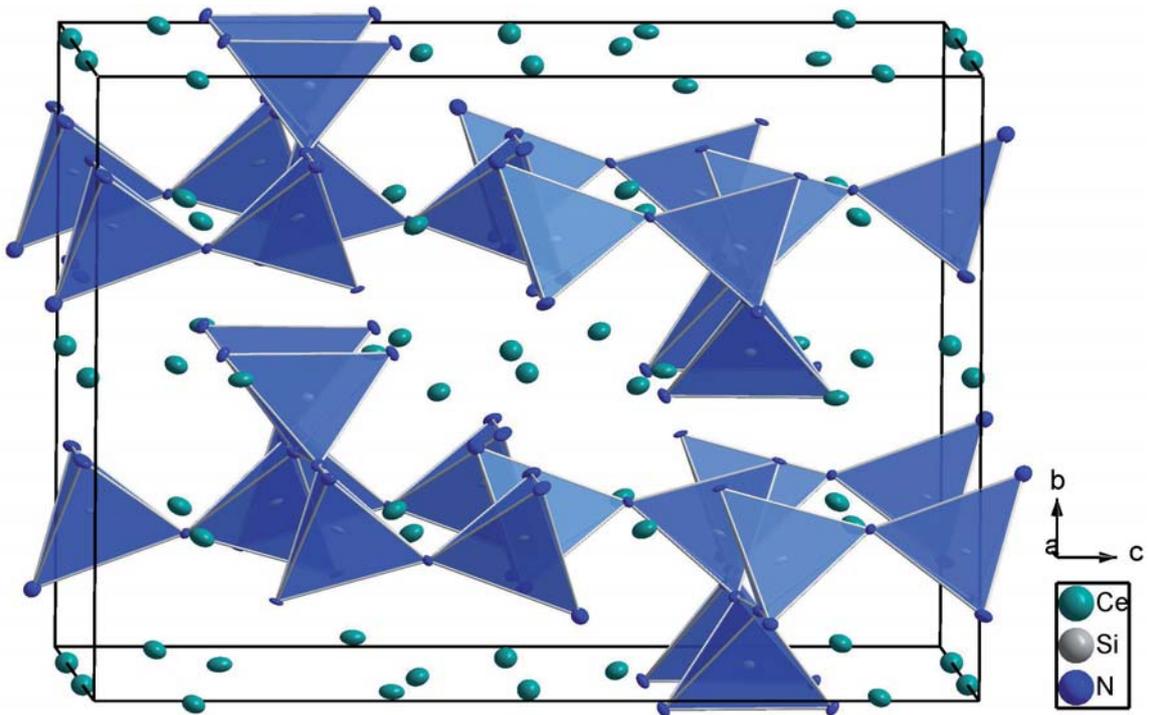


Abbildung 6.3: Darstellung der Elementarzelle von $Ce_5Si_3N_9$ in Richtung [100].

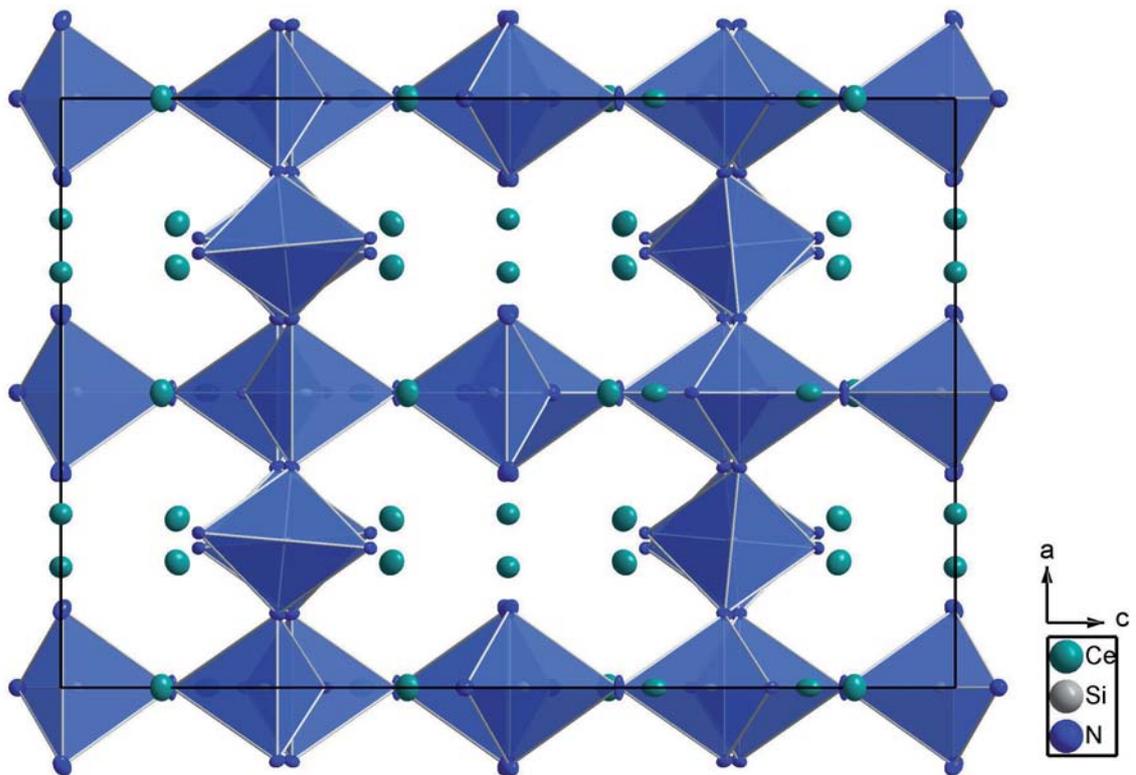


Abbildung 6.4: Darstellung der Elementarzelle von $Ce_5Si_3N_9$ in Richtung [010].

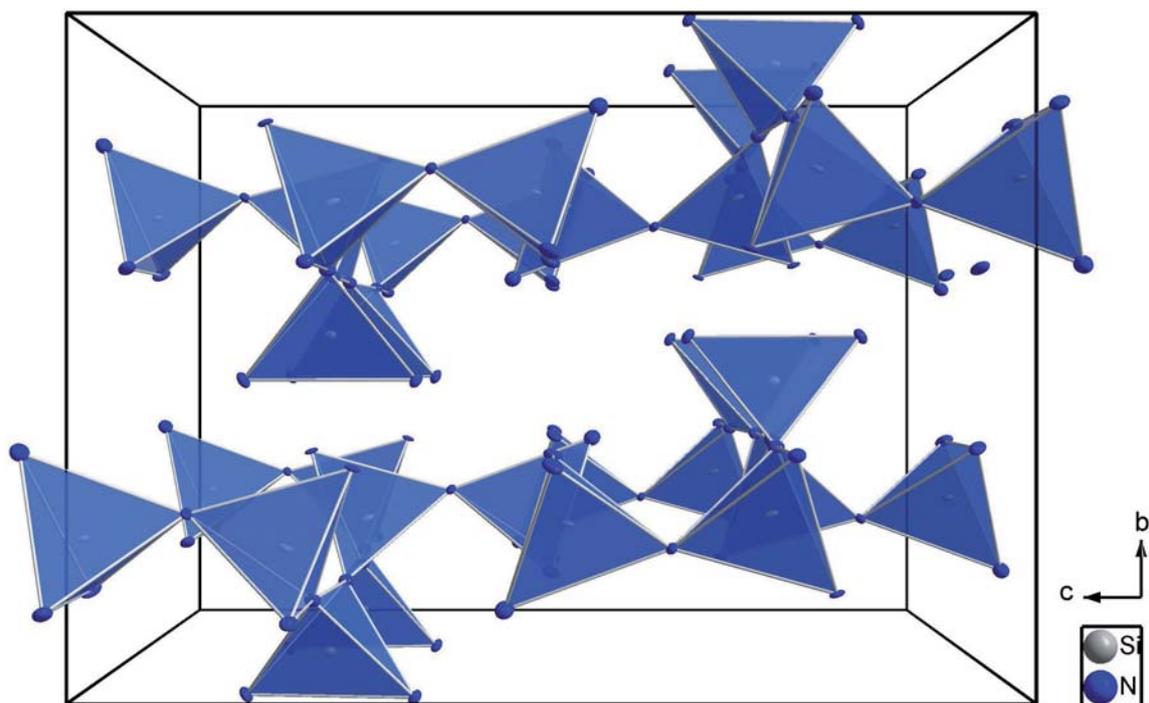


Abbildung 6.5: Darstellung der verzahnten Ketten in Richtung [100] in Fluchtpunktperspektive ohne Darstellung der Schweratome.

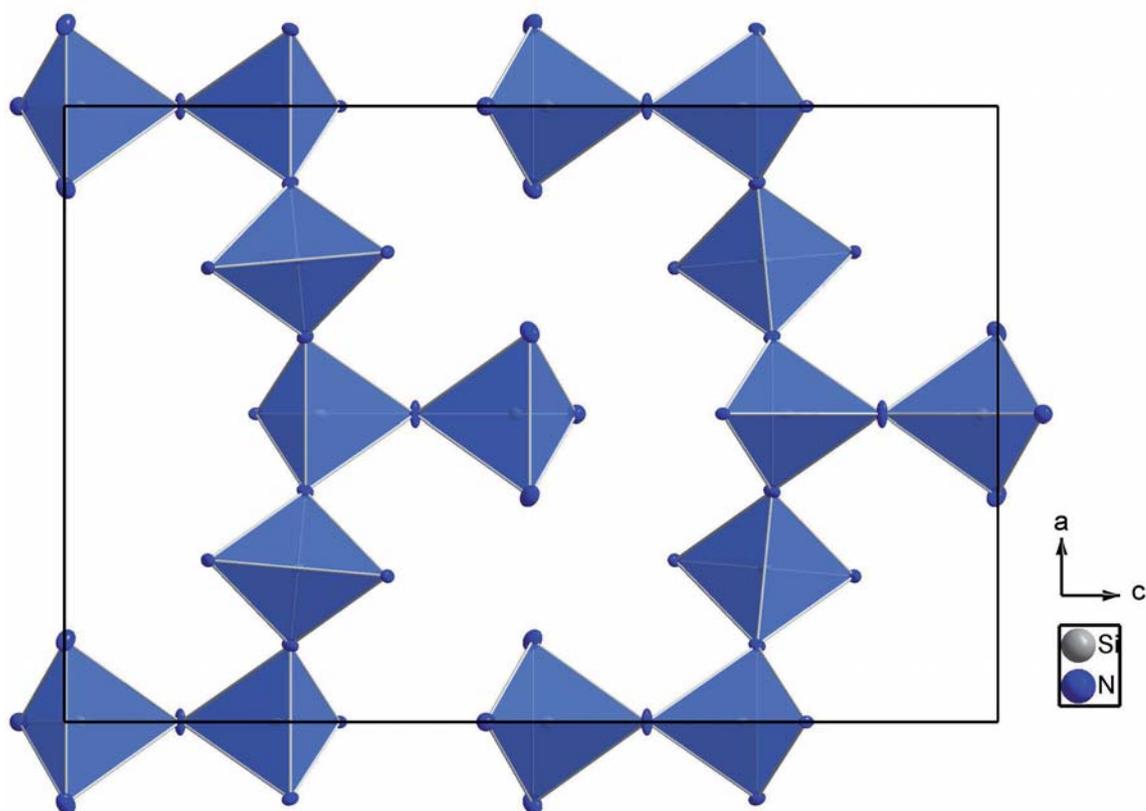


Abbildung 6.6: Darstellung der verzahnten Ketten in Richtung [010] ohne Darstellung der Schweratome.

Die Winkel und Abstände von $Ce_5Si_3N_9$ liegen, wie in Tabelle 6.4 dargestellt, im üblichen in der Literatur angegebenen Bereich für Nitridosilicate.^[77,157] Die Winkel N-Si-N liegen im Bereich zwischen $100.4(3)^\circ$ und $113.2(2)^\circ$. Lediglich der Winkel innerhalb der Q^2 -Tetraeder unter Einbeziehung der endständigen N-Atome (N5-Si3-N5) ist mit $125.1(4)^\circ$ deutlich aufgeweitet und weicht von den üblichen Werten ab. Wie man in Abbildung 6.7 erkennen kann, liegen jeweils vier Ln -Atome um beide endständigen N-Atome herum und ziehen diese somit auseinander, was zur besagten Aufweitung führt. Damit verbunden kommt es zu einer Verkleinerung der anderen Winkel innerhalb des Q^2 -Tetraeders auf den oben genannten Minimalwert von $100.4(3)^\circ$.

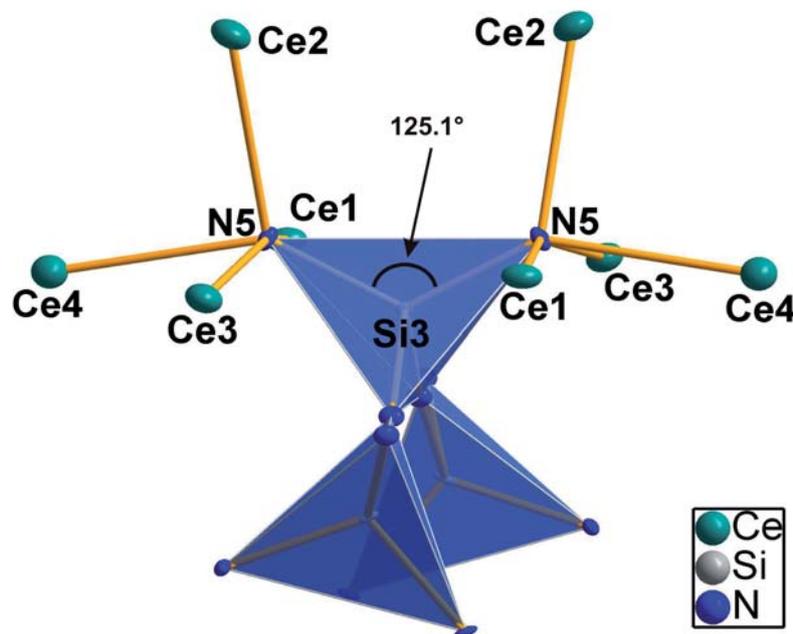


Abbildung 6.7: Darstellung des Winkels N5-Si3-N5.

Die Bindungslängen Si-N liegen mit $1.698(6) - 1.761(6)$ Å im typischen Bereich für Nitridosilicate und damit fast im identischen Bereich wie die Bindungslängen im zweiten bekannten Kettenoxonitridosilicat $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$. Diese liegen zwischen $1.689(5)$ und $1.777(6)$ Å, abgesehen vom Winkel innerhalb der Kantenverknüpfung, bei der der Abstand Si-N $1.815(8)$ Å beträgt. Die Bindungslängen Ce-N liegen mit Werten zwischen $2.371(7)$ Å und $2.935(5)$ Å ebenfalls im selben Bereich wie bei anderen Ce-Nitridosilicaten (s. Tabelle 6.4).^[85,169] Die Ce-Atome besetzen vier kristallographisch unabhängige Positionen mit unterschiedlichen Koordinationssphären (s. Abbildung 6.8), welche mit Hilfe von MAPLE-Rechnungen überprüft wurden (s. Kapitel 6.6). So ist das Atom Ce1 von sieben Liganden mit einem Abstand von $2.461(7) - 2.650(7)$ Å umgeben, Ce2 weist mit acht Liganden auch größere Ce-N-Abstände auf, die hier zwischen $2.457(5)$ Å und $2.935(5)$ Å liegen. Mit einer Koordination von zehn Stickstoffatomen hat Ce3 die größte Koordinationssphäre mit Ce-N-

Abständen zwischen 2.371(7) Å und 2.888(5) Å, wohingegen Ce4 mit sechs Liganden, die zwischen 2.399(5) Å und 2.764(4) Å entfernt sind, die kleinste Koordinationssphäre besitzt.

Tabelle 6.4: Ausgewählte Winkel und Abstände in $Ce_5Si_3N_9$.

N6– Si1– N2	112.9(4)	Si1	-	N2	1.748(8)
N6– Si1– N5	2x 113.4(2)			N6	1.751(8)
N1– Si1– N5	2x 105.7(3)			N5	2x 1.761(6)
N5– Si1– N5	105.5(4)				
N3– Si2– N3	101.9(4)	Si2	-	N3	2x 1.698(6)
N3– Si2– N1	2x 112.1(2)			N1	1.699(7)
N2– Si2– N3	2x 109.8(2)			N2	1.714(8)
N2– Si2– N1	110.8(4)				
N4– Si3– N4	125.1(4)	Si3	-	N4	2x 1.726(6)
N4– Si3– N3	2x 106.9(3)			N3	2x 1.731(6)
N4– Si3– N3	2x 107.4(3)				
N3– Si3– N3	100.4(4)				

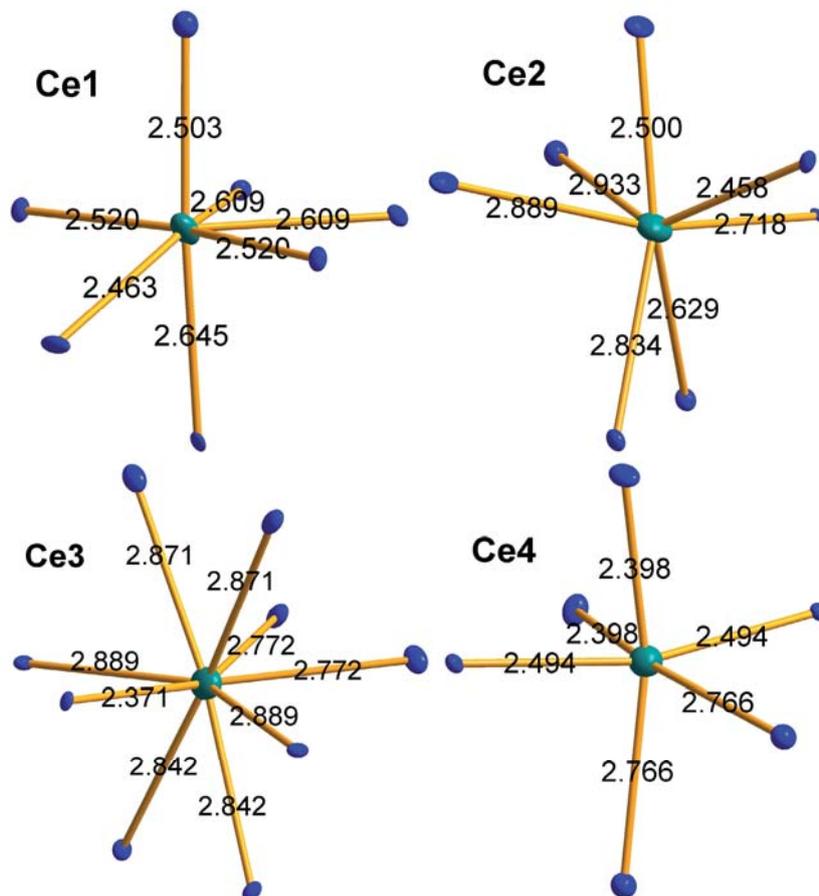


Abbildung 6.8: Koordinationssphären der Ce-Atome in $Ce_5Si_3N_9$.

6.4 ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchung an $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$

Magic-Angle-Spinning-Festkörper-NMR-Untersuchungen an ^{29}Si -Kernen von $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ wurden an einem Bruker Avance DSX 500 mit einem Magnetfeld von $B = 11.75 \text{ T}$ durchgeführt. Das gemessene Spektrum zeigt zwei Signale bei -87.2 und -76.8 ppm . Das Signal bei -76.8 ppm ist stark verbreitert und besitzt eine Schulter bei -61.0 ppm , wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist. Folglich wurde von drei Signalen ausgegangen, die sich problemlos entfalten ließen. Die Halbwertsbreite der entfalteten Signale unterscheidet sich dabei jedoch deutlich. Die Integrale der entfalteten Signale liegen ebenfalls nicht im Verhältnis $1 : 1 : 1$ vor, wie es die drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Si-Atome erwarten lassen würden. Außerdem weicht die chemische Verschiebung deutlich von den bekannten Literaturwerten für Nitridosilicate ab, die im Bereich um -49 ppm liegen. Es ist jedoch möglich, dass sich in diesem Falle die vorliegende Kristallstruktur stark auf die chemische Verschiebung auswirkt. So deutet sich an, dass sich das Si-Atom in der Seitenkette deutlich von denen innerhalb der Kette unterscheidet, da es stark einseitig von La-Ionen beeinflusst wird, wie in Abbildung 6.10 am Atom Si1 zu sehen ist. Dabei zeigt sich, dass dieses Atom in der zweiten Koordinationssphäre von 10 La-Atomen und einem Si-Atom umgeben ist. Dagegen ist das Atom Si2 von acht La- und drei Si-Atomen und das Atom Si3 von 10 La- und zwei Si-Atomen umgeben. Die Atome Si1 und Si3 besitzen zwar beide 10 La-Atome in ihrer Umgebung, doch ist das Atom Si3 wesentlich gleichmäßiger von ihnen umgeben. Wie zuvor angedeutet ist das Atom Si1 hingegen stark einseitig koordiniert, so dass neun der 10 La-Atome von einer Seite her angelagert sind. Somit zeigt sich, dass zumindest das vorhandene Atom Si1 eine ungewöhnliche zweite Koordinationssphäre besitzt. Das könnte durch eine asymmetrische Polarisierung unter Umständen dazu führen, dass die chemische Verschiebung deutlich zu niedrigerem Feld verschoben ist. Da es hierfür aber nicht genügend Vergleichsmöglichkeiten mit niedrigkondensierten Seltenerd-nitridosilicaten in der Literatur gibt, handelt es sich bei diesem Spektrum lediglich um den Beweis, dass unterschiedliche Si-Atome mit teilweise deutlichen Unterschieden in der chemischen Verschiebung in der Verbindung $\text{La}_3\text{Si}_5\text{N}_9$ vorhanden sind.

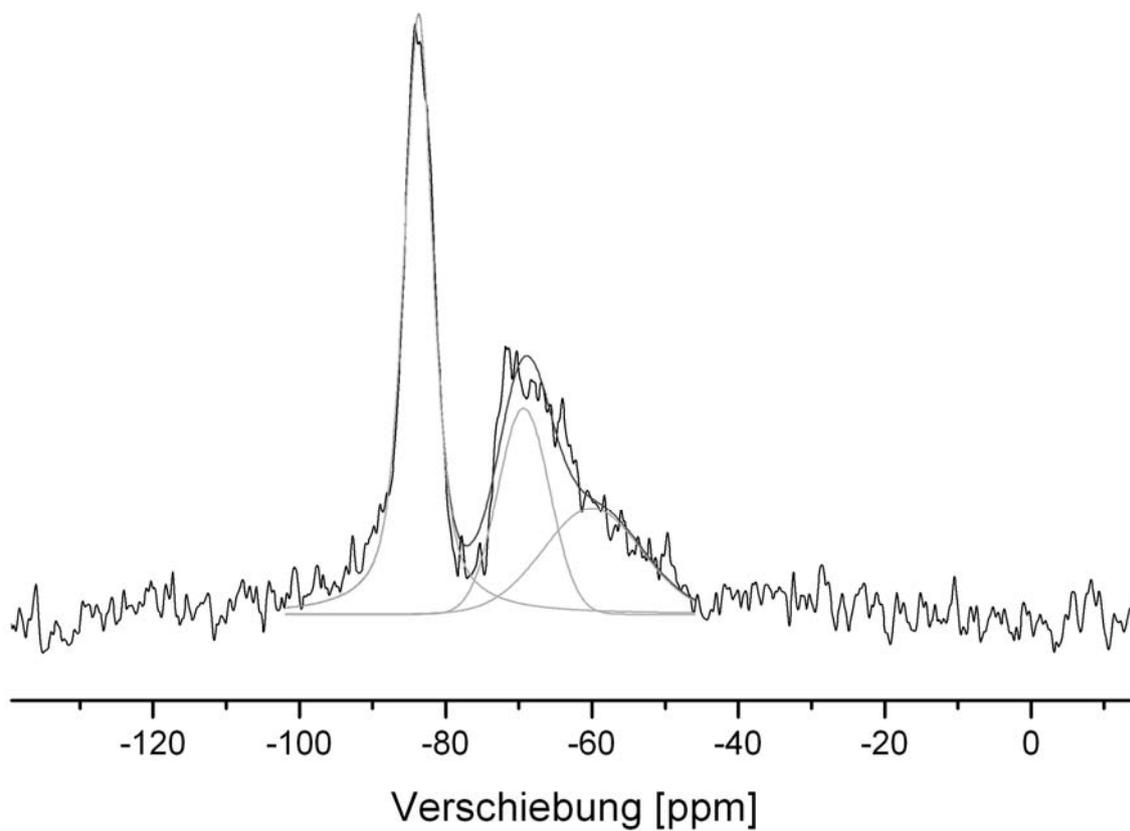


Abbildung 6.9: ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR Spektrum der Verbindung $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$.

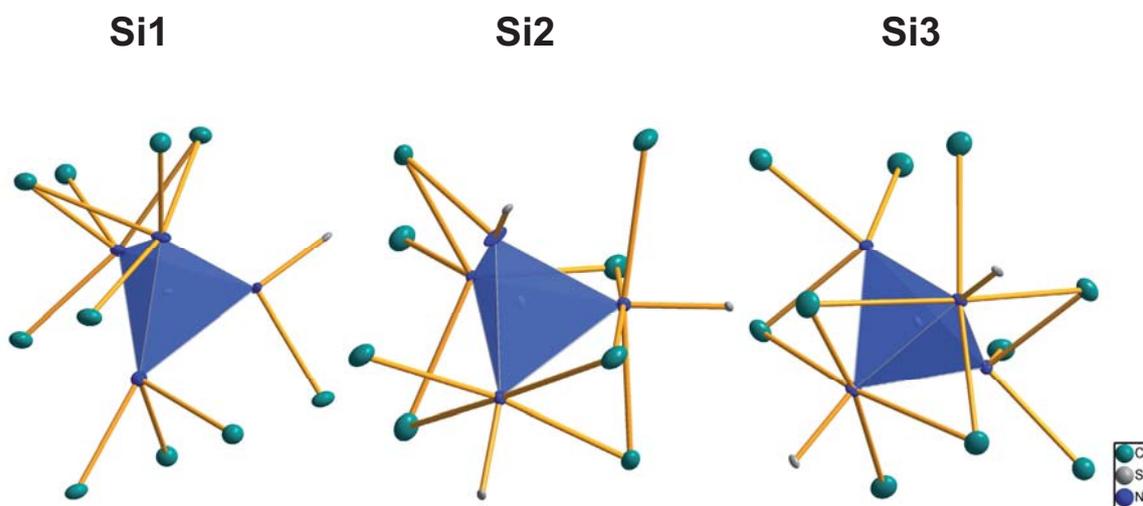


Abbildung 6.10: Erste und zweite Koordinationssphäre der Si-Atome in $Ln_3Si_5N_9$ ($Ln = La, Ce$).

6.5 Magnetische Messungen an $Ce_5Si_3N_9$

Bei magnetische Messungen an einem SQUID-Magnetometer $Ce_5Si_3N_9$ zeigt sich unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C \approx 3$ K eine ferromagnetische Ordnung und eine Sättigungsmagnetisierung von $5 \mu_B$ pro Formeleinheit, entsprechend fünf Elektronenspins (Abbildung 6.11). Aus der Formeleinheit mit fünf Ce-Atomen ergibt sich ein einzelner Elektronenspin pro Ce-Atom und damit ausschließlich Ce^{3+} -Ionen, wie auch aus der Einkristallstrukturverfeinerung hervor gegangen war.

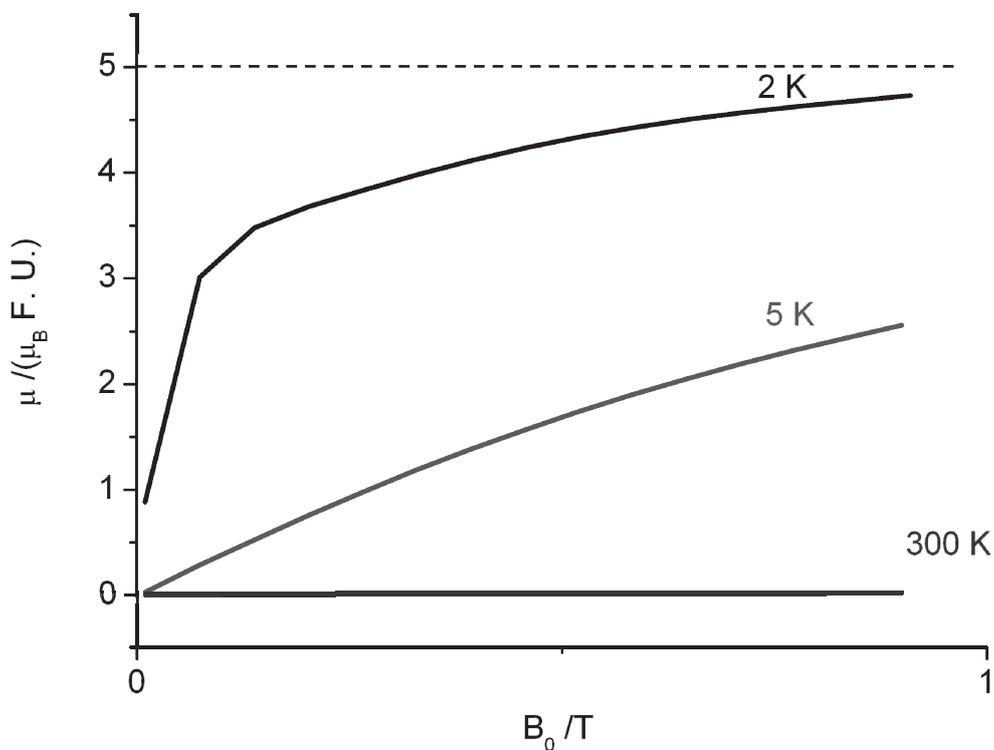


Abbildung 6.11: Magnetisierung von $Ce_5Si_3N_9$ als Funktion der Magnetfeldänderung bei verschiedenen Temperaturen.

Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität gemessen. Diese zeigt, wie in Abbildung 6.12 dargestellt, eine leichte Krümmung und somit eine Abweichung von strengem Curie-Weiß Verhalten. Die inversen magnetischen Suszeptibilität wurde daher zwischen 30 und 300 K mit der erweiterten Curie-Weiß-Gleichung (s. Kapitel 3.7) angepasst. Der temperaturunabhängige Teil der Suszeptibilität χ_0 erscheint mit einem Wert von $\chi_0 = 1.015 \cdot 10^{-7} (2)$ emu / mol überdurchschnittlich groß. Dies ist

wie in $Ce_3[SiON_3]O$ auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen (s. Kapitel 4.7). Das gemessene effektive magnetische Moment beträgt $2.12 \mu_B$ pro Ce^{3+} -Ion, was verglichen mit dem theoretischen Wert von $2.54 \mu_B$ pro Ce^{3+} sehr niedrig ist. Die in der Literatur angegebenen Werte liegen jedoch zwischen 2.14 und $2.5 \mu_B$ ^[161,162] und damit durchaus im Bereich des Wertes für $Ce_5Si_3N_9$. Der Wert für $Ce_3[SiON_3]O$ ergab ebenfalls einen niedrigen Wert von $2.2 \mu_B$ pro Ce^{3+} -Ion (s. Kapitel 4.7). Niedrigkondensierte (Oxo-)Nitridosilicate scheinen folglich niedrige Werte für die gemessenen effektiven magnetischen Momente zu ergeben. Daher können die magnetischen Messungen an $Ce_5Si_3N_9$ als Bestätigung der bisher durchgeführten Experimente und der daraus erhaltenen Kristallstruktur angesehen werden (vgl. Kapitel 4.7).

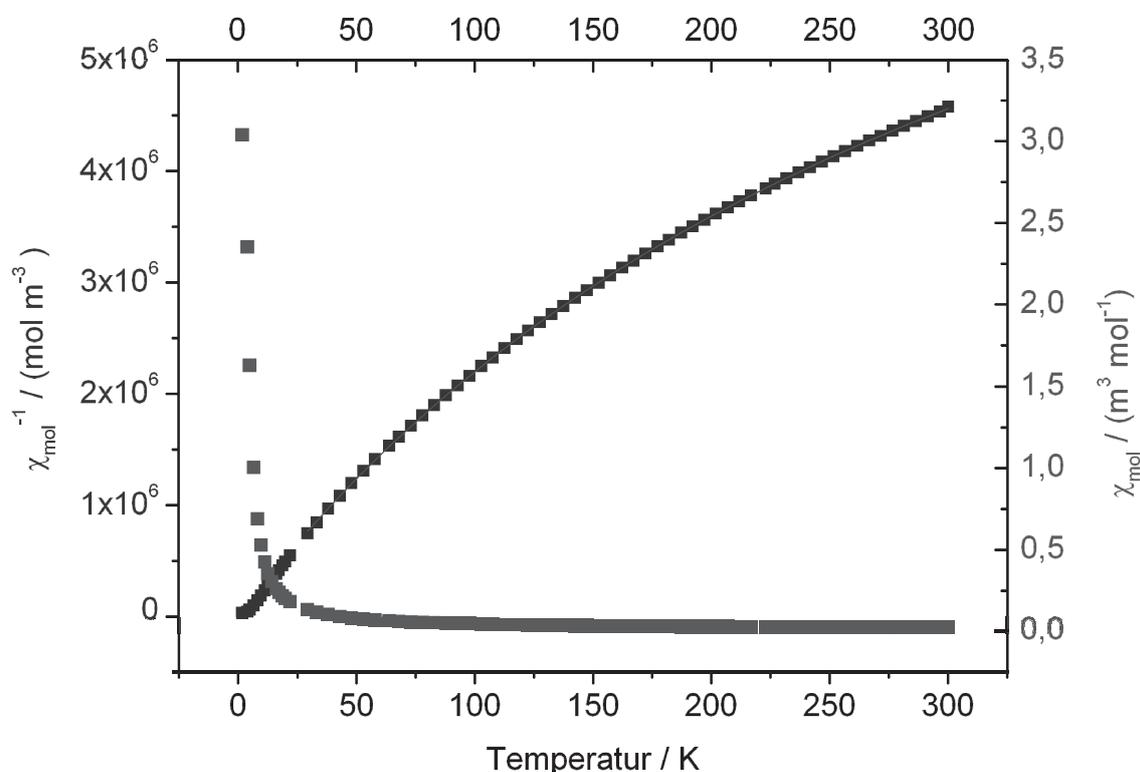


Abbildung 6.12: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität (schwarz) und der Suszeptibilität (grau) von $Ce_5Si_3N_9$.

6.6 MAPLE-Berechnungen an $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

Gitterenergetische Berechnungen an $Ce_5Si_3N_9$ wurden durchgeführt, um die experimentell bestimmte Kristallstruktur der Verbindung zu verifizieren. Dazu wurden die Gitterenergien der verfeinerten Verbindung mit der Summe der Gitterenergie der Edukte aus der hypothetischen Reaktionsgleichung 6.2 verglichen und deren Abweichung berechnet. Außerdem wurden die partiellen MAPLE-Werte herangezogen, um einerseits die Koordinationssphäre zu bestimmen und andererseits, um diese mit den aus der Literatur bekannten Werten zu vergleichen.^[139-143]



Der Gesamt-MAPLE-Wert der Verbindung $Ce_5Si_3N_9$ ergibt somit 96016 kJ/mol und die Summe der MAPLE-Werte der Edukte der hypothetischen Gleichung 6.2 ergibt 96867 kJ/mol (siehe Tabelle 6.5). Das entspricht einer sehr geringen Abweichung von 0.88 %. Die partiellen MAPLE-Werte liegen alle in den Bereichen, die in der Literatur für ähnliche Verbindungen und ähnliche Koordinationen angegeben werden (s. Tabelle 6.6). Für Ce^{3+} liegen die Werte bei 4071 – 4285 kJ/mol, für Si^{4+} zwischen 10178 – 10337 kJ/mol und für N^{3-} bei Werten von 4655 – 5508 kJ/mol. Die Werte für Si^{4+} liegen damit im oberen Bereich der veröffentlichten Werte. Die für N^{3-} liegen hingegen eher im unteren oder zum Teil sogar noch etwas unterhalb des aus der Literatur bekannten üblichen Bereichs. Dennoch zeigen diese Werte deutlich, dass die verfeinerte Struktur von $Ce_5Si_3N_9$ als elektrostatisch konsistent angesehen werden kann. Die bisher erhaltenen Erkenntnisse der Verbindung werden somit zusätzlich bestätigt.

Tabelle 6.5: MAPLE-Werte aller verwendeter Verbindungen in kJ/mol.

Verbindung	MAPLE-Wert [kJ/mol]
CeN	8703
Si_3N_4	53350
$5 \text{ CeN} + 3 \text{ Si}_3\text{N}_4$	96867
$Ce_5Si_3N_9$	96016

Tabelle 6.6: Partielle MAPLE-Werte aller Atome in $Ce_5Si_3N_9$ in kJ/mol.
 Übliche Bereiche für die unterschiedlichen Atome: Ce^{3+} : 3500 - 5000; Si^{4+} : 9000 – 10200; N^{3-} : 5000 – 6500 kJ/mol^[139-143]

	Ladung	partielle MAPLE-Werte [kJ/mol]
Ce1	+3	4156
Ce2	+3	4071
Ce3	+3	4138
Ce4	+3	4285
Si1	+4	10178
Si2	+4	10338
Si3	+4	10184
N1	-3	4713
N2	-3	5340
N3	-3	5508
N4	-3	4769
N5	-3	4656
N6	-3	4718

6.7 Modulierte Modifikation von $La_5Si_3N_9$

Bei der Syntheseoptimierung zur Herstellung von Einkristallen von $La_5Si_3N_9$ wurde bei erhöhten Temperaturen eine bläulich schimmernde Nebenphase erhalten. Ungewöhnlich war dabei, dass beide Produkte nicht durch eine klare Grenze voneinander getrennt vorlagen, wie bei den meisten Synthesen mit Fremdphasenbestandteilen üblich. So entstand ein Farbübergang von gelblich-grünem $La_5Si_3N_9$ auf der einen Seite des Tiegels hin zur bläulichen Fremdphase auf der anderen Seite. Weitere Experimente zeigten, dass die Fremdphase reproduziert werden konnte.

6.7.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $La_5Si_3N_9$, die zeigt im Beugungsbild Satellitenreflexe zeigt, konnte zunächst bei der Synthese der nicht-modulierten Variante von $La_5Si_3N_9$ als Nebenphase isoliert werden. Die modulierte Phase wird folglich als χ - $La_5Si_3N_9$ bezeichnet, die nicht modulierte Phase als λ - $La_5Si_3N_9$. Bei Versuchen der Darstellung von phasenreinem χ - $La_5Si_3N_9$ zeigte sich, dass bei einer Maximaltemperatur von 1650 °C der höchste Anteil erhalten werden konnte. Auch nach zahlreichen Versuchen die Synthesebedingungen weiter zu optimieren war es nicht möglich χ - $La_5Si_3N_9$ phasenrein ohne λ - $La_5Si_3N_9$ als Nebenphase zu erhalten. Dennoch war es aufgrund der unterschiedlichen Farben der beiden Modifikationen möglich, χ - $La_5Si_3N_9$ zu isolieren um röntgenographische Untersuchungen daran vorzunehmen.

Die durchgeführte Elementaranalyse an χ - $La_5Si_3N_9$ mit Hilfe von EDX-Spektroskopie zeigte dieselben Ergebnisse, wie die von λ - $La_5Si_3N_9$ (s. Kapitel 6.2) und bestätigten die Zusammensetzung der modulierten Verbindung.

6.7.2 Röntgenographische Untersuchungen

Aus sortierten Proben von χ - $La_5Si_3N_9$ wurde ein Pulverdiagramm aufgenommen, das in Abbildung 6.13 dargestellt ist. Zum Vergleich ist zusätzlich ein aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm der gemittelten modulierten Struktur abgebildet. Es zeigt, dass beide Diffraktogramme fast identisch sind, so dass die Kristallstrukturverfeinerung bestätigt wird.

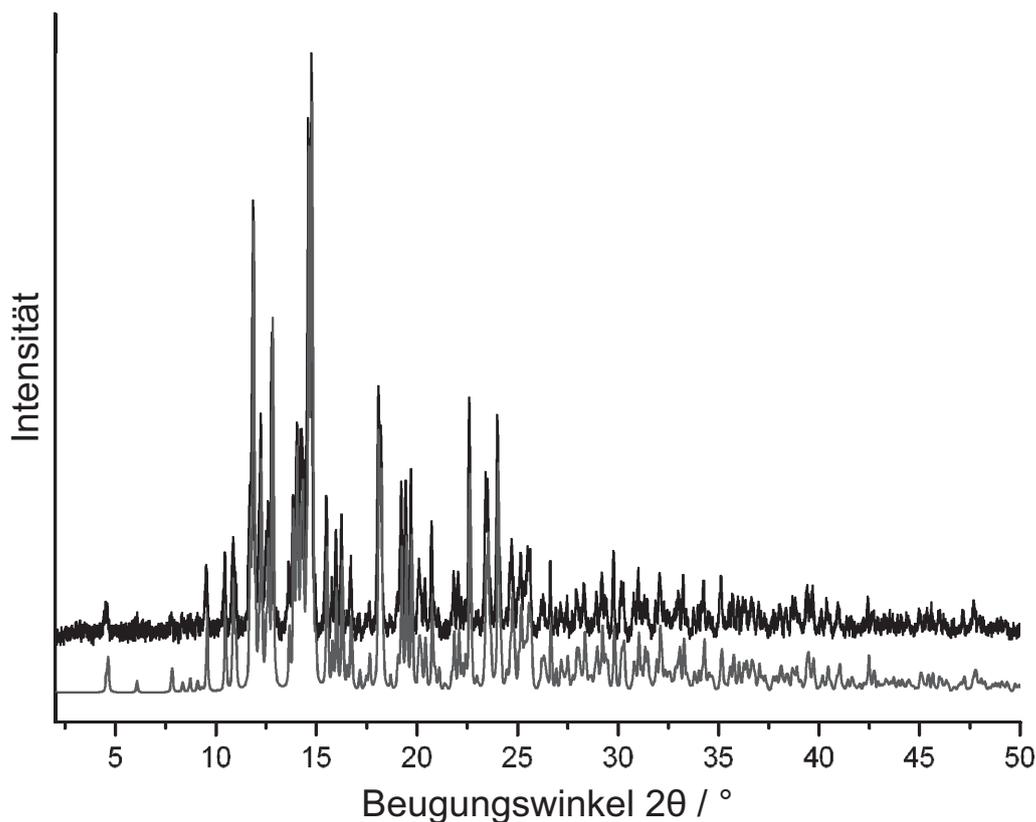


Abbildung 6.13: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von χ - $La_5Si_3N_9$ (oben) mit dem aus der verfeinerten, gemittelten Struktur simulierten Pulverdiffraktogramm (unten).

Außerdem konnte ein Einkristall isoliert werden, der nach der Einkristallröntgenbeugungsmessung am STOE IPDS Einkristalldiffraktometer vielversprechend aussah. So konnte der Kristall nach der Indizierung in der orthorhombischen Symmetrie $Pnma$ mit den Gitterparametern $a = 17.518(4)$ Å, $b = 5.513(2)$ Å und $c = 10.415(3)$ Å integriert werden (s. Tabelle 6.7). Nach einer Absorptionskorrektur mit den Programmen X-Shape und X-Red konnten die 1628 unabhängigen Datenpunkte mit *Direkten Methoden*^[24] gelöst und anschließend verfeinert werden. Die Strukturverfeinerung verlief ohne Probleme bis zu den Gütefaktoren $R_1 = 0.0410$ und $wR_2 = 0.0793$. Der Wert des „Goodness of Fit“ (*Goof*) liegt mit 2.272 jedoch deutlich zu hoch, was eventuell auf eine falsche Symmetrie hindeutet. Beim überprüfen der Symmetrie mit dem Programm PLATON konnte diese jedoch zweifellos bestätigt werden. Beim betrachten der anisotropen Auslenkungsparameter zeigen sich außerdem stark ausgedehnte längliche Temperaturfaktoren an den Stickstoffatomen. Diejenigen der Silicium- und Lanthanatome hingegen sind nicht merklich vergrößert. Dafür gibt es aber zwei La-Positionen, die zu Splitpositionen führen. Sämtliche Versuche scheiterten, über Symmetrieabbau zu einer Verkleinerung der länglichen Auslenkungsparameter und Auflösung der Splitpositionen zu gelangen. Trotz der niedrigeren Symmetrie wurden die Gütefaktoren bei allen Versuchen deutlich schlechter. Die Kristallstruktur, wie sie nach der Verfeinerung vorliegt, ist in Abbildung 6.14 entlang b und in Abbildung 6.15 entlang

c dargestellt. Ähnlich wie in λ - $La_5Si_3N_9$ sind ebenfalls Stränge zu erkennen, die entlang b durch den Kristall verlaufen. Auf dem unteren Bild werden die Splitpositionen als Paare von La-Atomen sichtbar. Die Stränge in χ - $La_5Si_3N_9$ weisen aber einen deutlichen Unterschied verglichen mit denen aus λ - $La_5Si_3N_9$ auf. So zeigen in λ - $La_5Si_3N_9$ sämtliche verzweigten Seitenketten in dieselbe Richtung, wohingegen sie in den Verbindungen $Ce_5Si_3N_9$ und λ - $La_5Si_3N_9$ immer abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Dies führt dazu, dass in χ - $La_5Si_3N_9$ eine $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheit die kleinste Baueinheit ist, und nicht wie in λ - $La_5Si_3N_9$ zwei $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheiten zusammen die kleinste Baueinheit ($[Si_6N_{18}]^{30-}$ -Einheit) bilden.

Tabelle 6.7: Verfeinerte Strukturparameter und Gütefaktoren von χ - $La_5Si_3N_9$

Kristallsystem	orthorhombisch
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	904.91
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Gitterparameter [\AA]	$a = 17.518(4)$, $b = 5.513(2)$, $c = 10.415(2)$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 1005.8(3)$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 4$
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	5.976
F(000)	1560
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	21.120
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$3.0 \leq \theta \leq 29.0$
gemessene Reflexe	9311
symmetrieunabhängige Reflexe	1442
davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	1259
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfeinerten Parameter	104
R_{int}	0.0597
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [$e \text{ \AA}^{-3}$]	2.462, -3.128
Extinktionskoeffizient	0.00065(8)
$Goof$	2.272
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0487$; $wR_2 = 0.0798$
R -Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0410$; $wR_2 = 0.0793$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0120P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Die verfeinerten Wyckoff-Positionen, Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter, sowie die Bindungslängen und -winkel sind im Anhang in den Tabelle 15.14 – 15.17 angegeben.

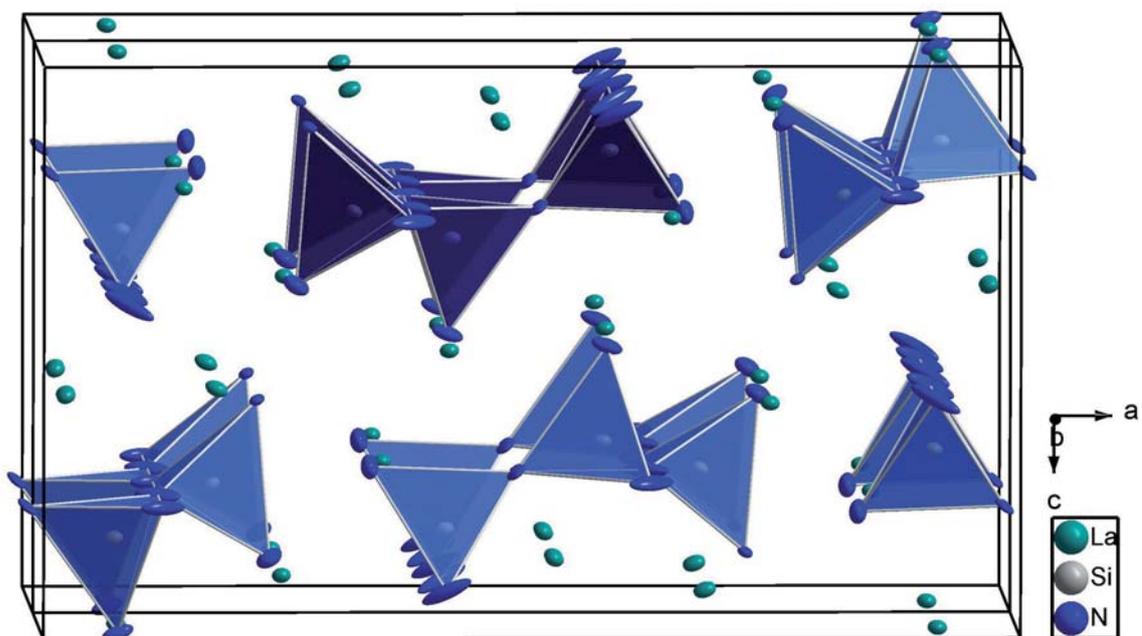


Abbildung 6.14: Elementarzellen von χ - $La_5Si_3N_9$ entlang [010].

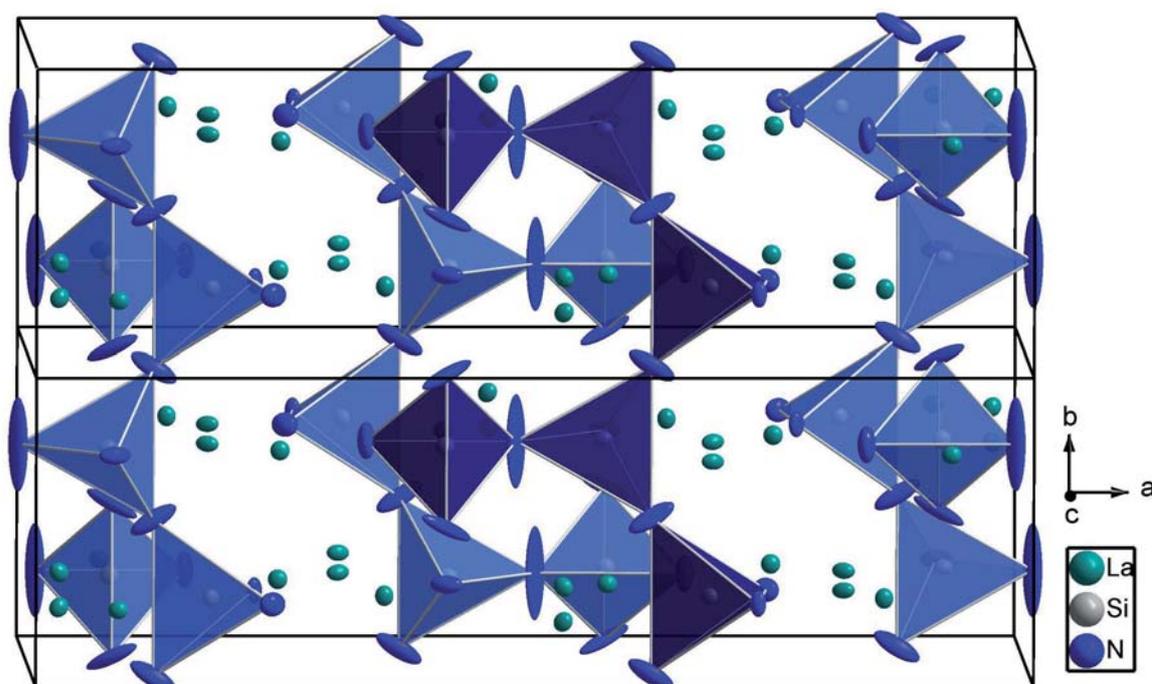


Abbildung 6.15: Elementarzellen von χ - $La_5Si_3N_9$ entlang [001].

Bei näherer Betrachtung der anisotropen Auslenkungsparameter der N-Atome des Kettensilicats kann man erkennen, dass sich die größten Auslenkungsparameter an den

Seitenketten befinden. Innerhalb der Kette sind sie deutlich kleiner (s. Abbildung 6.16). Außerdem erscheinen die Auslenkungsparameter der verbrückenden Stickstoffatome gestreckter, verglichen mit den endständigen innerhalb der Kette. Die endständigen Stickstoffatome der Q^1 -Tetraeder hingegen weisen ebenfalls deutlich vergrößerte Auslenkungsparameter auf. Die großen Auslenkungsparameter sind auch dafür verantwortlich, dass die erhaltenen Si-N-Abstände und N-Si-N-Winkel hohe Standardabweichungen aufweisen. So besitzt das N-Atom mit dem größten Auslenkungsparameter Si-N-Abstände von 1.64(2) und 1.65(2) Å. Berücksichtigt man jedoch die Möglichkeit, dass sich das N-Atom am Rand des Auslenkungsparameter aufhält, so steigt der Si-N-Abstand deutlich an. Die restlichen Bindungslängen Si-N liegen im Bereich 1.70(2) – 1.76(2) Å. Die Bindungswinkel N-Si-N liegen allesamt im üblichen Bereich von 101.0(8) – 114.7(7)°.

6.8 Modulation

Betrachtet man die in den Abbildungen 6.14 und 6.15 dargestellte Struktur von χ - $La_5Si_3N_9$, ist es naheliegend von einer Modulation der Struktur auszugehen. Dazu muss man sich eine statische Auslenkung der Tetraeder vorstellen, die mit einer Schwingung entlang der Ketten beschrieben werden kann. Dabei sind die Tetraeder dort am stärksten deplaziert, wo die Auslenkungsparameter am größten sind. Man erkennt außerdem, dass die Auslenkung eines einzelnen Tetraeders eine Auslenkung im nächsten Tetraeder und immer so weiter bedingt. Dabei bewegen sich die Tetraeder um das Siliciumatom in ihrem Zentrum, das aufgrund des kleinen Auslenkungsparameters als nahezu fixer Punkt angesehen werden kann. Geht man nun davon aus, dass das Tetraeder, das sich in Abbildung 6.16 links oben befindet, entlang des links oben gelegenen Pfeils ausgelenkt ist, werden sämtliche anderen Tetraeder mitbewegt. Beispielhaft wurde eine mögliche Auslenkungsfolge der Tetraeder mit Pfeilen angedeutet. Man erkennt, dass sich diese Auslenkung entlang der gesamte Kette zeigen. Diese systematische Auslenkung der Verbindung kann somit durch eine stehende Welle dargestellt werden. Es zeigt sich also, dass die Struktur von χ - $La_5Si_3N_9$ eine vierte Dimension benötigt, um sie vollständig zu beschreiben. Die erneute Auswertung der Einkristalldaten hat gezeigt, dass Satellitenreflexe im reziproken Raum vorhanden sind aus denen ein q -Vektor bestimmt werden konnte. Die anschließenden Verfeinerungen führten für die verwendeten Superraumgruppen jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis.

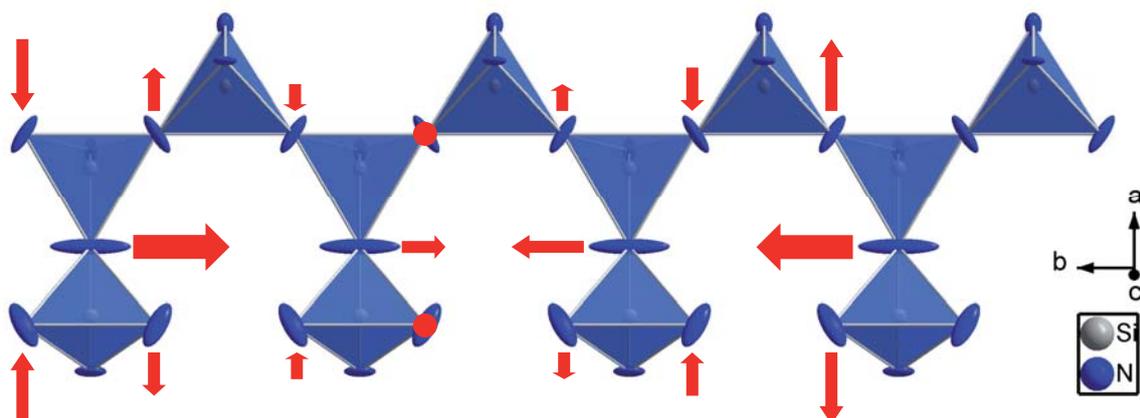


Abbildung 6.16: Darstellung einer Modulation der verfeinerten, gemittelten Struktur von χ - $La_5Si_3N_9$.

6.9 MAPLE Berechnung an χ - $La_5Si_3N_9$

Zur weiteren Überprüfung der Struktur wurden MAPLE-Berechnungen an χ - $La_5Si_3N_9$ durchgeführt. Diese konnten problemlos durchgeführt werden, was angesichts der gemittelten modulierten Struktur und der resultierenden großen Auslenkungsparameter nicht zu erwarten war. Die Ergebnisse sind in den Tabelle 6.8 und 6.9 zusammengefasst. Beim Vergleich des Gesamt-MAPLE-Wertes für die Struktur mit den Werten der Verbindungen LaN und Si_3N_4 nach Gleichung 6.3 ergibt sich eine Differenz von lediglich 1.2 %, was einen guten Wert für diese nicht optimal verfeinerbare Strukturen darstellt.



Tabelle 6.8: MAPLE-Werte der Verbindungen LaN , Si_3N_4 und χ - $La_5Si_3N_9$

Verbindung	MAPLE-Wert [kJ/mol]
LaN	8242
Si_3N_4	53350
$5 LaN + Si_3N_4$	94560
χ - $La_5Si_3N_9$	95701
Δ	1141 = 1.2 %

Die partiellen MAPLE-Werte von χ - $La_5Si_3N_9$ lagen ebenfalls alle innerhalb der üblichen, in der Literatur angegebenen Bereiche. Lediglich die N^{3-} -Ionen liegen etwas unterhalb dieses Bereichs, was vermutlich auf die Endständigkeit der meisten N^{3-} -Ionen zurückzuführen ist. Die Vergleichswerte stammen überwiegend von komplett vernetzten

Gerüststrukturen. Die partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Ionen sind in Tabelle 6.9 dargestellt.

Die MAPLE-Rechnungen bestätigen somit die Ergebnisse der Strukturverfeinerung, trotz der großen Auslenkungsparameter einiger Stickstoffpositionen.

Tabelle 6.9: Partielle MAPLE-Werte aller Atome in χ - $La_5Si_3N_9$ in kJ/mol. Übliche Bereiche für die unterschiedlichen Atome: La^{3+} : 3500 - 5000; Si^{4+} : 9000 – 10200; N^{3-} : 5000 – 6500 kJ/mol^[139-143]

	Ladung	partielle MAPLE-Werte [kJ/mol]
La1	+3	4098
La2	+3	3764
La3	+3	3954
La4	+3	4312
La5	+3	4233
Si1	+4	10076
Si2	+4	10592
Si3	+4	10206
N1	-3	4629
N2	-3	5499
N3	-3	4844
N4	-3	4702
N5	-3	4847
N6	-3	5529
N7	-3	4467

6.10 Diskussion der Modifikationen von $La_5Si_3N_9$

Beim Vergleich der beiden Strukturtypen von λ - $La_5Si_3N_9$ und χ - $La_5Si_3N_9$ zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit der Verknüpfungsmuster der Silicatstruktur. In beiden Verbindungen ist die kleinste Baueinheit eine $[Si_3N_9]^{15-}$ -Einheit, die aus jeweils einem Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Tetraeder besteht. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Seitenketten in χ - $La_5Si_3N_9$ alle in dieselbe Richtung zeigen und nicht abwechselnd in die eine oder die andere, wie in λ - $La_5Si_3N_9$. Dadurch verringert sich die Symmetrie von $Cmca$ für λ - $La_5Si_3N_9$ in die Untergruppe $Pnma$. Durch die Verringerung des Volumens handelt es sich dabei jedoch nicht um eine klassengleiche Untergruppe (k_2). Letztlich wird ausgehend von $Cmca$ die

a -Achse zur c -Achse, die b -Achse halbiert und die c -Achse wird zur a -Achse, die sich dabei aber leicht verlängert. Der Grund hierfür ist in Abbildung 6.17 zu erkennen. Da die Q^1 -Tetraeder in λ - $La_5Si_3N_9$ immer abwechselnd in entgegen gesetzte Richtungen zeigen, öffnet dies genügend Raum für den Q^1 -Tetraeder der nächsten Kette. Dieser überlappt dadurch deutlich mit dem Q^1 -Tetraeder der ersten Kette. In χ - $La_5Si_3N_9$ zeigen alle Tetraeder in dieselbe Richtung, wodurch sich die Ketten lediglich locker aneinander annähern. Dadurch, dass keine Überlappung möglich ist, muss die betreffende a -Achse gegenüber der c -Achse in λ - $La_5Si_3N_9$ vergrößert werden. Dadurch ist das Volumen von χ - $La_5Si_3N_9$ mit $V = 1005.8(3) \text{ \AA}^3$ deutlich größer als die Hälfte des Volumens von λ - $La_5Si_3N_9$ $V = 1899.3(7) \text{ \AA}^3$.

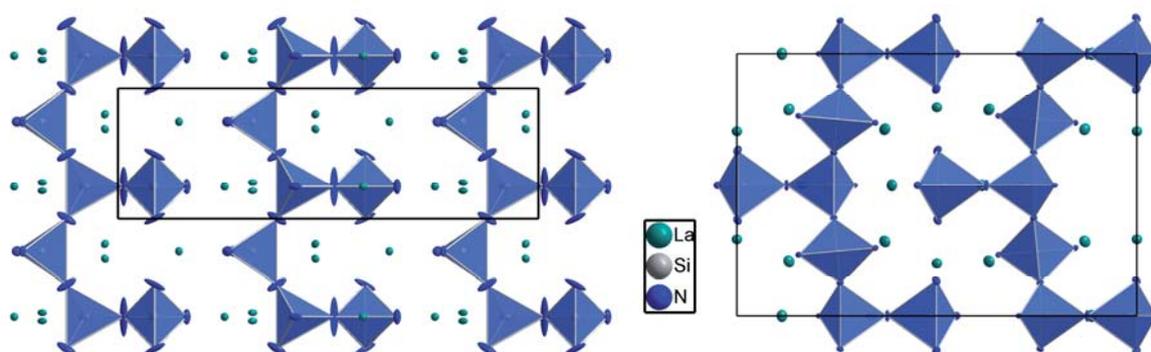


Abbildung 6.17: Verzahnung der Ketten in χ - $La_5Si_3N_9$ (links) und λ - $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) (rechts).

Beim Vergleich der Abstände Si-N und Winkel N-Si-N von λ - $La_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) und χ - $La_5Si_3N_9$ zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Da aber der Q^1 -Tetraeder in χ - $La_5Si_3N_9$ sehr große anisotrope Auslenkungsparameter aufweist, ist anzunehmen, dass sich die Abstände und Winkel durch Verdrehung der Tetraeder zueinander noch verändern und eher vergrößern werden. Die Winkel sind bei beiden Verbindungen nahezu identisch. Die Koordinationen der Seltenerdionen beträgt in λ - $La_5Si_3N_9$ 6 – 10 und in χ - $La_5Si_3N_9$ 6 – 8.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Verbindungen ist es unklar, welche der beiden Modifikationen energetisch günstiger ist. Aufgrund der höheren Synthesetemperatur der modulierten Verbindung χ - $La_5Si_3N_9$ gegenüber von λ - $La_5Si_3N_9$ scheint jedoch das modulierte Silicat (χ - $La_5Si_3N_9$) das kinetisch bevorzugte, und das nicht modulierte Silicat (λ - $La_5Si_3N_9$) die thermodynamisch stabilere Modifikation zu sein.

7 Das Schichtsilicat $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$)

7.1 Synthese

Für die Synthese von $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ wurden 53.8 mg (0.25 mmol) $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$, 175.6 mg (2.0 mmol) Strontium, 46.3 mg Lanthan (0.33 mmol) und 60.2 mg SiO_2 (1.00 mmol) eingewogen und anschließend in einem Wolframtiegel im Hochfrequenzofen erhitzt. Dazu wurde das Reaktionsgemenge unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 1 h zunächst auf 1000 °C und anschließend in 10 h auf 1400 °C erhitzt. Die Abkühlung auf 800 °C erfolgte über einen Zeitraum von 25 h. Zuletzt wurde innerhalb einer weiteren Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dadurch erhaltene Produkt bestand aus zwei Phasen, einem farblosen bis hellgelben lockeren Pulver und einem darunter liegenden kristallinen Bodensatz, der aus großen farblosen Kristallen bestand.

7.2 Elementaranalyse

Vom erhaltenen kristallinen Produkt am Tiegelboden wurden EDX-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 7.1 aufgeführt sind. Dabei zeigt sich eine unterschiedliche Zusammensetzung der Probe bei den einzelnen Messungen. Das molare Verhältnis von Sr zu La unterschied sich deutlich mit Werten von etwa 11 : 1 bis fast 1 : 1. Das molare Verhältnis aus der Summe beider Schweratome (Sr + La) zu Silicium lag jedoch stets bei Werten zwischen 1.5 : 1 und etwa 0.9 : 1. Die Verteilung von O : N liegt jeweils bei etwa 2 : 1 bis 1 : 1. Bei Normierung auf den Siliciumgehalt der Probe (Normierung auf 5 Si-Atome pro Formeleinheit) ergeben sich die in Tabelle 7.1 aufgeführten Summenformeln. Die EDX-Analysen lassen folglich den Schluss zu, dass es sich bei den gemessenen Kristallen um eine Phase mit deutlicher Phasenbreite handelt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde folglich ein Kristall aus dem Bodensatz des Tiegels am Einkristallröntgendiffraktometer gemessen und daraus die Kristallstruktur bestimmt, um auf diesem Wege zu einer Aussage über die chemische Zusammensetzung der Verbindung und die atomaren Verhältnisse zu kommen.

Tabelle 7.1: EDX-Analyse von $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$)

	$\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ [Atom-%]				th. Werte [Atom-%]	
					min	max
N	27.7	21.8	24.8	35.0	38.1	52.4
O	31.5	37.5	45.3	34.4	14.3	-
Si	19.3	16.4	14.4	16.0	23.8	23.8
Sr	12.0	22.3	13.3	8.5	23.8	9.5
La	9.5	2.0	2.2	6.1	-	14.3
	$\text{Sr}_{3.1}\text{La}_{2.5}\text{Si}_5\text{N}_{7.2}\text{O}_{8.2}$	$\text{Sr}_{6.8}\text{La}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_{6.7}\text{O}_{11.4}$	$\text{Sr}_{4.6}\text{La}_{0.8}\text{Si}_5\text{N}_{8.6}\text{O}_{15.7}$	$\text{Sr}_{2.6}\text{La}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{10.9}\text{O}_{10.8}$	$\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{La}_3\text{Si}_5\text{N}_{11}$

7.3 Pulverdiffraktometrie

Zusätzlich wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, welche in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Da es nicht möglich war, die pulvrige Phase vollständig von der kristallinen zu trennen, konnte kein reines Diffraktogramm von $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ aufgenommen werden. Somit enthalten alle gemessenen Diffraktogramme eine unterschiedliche Anzahl an Fremdphasen in unterschiedlicher Menge.

Im Diffraktogramm in Abbildung 7.1 oben ist die enthaltene Fremdphase deutlich zu erkennen, jedoch gelang es nicht, diese zu identifizieren. Es konnte lediglich ein Teil der Fremdphase isoliert werden, um diese phasenrein zu messen. Dadurch konnten alle Reflexe entweder der Fremdphase oder der Verbindung $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ zugeordnet werden, was eine deutlich bessere Vergleichbarkeit der Diagramme zuließ. Der $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ Anteil im gezeigten Diagramm ist relativ gering. Anhand des simulierten Pulverdiffraktogramms, das aus den Daten der Einkristallstrukturverfeinerung berechnet und zum besseren Vergleich gegenübergestellt wurde, lässt sich aber eindeutig erkennen, dass die Messung einem Gemenge der unbekanntenen Fremdphase und $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ entspricht.

Aus Ansätzen, zur Darstellung von $\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$, die in unserer Arbeitsgruppe von Cora Hecht ohne Lanthanzusatz durchgeführt wurden, konnte ein Pulverdiffraktogramm mit hoher Reinheit aufgenommen werden. Die Gitterparameter der Verbindung $\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$, von der keine Einkristalle erhalten werden konnten, und die der Verbindung $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) unterscheiden sich dabei nur geringfügig. Die unbekanntene Fremdphase ist lediglich anhand des höchsten Reflexes noch zu erkennen und somit auf ein erkennbares Minimum reduziert. Dafür zeigt sich eine zusätzliche Verunreinigung in Form der sehr stabilen Verbindung $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, die jedoch lediglich in geringen Mengen vorhanden ist.

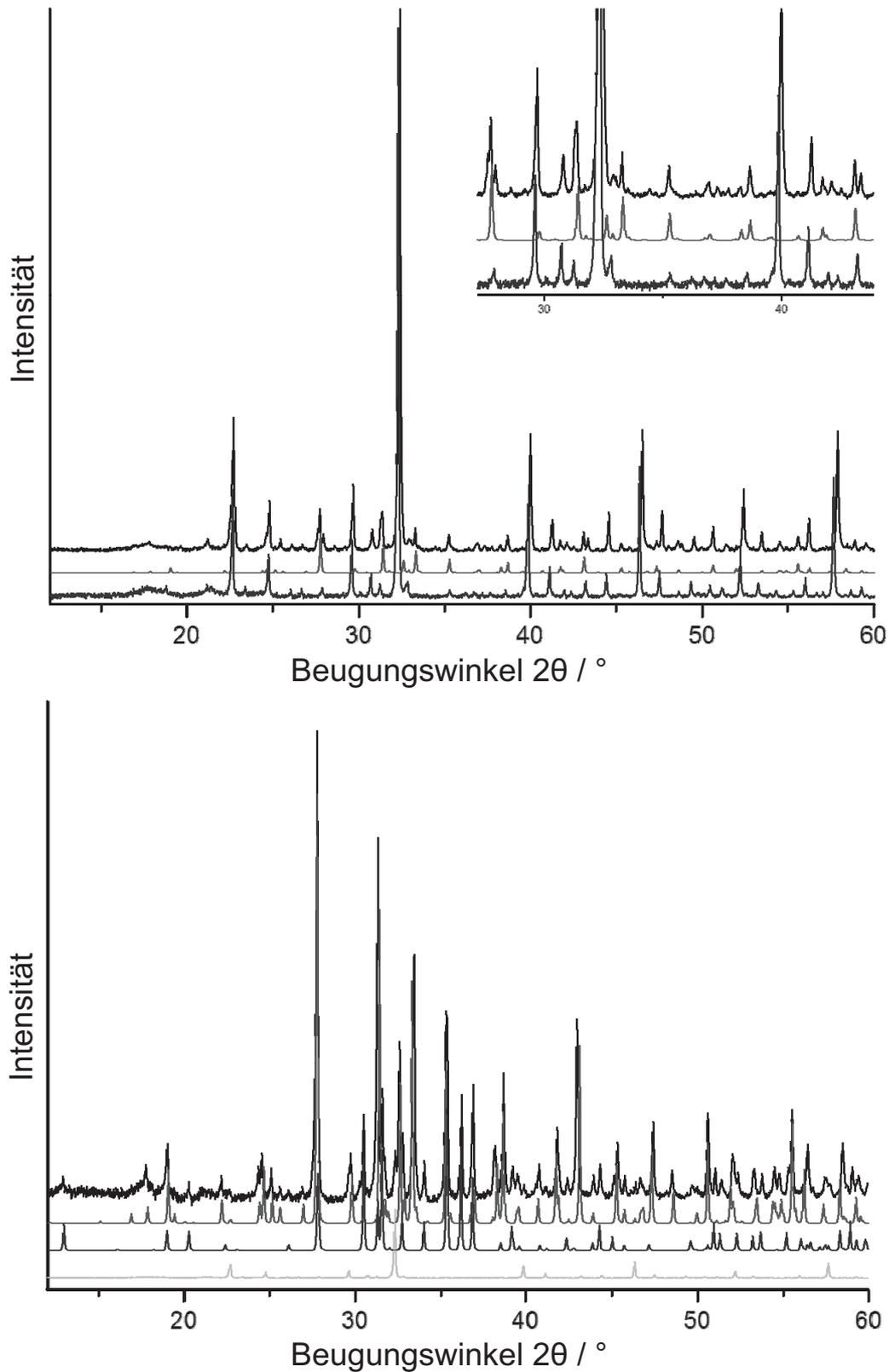


Abbildung 7.1: Pulverdiffraktogramme: oben: $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ gemessen (oben) und simuliert (mitte) mit großem Anteil einer unbekanntes Fremdphase (unten); unten: $\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$ gemessen (oben) und $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ simuliert (2. v. oben) mit Anteilen an $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (2. v. unten) und wenig der unbekanntes Fremdphase (unten).

7.4 Röntgenographische Strukturaufklärung

7.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenmessung erfolgte an einem Enraf-Nonius Kappa-CCD mit $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Absorptionskorrektur wurde anschließend mit dem Programm SADABS^[122] durchgeführt. Die Integration der Messdaten ergab eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 9.304 (2) \text{ \AA}$, $b = 23.480 (5) \text{ \AA}$, $c = 5.373 (1) \text{ \AA}$ und $V = 1173.75 (5) \text{ \AA}^3$. Bei der Überprüfung der Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP^[128] ergaben sich die Raumgruppen *Ama2*, *Cmcm* und *Cmc2₁* als mögliche Lösungen. Bei der anschließenden Strukturlösung und -verfeinerung in den jeweiligen Raumgruppen mit den Programmen SHELXS^[126] und SHELXL^[127] wurde jedoch lediglich in der Raumgruppe *Ama2* ein zufriedenstellendes Ergebnis mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0290$ und $wR_2 = 0.0479$ erhalten.

Bei der Strukturverfeinerung wurden vier Schweratompositionen erhalten. Zuerst wurden diese nur mit Sr besetzt, da von der Summenformel $\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$ ausgegangen wurde. Allerdings wurden bei EDX-Analysen kleine, aber dennoch signifikante Mengen an La detektiert, wie in Kapitel 7.2 beschrieben. Daher musste von einem gewissen Lanthangehalt in der Summenformel und somit auch im Kristall ausgegangen werden. Aufgrund der verfeinerten Kristallstruktur konnte die korrekte Summenformel nur im Bereich zwischen den beiden extremen Grenzformeln $\text{Sr}_5\text{Si}_5\text{N}_8\text{O}_3$ und $\text{Sr}_2\text{La}_3\text{Si}_5\text{N}_{11}$ liegen. Denn bei konstanter Zahl der Atome können zum Ladungsausgleich lediglich Sr und La beziehungsweise O und N in gleichem Maße substituiert werden. Somit ergibt sich eine maximal mögliche Ladung für alle Kationen von +33, bei Besetzung aller elf Anionenpositionen mit N^{3-} und eine minimale Ladung aller Kationen für die Besetzung aller Schweratomlagen mit Sr^{2+} und Si^{4+} von +30. Das führt zur allgemeinen Summenformel $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ mit $0 \leq x \leq 3$. Aufgrund der unbekanntens Zusammensetzung wurde eine statistische Verteilung von Sr und La angenommen, allerdings mit der Ausnahme, dass keine der kristallographisch unabhängigen Lagen unterbesetzt sein durfte. Bei der freien Verfeinerung dieser Mischpositionen stellte sich heraus, dass eine Schweratomposition nahezu vollständig mit Sr, die restlichen Positionen unterschiedlich mit Sr und La besetzt waren. Dabei zeigte sich, dass ein deutlich größerer Anteil von 60 – 90 % der Schweratompositionen aus Sr bestand. Daraufhin wurden auch die Leichtatompositionen als statistisch verteilte Mischbesetzung von O und N verfeinert. Dabei ergab sich für zwei der acht kristallographisch unabhängigen O- bzw. N-Positionen eine stark überwiegende O-Besetzung und für eine weitere, eine deutlich

überwiegende N-Besetzung. Auf die anderen Leichtatompositionen waren die N- und O-Atome unterschiedlich verteilt, wobei der Stickstoffanteil mit 60 – 85 % deutlich überwog. Diese freie Verfeinerung führte zu einer Summenformel von $\text{Sr}_{4.08}\text{La}_{0.92}\text{Si}_5\text{N}_{7.01}\text{O}_{3.98}$, was jedoch zu einer Restladung der Verbindung von +1,93 führte und somit unmöglich wäre. Um bei der Verfeinerung Ladungsneutralität zu gewährleisten, wurde daraufhin die Bedingung eingeführt, dass die Summe der Ladungen aller Kationen (Si^{4+} , Sr^{2+} , La^{3+}) gleich der Summe aller Anionen (N^{3-} , O^{2-}) sein muss. Dies erfolgte in SHELXL^[127] mit Hilfe des „SUMP“-Befehls. Dabei wurden für die mischbesetzten Schweratomlagen jeweils unterschiedliche Besetzungsfaktoren frei verfeinert. Die zuvor frei verfeinerte reine Sr^{2+} -Position wurde dabei nicht berücksichtigt, sondern vollständig mit Sr^{2+} besetzt. Zum Schluss wurde noch versucht die N- und O-Positionen aus den Röntgendaten zu bestimmen. Dabei zeigte sich eine klare Aufteilung auf die endständigen und die verbrückenden Atome. So waren die beiden endständigen Positionen des Q^2 -Tetraeders im Dreiering zu 94 % mit Sauerstoff und alle verbrückenden Positionen mit einem Anteil von 97 % Stickstoff besetzt. Die Verfeinerung konvergierte schließlich ohne Probleme und es wurden die zuvor schon erwähnten Gütefaktoren $R_1 = 0.0290$ und $wR_2 = 0.0479$ ($R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0505$ für alle Reflexe, $\text{Goof} = 1.058$) mit 1647 unabhängigen Datenpunkten, 121 verfeinerten Parametern und 8 Einschränkungen, erhalten. Die erhaltene Summenformel lautet $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$ und ergibt somit die allgemeine Formel $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ mit $x = 0.88$.

Die abschließenden Ergebnisse der Strukturverfeinerung wie Parameter und Gütefaktoren sind in Tabelle 7.2 zu finden. Die Besetzungsfaktoren aller Positionen, die verfeinerten Ortsparameter mit entsprechenden Wyckoff-Positionen sowie die Lagesymmetrien sind im Anhang in Tabelle 15.18 aufgeführt. Außerdem befinden sich im Anhang die anisotropen Auslenkungsfaktoren in Tabelle 15.19 und die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 15.20.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$

Kristallsystem	orthorhombisch
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	775.61
Raumgruppe	<i>Ama</i> 2
Diffraktometer	Enraf-Nonius Kappa-CCD
Strahlung [\AA]	Mo- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Monochromator	Graphit
Gitterparameter [\AA]	$a = 9.304(2)$; $b = 23.480(5)$; $c = 5.373(2)$
Winkel [$^\circ$]	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 1173.8(5)$
Formeleinheiten pro EZ (Z)	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4.389
F(000)	1414
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	22.388
Temperatur [K]	293 (2)
Messbereich [$^\circ$]	$3.47 \leq 2\theta \leq 28.97$
gemessene Reflexe	7184
symmetrieunabhängige Reflexe	1647
davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	1450
Zahl der verfeinerten Parameter	121
Zahl der Einschränkungen	8
R_{int}	0.0522
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\ \text{\AA}^{-3}$]	-0.854; 1.007
Extinktionskoeffizient	0.00018(4)
G_{ooF}	1.058
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0387$; $wR_2 = 0.0505$
R-Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0290$; $wR_2 = 0.0479$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2 F_0^2 + (0.0136P)^2]$ mit $P = [F_0^2 + 2F_c^2]/3$

7.4.2 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ mit $x = 0.88$ besteht aus eckenverknüpften SiX_4 -Tetraedern ($X = \text{O}, \text{N}$) mit einem molaren N : O Verhältnis von ca. 8.9 : 2.1. Die Kristallstruktur besteht aus Schichten entlang der *ac*-Ebene, die aus $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraedern aufgebaut sind. Die Tetraeder sind innerhalb der Schichten entlang der *c*-Richtung zu leicht verzerrten Dreierlingen und zu Zickzackketten verknüpft. Dabei verbinden die Zickzackketten die Dreierlinge miteinander, wie in Abbildung 7.2 oben und Abbildung 7.6 oben zu sehen ist. Das führt zu einer Art Doppelringschichten die eine Schichtdicke entlang der *b*-Achse aus zwei Dreier- und einem Sechsering aufweisen. Diese Schichten bilden eine Wellenform aus, indem die Dreierlinge entlang *a* von Schicht zu Schicht versetzt liegen. Diese Wellen können so übereinander gelegt werden, dass alle Wellenberge und -täler sozusagen „in Phase“ liegen. Dadurch wird ein Ineinandergreifen der Schichten ermöglicht. Beim Blick entlang *a* besteht die Schichtstruktur dagegen aus einem Kanal aus Sechsringen mit zwei zusätzlichen $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraeder. Diese sind entlang *b* genau gegenüber voneinander an den Sechsering geknüpft und zeigen weg von diesem (s. Abbildung 7.2). Mit diesen abstehenden Tetraedern greifen benachbarte Schichten wie ein Reißverschluss ineinander, ähnlich wie bei den Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Si}_5\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) (s. Kapitel 6.3.3). Zwischen den Schichten befindet sich ein Großteil der La- und Sr-Atome. Dabei liegen die mit Sr/La mischbesetzten Atome in den Zwischenschichten sowie in den Sechseringkanälen entlang *c*. Die Sr Atome hingegen liegen in den Sechseringkanälen entlang *a*, wie in Abbildung 7.2 zu erkennen ist.

Der Verknüpfungsgrad der $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraeder innerhalb der Schichten unterscheidet sich ebenfalls innerhalb der Dreier- und Sechseringe. So verknüpfen alle Tetraeder innerhalb der Sechseringe über alle vier Ecken die endständigen Tetraeder innerhalb der Dreierlinge jedoch nur über zwei Ecken. Somit befinden sich in jeder Elementarzelle jeweils 16 vollständig kondensierte Q^4 -Tetraeder und vier Q^2 -Tetraeder.

Der Kondensationsgrad $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) beträgt $\kappa = 5/11 \approx 0.4545$. Damit liegt er etwa in der Mitte zwischen dem erwarteten Kondensationsgrad für Schicht-(oxo)silicate, der bei etwa 0.4 liegt, und dem für Gerüst(oxo)silicate, der bei 0.5 liegt. Der im Vergleich zu reinen Oxosilicaten erhöhte Kondensationsgrad liegt beim Vergleich mit anderen Nitrido- und Oxonitridosilicaten jedoch im normalen Bereich. So ergibt sich z. B. für das Schichtsilicat $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ^[98] ein Kondensationsgrad von 0.5, was auf die dreifach verbrückenden Eigenschaften des Stickstoffs zurückzuführen ist. Da in $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) aber keine dreifach verbrückenden Stickstoffatome vorhanden sind, deutet der Wert $\kappa \approx 0.4545$ folglich eine höhere Vernetzung der Schichtstruktur an, hin zu einer Raumnetzstruktur.

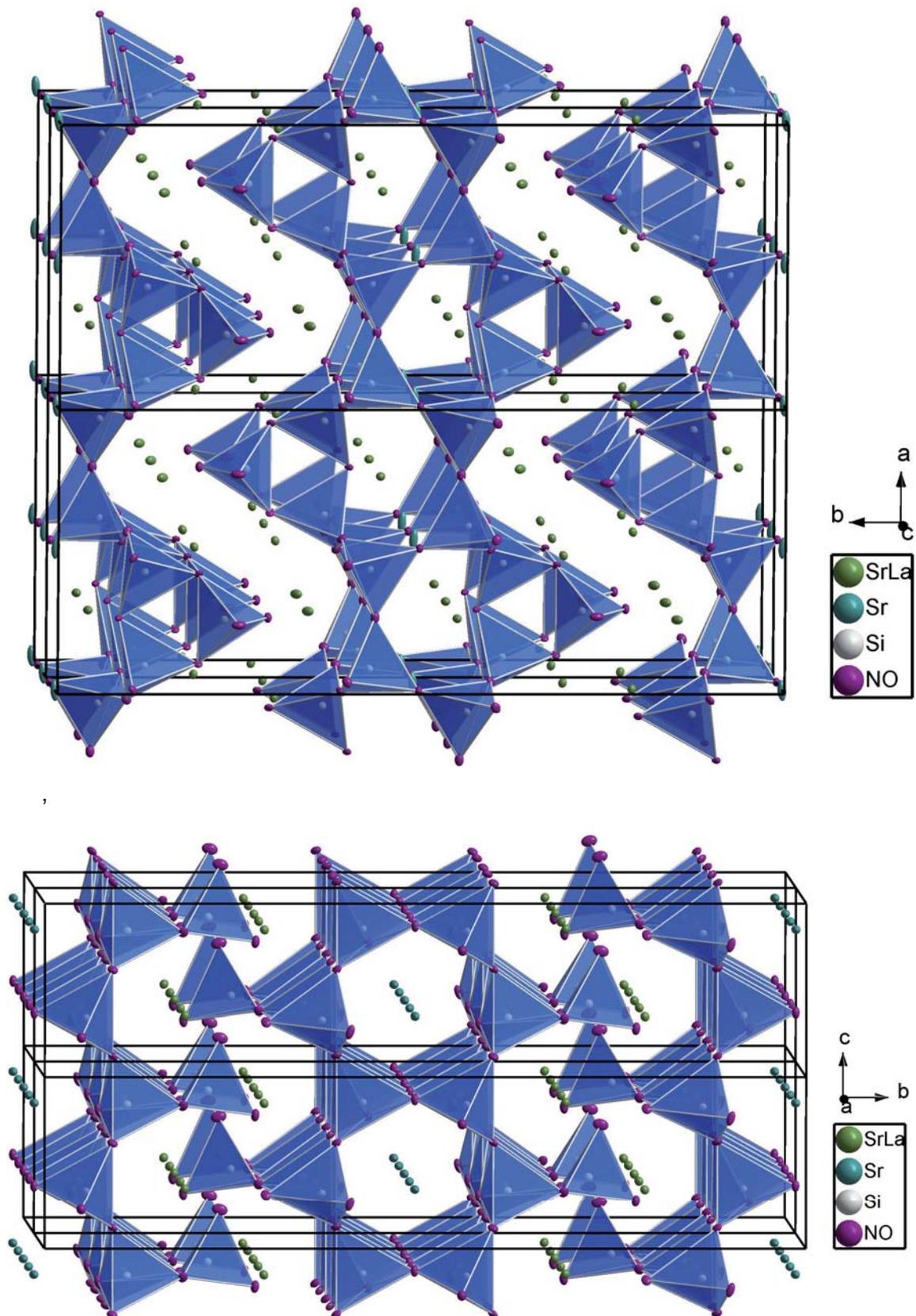


Abbildung 7.2: Darstellung der Schichtstruktur von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$ entlang [001] (oben) und entlang [100] (unten).

Wie bereits gezeigt, sind die mit Leichtatomen mischbesetzten Lagen in sauerstoff- und stickstoffreiche Positionen aufgeteilt. Dabei sind die beiden endständigen Positionen des Q^2 -Tetraeders im Dreiring zu 94 % mit Sauerstoff und alle verbrückenden Positionen mit einem Anteil von 97 % mit Stickstoff besetzt. Diese Verteilung wurde zur besseren Übersicht und um zu erkennen, welche Atompositionen sauerstoff- bzw. stickstoffreich sind in reine Sauerstoff und Stickstofflagen aufgeteilt und in Abbildung 7.3 dargestellt.

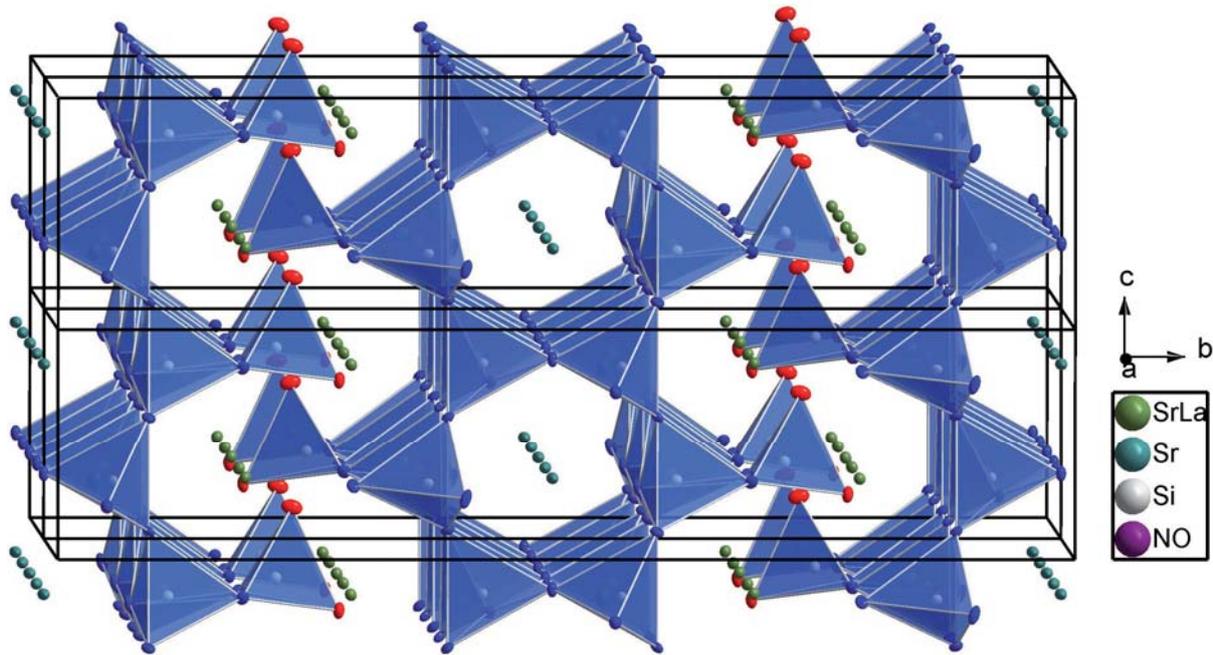


Abbildung 7.3: Darstellung der endständigen, sauerstoffreichen (rot) und der verbrückenden, stickstoffreichen (blau) Positionen von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$ entlang [100].

Die in den Tetraedern enthaltenen Si-O- bzw. Si-N-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.644 – 1.760 Å (s. Tabelle 15.20) und damit im zu erwartenden Bereich für Oxonitrido- bzw. Nitridosilicate.^[140,143,157,170] Für die beiden endständigen Positionen des Q^2 -Tetraeders ergeben sich dabei die mit Abstand kürzesten Bindungen mit 1.644 Å und 1.680 Å, wie in Abbildung 7.4 gezeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Positionen überwiegend von O-Atomen besetzt sind. Im Vergleich dazu liegen die restlichen Bindungslängen für die überwiegend mit N besetzten verbrückenden Positionen im Durchschnitt bei etwa 1.727 Å. Hinzu kommt, dass endständige Bindungen im Allgemeinen kürzere Abstände aufweisen als verbrückende.^[140,143,157,170] Die beobachteten Bindungslängen Si-O sind nur wenig länger als die für reine Oxosilicate, deren Mittelwert 1.619 Å beträgt.^[56] Dies weist ebenfalls auf eine Mischbesetzung mit deutlichem O-Anteil der endständigen Positionen hin, da normalerweise Si-N-Bindungen merklich länger als Si-O-Bindungen sind.

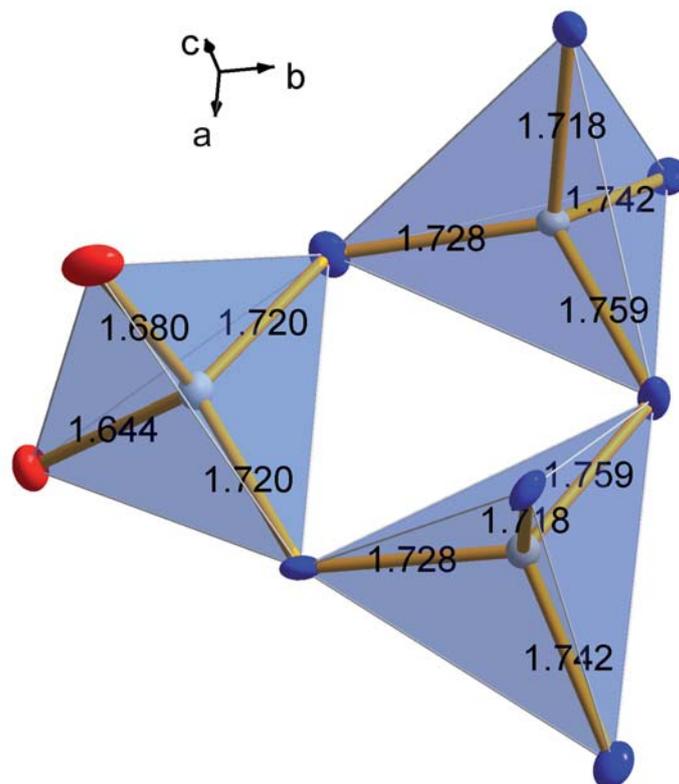


Abbildung 7.4: Bindungslängen innerhalb des Q^2 -Tetraeders mit deutlich verkürzten Si-O-Bindungen sowie den angrenzenden Q^4 -Tetraedern in Å.

Die Winkel N/O-Si-N/O innerhalb der Tetraeder weichen mit $104.6 - 118.1^\circ$ nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel mit 109.47° ab (s. Tabelle 15.20). Dennoch kommt es zu einer leichten Verzerrung der Tetraeder. Insgesamt liegen die Winkel aber im typischen Bereich für Oxonitridosilicate und ergeben im Mittel 109.4° , was dem Idealwert nahezu entspricht.

Die Sr- und La-Atome besetzen vier kristallographisch unabhängige Lagen in der Elementarzelle. Dabei werden Sr/La1, Sr/La2 und Sr/La3 von jeweils 7 mischbesetzten N/O-Liganden koordiniert, wie in Abbildung 7.5 gezeigt ist. Bei diesen Polyedern liegen die Metall-Ligand-Abstände zwischen 2.437 und 2.988 Å (siehe Tabelle 6). Die Positionen zwischen den einzelnen Schichten werden durch Sr/La1 und Sr/La3 besetzt, während sich Sr/La2 in den Kanälen entlang [001] befindet. Da die Dreieringe mit den Q^2 -Tetraedern die einzelnen Schichten begrenzen, besitzen Sr/La1 und Sr/La3 zwei sauerstoffreiche Koordinationsstellen im Gegensatz zu Sr/La2 und Sr4. Die sesselförmigen Sechseringkanäle entlang der *a*-Achse enthalten die einzigen nicht mischbesetzten Schweratompositionen mit Sr4. Diese scheinen 10-fach von mischbesetzten N/O-Liganden koordiniert zu werden (siehe Abbildung 7.5). Allerdings sind die Abstände der beiden Liganden N5 mit 3.454 Å sehr groß, wodurch bereits sechs Si-Atome mit geringeren Abständen vorhanden sind. Die Überprüfung der Koordinationsphären mit MAPLE (s. Kapitel 7.5) zeigte jedoch, dass die beiden Liganden

N5 noch einen, wenn auch kleinen Einfluss auf das Sr4-Atom haben. Für die beiden Liganden N3 ergeben sich ebenfalls große Bindungslängen mit 3.140 Å. Diese sind aber deutlich kürzer als die von Sr4-N5. Vermutlich handelt es sich beim Sr4-Atom dennoch um eine 8-fach Koordination, da anhand des großen Auslenkungsparameters des Sr4-Atoms mit $U_{11} = 0.0508$ darauf zu schließen ist, dass es sich dabei um eine Splittposition handelt. Daher wird das Strontiumatom vermutlich immer mehr zur ein oder anderen Richtung tendieren und somit von nur einem N3 bzw. einem N5 mit geringerem Abstand koordiniert, wodurch sich eine 8-fache Koordination ergibt (s. Abbildung 7.5).

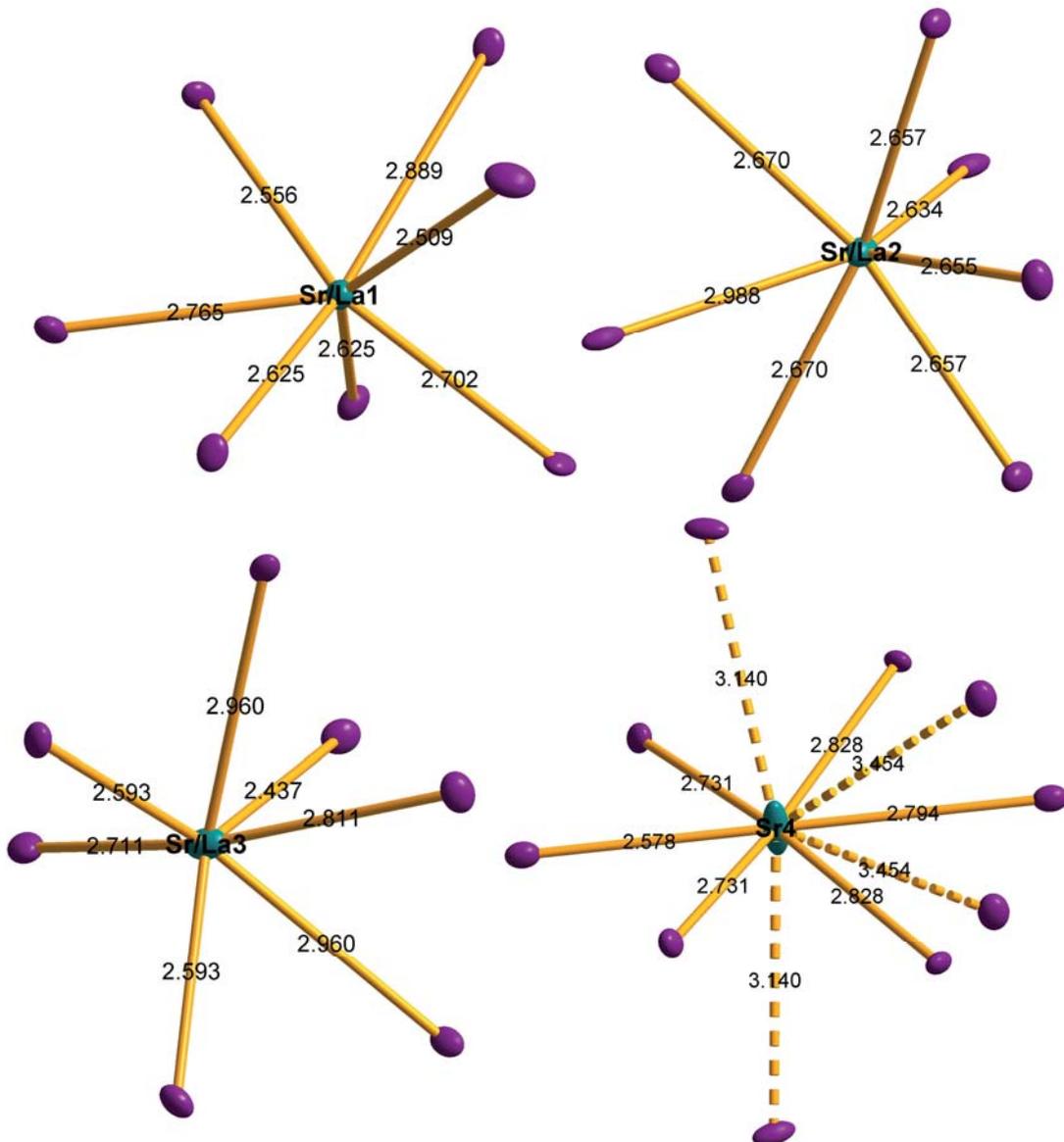
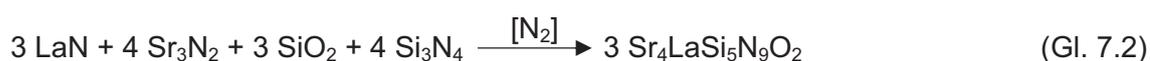


Abbildung 7.5: Koordinationspolyeder der Sr- und La-Atome in $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$.

7.5 MAPLE Berechnungen an $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($0 \leq x \leq 3$)

Für die theoretischen MAPLE-Berechnungen wurden einige Näherungen zur Vereinfachung der Rechnung vorgenommen. Die Mischbesetzungen der einzelnen Lagen wurden aufgehoben, indem jeder Lage genau eine Atomsorte zugeordnet wurde. Insgesamt wurde zudem auf Ladungsneutralität geachtet. Daher wurde als Summenformel $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ gewählt, da sie der tatsächlichen mit $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ und $x = 0.88$ am nächsten kommt. Bei den Sr/La-Positionen wurde für La die Lage Sr3 mit dem größten Gehalt an La (40 %) gewählt, die restlichen Positionen wurden mit Sr besetzt. Für die O/N-Positionen wurden, wie aus der Verfeinerung vorgegeben, die beiden sauerstoffreichen mit O und alle anderen mit N besetzt. Zum Vergleich wurden die MAPLE-Werte von LaN, SiO_2 , Si_3N_4 und der hypothetische Wert von „ Sr_3N_2 “ herangezogen. Allerdings existiert für „ Sr_3N_2 “ kein konkreter Wert, da diese Verbindung bisher unbekannt ist und das aus den Elementen hergestellte Strontiumnitrid aus einem Gemenge von Sr_2N und SrN besteht.^[171,172] Daher musste der Wert für „ Sr_3N_2 “ über die hypothetische Bildungsreaktion von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ aus Si_3N_4 und „ Sr_3N_2 “ nach Gleichung 1 berechnet werden. Da die Werte für $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ und Si_3N_4 bekannt sind, kann so der MAPLE-Wert für „ Sr_3N_2 “ erhalten werden. Dieser besitzt tendenziell eine größere Ungenauigkeit, da sich eventuelle Fehler durch Folgefehler verstärken können. Die MAPLE-Werte von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ wurden also anhand folgender Reaktionsgleichungen (Gl. 7.1 und Gl. 7.2) berechnet:



Für das berechnete „ Sr_3N_2 “ ergibt sich somit ein MAPLE-Wert von 13826 kJ/mol. Daraus kann ein Gesamtwert für $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ von 113158 kJ/mol errechnet werden. Der aus den Kristalldaten berechnete MAPLE-Wert von 114213 kJ/mol weicht davon um lediglich 0.92 % ab (s. Tabelle 1.6). Somit kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltene Kristallstruktur von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$ elektrostatisch sinnvoll ist.

Tabelle 7.3: MAPLE-Werte von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ und den zur Berechnung notwendigen Ausgangsverbindungen

Verbindung	MAPLE-Werte [kJ/mol]
Si_3N_4	53350
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	98135
Sr_3N_2	13826
Si_3N_4	53350
LaN	8242
SiO_2	15346
Sr_3N_2	13826
$\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$	113158

Die für $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ berechneten partiellen MAPLE-Werte, die in Tabelle 7.3 aufgeführt sind sowie die Größenordnungen der Werte innerhalb gleicher Atomsorten stimmen gut mit den Vergleichswerten überein. Dazu wurden zur besseren Beurteilung der erhaltenen Kristallstruktur weitere MAPLE-Berechnungen durchgeführt, bei denen der La-Gehalt erhöht bzw. die Besetzung der Leichtatompositionen leicht verändert wurde. Die Einzel- und Gesamtwerte dieser Strukturvarianten sind ebenfalls in Tabelle 7.4 aufgeführt. Für die Maximalbesetzung mit La ergibt sich mit $x = 3$ eine Summenformel von $\text{La}_3\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_{11}$ und nach Gleichung 7.3 ein Gesamt-MAPLE-Wert von 122860 kJ/mol.



Von diesem hypothetischen Wert weicht der berechnete Wert von 124167 kJ/mol um 1.05 % ab, wodurch dieser nur geringfügig schlechter ist als jener der verfeinerten Struktur. Die Einzelwerte stimmen überwiegend mit den Vergleichswerten überein. Lediglich für die beiden in der verfeinerten Struktur mit O besetzten Positionen, die aus Gründen der Ladungsneutralität mit N besetzt sind, ergeben sich etwas zu niedrige Werte.

Um zu zeigen, dass die Besetzung mit O und N sinnvoll gewählt wurde, wurden die O-Positionen willkürlich mit zwei N-Positionen vertauscht. Dadurch ergibt sich ein Gesamt-MAPLE-Wert von 111700 kJ/mol, der vom berechneten um 1.29 % abweicht und damit wiederum etwas schlechter ist als zuvor. Allerdings befinden sich die meisten der partiellen MAPLE-Werte weder im zu erwartenden Bereich, noch stimmen die Größenordnungen identischer Atomsorten untereinander überein. Vor allem für die vier Positionen, die vom N- bzw. O-Austausch betroffen sind, zeigen sich deutlich schlechtere Werte als für die restlichen Anionenpositionen.

Somit ergeben sich für die verfeinerte Struktur sowohl die besten Gesamt-MAPLE-Werte, als auch die besten Einzelwerte. Die sauerstoffreichen Positionen O7 und O8 zeigen zudem eine leichte bis deutliche Verschlechterung der jeweiligen Einzelwerte bei Besetzung mit N. Daher kann angenommen werden, dass die Aufteilung der Leichtatome bei der verfeinerten Struktur in sauerstoffreiche und stickstoffreiche Lagen durch Einführen zweier Besetzungsfaktoren sinnvoll gewählt wurde.

Tabelle 7.4: MAPLE-Werte bei unterschiedlicher Besetzung und unterschiedlichem La-Gehalt [kJ/mol]

LaSr₄Si₅O₂N₉		La₃Sr₂Si₅N₁₁		LaSr₄Si₅O₂N₉	
Verfeinerte Struktur		Maximaler La-Anteil		O willkürlich vertauscht	
Sr1	1846	La1	3976	Sr1	2716
Sr2	1935	Sr2	1842	Sr2	925
La3	3894	La3	4228	La3	4657
Sr4	1799	Sr4	1744	Sr4	745
Si1	9991	Si1	9823	Si1	9267
Si2	10441	Si2	10341	Si2	8820
Si3	9451	Si3	10542	Si3	12310
N1	5339	N1	5494	N1	5871
N2	5176	N2	5270	O2	3732
N3	5208	N3	5342	O3	3399
N4	5273	N4	5367	N4	5752
N5	5153	N5	5156	N5	6135
N6	5485	N6	5496	N6	4366
O7	2442	N7	4493	N7	3177
O8	2427	N8	4579	N8	3058
Gesamt-MAPLE-Wert [kJ/mol]					
114213		124167		111700	
Berechneter MAPLE-Wert [kJ/mol]					
113158		122860		113158	
Abweichung [%]					
0.92		1.05		1.29	

7.6 Diskussion

Der Aufbau der Verbindung $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ (mit $0 \leq x \leq 3$) ist verwandt mit der Struktur des Oxonitridoalumosilicat $\text{Ba}_3\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_{(4-x)}\text{O}_{(3+x)}$ ^[173], welches in der Raumgruppe *Pmmm* mit den Gitterparametern $a = 9.345$ (2), $b = 5.574$ (1) und $c = 7.665$ (2) kristallisiert. Da die möglichen Mischbesetzungen dieser Verbindung keine Auswirkung auf die Kristallstruktur haben, wird im Folgenden nur von der einfachstmöglichen Summenformel $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ die Rede sein. Dies gilt auch für $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$, weshalb dessen Kristallstruktur allgemein unter $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ zusammengefasst wird.

Beim Vergleich von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ mit $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ zeigen sich strukturelle Gemeinsamkeiten (s. Abbildung 7.6). Bei beiden Verbindungen ergibt sich ein Wert von 1 : 1 für das molare Verhältnis von Schweratomen : Siliciumatomen. Allerdings sind in der Elementarzelle von $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ mehr Anionen pro Siliciumatom mit $7 : 3 \approx 2.3$ enthalten als bei $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ mit $11 : 5 \approx 2.2$. Außerdem besitzen beide Strukturen als gleiches Bauelement die Dreieringe aus SiX_4 -Tetraedern. Diese sind bei $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ ebenfalls mit N und O mischbesetzt. Die Verknüpfung erfolgt ausschließlich über Ecken, wodurch entlang der *a*-Achse eine Zickzackkette aus Dreieringen entsteht, wie in Abbildung 7.6 unten und Abbildung 7.8 unten gezeigt. Bei den endständigen Tetraedern handelt es sich bei beiden Verbindungen um Q^2 -Tetraeder, der Rest der Kette besteht aus Q^4 -Tetraedern. Zwischen den wellenförmig aneinander angelagerten Schichten befinden sich alle Ba-Atome, die insgesamt zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen besetzen. Diese Positionen sind ähnlich angeordnet wie in $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ (siehe Abbildung 7.6 und Abbildung 7.8). Innerhalb der Dreieringe liegen die Si-Atome und die Leichtatome bei $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ in zueinander parallelen Ebenen, wodurch ein planarer Ring entsteht, wie in Abbildung 7.7 unten gezeigt wird. Im Gegensatz dazu ist die Spitze der Dreieringe in $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ deutlich abgewinkelt (siehe Abbildung 7.7 oben). Für einen besseren visuellen Vergleich der beiden Strukturen wurde in Abbildung 7.7 oben nur die halbe Elementarzelle entlang der *b*-Achse dargestellt. Bei vollständiger Darstellung befinden sich die restlichen Dreieringe und Zickzackketten in den freien Lücken, wodurch die Übersichtlichkeit verloren geht.

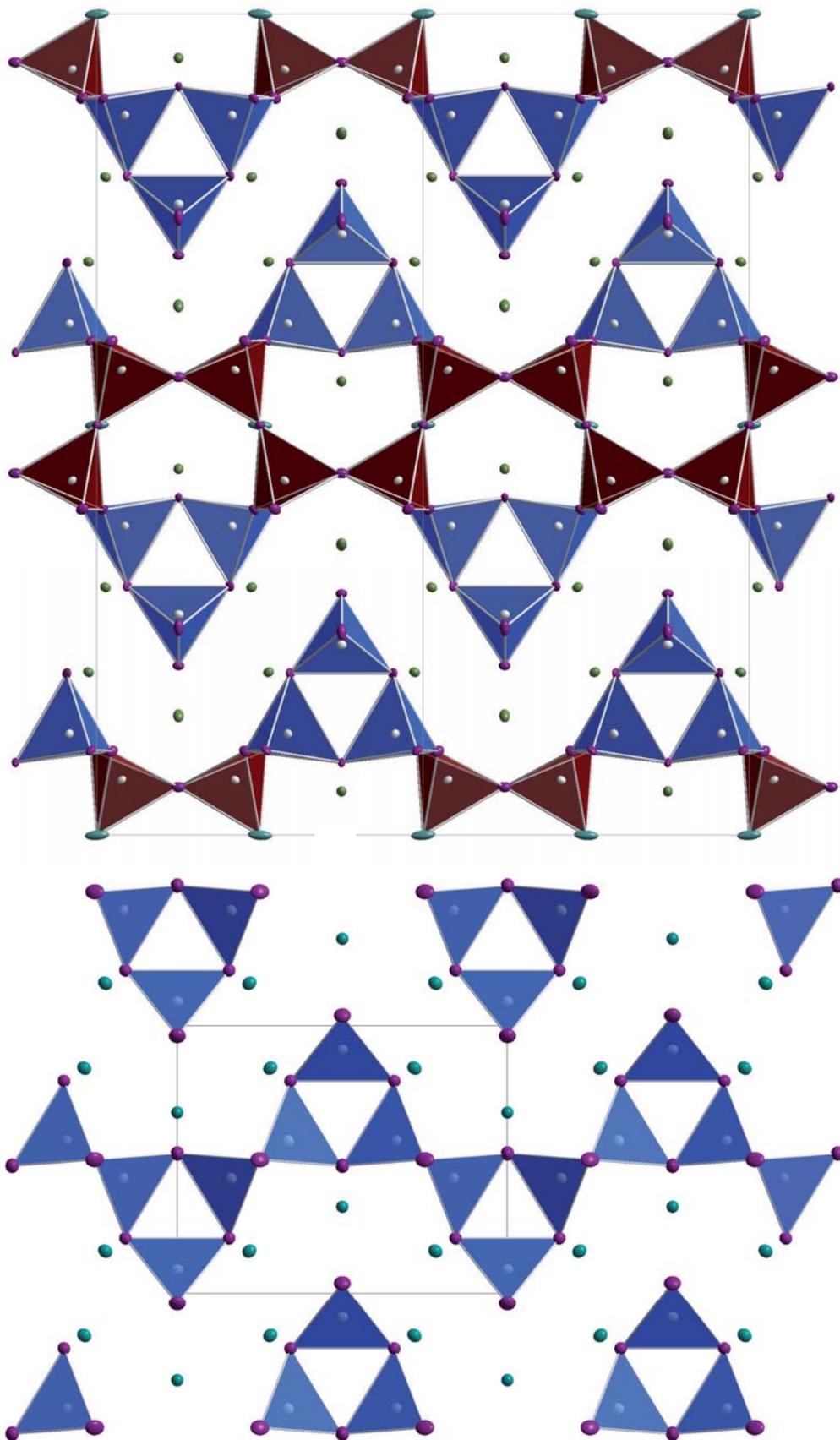


Abbildung 7.6: Vergleich der Struktur von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ mit Aufsicht entlang $[001]$ oben und $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ mit Aufsicht entlang $[010]$ unten.

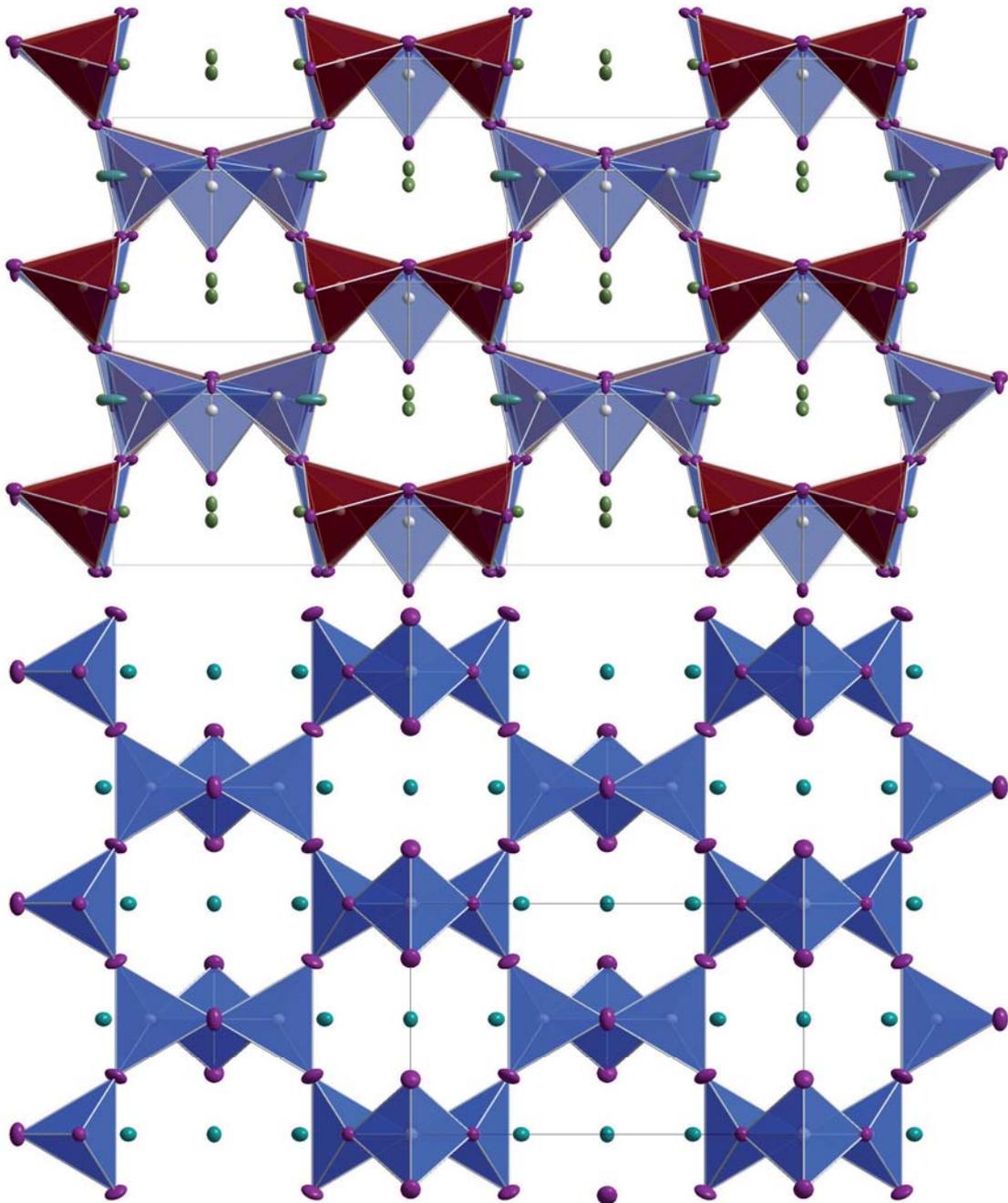


Abbildung 7.7: Abgewinkelte Dreieringe von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ mit Aufsicht entlang [010] (oben) und planare Dreieringe von $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ mit Aufsicht entlang [001] (unten).

Ein grundlegender Unterschied der beiden Kristallstrukturen ist in Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 zu erkennen und besteht aus den rot dargestellten Zickzackketten, die in $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ zwischen den Dreieringen in die Schicht eingeschoben sind. Dadurch wird die Elementarzelle um das 3-fache entlang der b -Achse ausgedehnt (bei $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ entspricht dies der c -Achse). Wird diese Zickzackkette entfernt und die dadurch entstandene Lücke geschlossen, indem die restlichen Ringe einander angenähert werden, ergibt sich eine dem $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ sehr ähnliche Struktur, wie in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt ist. Lediglich die Verkippung der übrigbleibenden Dreieringe in $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ unterscheidet sich deutlich von $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$.

Im direkten Vergleich sind allerdings trotz der Ähnlichkeiten auch bedeutende Unterschiede zu erkennen. Zunächst verzahnen die Dreieringe bei $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ mit denen der nächsten Schicht nur wenig. Dagegen liegen die Spitzen der Dreieringe benachbarter Schichten bei $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ beinahe auf derselben Höhe und verzahnen somit deutlich stärker. Der Grund dafür ist, dass Sr und La einen kleineren Radius besitzen als Ba. Dadurch können die Ringe näher zusammenrücken. Außerdem erklärt dies, warum die Ringe bei $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ nicht direkt miteinander verknüpft sind. Durch die kleineren Schweratome können sie ohne die Zickzackketten als „Platzhalter“ (sogenannte Spacer) keine Schichten mehr ausbilden. Das liegt daran, dass die einzelnen Q^4 -Tetraeder für eine direkte Verknüpfung zu weit miteinander überlappen würden, weshalb die Spacer benötigt werden. Ohne Spacer müsste sich die Struktur stark verzerren um eine Verknüpfung zu ermöglichen. Hinzu kommt, dass für eine Eckenverknüpfung zunächst die Verzerrung der Dreieringe aufgehoben werden müsste.

Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass es keine isotype Sr-Verbindung zu $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ gibt. Es ist durch den kleineren Ionenradius von Sr^{2+} vermutlich nicht möglich, die Dreieringe direkt miteinander zu verknüpfen. Dennoch zeigt sich, dass beide Verbindungen miteinander verwandt sind und einen ähnlichen Strukturaufbau besitzen.

Die Frage, ob die Variable x der Verbindung $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ tatsächlich über den gesamten möglichen Bereich mit $0 \leq x \leq 3$ variierbar ist, konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

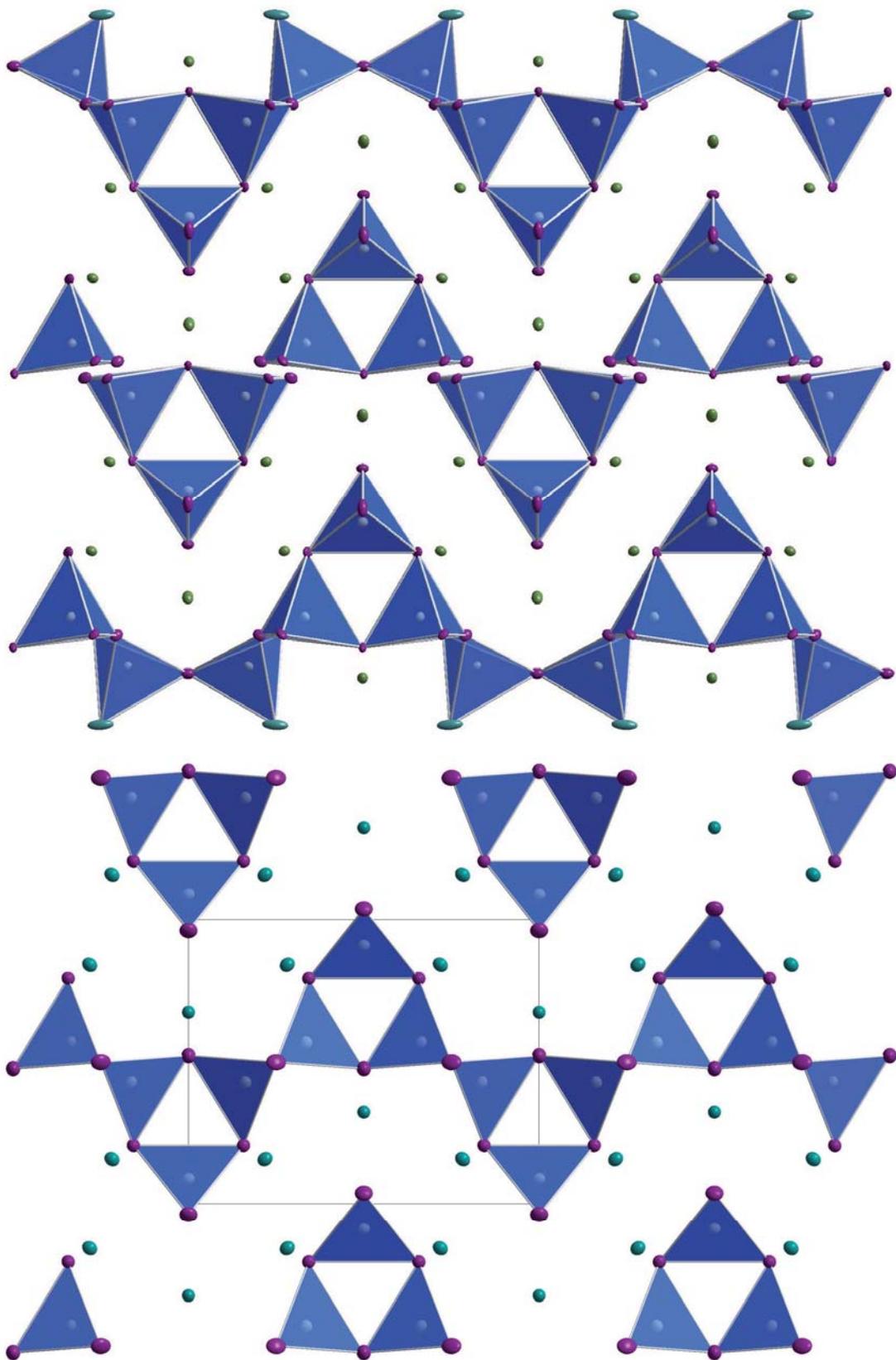
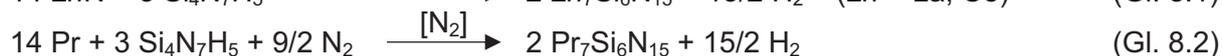
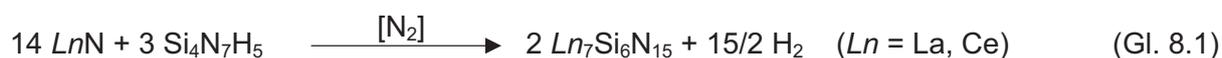


Abbildung 7.8: Gegenüberstellung der Dreerringteilstruktur von $\text{Sr}_4\text{LaSi}_5\text{N}_9\text{O}_2$ ohne dazwischen liegenden Zickzackketten entlang $[001]$ (oben) und $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ entlang $[010]$ (unten).

8 Die Gerüstsilicate $Ln_7Si_6N_{15}$ mit $Ln = La, Ce, Pr$

8.1 Synthese



Die Synthese der Verbindungen $La_7Si_6N_{15}$, $Ce_7Si_6N_{15}$ und $Pr_7Si_6N_{15}$ wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem Hochfrequenzofen durchgeführt. Dazu wurden zunächst die jeweiligen Nitride für die Synthesen von $La_7Si_6N_{15}$ und $Ce_7Si_6N_{15}$ aus den Elementen im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre bei 1600 °C hergestellt. Für die eigentliche Synthese (s. Gleichung 8.1) wurden daraufhin in einer Glovebox unter Schutzgas 7/6 mmol LnN ($LaN = 178.4$ mg; $CeN = 179.8$ mg) und 0.25 mmol $Si_4N_7H_5$ (53.8 mg) miteinander vermengt. Nach dem Transfer in einen Hochfrequenzofen wurde das Gemenge innerhalb von 60 h zunächst auf 1400 °C erhitzt. Daraufhin wurde der Ansatz in 10 h weiter auf 1600 °C erhitzt und anschließend in 50 h auf 900 °C abgekühlt. Zum Schluss wurde die Temperatur innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur gekühlt. Bei der Synthese von $Ce_7Si_6N_{15}$ konnte bei etwas niedrigeren Maximaltemperaturen (1575 °C) und unter Verwendung von Ce anstelle von CeN als Ausgangsmaterial eine ungeordnete Variante von $Ce_7Si_6N_{15}$ synthetisiert werden. Beide Produkte sehen identisch aus und fallen als dunkelrote, fast schwarze kristalline Nadeln an. $La_7Si_6N_{15}$ wurde ebenfalls als kristalline Substanz mit farblosem bis hellgelbem Schein erhalten.

Für die Synthese von $Pr_7Si_6N_{15}$ zeigte sich, dass mit PrN als Edukt kein phasenreines Produkt erhalten werden konnte. Stattdessen wurde frisch geraspeltes feines Pr-Metall verwendet, um die Synthese durchzuführen (s. Gleichung 8.2). Hierfür wurden 164.4 mg Pr (7/6 mmol) mit 53.8 mg $Si_4N_7H_5$ (0.25 mmol) vermengt und bei einer Maximaltemperatur von 1650 °C synthetisiert. Dabei wurde ein gelb-grünes kristallines Produkt erhalten.

8.2 Pulverdiffraktometrie

Zunächst wurden von den erhaltenen Verbindungen Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Beim Gegenüberstellen der drei Verbindungen $La_7Si_6N_{15}$, $Ce_7Si_6N_{15}$ und $Pr_7Si_6N_{15}$ ist deutlich zu erkennen, dass es sich um isotype Verbindungen handelt. Außerdem ist in Abbildung 8.1 der Unterschied der Gitterparameter der Verbindungen in Abhängigkeit der Lanthanoidenkontraktion zu sehen.

Die Unterschiede zwischen den verfeinerten Kristallstrukturen, der geordneten Variante (1) bzw. der ungeordneten Variante (2) von $Ce_7Si_6N_{15}$, waren bei genauerem Hinsehen ebenfalls erkennbar (s. Abbildung 8.2). In simulierten Diffraktogrammen, die aus den Daten der Einkristallstrukturanalysen berechnet wurden sind diese geringen Unterschiede deutlich geworden (s. Pfeile). Doch auch in den experimentellen Diffraktogrammen konnten diese geringen Unterschiede gefunden und reproduzierbar synthetisiert werden. Es zeigt sich also, dass die eine oder die andere Phase von $Ce_7Si_6N_{15}$ gezielt synthetisiert werden kann.

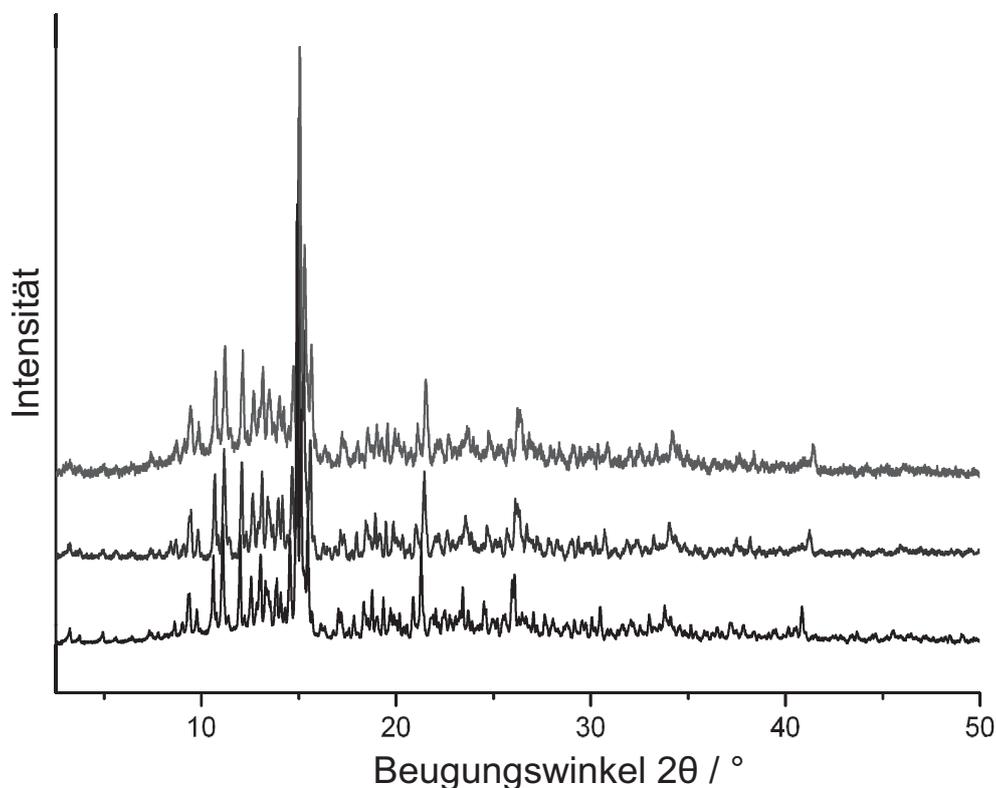


Abbildung 8.1: Gegenüberstellung der Pulverdiagramme von $La_7Si_6N_{15}$ (unten), $Ce_7Si_6N_{15}$ (mitte) und $Pr_7Si_6N_{15}$ (oben).

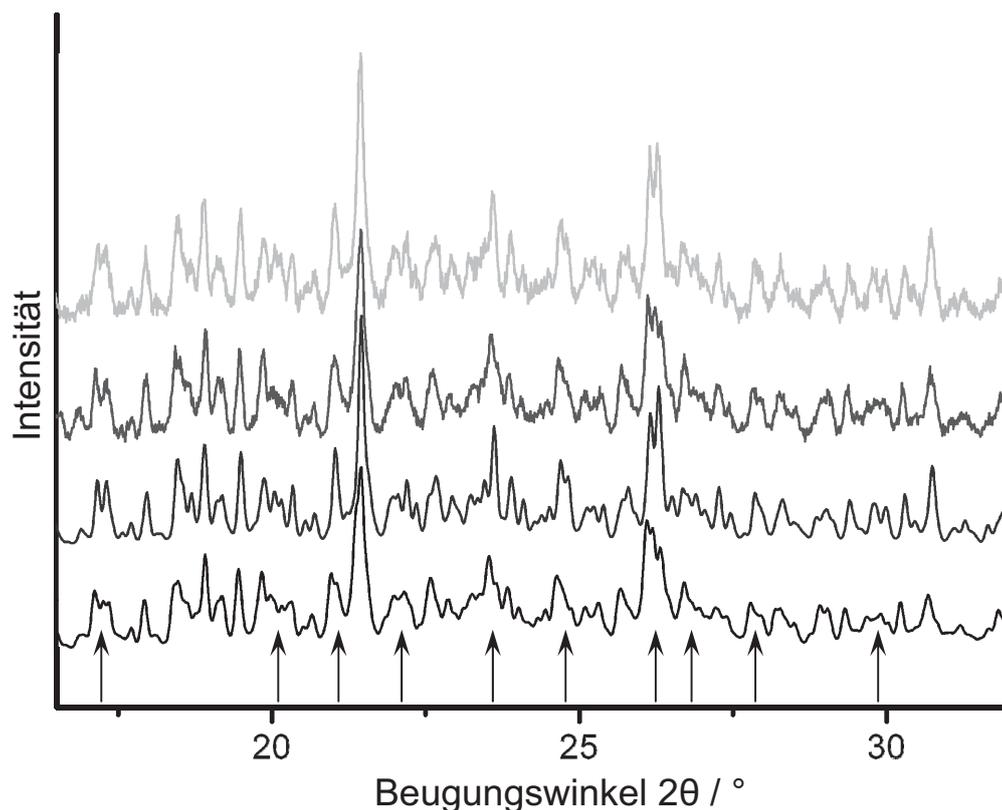


Abbildung 8.2: Vergleich der aus Kristalldaten simulierten Diffraktogramme von $Ce_7Si_6N_{15}$ **1** (geordnet, unten) und **2** (ungeordnet, 2. v. unten) mit experimentell gemessenen Diffraktogrammen von **1** (geordnet, 2. v. oben) und **2** (ungeordnet, oben).

8.3 Elementaranalysen

8.3.1 EDX- und WDX-Spektroskopie

Zusätzlich zur Pulverdiffraktometrie wurden an den erhaltenen Verbindungen EDX-Analysen durchgeführt, wobei die Verbindung $Ce_7Si_6N_{15}$ sehr ausführlich untersucht wurde. Dabei zeigten sich teilweise unterschiedliche Zusammensetzungen, vor allem durch Sauerstoffverunreinigungen, die jedoch auf die Luftempfindlichkeit der Probe zurückzuführen waren. Das molare Verhältnis von Ce : Si lag aber bei allen Messungen stets im Bereich von etwa 7 : 6, wie aus den Messergebnissen in Tabelle 8.1 hervorgeht. Außerdem stellte sich heraus, dass die Kohlenstoffschicht mit der die zu messenden Proben besputtert wurden ebenfalls eine große Auswirkung auf die Messgenauigkeit hatte. So zeigte sich, dass beim Anpassen der Spektren unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, wenn man einerseits das gemessene Kohlenstoffsignal mit einbezieht oder es andererseits vernachlässigt. Das

Kohlenstoffsignal wurde daher teilweise nicht berücksichtigt, weil die Probe mit Kohlenstoff beschichtet wurde, um die Leitfähigkeit sicher zu stellen. Dadurch war keine Bestimmung eines möglichen Kohlenstoffanteils möglich. Es ergaben sich unter Berücksichtigung des Kohlenstoffsignals für den gemessenen Sauerstoffgehalt Werte von 0.1 bis 2.6 Atome pro Formeleinheit bei Normierung auf 7 Ce-Atome. Der Durchschnittswert aller Messungen betrug 1.1 Sauerstoffatome pro Formeleinheit (s. Anhang Tabelle 15.21). Bei Nichtberücksichtigung des Kohlenstoffsignals ergibt sich jedoch nur bei zwei Messungen mit 0.4 und 0.2 O-Atomen pro Formeleinheit überhaupt ein messbarer Sauerstoffgehalt (Tabelle 15.21). Anschließend wurden mit der Software INCA^[132] EDX-Spektren mit einem Sauerstoffgehalt von 0, 0.5 und 1 O-Atom pro Formeleinheit (bei Normierung auf 7 Ce-Atome) simuliert. Dabei zeigte sich, dass beim Vergleich der Spektren mit und ohne Sauerstoff Gehalte von bis zu 0.5 O-Atomen pro Formeleinheit fast nicht zu erkennen sind und somit mittels EDX nicht nachweisbar sind (s. Abbildung 8.3). Auf diese Art und Weise lässt sich also zeigen, dass die Ungenauigkeit dieser Methode in diesem Falle keine klare Aussage bezüglich des Sauerstoffgehaltes der Verbindung $Ce_7Si_6N_{15}$ und somit auch der beiden isotypen Verbindungen $La_7Si_6N_{15}$ und $Pr_7Si_6N_{15}$ zulässt. Es lässt sich zeigen, dass die Sauerstoffmengen, die mit EDX-Analysen gemessen wurden, einerseits von der Messmethode selbst und andererseits von der Auswertungsmethode abhängen. Die somit gemessenen Sauerstoffmengen liegen im Bereich von 0.0 – 2.6 O-Atomen pro Formeleinheit bei einem durchschnittlichen O-Gehalt von 0.0 – 1.1 Atomen pro Formeleinheit.

Daraufhin wurden WDX-Untersuchungen (SM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. Jeol, USA; Auflösung max. 1.5 nm) an exakt jenem $Ce_7Si_6N_{15}$ -Kristall durchgeführt, an dem zuvor die Einkristallmessung stattfand. Dazu wurde der Kristall in Harz eingebettet und angeschliffen und im Vergleich zu käuflichen Standards gemessen. Diese Analyse zeigte jedoch beträchtliche Mengen an Sauerstoff mit Werten von weit über 50 % der Leichtatome, was auf das Anschleifen mit Wasser zurückzuführen war. Folglich wurde diese Messung verworfen und es konnte keine klare Aussage bezüglich des Sauerstoffgehaltes getroffen werden. Daher wurde schließlich noch eine Elementaranalyse durchgeführt.

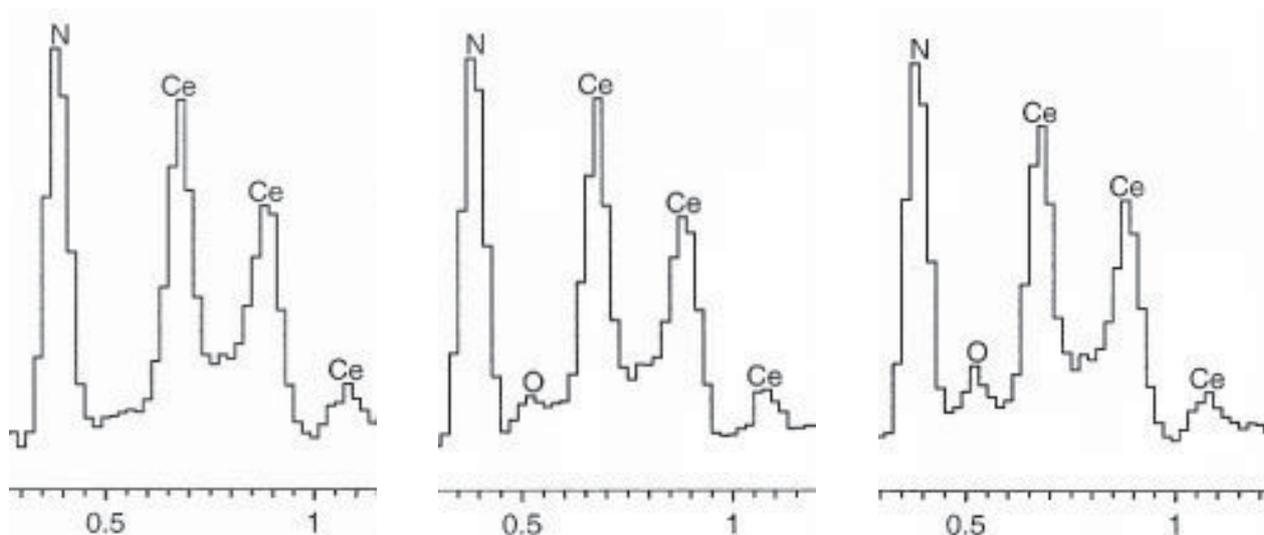


Abbildung 8.3: Simulation des EDX-Spektrums von $Ce_7Si_6N_{15}$ mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt (links: kein Sauerstoff; Mitte: 0.5 O-Atome pro Formeleinheit; rechts: 1 O-Atom pro Formeleinheit).

8.3.2 Elementaranalyse

Nachdem die durchgeführten EDX- und WDX-Analysen nicht abschließend Aufschluss darüber geben konnten, welche chemische Zusammensetzung die Verbindungen $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) besitzen, wurde zusätzlich noch eine Elementaranalyse beim mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen) in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse der Analyse bestätigen die Zusammensetzung $Ce_7Si_6N_{15}$ sehr deutlich, doch auch hier wurden Spuren von Sauerstoff gefunden, wie in Tabelle 8.1 zu erkennen ist.

Tabelle 8.1: Ergebnis der Elementaranalyse von $Ce_7Si_6N_{15}$

Element	Massenanteil, experimentell [%]		Massenanteil, berechnet [%]
	Messung 1	Messung 2	
Ce	71.5 % / 71.5 %		72.15 %
Si	12.4 % / 12.3 %		13.40 %
N	15.5 % / 15.2 %		15.45 %
O	0.88 % / 0.76 %		0 %

Laut der Elementaranalyse muss davon ausgegangen werden, dass in $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) eine geringe Menge an Sauerstoff vorhanden ist. Da aber eine Sauerstoffbestimmung mit Anteilen von unter 1 % generell sehr ungenau ist und Fa. Pascher eine Standardabweichung für Sauerstoffmessungen von 0.5 % angibt, handelt es sich bei den vorhandenen Sauerstoffmengen um relativ ungenau bestimmte und sehr kleine Mengen. Klar ist auch, dass für jedes Sauerstoffatom, das in $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) vorkommt, ein Ladungsausgleich notwendig ist, der nur in Form einer Unterbesetzung der Ce-Positionen erfolgen kann. Auf Basis der freien Verfeinerung der Ce-Positionen bei der Einkristallstrukturverfeinerung ergab sich ein sehr niedriger Wert von 0.29 % fehlender Ce-Atomen.

Trotz aller Versuche zu klären, ob die Verbindung $Ce_7Si_6N_{15}$ sauerstofffrei ist, konnte dies nicht einwandfrei bestätigt werden. Die durchgeführten Analysen lassen aber dennoch den Schluss zu, dass es schon vor der Synthese von $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) zu einer Oberflächenreaktion mit vorhandenen Sauerstoffverunreinigungen der Seltenerdverbindungen gekommen sein kann. Folglich sind fast immer geringe Mengen Sauerstoff nachweisbar. Da jedoch einige Kristalle gemessen werden konnten, die keinerlei Sauerstoffverunreinigung aufwiesen, wird trotz allem die idealisierte Zusammensetzung $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) angenommen und verwendet.

8.4 Röntgenographische Strukturaufklärung

8.4.1 Einkristallstrukturanalyse von $Ce_7Si_6N_{15}$

Für die Einkristalluntersuchungen wurden verschiedene geeignete $Ce_7Si_6N_{15}$ -Kristalle präpariert und entweder an einem STOE IPDS oder an einem Nonius Kappa CCD Einkristalldiffraktometer gemessen. Für die unterschiedlichen Messungen ergaben sich teilweise unterschiedliche Beugungsbilder. Die Hauptreflexe der Messungen konnten jedoch alle mit einer rhomboedrischen Elementarzelle mit $a \approx 43.5 \text{ \AA}$ und $c' \approx 6.5 \text{ \AA}$ indiziert werden. Bei manchen Messungen zeigten sich zusätzlich noch Überstrukturreflexe, die zur isomorphen Elementarzelle mit $c' \approx 13.0 \text{ \AA}$ führten. Die Überstrukturreflexe waren dabei nicht nur bei Messungen mit höherer Intensität sichtbar, sondern auch dann, wenn die Hauptreflexe schwächer waren als in Vergleichsmessungen ohne Überstrukturreflexe. Bei einigen Kristallen war zudem Anstelle der Überstrukturreflexe ein deutlich erkennbarer Anteil diffuser Streuung zu sehen. Zur Klärung der Symmetrie und der Uneinheitlichkeit der Messung der Überstrukturreflexe wurden mittels eines TEMs SAED-Aufnahmen durchgeführt (s. Kapitel 8.7). Für die Einkristallstrukturanalyse wurden zwei Datensätze ausgesucht, einer

mit scharfen Überstrukturreflexen (1) und ein weiterer ohne Überstrukturreflexe und ohne diffuse Streuung (2).

Die Integration der Messdaten für den Kristall ohne Überstrukturreflexe (2) ergab eine trigonale Elementarzelle in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterparametern $a = 43.420(6) \text{ \AA}$, $b = 43.420(6) \text{ \AA}$, $c = 6.506(2) \text{ \AA}$ und $V = 10623(3) \text{ \AA}^3$ ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Für den Kristall mit scharfen Überstrukturreflexen (1) zeigte sich eine deutliche Abweichung von trigonaler Symmetrie, wie an den R_{int} -Werten zu erkennen war. Unter Berücksichtigung aller Reflexe ergab sich eine triklinen Elementarzelle in $P\bar{1}$ mit $a = 13.009(3) \text{ \AA}$, $b = 25.483(5) \text{ \AA}$, $c = 25.508(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.35(3)^\circ$, $\beta = 99.59(3)^\circ$, $\gamma = 99.63(3)^\circ$ und $V = 7113(4) \text{ \AA}^3$. Die R_{int} -Werte für die unterschiedlichen Symmetrien lagen dabei bei $R_{\text{int}} = 0.0427$ (für $\bar{1}$) gegenüber $R_{\text{int}} = 0.34$ (für $\bar{3}m$), 0.25 (für $\bar{3}$) und $0.26 - 0.30$ für unterschiedliche monokline Aufstellungen). Die Ähnlichkeit der Beugungsmuster und die Übereinstimmung der Hauptreflexe zwischen trigonaler und trikliner Symmetrie war auf den ersten Blick erstaunlich, vor allem aufgrund des deutlichen Unterschieds des R_{int} -Wertes zwischen trigonaler und trikliner Symmetrie. Erst beim Umstellen der triklinen Standardaufstellung in $R\bar{1}$ wurde die trigonale Pseudosymmetrie anhand der Gitterparameter deutlich. Mit $a = 43.486(3) \text{ \AA}$, $b = 43.527(5) \text{ \AA}$, $c = 13.009(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.66(3)^\circ$, $\beta = 90.31(3)^\circ$, $\gamma = 119.92(3)^\circ$ liegen die Gitterparameter sehr nahe an denjenigen für 2 und damit auch an trigonaler bzw. rhomboedrischer Symmetrie. Um eine bessere Vergleichbarkeit in den Abbildungen der verschiedenen Kristalle zu erhalten, wird daher für sämtliche Abbildungen von 1 die nicht-Standardaufstellung in $R\bar{1}$ verwendet.

Die Strukturlösung von 1 wurde mit *Direkten Methoden*^[124] in der Raumgruppe $P\bar{1}$ durchgeführt. Die Strukturverfeinerung zeigte zunächst hohe Restelektronendichten und Splitpositionen. Außerdem konnten die Si-Atome nicht anisotrop verfeinert werden. Daraufhin wurden alle Zwillingsgesetze angewendet, die zur pseudo-symmetrischen Zelle in $R\bar{3}$ bzw. $R\bar{3}m$ führen würden. Dazu wurde von $P\bar{1}$ auf $R\bar{1}$ umgestellt und alle sechs möglichen Mehrlinge berücksichtigt. Diese Sechslingsverfeinerung führte zu einer deutlichen Verbesserung der Gütefaktoren. Eine der Sechslingsdomänen zeigte sich mit einem Anteil von etwa 88 % als überaus dominant. Die anderen Mehrlingsdomänen waren zwar eher von untergeordneter, aber nicht vernachlässigbarer Bedeutung. Die Mehrlingsrechnung führte schließlich dazu, dass die Splitpositionen und hohen Rest-elektronendichten verschwanden. Die nach der Mehrlingsrechnung erhaltenen Gitterparameter und Gütefaktoren sind in Tabelle 8.2 und alle Bindungswinkel und -längen im Anhang in den Tabellen 15.22 – 15.24 dargestellt.

Die Kristallstrukturverfeinerung von 2 in $R\bar{3}$ stellt die gemittelte Struktur von 1 in trigonaler Aufstellung dar, bei der außerdem die c -Achse halbiert ist ($c'(2) = 6.505(2) \text{ \AA}$).

Aufgrund der Symmetrie der Hauptreflexe ergab sich für **2** zunächst eine Struktur in $R\bar{3}m$, bei der erwartungsgemäß Fehlordnung in Form von Splitpositionen und hohen Restelektronendichten vorlag. Die Verfeinerung wurde unter Hinzunahme eines Zwillingsgesetzes anstelle der Spiegelebene in der translationsgleichen Raumgruppe $R\bar{3}$ fortgeführt, was zu deutlich verbesserten Gütefaktoren führte. Eine weitere Reduzierung der Symmetrie führte jedoch nicht mehr zu einer Verbesserung der Gütefaktoren. Denn aufgrund der verkürzten c -Achse im Vergleich zur geordneten Struktur **1** (c (**1**) = 13.009(5) Å; c' (**2**) = 6.505(2) Å), kann die Struktur von $Ce_7Si_6N_{15}$ mit den Gitterparametern von **2** nicht vollständig wiedergegeben werden. Die Gütefaktoren der unterschiedlichen Verfeinerungen von **2** ergaben für alle Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ folgende Werte:

$$R\bar{3}m: R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.0967, GooF = 1.750$$

$$R\bar{3}: R_1 = 0.0335, wR_2 = 0.0515, GooF = 0.928$$

$$R\bar{1}: R_1 = 0.052, wR_2 = 0.097, GooF = 0.902$$

Die Werte für $R\bar{1}$ sollten dabei identisch mit denen für $R\bar{3}$ sein, sind jedoch deutlich schlechter als diese, was darauf zurückzuführen ist, dass die symmetrieäquivalenten Reflexe aufgrund der Mehrlingsrechnung nicht gemittelt wurden. Im umgekehrten Falle, in dem die Daten aus (**1**) in einer rhomboedrischen Raumgruppe verfeinert wurden, ergaben sich jedoch keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Der Gütefaktor R_1 liegt bei allen Verfeinerungen bei $R_1 > 0.10$. Selbst bei Rechnungen mit $c' = 6.505(2)$ Å ergaben sich keine besseren Werte, so dass offensichtlich auch in den stärkeren Reflexen von (**1**) die Abweichung von der trigonalen Symmetrie deutlich enthalten zu sein scheint. Die erhaltenen Gitterparameter und Gütefaktoren sind in Tabelle 8.2 und alle Bindungswinkel und -längen im Anhang in den Tabellen 15.25 – 15.27 dargestellt.

Für die Verbindung $Pr_7Si_6N_{15}$ konnten ebenfalls Einkristalle erhalten werden, von denen eine Einkristallstrukturverfeinerung angefertigt werden konnte. Die daraus erhaltenen Gitterparameter und Gütefaktoren sind in Tabelle 8.3 dargestellt.

Tabelle 8.2: Parameter der Kristallstrukturverfeinerungen von $Ce_7Si_6N_{15}$ (1 und 2)

	1	2
Kristallsystem	triklin	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter / Å, °	$a = 13.009(3)$	$a = 43.420(6)$
	$b = 25.483(5)$	$b = 43.420(6)$
	$c = 25.51(2)$	$c = 6.506(2)$
	$\alpha = 117.35(2)$	$\alpha = 90$
	$\beta = 99.59(4)$	$\beta = 90$
	$\gamma = 99.63(2)$	$\gamma = 120$
Volumen / Å ³	7113(4)	10623(3)
Z	18	27
Formelgewicht / g · mol ⁻¹	1359.53	1359.53
Dichte / g · cm ⁻³	5.71(1)	5.73(1)
Farbe des Kristalls	dunkelrot	dunkelrot
Strahlung	Mo-K α	Mo-K α
Beugungswinkelbereich $\theta / ^\circ$	2.47 – 28.12	2.81 – 30.36
μ / mm^{-1}	20.21	20.29
Absorptionskorrektur	numerisch	semi-empirisch
R_{int}	0.052	0.075
R_{sigma}	0.103	0.062
$h; k; l$	-17 – 17; -33 – 33; -33 – 33	-61 – 61; -61 – 61; -8 – 8
Gemessene Reflexe	62342	38330
Unabhängige Reflexe	31690	6623
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	27638	4960
Verfeinerte Parameter	1465	232
$R_1 / wR_2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0.0411 / 0.0880	0.0355 / 0.0515
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0962 / 0.0955	0.0539 / 0.0547
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min} / e \text{ \AA}^{-3}$	3.96 / -3.58	2.40 / -2.37

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung von $Pr_7Si_6N_{15}$

	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter / Å, °	$a = 12.966(3)$ $b = 25.45(2)$ $c = 25.46(2)$ $\alpha = 117.28(3)$ $\beta = 99.70(4)$ $\gamma = 99.60(4)$
Volumen / Å ³	7068(4)
Z	18
Formelgewicht / g · mol ⁻¹	1365.06
Dichte / g · cm ⁻³	5.77(1)
Farbe des Kristalls	gelb-grün
Strahlung	Mo-K α
Beugungswinkelbereich θ / °	2.85 – 33.0
μ / mm ⁻¹	20.76
Absorptionskorrektur	numerisch
R_{int}	0.060
R_{sigma}	0.123
$h; k; l$	-19 – 19; -38 – 38; -38 – 38
Gemessene Reflexe	92804
Unabhängige Reflexe	47284
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	36690
Verfeinerte Parameter	1631
Extinktionskoeffizient	0.000037(3)
$Goof$	0.744
$R_1 / wR_2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0.0526 / 0.1185
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.1357 / 0.1394
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ / e Å ⁻³	5.29 / -5.68

8.4.2 Rietveldverfeinerung

Da von $La_7Si_6N_{15}$ (**4**) keine geeigneten Kristalle für die Einkristallstrukturverfeinerung erhalten werden konnten, wurden Rietveldverfeinerungen durchgeführt, um die Kristallstruktur bzw. die Isotypie zu $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1**) zu klären. Für alle anderen erhaltenen Verbindungen von $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = Ce, Pr$) wurden ebenfalls Rietveldverfeinerungen durchgeführt, um die Reinheit der Proben zu untersuchen. Dazu wurden für $Pr_7Si_6N_{15}$ (**3**) die Daten aus der Einkristallstrukturverfeinerung von (**1**) als Grundlage herangezogen. Aufgrund der sehr großen und niedrigsymmetrischen Elementarzelle wurden die Atomkoordinaten und die thermischen Auslenkungsparameter nicht verfeinert. So konnte für $Pr_7Si_6N_{15}$ (**3**) die Isotypie zu **1** und die Phasenreinheit gezeigt werden. Auch für $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1** und **2**) konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen phasenrein vorlagen. Die Ergebnisse der Verfeinerungen für $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1** und **2**) sind im Anhang in Tabelle 15.28 gegenübergestellt. Die erhaltenen Differenzplots sind in den Abbildung 8.4 und 8.5 gezeigt.

Für $La_7Si_6N_{15}$ (**4**) wurden zusätzlich noch die Atompositionen verfeinert, um die Kristallstruktur zu berechnen. Auch hier zeigte sich, dass die Verbindung isotyp zu $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1**) ist, wie in Abbildung 8.5 zu sehen. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tabelle 8.4 dargestellt

Tabelle 8.4: Parameter der Rietveldverfeinerung von $La_7Si_6N_{15}$

	$La_7Si_6N_{15}$
a [Å]	13.124(1)
b [Å]	25.636(5)
c [Å]	25.639(5)
α [°]	117.20(2)
β [°]	99.78(2)
γ [°]	99.90(2)
Volumen V [Å ³]	7248(2)
verfeinerte Parameter	238
wR_p, R_p	0.0248; 0.0190
R_F	0.0963

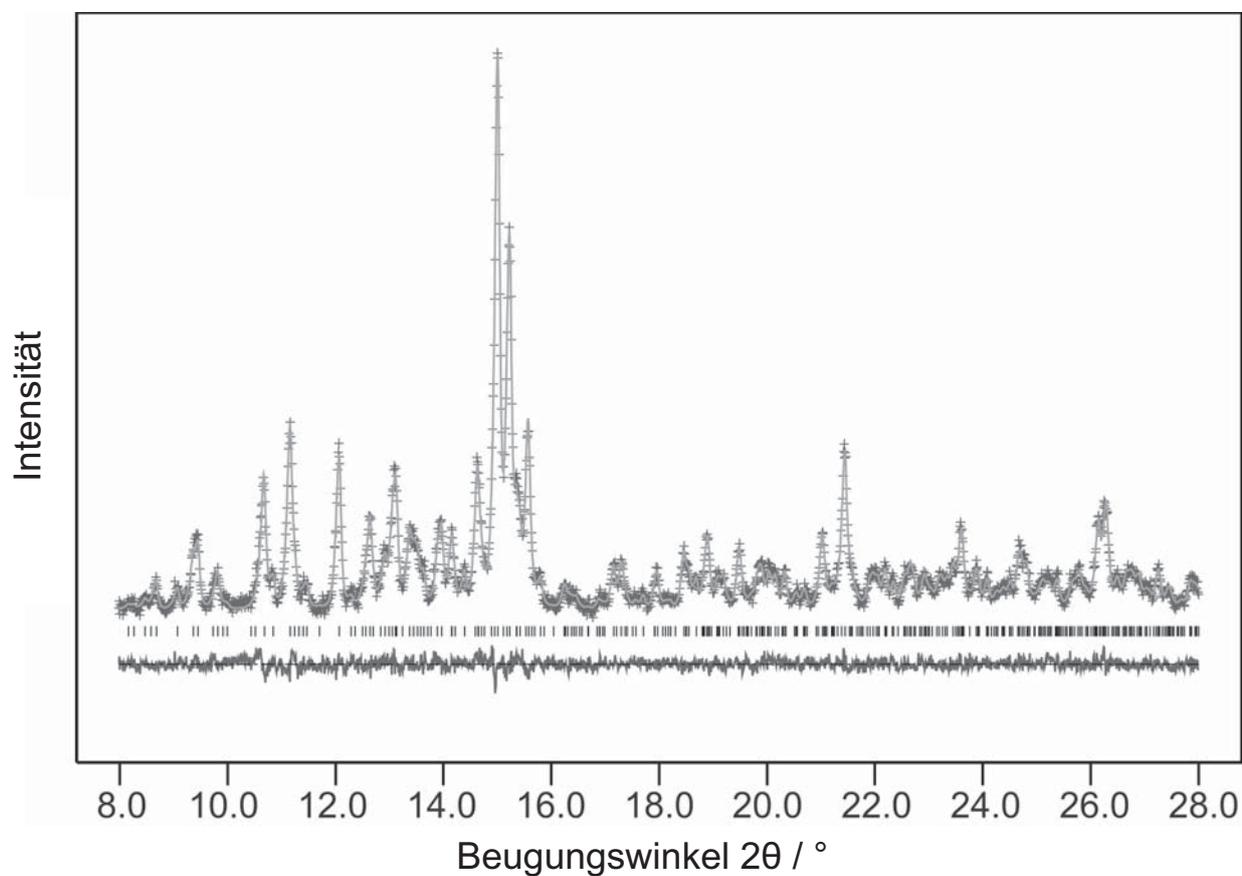
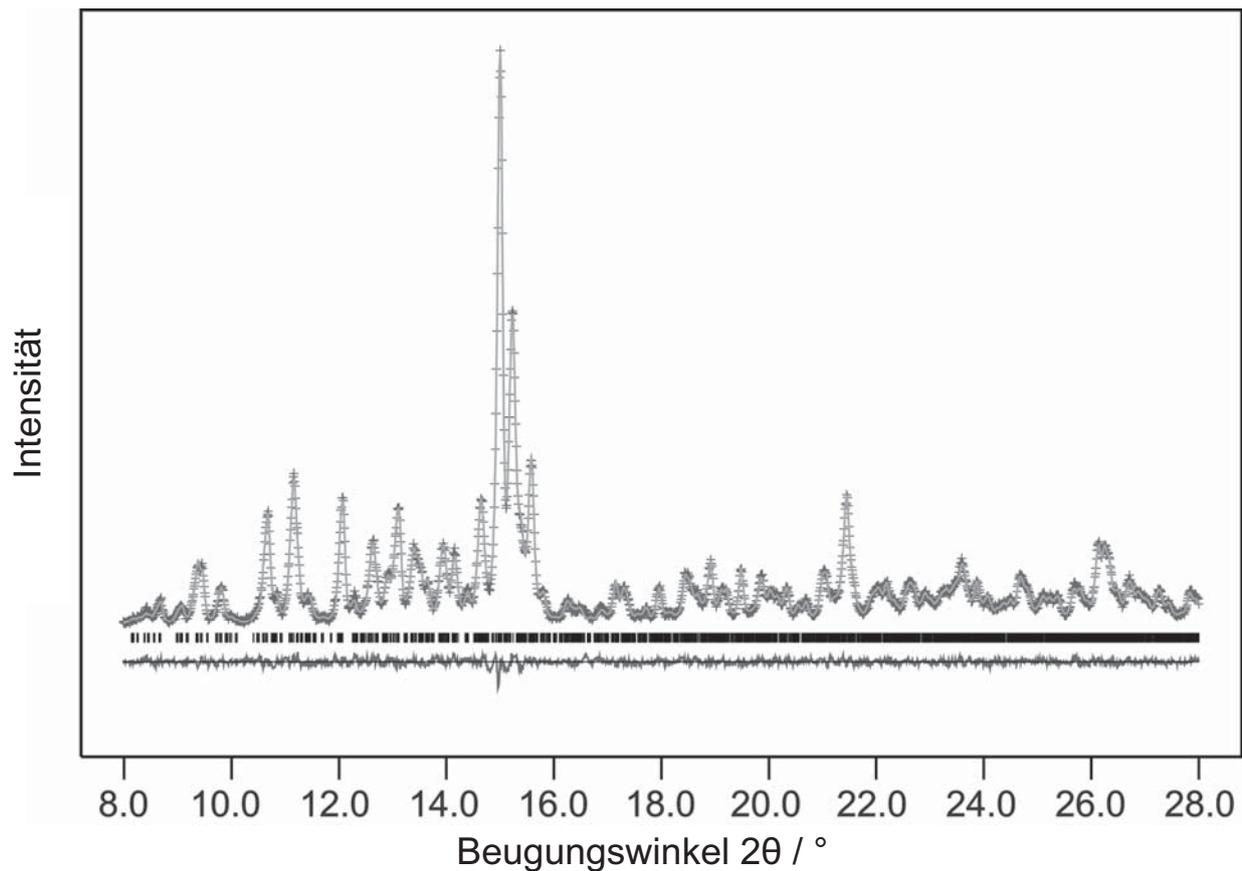


Abbildung 8.4: Rietfeldverfeinerung mit Differenzplot für $Ce_7Si_6N_{15}$ (1 (oben) und 2 (unten)).

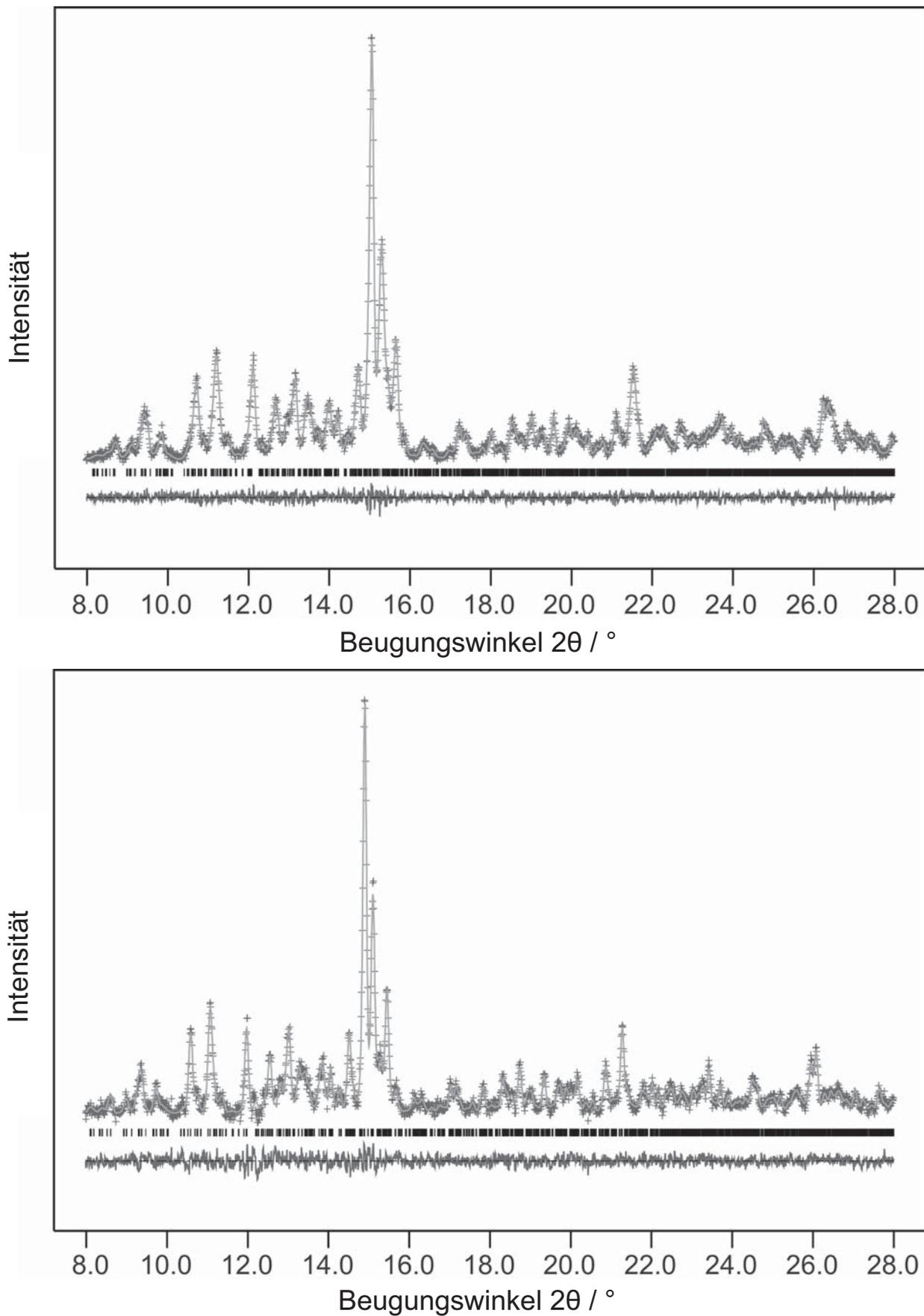


Abbildung 8.5: Rietfeldverfeinerung mit Differenzplot für $Pr_7Si_6N_{15}$ (oben) und $La_7Si_6N_{15}$ (unten).

8.4.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen von $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1**), $Pr_7Si_6N_{15}$ (**3**) und $La_7Si_6N_{15}$ (**4**) bestehen aus einem unterbrochenen Gerüstsilicat mit einer sogenannten „Framework Density“ (Netzwerkdichte) von $15.2 T / 1000 \text{ \AA}^3$ ($T = \text{Tetraederzentren}$). Das Nitridosilicat besitzt ausschließlich eckenverknüpfte Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Tetraeder mit überwiegend in Kanälen eingelagerten Ln^{3+} -Ionen. Insgesamt ergibt sich so für die asymmetrische Einheit eine Anzahl von 12 Q^2 -, 30 Q^3 - und 12 Q^4 -Tetraedern und folglich ein Kondensationsgrad von $\kappa = 0.4$. Dieser für ein Gerüstsilicat sehr niedrig Wert, der eher im Bereich von Schichtsilicaten liegt, kommt durch die zuvor schon erwähnten Unterbrechungen innerhalb der Gerüststruktur zustande. Diese Unterbrechungen zeigen sich anhand von großen Ringen bzw. Kanälen in der Struktur. Die Ringe sind aus 6, 8, 12 bzw. 27 eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedereinheiten aufgebaut, wie beim Blick entlang $[100]$ in Abbildung 8.6 und 8.8 zu sehen ist und entlang weiterer Richtungen, wie beispielsweise in Abbildung 8.7.

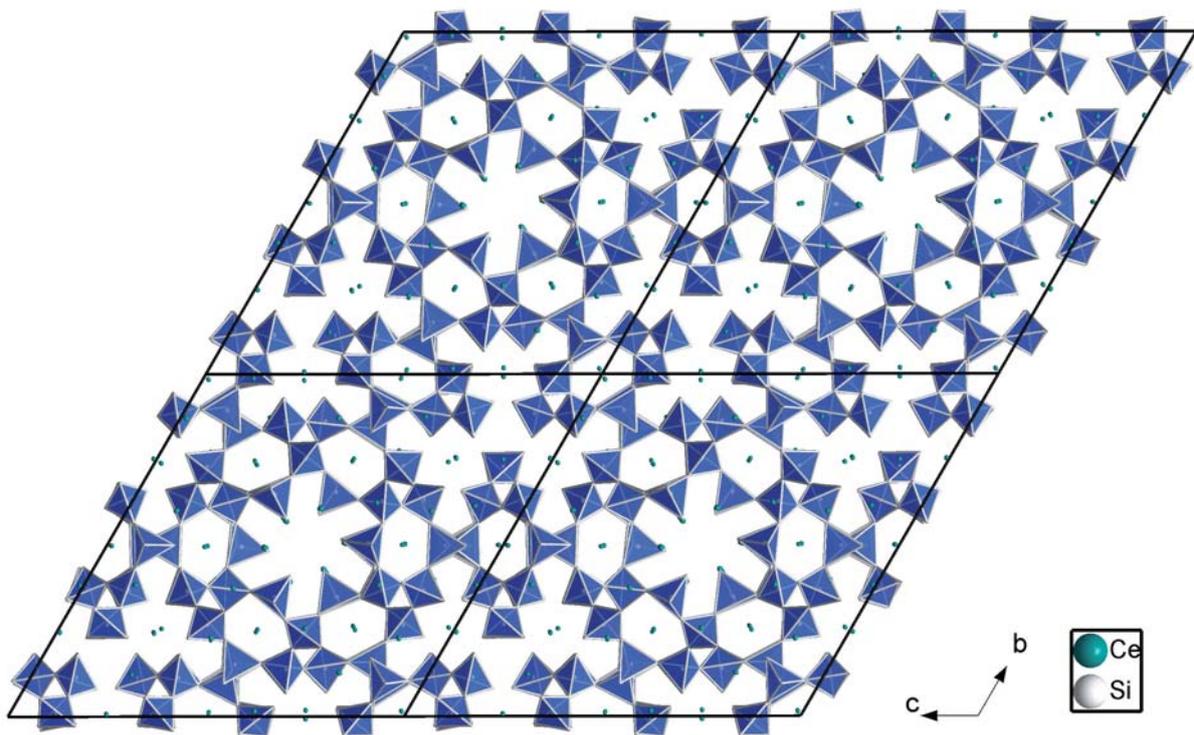


Abbildung 8.6: Elementarzellen von $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1**) entlang $[100]$, mit markantem Zwölfring.

Beim Blick entlang $[100]$ erkennt man einen Zwölfring, der eine sternförmige Einheit bildet. Dieser Ring besteht aus sechs SiN_4 -Tetraedern, die jeweils zur Mitte des Rings zeigen, und aus weiteren sechs, die diese miteinander verbinden. Ausgehend von diesem markanten Strukturmerkmal lässt sich die Gesamtstruktur von $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) als

Verknüpfung von mehreren unterschiedlichen Ringen bzw. Kanälen aufbauen. So sind an die sternförmige Einheit sechs weitere Sechsringe geknüpft, die über schraubenartig angeordnete Q^4 -Tetraeder ebenfalls untereinander verknüpft sind. An diese Sechsringe ist wiederum jeweils ein weiterer Sechsring geknüpft, dieser jedoch nur über einen einzigen SiN_4 -Tetraeder. Diese Sechsringe liegen isoliert voneinander, nahezu kreisförmig um die ursprüngliche sternförmige Einheit herum. Die weitere Verknüpfung zu den nächsten Strukturelementen erfolgt, indem nochmals ein Sechsring anknüpft, der identisch zum Vorigen ist. Anschließend folgt wiederum eine angeknüpfte sternförmige Einheit. Somit liegen die isolierten Sechsringe genau in der Mitte zwischen zwei sternförmigen Einheiten. Dadurch, dass diese Sechsringe nicht miteinander verknüpft sind, bildet sich zwischen drei dieser Sechsringe ein Hohlraum, der aus einem 27er-Ring (27 SiN_4 -Tetraeder) besteht, ähnlich der Form eines dreiblättrigen Kleeblattes (s. Abbildung 8.6).

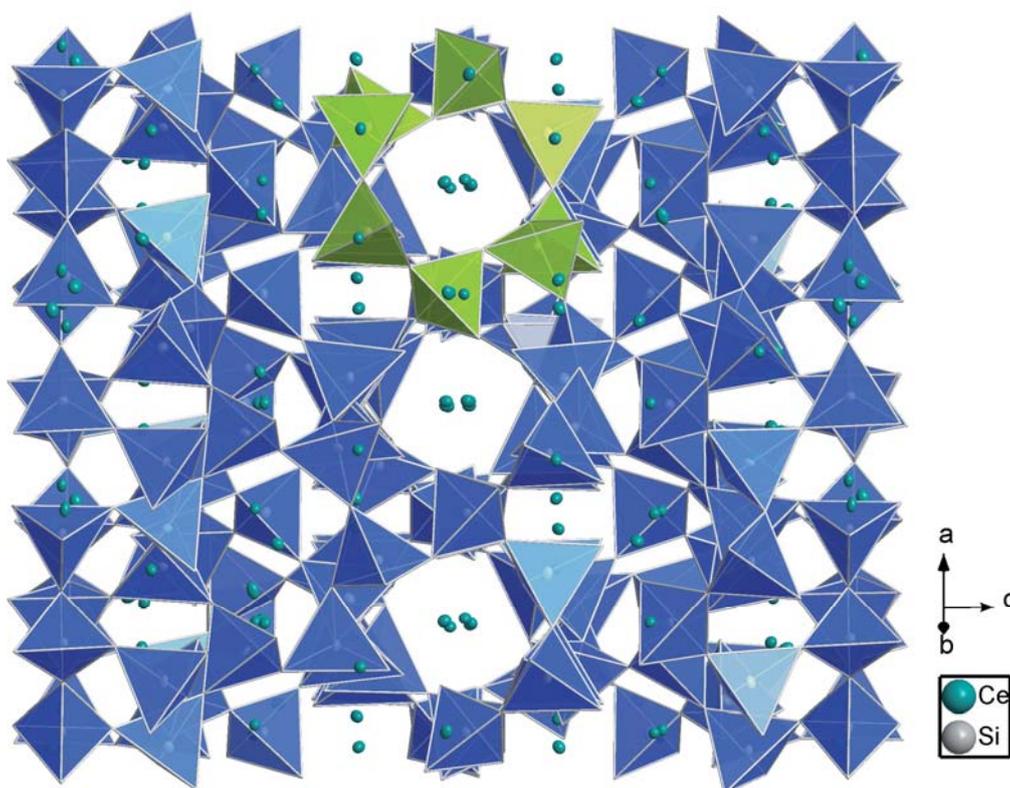


Abbildung 8.7: Achtring innerhalb von $Ce_7Si_6N_{15}$ entlang $[4,27,17]$.

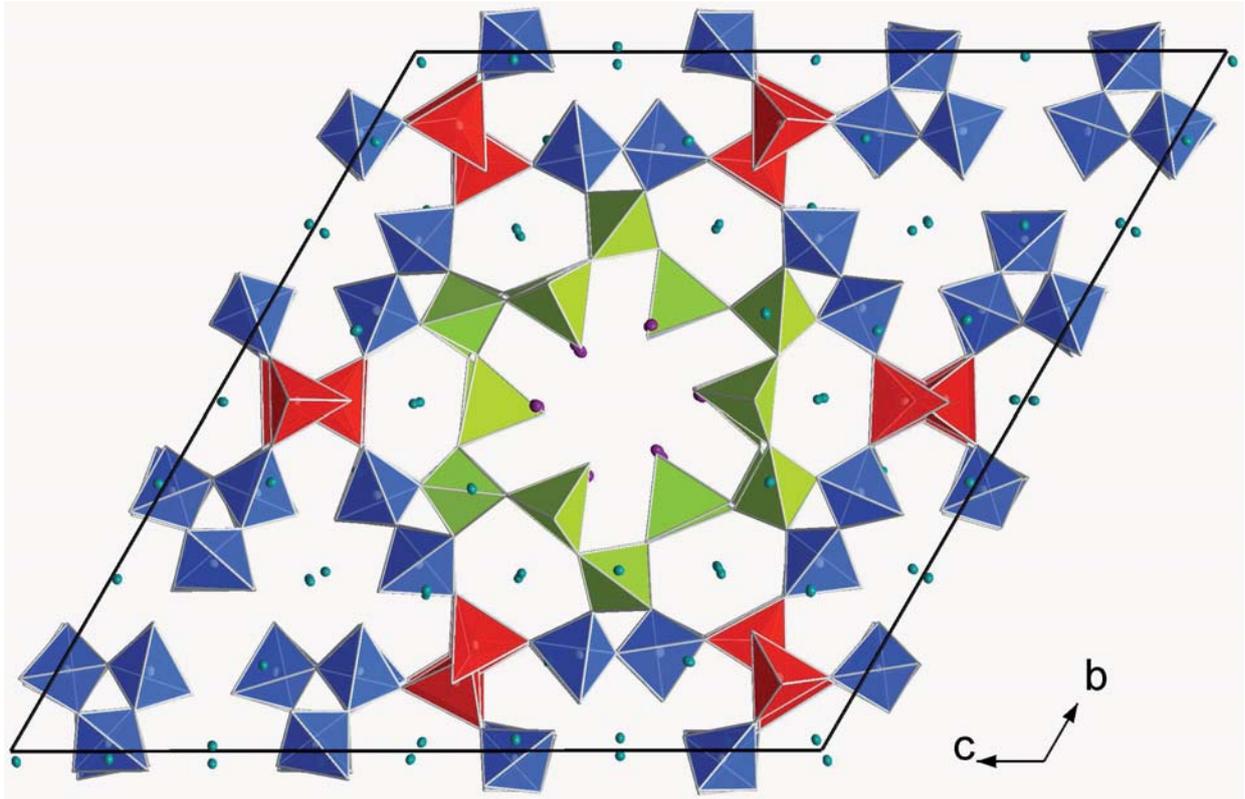


Abbildung 8.8: Hervorgehobene markante Strukturmerkmale in $Ce_7Si_6N_{15}$. Sternförmiger Zwölfring (grün) und Zickzackkette (rot).

Zusätzlich zu den Ringen und Kanälen entlang $[100]$ zeigt sich auch entlang $[4,27,17]$ ein weiterer Kanal, der aus Ringen aus acht SiN_4 -Tetraedern besteht (s. Abbildung 8.7). Die Gerüstsilicate $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) besitzen eine Vielzahl von Hohlräumen in Form von Ringen und Kanälen, was den niedrigen Kondensationsgrad erklärt. Die vorhandenen Ringe und Kanäle sind jeweils mit Seltenerdionen gefüllt. Die Koordinationszahlen der Seltenerdionen liegen dabei im Bereich zwischen sechs und acht N-Atomen. Lediglich innerhalb des sternförmigen Rings sind die Koordinationszahlen mit 4+2 und 5 eher gering, was vermutlich auf die Position der Seltenerdionen innerhalb dieses Zwölfrings zurückzuführen ist. Die Seltenerdionen liegen nicht mittig im Ring, sondern in der Nähe der Spitze der zur Mitte hin zeigenden SiN_4 -Tetraeder. Das führt dazu, dass überwiegend Koordinationen mit niedriger Symmetrie vorliegen, da die Koordinationssphären der Ln -Ionen vom Silicat-gerüst abhängig sind. Somit ist die Koordination in Richtung des äußeren Teils des Zwölfrings höher als die zur Ringmitte hin, da sich im Zentrum des Rings kein möglicher Ligand befindet. Die Bindungslängen $Ln-N$ liegen im Bereich der Summe der Ionenradien von N^{3-} und Ln^{3+} mit $Ce^{3+} = 1.01 \text{ \AA}$ und $N^{3-} = 1.46 \text{ \AA}$. Sie besitzen Werte von $2.30(2) \text{ \AA}$ bis hin zu deutlich über 3.0 \AA . Die Bindungslängen $Si-N$ liegen mit Werten von $1.64(2) - 1.82(2) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich für Nitridosilicate.

8.4.4 Vergleich zwischen Modell 1 und Modell 2 von $Ce_7Si_6N_{15}$

Die Kristallstruktur der ungeordneten Variante von $Ce_7Si_6N_{15}$ (**2**, $R\bar{3}$) unterscheidet sich nur wenig von derjenigen von **1**. Es zeigen sich bei genauerem Hinsehen jedoch ein paar feine, aber entscheidende Unterschiede. Zunächst ist auffällig, dass in Modell **2** eine partielle Fehlordnung einiger Atome auftritt. Sichtbar wird dies einerseits in Form von Splitpositionen an den Ce-Atomen innerhalb des Zwölfrings und andererseits durch Splitpositionen und vergrößerte Auslenkungsparametern einiger Si- und der dazugehörigen umgebenden N-Atome. Die unterschiedlichen Zwölfringe von **1** und **2** sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Daran ist deutlich die erwähnte Splitposition von Modell **2** zu erkennen. Beim Betrachten der entsprechenden Ce-Atome in $P\bar{1}$ (Modell **1**) zeigt sich, dass zwei von den drei in $R\bar{3}$ symmetrischen Ce-Atomen einen weiteren Abstand zum Mittelpunkt des Zwölfrings haben als der dritte. Bei der Verfeinerung der Splitposition in **2** ergab sich eine Besetzung von 33.5 % für die innere und 66.5 % für die äußere Position, entsprechend der Verteilung von 1 : 2 in Modell **1**.

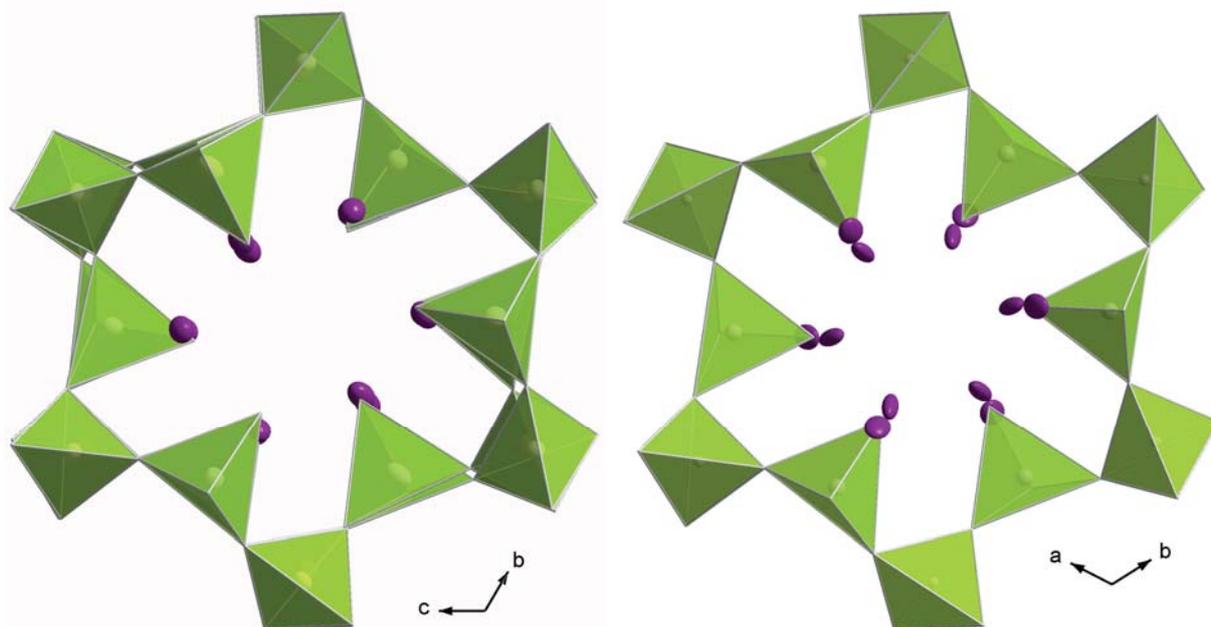


Abbildung 8.9: Unterschiede der Zwölfringe aus Modell **1** (links) und **2** (rechts).

Die ebenfalls fehlgeordneten Si- und N-Atome bestehen im Gegensatz dazu aus einer linearen Kette. Diese Kette besteht in **1** aus jeweils exakt vier eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern, die sich mit einer Lücke zwischen diesen vier Kettengliedern immer wiederholt. Im fehlgeordneten Modell **2** liegt diese Kette jedoch als fehlgeordnete Endloskette vor, wie in Abbildung 8.10 dargestellt ist. Hier ist zu sehen, wie die fehlgeordnete Kette (unten) als

Überlagerung von zwei segmentierten Viererketten, die in unterschiedliche Richtungen zeigen (Mitte), dargestellt werden kann. Zusätzlich ist noch eine einzelne, segmentierte Viererkette aus **1** (oben) dargestellt. Da die betreffenden fehlgeordneten Ketten in **2** Symmetrieäquivalent sind, kommt es zu dieser Fehlordnung. In Modell **1** zeigen sich Unterschiede der Ketten. Diese bestehen einerseits in deren Richtung, in die sie zeigen, andererseits in der Unterbrechung der Vierersegmente, die in unterschiedlichen Höhen auftritt. Somit sind alle diese Ketten in **1** unterschiedlich. Folglich zeigt sich, dass die Fehlordnung von Modell **2** eine Fehlordnungsvariante von **1** darstellt. Dies ist ebenfalls an den Beugungsbildern zu erkennen, die teilweise deutliche Anteile an diffuser Streuung enthielten (s. Kapitel 8.7.1).

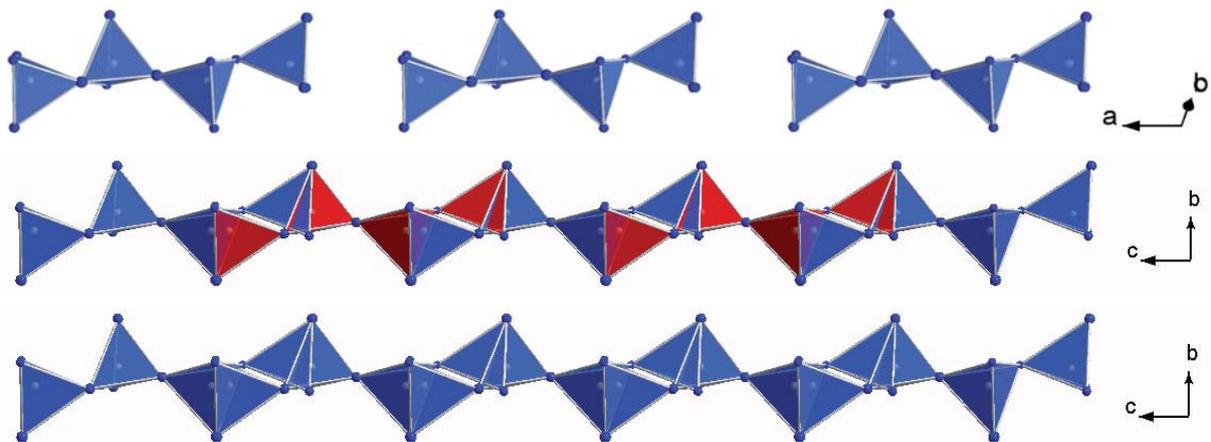


Abbildung 8.10: Fehlgordnete Stränge in $Ce_7Si_6N_{15}$ (**2**) (unten), Stränge ohne Fehlordnung in $Ce_7Si_6N_{15}$ (**1**) (oben) und die hervorgehobene Überlagerung zweier Stränge (Mitte).

8.5 ^{29}Si -MAS-NMR Untersuchungen an $La_7Si_6N_{15}$

Aufgrund der interessanten Gerüststruktur der Verbindungen $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) wurden an der Lanthanverbindung ^{29}Si -MAS Festkörper-NMR-Untersuchungen (Bruker Avance 500, 500 MHz, 11.74 T) mit einer Rotationsfrequenz des Rotors von 12 kHz durchgeführt. Wegen der langen Relaxationszeit von $T_1 = 8192s$ konnten jedoch nur wenige Scans aufgenommen werden, was zu einem Spektrum mit hohem Untergrundrauschen führte. Im gemessenen Spektrum in Abbildung 8.11 ist ein Hauptsignal bei -77.6 ppm zu erkennen, das von mehreren kleineren Signalen und Schultern im Bereich von -60 bis -90 ppm umgeben ist. Aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums und der Kristallstruktur mit 54 kristallographisch unabhängigen Si-Positionen innerhalb der asymmetrischen Einheit, war es nicht möglich, die unterschiedlichen Verknüpfungen der

SiN_4 -Tetraeder in Form von Q^2 -, Q^3 - oder Q^4 -Tetraedern zu unterscheiden. Die Signale scheinen bei $La_7Si_6N_{15}$ ebenso wie beim Spektrum der Verbindung $La_5Si_3N_9$ (s. Kapitel 6.4) stark von den Lanthanionen beeinflusst zu sein. Es zeigt sich, dass alle Signale aufgrund der Quadrupol-Wechselwirkung stark verbreitert sind und zusätzlich zu niedrigeren Werten um -77 ppm verschoben sind.

Zusammengefasst kann man lediglich aussagen, dass die NMR-Untersuchungen die verfeinerte Kristallstruktur im Wesentlichen bestätigen. Feinheiten, wie die Unterschiede zwischen Q^2 -, Q^3 - oder Q^4 -Tetraedern bzw. zwischen den Strukturen von (1) und (2), lassen sich daraus jedoch nicht ableiten. Somit lässt sich sagen, dass die Verschiebung im selben Bereich liegt wie bei $La_5Si_3N_9$ (s. Kapitel 6.4).

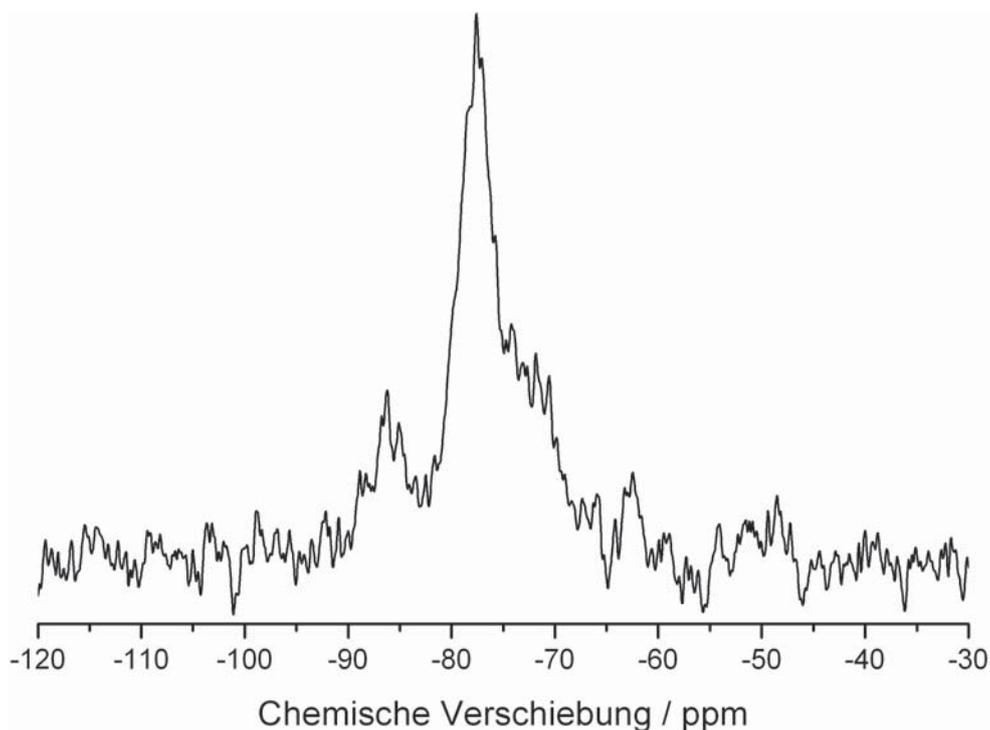


Abbildung 8.11: ^{29}Si -FK-NMR-Spektrum von $La_7Si_6N_{15}$.

8.6 Magnetische Messungen an $Ce_7Si_6N_{15}$

Magnetische Messungen an $Ce_7Si_6N_{15}$ wurden wiederum an einem SQUID-Magnetometer (MPMS-XL Quantum Design Inc.) durchgeführt. Es zeigte sich bei Messungen der inversen magnetischen Suszeptibilität (s. Abbildung 8.12), dass die Daten von strengem Curie-Weiß Verhalten abwichen und daher oberhalb von 100 K mit dem erweiterten Curie-Weiß Gesetz angepasst werden mussten. Daraus ergab sich ein effektives

magnetisches Moment von $2.29 \mu_B/Ce$ mit einer Weiß-Konstante $\theta = -22 \text{ K}$ und einem relativ großen temperaturunabhängigen Teil der Suszeptibilität von $\chi_0 = 3.67(8) \cdot 10^{-8} \text{ emu/mol}$. Die Abweichungen von strengem Curie-Weiß Verhalten, die sich im großen temperaturunabhängigen Teil der Suszeptibilität zeigten, waren bei $Ce_7Si_6N_{15}$ vermutlich ebenso wie bei den Verbindungen $Ce_5Si_3N_9$ (s. Kapitel 6.5) und $Ce_3[SiON_3]O$ (s. Kapitel 4.7) auf die Vernachlässigung von Kristallfeldeffekten zurückzuführen. Diese konnten aufgrund der 63 kristallographisch unabhängigen Ce-Positionen mit niedriger Symmetrie jedoch nicht berechnet werden. Das effektive magnetische Moment von $2.29 \mu_B/Ce$ lag dabei im Bereich der anderen gemessenen Cer-(Oxo-)Nitridosilicate, aber dennoch etwas zu niedrig, verglichen mit dem theoretischen Wert von $2.54 \mu_B$ pro Ce^{3+} .

Weiterhin wurde die isotherme Magnetisierung von $Ce_7Si_6N_{15}$ unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C \approx 3 \text{ K}$ gemessen (s. Abbildung 8.13). Die Sättigungsmagnetisierung für hohe Feldstärken konvergierte im Bereich von sieben Elektronen pro Formeleinheit. Es ist jedoch unklar ob es sich dabei um ferro- oder paramagnetische Ordnung handelt. Dennoch folgt daraus, dass alle sieben Ce^{3+} -Ionen pro Formeleinheit je ein Elektron aufweisen und unter Berücksichtigung des effektiven magnetischen Moments als Ce^{3+} vorliegen. Folglich bestätigten auch die magnetischen Messungen die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse.

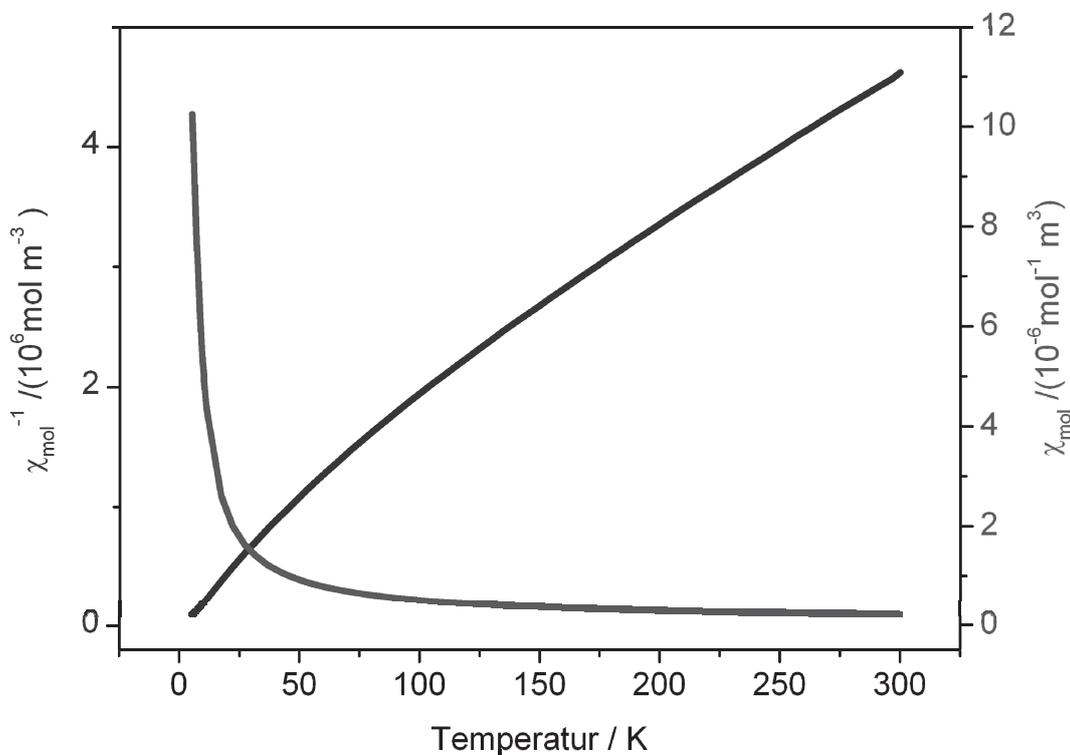


Abbildung 8.12: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (grau) und der inversen Suszeptibilität (schwarz) von $Ce_7Si_6N_{15}$, gemessen bei einer Magnetfeldstärke von 2 T.

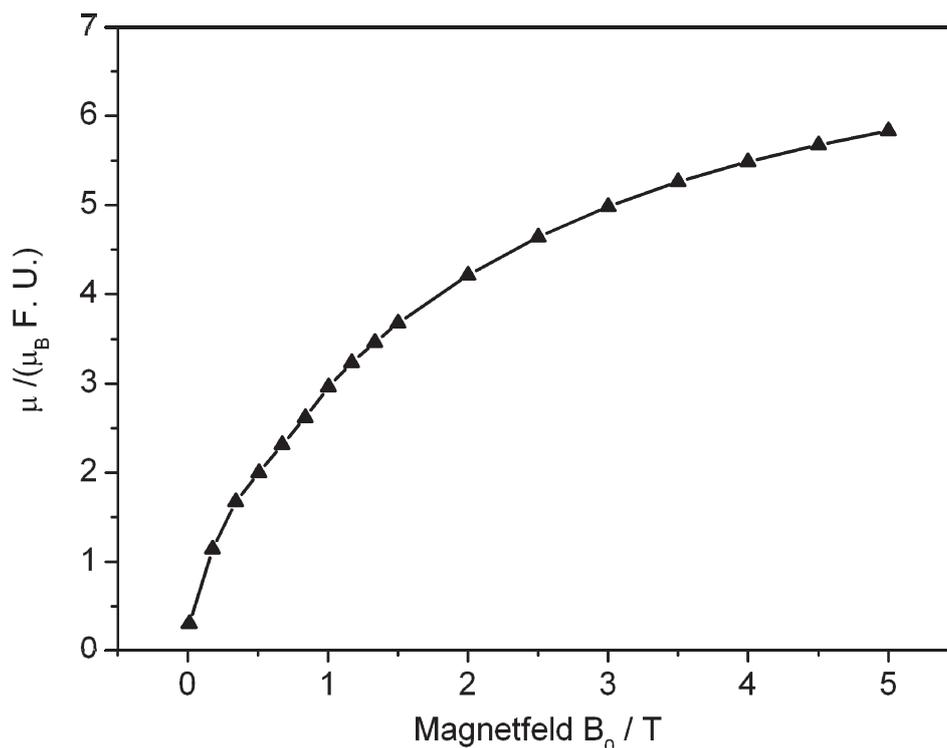


Abbildung 8.13: Magnetisierung von $Ce_7Si_6N_{15}$ als Funktion der Magnetfeldstärke.

8.7 Transmissionselektronenmikroskopie

8.7.1 SAED-Aufnahmen

Vor dem Hintergrund der nicht abschließend und umfassend verifizierten Kristallstruktur von $Ce_7Si_6N_{15}$, wurden TEM-Untersuchungen an einer Probe durchgeführt, die im Pulverdiffraktogramm eindeutig der Struktur **2** zuzuordnen war. Ziel der Untersuchungen war es, die Unterschiede zwischen den Strukturen **1** und **2** herauszuarbeiten und somit die strukturellen Unklarheiten zu beseitigen. Dazu wurden SAED-Aufnahmen (selected area electron diffraction) an 34 Kristalliten (K1 – K34) aufgenommen, die zunächst alle mit der Elementarzelle von **2** ($a = 43.420 \text{ \AA}$ und $c = 6.506 \text{ \AA}$) indiziert werden konnten. Dazu wurde in Abbildung 8.14 das gemessene Beugungsbild dem berechneten gegenübergestellt. Zusätzlich wurden Kippwinkelserien aufgenommen, die ebenfalls alle in guter Näherung auf Basis von **2** berechnet werden konnten (s. Abbildung 8.15).

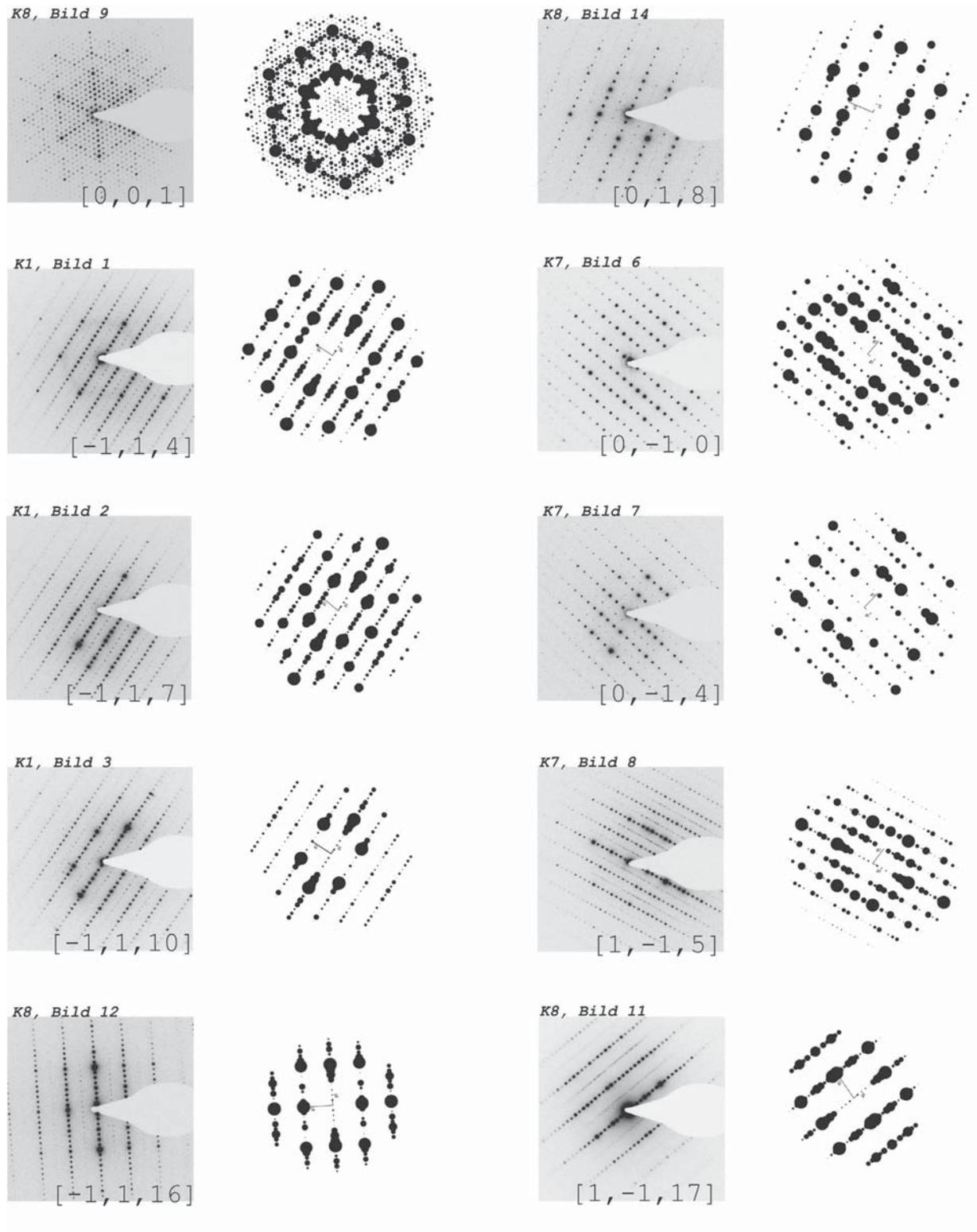


Abbildung 8.14: Vergleich zwischen gemessenen (links) und simulierten (rechts) Beugungsbildern für die ermittelten Zonenachsen (im Bild angezeigt) der Kristalle K1, K7 und K8.

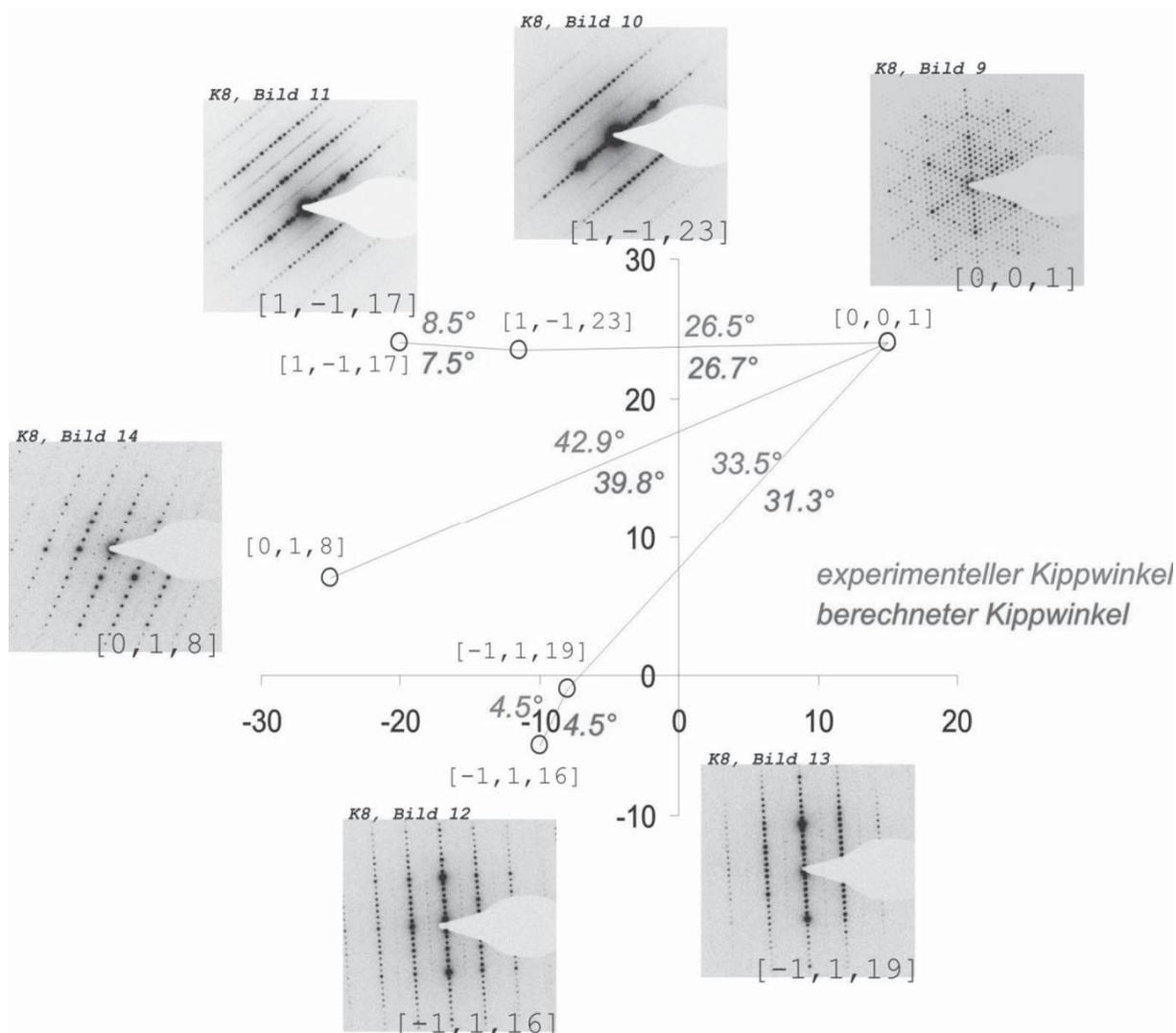


Abbildung 8.15: Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Kippwinkel an indizierten Beugungsbildern von Kristall K8 (x/y-Achse: Goniometereinstellungen).

Bei genauerer Betrachtung der Beugungsbilder, die anhand der pseudo-symmetrischen, rhomboedrischen Elementarzelle indiziert wurden, zeigte sich, dass nicht alle Reflexe von dieser erfasst werden konnten. Die in Abbildung 8.16 dargestellte Bilderserie zeigt verschiedene Beugungsbilder, die parallel zu $[110]$ aufgenommen wurden. Dabei zeigte sich mittig zwischen den scharfen Reflexen deutliche Beugungsintensitäten in unterschiedlich starker Ausprägung. So konnten verschiedene Kristallite mit unterschiedlich ausgeprägten Anteilen an rhomboedrischer und an trikliner Symmetrie identifiziert und gemessen werden. Diese unterscheiden sich darin, dass sie einerseits als diffuse Streifen und andererseits als scharfe Reflexe zwischen den Hauptreflexen erscheinen (s. Abbildung 8.16). Außerdem konnten auch noch weitere interessante Beugungsbilder aufgenommen werden, die in Abbildung 8.17 dargestellt sind. Dabei zeigte sich einerseits eine Verzwilligung eines Kristallits mit geordneter Symmetrie (1) und andererseits ein Kristallit

mit Reflexen, die entweder als „higher-order-Laue-zones“ (HOLZ) interpretiert werden können, oder der Zonenachse [001] angehören.

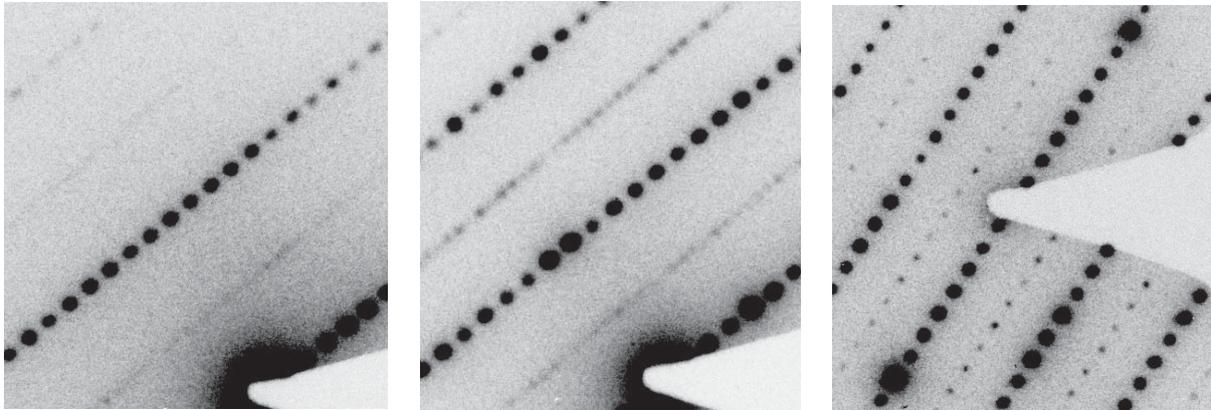


Abbildung 8.16: Beugungsbilder von $Ce_7Si_6N_{15}$ [001], die den Übergang vom ungeordneten Modell 2 mit diffuser Streuung (links) zum Modell 1 mit Überstrukturefflexen (rechts) zeigen.

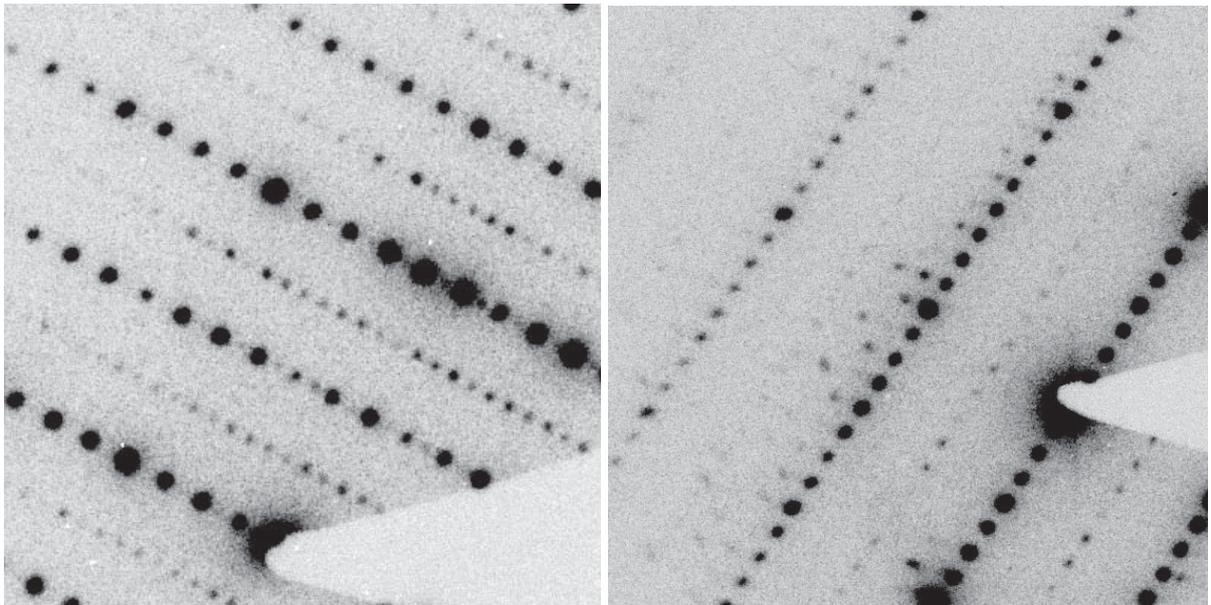


Abbildung 8.17: Beugungsbilder von $Ce_7Si_6N_{15}$ mit Verzwilligung (links) und „higher-oder-Laue-zones“ (rechts).

8.7.2 HRTEM Aufnahmen

Neben SAED-Aufnahmen wurden zusätzlich HRTEM-Bilder (high-resolution-TEM) mit Hilfe der Multi-slice-Methode^[148] an unterschiedlich orientierten Kristalliten aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass die Messungen an Kristalliten mit geringer Dicke die besten Ergebnisse brachten. Die HRTEM Bilder wurden jeweils mit einer Simulation beider

Strukturmodelle **1*** und **2** verglichen, um deren Unterschiede herauszuarbeiten. Dabei zeigte sich jedoch dass beide Modelle kaum unterscheidbar sind. Weiterhin zeigte sich, dass Simulationen für Bilder mit niedrigen Fokuswerten die besten Anpassungen ergeben.

Die Defokusserie in Richtung [001] ($\Delta f = -5$ nm, -17 nm, -35 nm, -91 nm; $t = 3.9$ nm) zeigt die Projektion der Kristallstruktur in dieser Richtung. Folglich sind die trigonalen (in Projektion hexagonalen) Elemente der Struktur deutlich erkennbar (s. Abbildung 8.18 bis Abbildung 8.21). An diesem Kristallit ist die sichtbare Dickenänderung innerhalb des Bildausschnitts von rechts oben nach links unten hin klar zu erkennen.

Beim Vergleich der beiden Simulationen mit diesen Aufnahmen zeigt sich kein klarer Unterschied. Beide Simulationen können sehr gut angepasst werden und entsprechen der HRTEM-Aufnahme fast uneingeschränkt. Die Unterschiede bestehen lediglich darin, dass im Zentrum der hexagonalen Ringe beim Modell **1** eine leichte Verzerrung zu erkennen ist, während beim Modell **2** absolute hexagonale Symmetrie vorliegt, wie in Abbildung 8.18 bis Abbildung 8.21 durch die Pfeile zu erkennen ist.

Anhand von Abbildung 8.20 und 8.21 kann vermutet werden, dass die Simulationen des Modells **2** besser anpassbar ist. Die hexagonalen Ringe scheinen hier eher hochsymmetrisch zu sein. Diese Tatsache würde ebenfalls besser zu den dazugehörigen SAED-Aufnahmen passen, da diese keine scharfen Überstrukturreflexe zeigen, sondern lediglich diffuse Streifen entlang der Positionen der Überstrukturreflexe. Da die HRTEM-Aufnahmen jedoch nicht die hohe Bildauflösung der Simulationen haben, können diese feinen Unterschiede zwischen den Strukturmodellen nicht eindeutig herausgearbeitet werden.

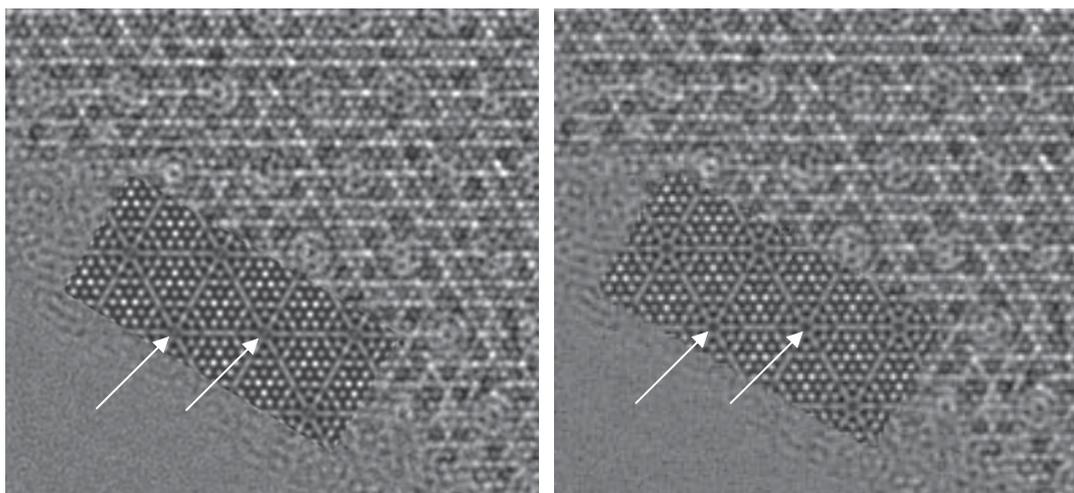


Abbildung 8.18: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse [001] mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -5$ nm, $t = 3.9$ nm).

* Modell **1** umgestellt auf rhombohedrische Symmetrie $R\bar{1}$ mit $a = 43.486(3)$ Å, $b = 43.527(5)$ Å, $c = 13.009(5)$ Å, $\alpha = 89.66(3)^\circ$, $\beta = 90.31(3)^\circ$, $\gamma = 119.92(3)^\circ$

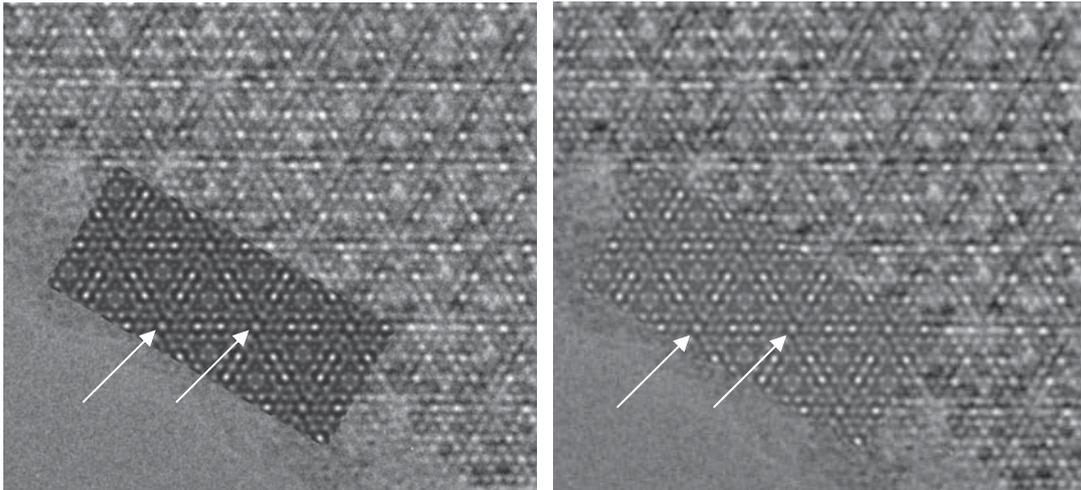


Abbildung 8.19: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse [001] mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -17$ nm, $t = 3.9$ nm).

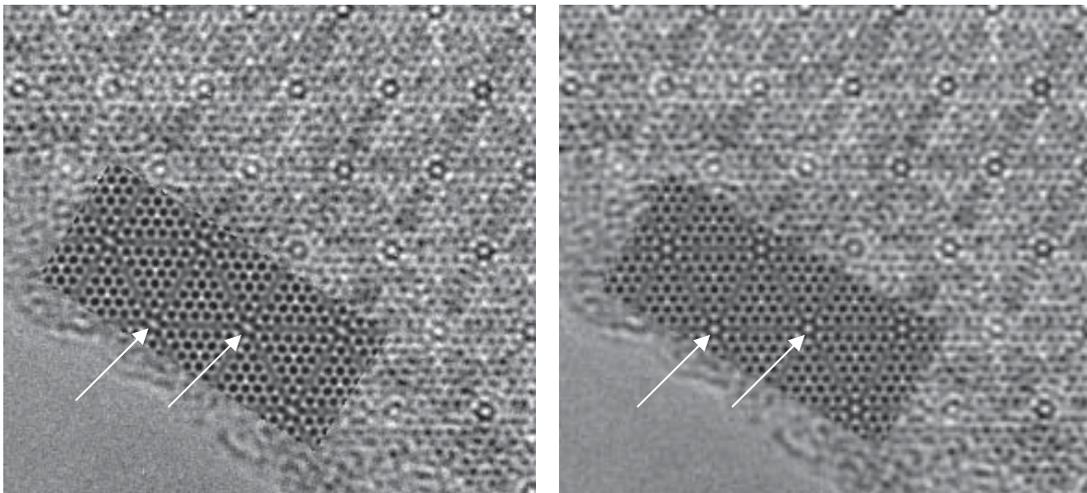


Abbildung 8.20: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse [001] mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -35$ nm, $t = 3.9$ nm).

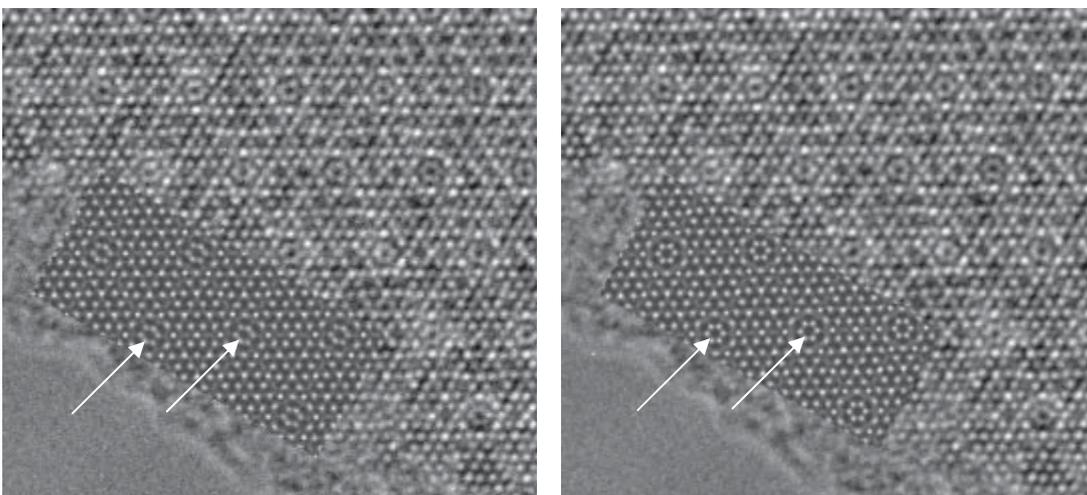


Abbildung 8.21: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse [001] mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -91$ nm, $t = 3.9$ nm).

Weitere Defokusserserien entlang der Zonenachsen $[-114]$ (für Modell **1**; für Modell **2** $[1-18]$) und $[241]$ (für Modell **1**; für Modell **2** $[-111]$) wurden ebenfalls aufgenommen und mit den Simulationen von **1** und **2** verglichen (s. Abbildung 8.22 bis Abbildung 8.24). Dabei ist zu beachten, dass die Umstellung von Modell **1** in pseudo-rhombohedrische Symmetrie unter der Voraussetzung des sechsfachen Mehrlings dazu führt, dass es sechs nicht äquivalente Zonenachsen für **1** gibt. Von diesen sechs ist jeweils nur diejenige dargestellt, die die beste Anpassung ergab. Die weiteren Zonenachsen konnten ebenfalls gut angepasst werden und zeigten lediglich kaum erkennbare Unterschiede zu den hier abgebildeten Defokusserserien. Die dargestellten experimentellen HRTEM-Aufnahmen wurden gefiltert, um den Kontrast und damit die Periodizität der Struktur besser wieder zu geben.

Für die Aufnahmen entlang der Zonenachse $[-114]$ zeigt sich wiederum kein deutlich erkennbarer Unterschied zwischen beiden Modellen **1** und **2**. Lediglich die in Abbildung 8.23 markierten x-förmigen Strukturmerkmale zeigen einen feinen Unterschied auf, der jedoch in den experimentellen Aufnahmen nicht erkennbar ist und somit keine der beiden Simulationen besser angepasst werden konnte.

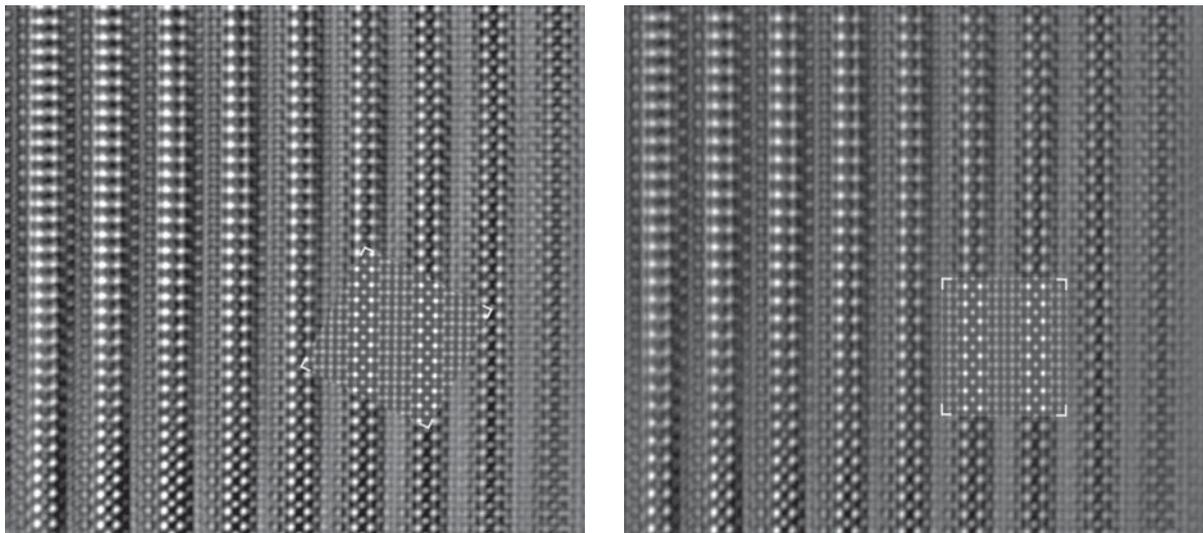


Abbildung 8.22: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[-114]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -5$ nm, $t = 9.2$ nm).

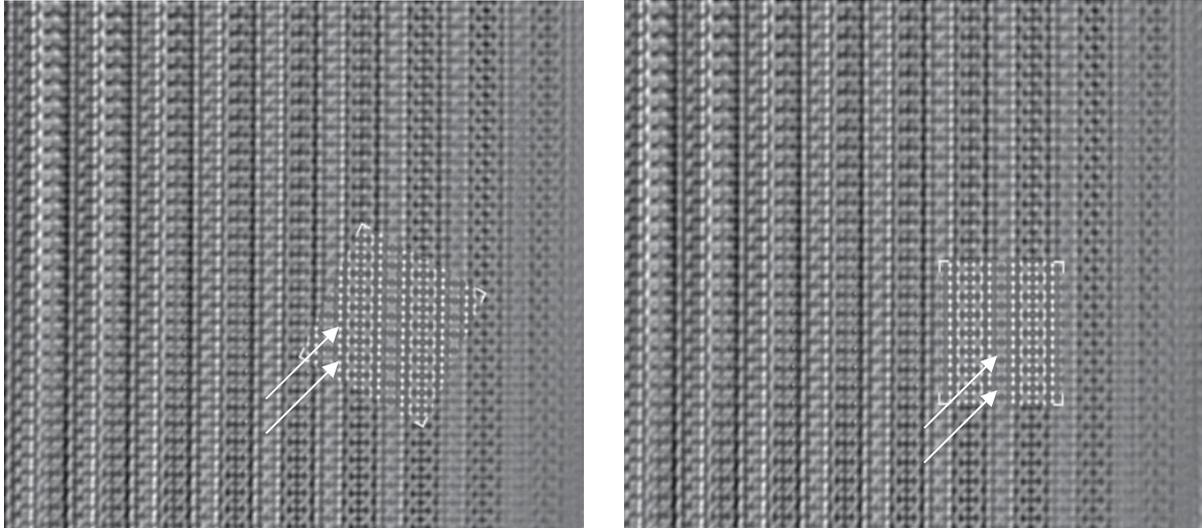


Abbildung 8.23: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[-114]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -34$ nm, $t = 9.2$ nm).

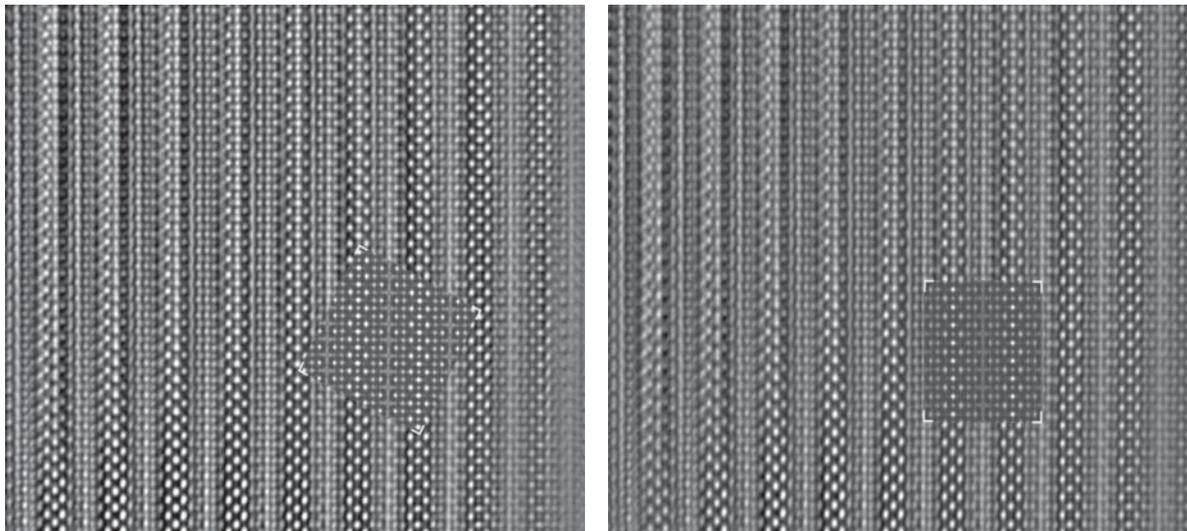


Abbildung 8.24: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[-114]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -75$ nm, $t = 9.2$ nm).

Die Abbildungen entlang der Zonenachse $[241]$ zeigen ebenfalls nur geringe, aber in diesem Falle erkennbare Unterschiede zwischen Modell **1** und **2**. In Abbildung 8.25 (Pfeile) kann man die Simulationen der beiden Strukturen mit Hilfe verschieden starker Intensitäten einiger Reflexe gut voneinander unterscheiden. Dennoch sind diese Intensitätsunterschiede in der experimentell ermittelten HRTEM-Aufnahme nicht auflösbar.

Dagegen sind in Abbildung 8.26 sogar Bereiche sichtbar, die mit Simulationen beider Modelle **1** und **2** in Einklang zu bringen sind. Dies scheint mit den bisherigen Erkenntnissen in Einklang zu stehen, dass es scheinbar nahtlose Übergänge zwischen der trigonalen Struktur **2** und der triklinen Struktur **1** gibt.

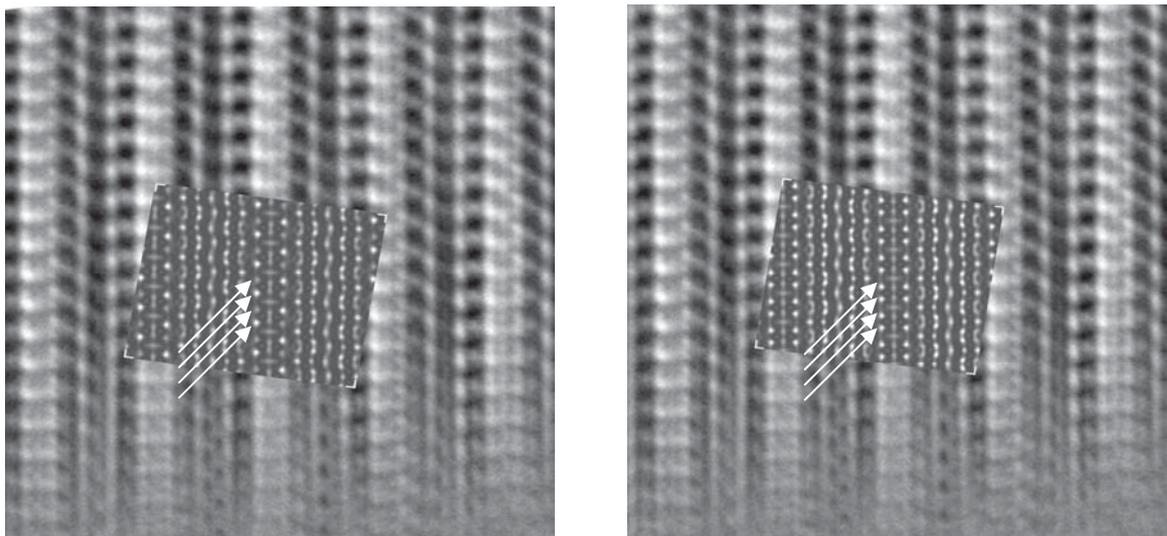


Abbildung 8.25: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[241]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -86$ nm, $t = 15.2$ nm).

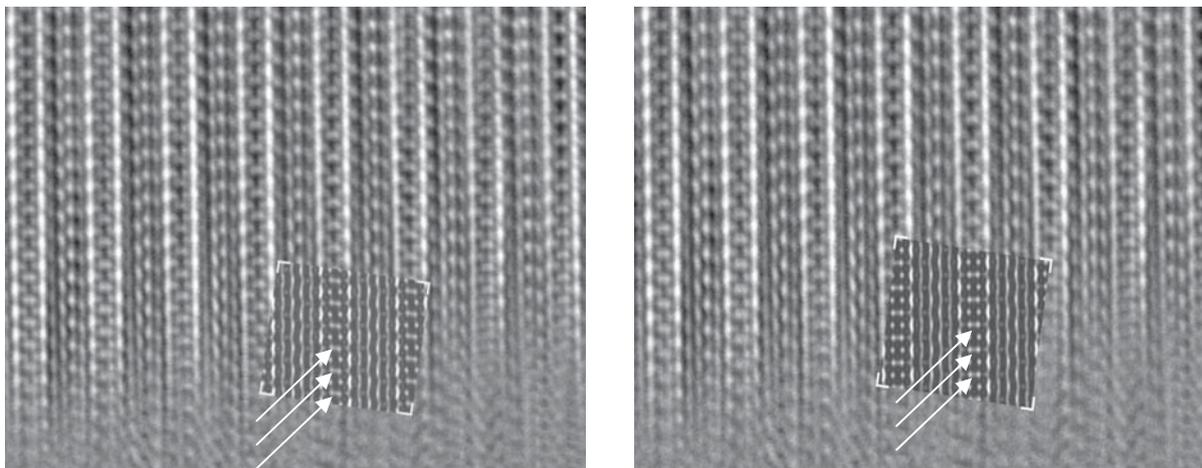


Abbildung 8.26: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[241]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -47$ nm, $t = 15.2$ nm).

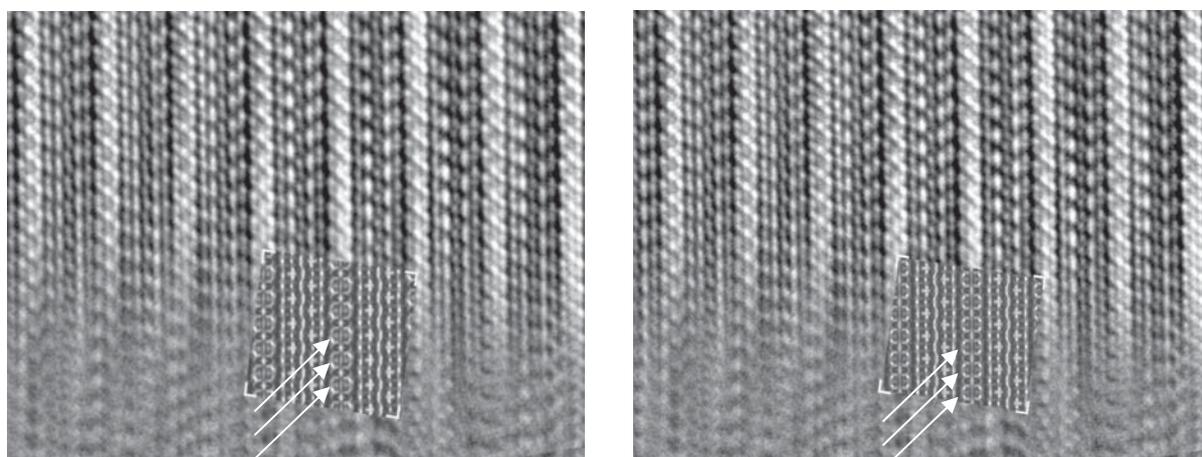


Abbildung 8.27: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[241]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -100$ nm, $t = 15.2$ nm).

Am deutlichsten werden die Unterschiede zwischen Modell **1** und Modell **2** in Abbildung 8.28 sichtbar. In dieser HRTEM-Aufnahme, die fast identisch mit Abbildung 8.27 ist, sind deutlich die unterschiedlichen Intensitäten in der experimentellen Aufnahme zu erkennen. Diese Intensitätsunterschiede lassen erahnen, dass es sich bei dieser HRTEM-Aufnahme um einen Kristallit mit der Struktur **1** handelt. Die restlichen Bilder der Defokusserie sind nicht abgebildet, da diese wiederum weniger deutliche Unterschiede erkennen ließen.

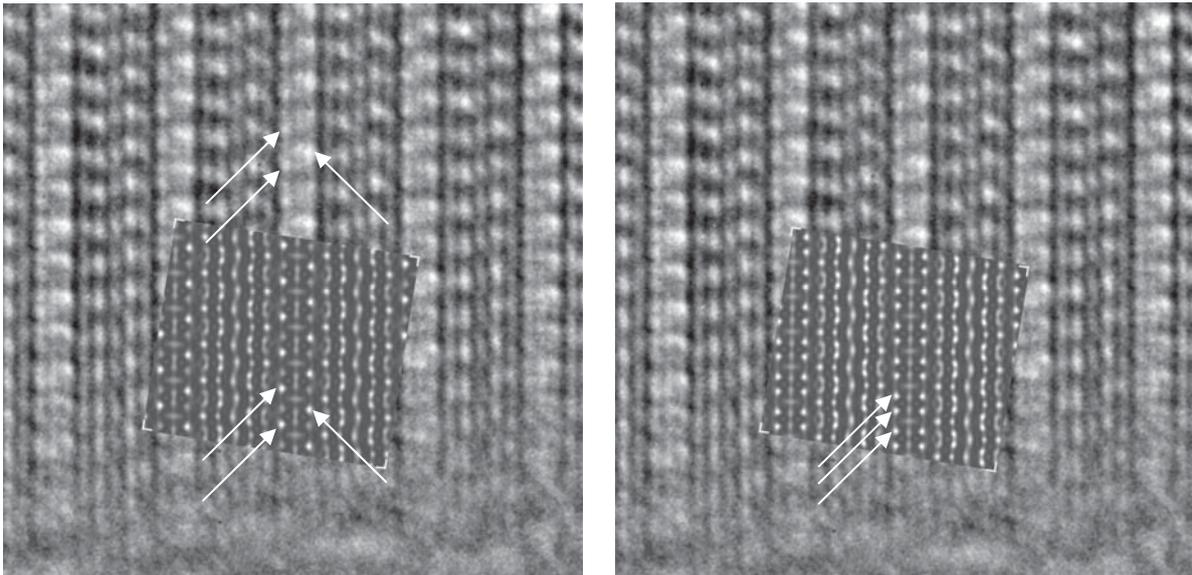


Abbildung 8.28: HRTEM-Aufnahme von $Ce_7Si_6N_{15}$; Zonenachse $[241]$ mit eingesetzten Simulationen, links **1**, rechts **2** ($\Delta f = -86$ nm, $t = 15.2$ nm).

Die HRTEM-Aufnahmen und deren Anpassung mit den Simulationen von Modell **1** und **2** zeigen, dass beide Modelle eine solche Ähnlichkeit aufweisen, dass es nur schwer möglich ist eindeutige Aussagen zu treffen, welches der beiden Modelle die bessere Anpassung an die experimentellen Daten ermöglicht. Diese nicht völlig eindeutigen Daten zeigen aber dennoch, dass beide Strukturmodelle in Abhängigkeit der gemessenen Kristallite ihre Richtigkeit haben und nebeneinander existent sind. Es zeigt sich weiterhin, dass in Proben, die durch Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms eindeutig dem einen Modell (hier Modell **2**) zuzuordnen sind, dennoch Kristallite mit der Struktur von Modell **1** vorliegen. Weiterhin konnten Kristallite gefunden werden, die einen Übergang vom einen zum anderen Modell zeigten.

8.7.3 Korrelation der HRTEM-Simulationen mit der Kristallstruktur

Die Korrelationen der HRTEM-Bilder in den Richtungen $[-114]$ und $[241]$, mit den dazugehörigen Projektionen der Potentiale der Kristallstruktur (Modell 1) geben weiteren Aufschluss über die Anpassung der HRTEM-Aufnahmen mit deren Simulationen. Berechnungen der projizierten Potentiale bei verschiedenen Defokuswerten haben gezeigt, dass unterschiedlich gute Korrelationen mit den simulierten und damit auch mit den aufgenommenen HRTEM-Bildern erhalten werden konnten. So verdeutlicht Abbildung 8.29 (oben links) zunächst das aus der Realstruktur berechnete projizierte Potential entlang $[-114]$. Beim Vergleich mit der Simulation der HRTEM-Aufnahme (s. Abbildung 8.29 unten) mit dem Defokuswert $\Delta f = -75$ nm erkennt man, dass die Simulation der HRTEM-Aufnahme und das projizierte Potential gut übereinstimmen. Alle hellen Bereiche stellen, je nach ihrer Intensität, hohe Elektronendichten dar, wie sie beim Blick auf die Realstruktur (s. Abbildung 8.29 oben rechts) auch zu erkennen sind.

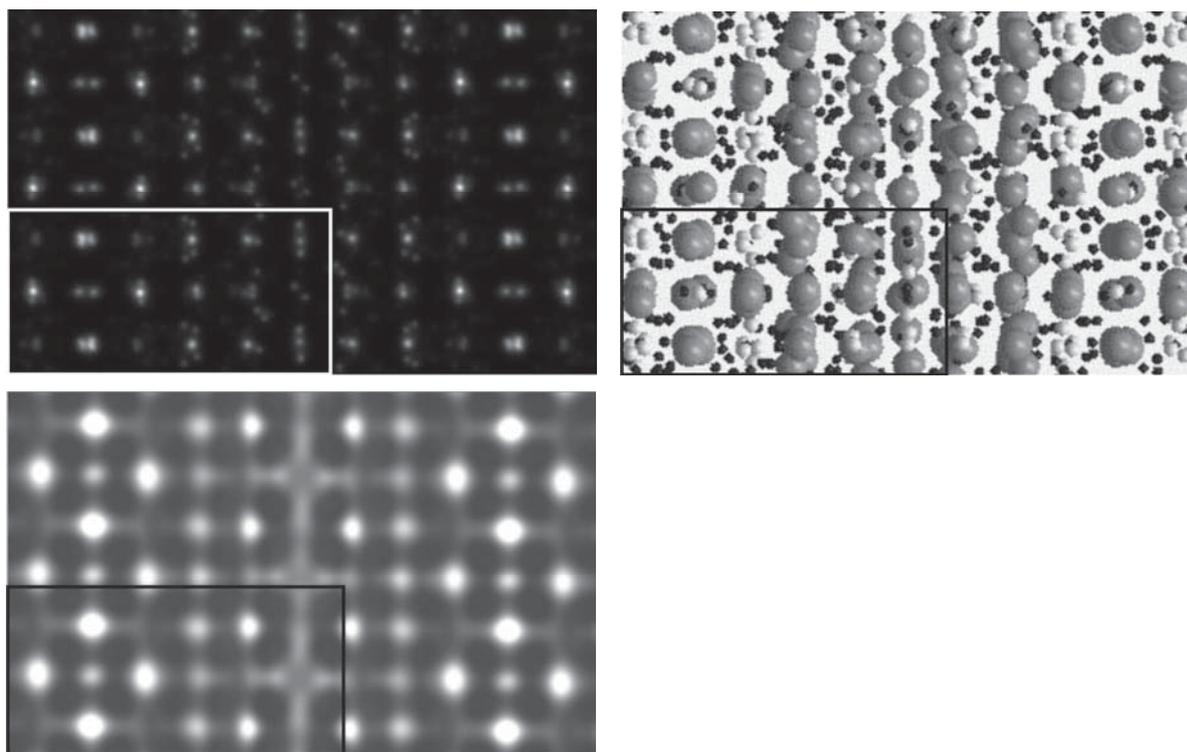


Abbildung 8.29: Korrelation des projizierten Potentials von Modell 1 entlang der Richtung $[-114]$ (oben links), die entsprechende Strukturprojektion (oben rechts) und die dazugehörige HRTEM-Simulation (unten; $\Delta f = -75$ nm). (Ce = grün, Si = grau, N = blau).

Analog dazu verhält sich der Vergleich zwischen der Simulation der HRTEM-Aufnahme (s. Abbildung 8.30), dem projizierten Potential und der Realstruktur entlang [241]. Die beste Übereinstimmung zwischen projiziertem Potential und HRTEM-Simulationen ergeben sich für einen Defokuswert von $\Delta f = -86$ nm.

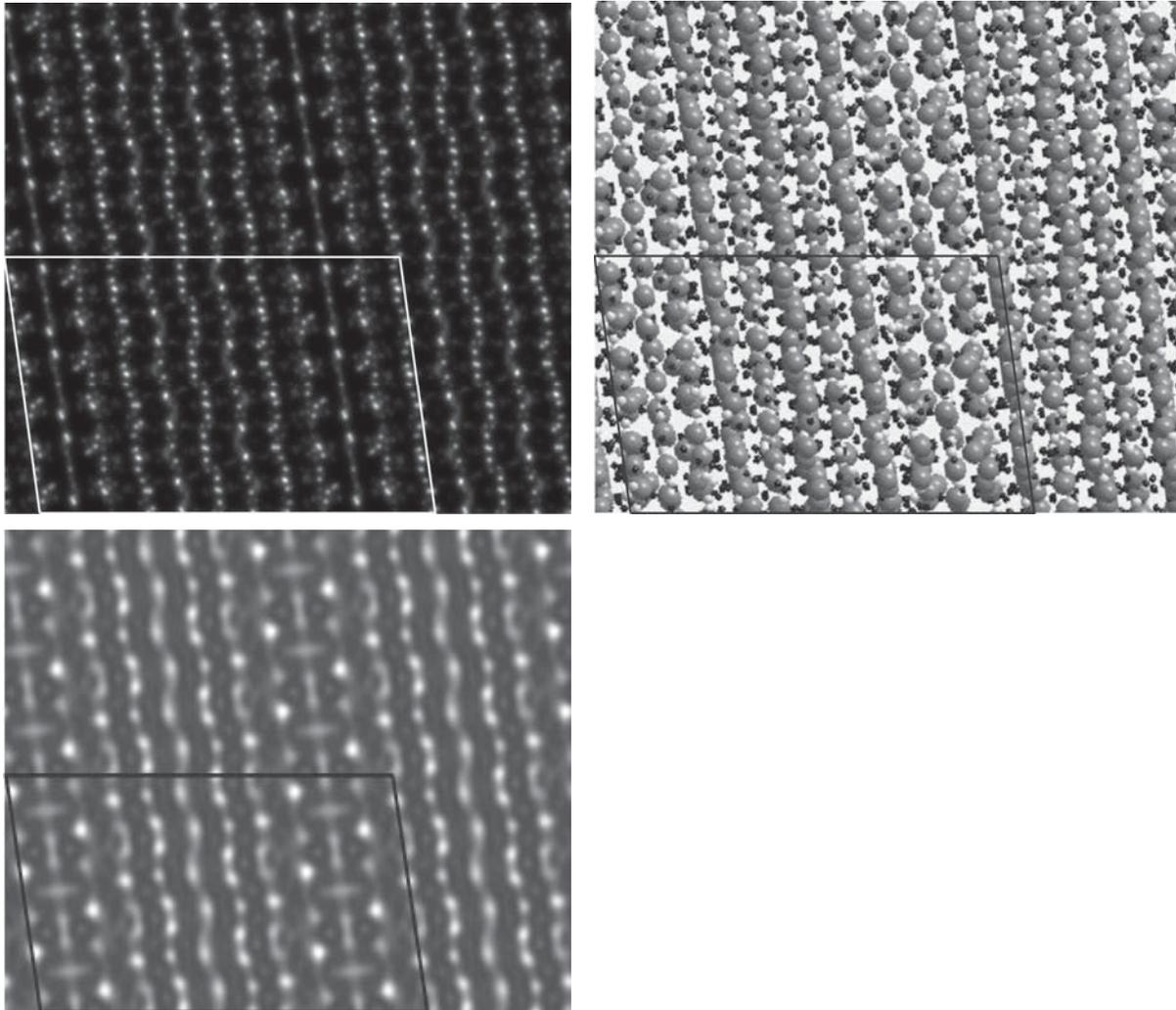


Abbildung 8.30: Korrelation des projizierten Potentials von Modell **1** entlang der Richtung [241] (oben links), die entsprechende Strukturprojektion (oben rechts) und die dazugehörige HRTEM-Simulation (unten; $\Delta f = -86$ nm). (Ce = grün, Si = grau, N = blau).

Zusammengefasst lässt sich daraus schließen, dass die projizierten Potentiale sehr gut mit den HRTEM-Bildern übereinstimmen und man generell von einer Bestätigung des Strukturmodells durch die Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen ausgehen kann.

9 Das Carbido-Nitrido-Gerüstsilicat $Y_2[Si_4N_6C]$

Die Synthese der Verbindung $BaYb[Si_4N_7]$ ($P6_3cm$, $a = b = 6.031(1) \text{ \AA}$, $c = 9.820(1) \text{ \AA}$), die mit einem vierfach verbrückenden N-Atom ein ungewöhnliches Strukturmerkmal aufweist,^[90,91] führte zu weiteren Syntheseversuchen von Verbindungen die ebenfalls vierfach verbrückende Atome darin enthalten sollten. Daraufhin wurden die mit $BaYb[Si_4N_7]$ verwandten isotypen Verbindungen $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = Tb, Ho, Er$ ^[69] ($P2_1/c$, $a \approx 5.9 \text{ \AA}$, $b \approx 9.9 \text{ \AA}$, $c \approx 11.9 \text{ \AA}$, $\beta \approx 119.6$) entdeckt. Bei diesen Verbindungen ist das vierfach verbrückende N-Atom durch ein ebenfalls vierfach verbrückendes C-Atom ersetzt. Weitere Untersuchungen an Verbindungen dieser Klasse führten zur Synthese von $Pr_2[Si_4N_6C]$ und $Sm_2[Si_4N_6C]$ ($P6_3cm$, $a = b \approx 10.3 \text{ \AA}$, $c \approx 10.0 \text{ \AA}$)^[174], die zwar ebenfalls verwandt sind mit den zuvor genannten $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$), jedoch nicht isotyp zu ihnen sind. Aufgrund der vierfachen Verbrückung und der damit potentiell erhöhten Stabilität der Verbindungen war es von Interesse, weitere Verbindungen, die dieser Klasse zugeordnet werden können, zu synthetisieren und zu untersuchen.

9.1 Synthese von $Y_2[Si_4N_6C]$

Die Synthese von $Y_2[Si_4N_6C]$ erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten, einerseits mit Si_3N_4 und andererseits mit $Si_4N_7H_5$ als Si-Quelle (s. Gleichung 9-1 und 9-2). Für beide Synthesen wurde metallisches Yttrium (1.0 mmol, 88.9 g) mit der entsprechenden Si-Quelle (Si_3N_4 : 0.67 mmol, 93.5 mg; $Si_4N_7H_5$: 0.5 mmol, 107.6 mg) und mit einem geringen Überschuss an Kohlenstoff (Graphit, 1.1 mmol, 13.2 mg) abgewogen und in einer Glovebox unter Schutzgas fein verrieben. Das Reaktionsgemenge wurde daraufhin in einen Wolfram- bzw. Graphittiegel gefüllt und unter Schutzgas in den HF-Ofen überführt. Der überschüssige Kohlenstoff konnte nach der Reaktion nicht mehr nachgewiesen werden, was vermuten lässt, dass er unter Umständen mit dem Wolframtiegel reagiert haben könnte oder eventuell mit oxidischen Verunreinigungen abreagiert haben könnte. Die Reaktionen erfolgten jeweils unter Stickstoffatmosphäre, wobei das Reaktionsgemenge mit Si_3N_4 innerhalb von 10 min auf $1625 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde und dann innerhalb von 66 h langsam auf $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt wurde. Daraufhin wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur heruntergefahren.

Die Reaktion mit $Si_4N_7H_5$ wurde zunächst innerhalb von 10 min auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend in 15 h weiter auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Daraufhin wurde in 50 h auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt um dann in weiteren 30 min auf Raumtemperatur zu kühlen. Der Unterschied beider Synthesen bestand darin, dass nach der ersten Methode lediglich pulverförmige, aber dennoch phasenreine Proben synthetisierbar waren. Im Gegensatz dazu konnten mit $Si_4N_7H_5$ kleine nadelförmige Kristallite mit vereinzelt etwas größeren Kristallen dargestellt werden, wie in Abbildung 9.1 zu sehen ist.



9.2 Elementaranalyse

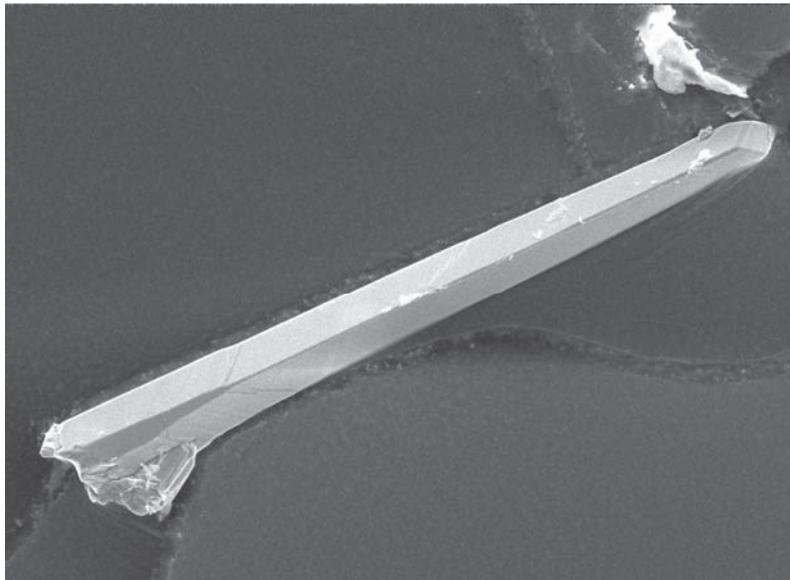


Abbildung 9.1: REM-Aufnahme eines Kristalls von $Y_2[Si_4N_6C]$ (Länge = $100\text{ }\mu\text{m}$, Dicke = $10\text{ }\mu\text{m}$, 1000fache Vergrößerung).

Eine Elementaranalyse an einigen Kristalliten von $Y_2[Si_4N_6C]$ mittels EDX bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung. Das mittlere molare Verhältnis von Y : Si : N, das an sechs Messungen bestimmt wurde, betrug etwa $1 : 2.1 : 4.0$, was abgesehen vom erhöhten Stickstoffgehalt gut mit dem Verhältnis in $Y_2[Si_4N_6C]$ übereinstimmt. Diese gute Übereinstimmung kann darauf zurückgeführt werden, dass man bei $Y_2[Si_4N_6C]$ sehr ebene Kristallflächen vorgefunden hat (s. Abbildung 9.1), die ähnlich wie polierte WDX-Proben eine

recht genaue Messung ermöglichen. Der Wert für Kohlenstoff konnte nicht bestimmt werden, da die Proben zuvor mit einer Kohlenstoffschicht besputtert wurden, um deren Leitfähigkeit zu gewährleisten.

9.3 Röntgenographische Strukturaufklärung

9.3.1 Pulverdiffraktometrie

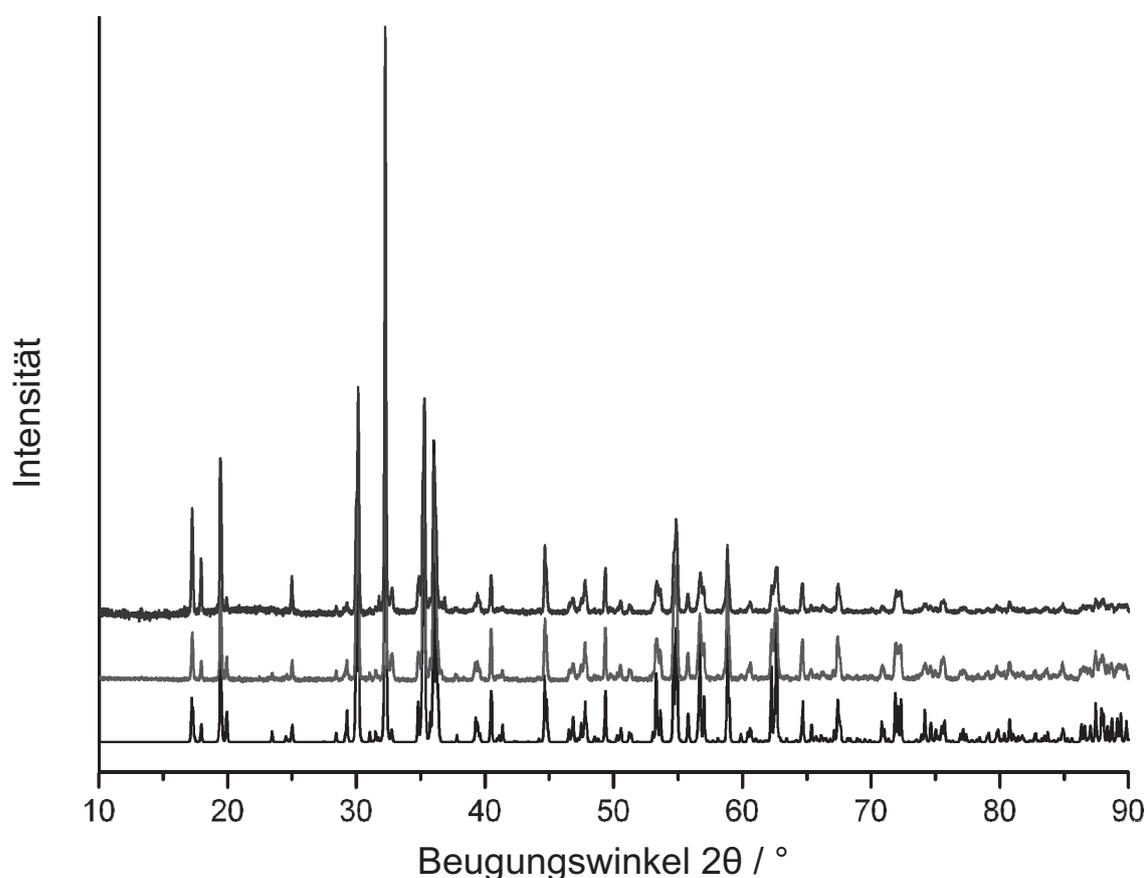


Abbildung 9.2: Gegenüberstellung der experimentellen Pulverdiffraktogramme von $Ho_2[Si_4N_6C]$ (oben) $Y_2[Si_4N_6C]$ (mitte) und dem aus Kristalldaten simulierten Diffraktogramm von $Y_2[Si_4N_6C]$ (unten).

Es wurden außerdem Pulverdiffraktogramme von $Y_2[Si_4N_6C]$ aufgenommen. Dieses wurde mit dem Pulverdiagramm verglichen, das aus Kristallstrukturverfeinerungen simuliert wurde. Zusätzlich wurde noch die Verbindung $Ho_2[Si_4N_6C]$ ^[69] zum Vergleich herangezogen. Es zeigte sich, dass sowohl mit der Simulation, als auch mit $Ho_2[Si_4N_6C]$ eine sehr gute Übereinstimmung der Diagramme erzielt werden konnte (s. Abbildung 9.2). Daraus folgt,

dass die Verbindungen $Y_2[Si_4N_6C]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$ isotyp sind. Beide Verbindungen sind sich so ähnlich, dass nicht einmal die durch die Lanthanoidenkontraktion hervorgerufene übliche Verschiebung von symmetrieäquivalenten Reflexen zu erkennen ist. Das deutet darauf hin, dass die Metrik der Elementarzellen beider Verbindungen nahezu identisch ist.

9.3.2 Bestimmung der Kristallstruktur von $Y_2[Si_4N_6C]$

Es konnten Kristalle von $Y_2[Si_4N_6C]$ an einem Stereomikroskop isoliert werden, die für Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen geeignet waren. Da die Kristalle jedoch extrem klein waren und am STOE IPDS eine unzureichende Zählstatistik hatten, erfolgte die Einkristallröntgenmessung an einem Kappa-CCD-Diffraktometer mit Flächendetektor und Drehanode mit Spiegeloptik. Dieses Einkristalldiffraktometer ermöglichte es die Intensität der Messung deutlich zu erhöhen. Die Integration der Messdaten ergab folglich eine orthorhombische Elementarzelle in $C222_1$ mit den Gitterparametern $a = 11.931(3) \text{ \AA}$, $b = 20.510(5) \text{ \AA}$, $c = 9.890(2) \text{ \AA}$ und $V = 2420.1(9) \text{ \AA}^3$ (s. Abbildung 9.3 (schwarz)). Nach einer Absorptionskorrektur mit XPREP^[128] wurde die Verbindung zunächst mit SHELXS^[126] gelöst und anschließend mit SHELXL^[127] verfeinert, was jedoch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führte ($R_1 = 11.77$; Restelektronendichte = 6.31). Daraufhin wurde ein Symmetrieabbau vorgenommen, indem die C_2 -Achse entfernt wurde, was zu einer monoklinen Symmetrie führte. Ein Zwillingsgesetz entsprechend der entfernten C_2 -Achse wurde hinzugefügt und die Kristallstruktur wurde von neuem berechnet. Die entsprechenden Gütefaktoren verbesserten sich auf $R_1 = 5.85$ mit einer Restelektronendichte von 1.23. Sie waren aber dennoch nicht zufriedenstellend, da die Struktur noch immer nicht chemisch sinnvoll erschien. Es waren noch immer falsche Abstände und zu hoch koordinierte Si-Atome vorhanden. Beim überprüfen der Symmetrie mit PLATON^[130] wurde die Elementarzelle durch eine "non-spacegroup translation" in folgende monokline Zelle in $P2_1/c$ überführt (s. Abbildung 9.3 (rot)): $a = 11.864(3) \text{ \AA}$, $b = 9.890(2) \text{ \AA}$, $c = 11.931(3) \text{ \AA}$, $\beta = 120.19(3)^\circ$ und $V = 1210.1(5) \text{ \AA}^3$. Das zuvor schon angewandte Zwillingsgesetz, entsprechend der C_2 -Achse der ersten orthorhombischen Zelle, wurde wiederum eingeführt. Die anschließende Strukturlösung und -verfeinerung ließ daraufhin erkennen, dass die Struktur noch immer nicht vollständig und zufriedenstellend verfeinert war, da sich die meisten Atome nicht mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinern ließen. Eine weitere Symmetriepfung führte wiederum zu einer "non-spacegroup translation". Diesmal blieb die Raumgruppe erhalten, aber die a -Achse wurde halbiert und somit auch das Volumen. Es wurde also wiederum eine Elementarzelle in $P2_1/c$ mit $a = 5.932(1) \text{ \AA}$, $b = 9.890(2) \text{ \AA}$,

$c = 11.863(6) \text{ \AA}$, $\beta = 119.62(2)^\circ$ und $V = 605.0(3) \text{ \AA}^3$ erhalten (s. Abbildung 9.3 (grün)). Die erneute Strukturlösung und -verfeinerung in dieser Raumgruppe, ebenfalls mit dem entsprechenden Zwillingsgesetz, führte zu den in Tabelle 9.1 dargestellten Ergebnissen. Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Die erhaltenen Auslenkungsparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 15.29 und 15.30 angeben. Alle Winkel und interatomare Abstände werden in Tabelle 15.31 aufgeführt.

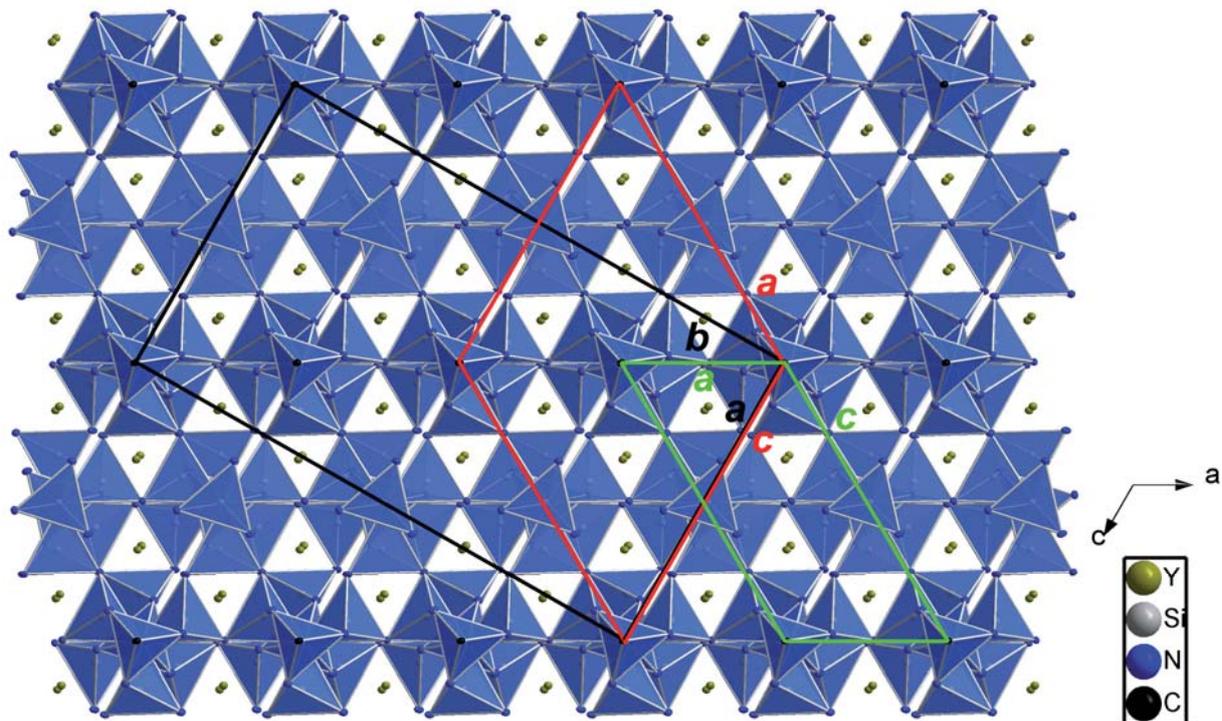


Abbildung 9.3: Vergleich der bei der Strukturverfeinerung erhaltenen Elementarzellen von $Y_2[Si_4N_6C]$ (schwarz: $C222_1$, $a = 11.931(3) \text{ \AA}$, $b = 20.510(5) \text{ \AA}$, $c = 9.890(2) \text{ \AA}$; rot: $P2_1/c$, $a = 11.864(3) \text{ \AA}$, $b = 9.890(2) \text{ \AA}$, $c = 11.931(3) \text{ \AA}$, $\beta = 120.19(3)^\circ$; grün: $P2_1/c$, $a = 5.932(1) \text{ \AA}$, $b = 9.890(2) \text{ \AA}$, $c = 11.863(6) \text{ \AA}$, $\beta = 119.62(2)^\circ$ mit verschobenem Ursprung zum besseren Vergleich).

Tabelle 9.1: Parameter der Kristallstrukturverfeinerung von $Y_2[Si_4N_6C]$

Formel	$Y_2[Si_4N_6C]$
Molmasse [g/mol]	386.2046
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å]; [°]	$a = 5.932(1)$ $b = 9.890(2); \beta = 119.62(2)$ $c = 11.863(6)$
Zellvolumen [Å ³]	605.0(3)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer
Kristallgröße [mm]	0.11 x 0.02 x 0.01
Strahlung λ [pm]	71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T [K]	293(2)
Röntgenographische Dichte ρ [g/cm ³]	4.241
F(000)	728
Absortionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	19.814
Messbereich	$3.95^\circ \leq 2\theta \leq 64.99^\circ$
Indexbereich	$h = -8 \rightarrow 8, k = -14 \rightarrow 14, l = -17 \rightarrow 17$
gemessene Reflexe	22272
symmetrieunabhängige Reflexe	9624
davon beobachtete Reflexe	8276
Korrektur	Extinktion
Absorptionskorrektur	semiempirisch
min. / max. Transmissionsfaktor	-0.15 / 0.10
Extinktionskoeffizient χ	0.0018(3)
Zahl der verfeinerten Parameter	120
min. / max. Restelektronendichte	-1.24 / 1.04
$GooF$	1.043
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.0582, 0.1278
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0418P)^2 + 4.4286P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

9.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $Y_2[Si_4N_6C]$ ist isotyp zu der von $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$) aufgebaut. Sie besteht aus dreidimensional verknüpften Strängen aus sogenannten „sternförmigen“ $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten (s. Abbildung 9.4), die man auch als „Supertetraeder“ bezeichnen kann. Diese $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten bestehen aus vier SiN_3C -Tetraedern, die über das vierfach verbrückende C-Atom miteinander verknüpft sind und somit die zuvor genannte sternförmige Einheit bilden. Diese verknüpfen sich miteinander immer in einer Richtung, hier entlang b , so dass die Spitze der sternförmigen Einheiten immer in dieselbe Richtung zeigt (s. Abbildung 9.5). Diese Stränge verknüpfen sich wiederum mit dem nächsten Strang, der entweder ebenfalls in dieselbe oder aber in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Wie in Abbildung 9.6 zu erkennen ist, ergibt sich daraus ein Baumuster, bei dem benachbarte Stränge entlang a immer in dieselbe und entlang c immer in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Die Yttriumatome befinden sich ebenfalls aufgereiht entlang b , in den relativ großen Hohlräumen, die zwischen den Strängen entstehen, wie in Abbildung 9.6 zu erkennen ist.

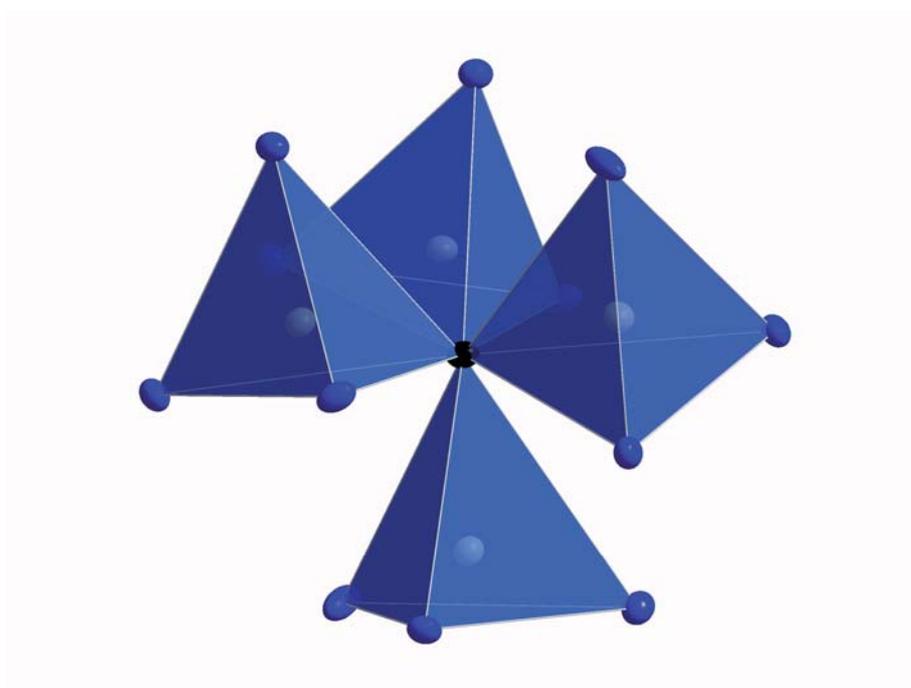


Abbildung 9.4: Sternförmige $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheit.

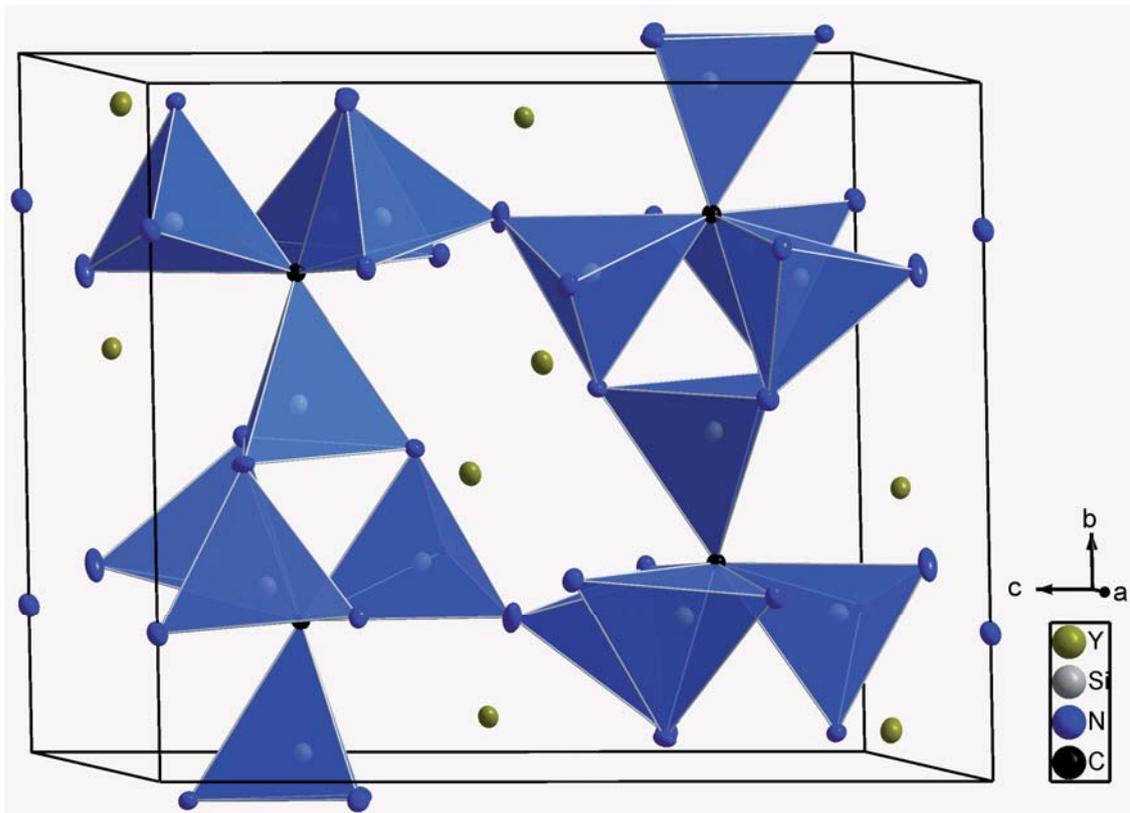


Abbildung 9.5: Elementarzelle von $Y_2[Si_4N_6C]$ entlang a , mit Blick auf die sternförmigen Einheiten, die in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

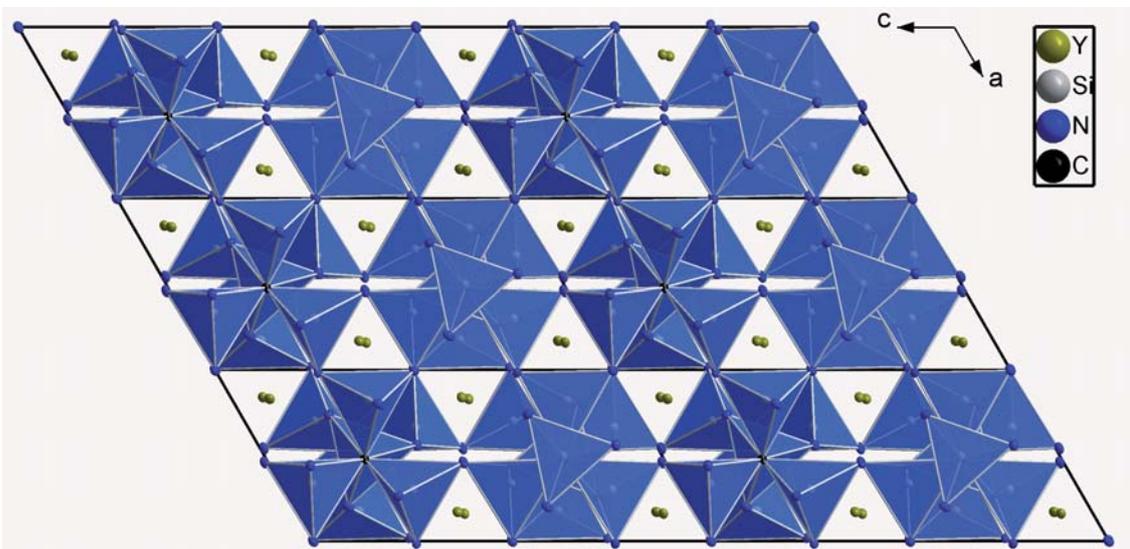


Abbildung 9.6: Elementarzelle von $Y_2[Si_4N_6C]$ entlang b . Die sternförmigen Einheiten zeigen in unterschiedliche Richtungen.

Die Struktur besteht also aus einem dreidimensionalen Netzwerk das ausschließlich aus SiN_3C -Tetraedern besteht. Die C-Atome verknüpfen dabei jeweils vier Si-Atome miteinander, wohingegen die N-Atome nur je zwei Si-Atome miteinander verbinden. Die Bindungslängen Si-N liegen mit $1.719(4) - 1.761(4) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich für Nitridosilicate. Die Bindungslängen Si-C sind etwas größer und liegen im Bereich von $1.865(4) - 1.907(4) \text{ \AA}$,

was aber, verglichen mit dem vierfach verbrückenden N-Atom in $BaYb[Si_4N_7]$, ebenfalls im zu erwartenden Bereich liegt. Die Winkel N-Si-N bzw. N-Si-C liegen im Bereich von $103.2(2) - 113.4(2)^\circ$ und haben einen durchschnittlichen Wert von 109.4° , was dem theoretischen Wert für einen regulären Tetraederwinkel entspricht. Die Y-N-Abstände betragen $2.326(4) - 2.927(4) \text{ \AA}$, wie in der Literatur üblich, dabei sind die Y-Atome von jeweils sechs N-Atomen umgeben. Die Y-N-Abstände reichen von $2.331(4) - 2.589(4) \text{ \AA}$ für Y1 und von $2.326(4) - 2.927(4) \text{ \AA}$ für Y2. Laut MAPLE-Berechnungen müssen jedoch die nächsten drei Kohlenstoffatome jeweils noch hinzugezählt werden, da sie von ihrem elektrostatischen Beitrag her im Bereich eines Y-N Abstandes von etwa 2.8 \AA liegen. Somit ergeben sich für beide Y-Atome Koordinationspolyeder in Form eines trigonalen Antiprismas aus N-Liganden, das mit jeweils drei C-Atomen überkappt ist.

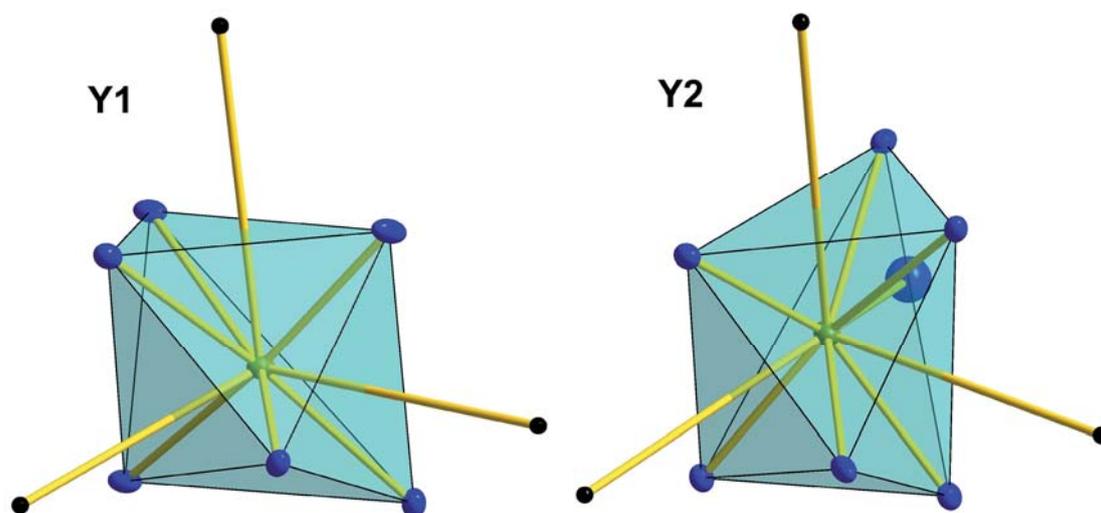


Abbildung 9.7: Koordinationspolyeder der Y-Atome in $Y_2[Si_4N_6C]$.

9.4 NMR-Untersuchungen an $Y_2[Si_4N_6C]$

Dadurch dass in der Verbindung $Y_2[Si_4N_6C]$ keine Atome mit einem Kernspin von $I > \frac{1}{2}$ enthalten sind und damit im Gegensatz zu lanthanhaltigen Verbindungen die Linienbreite des Spektrums deutlich schmäler sein sollte, erschienen NMR-Untersuchungen als vielversprechend. Folglich wurden ^{13}C - und ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Im ^{13}C -Spektrum erschien lediglich ein Signal bei einem Wert von 36.2 ppm und damit im normalen Bereich für quarternäre C-Atome, wie in Abbildung 9.8 zu sehen ist. Es ist ein sehr scharfer Reflex mit einer erkennbaren leichten Schulter. Diese war jedoch so klein, dass sie nicht entfaltet werden konnte. Anhand dieses Spektrums konnte folglich bewiesen werden, dass ein quartäres C-Atom in der Verbindung enthalten sein muss.

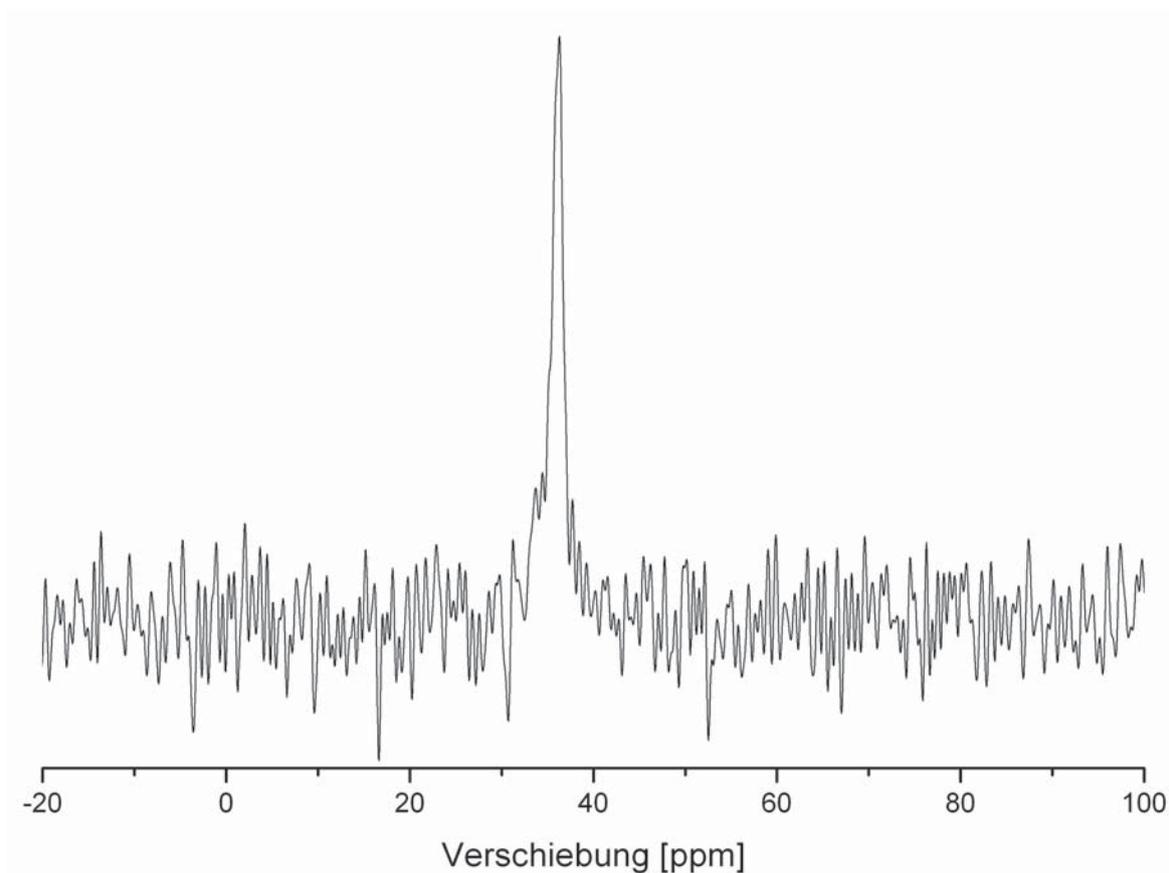


Abbildung 9.8: ^{13}C -MAS-FK-NMR von $Y_2[Si_4N_6C]$ mit einer Verschiebung von 36.2 ppm.

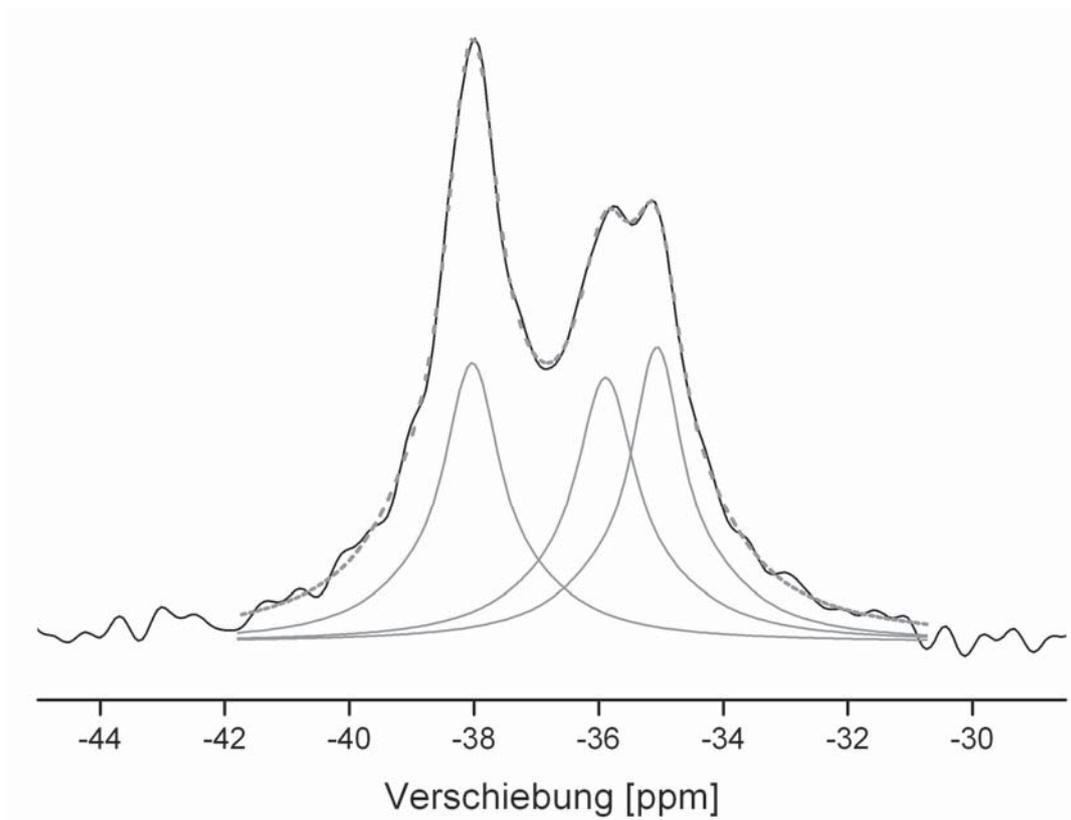


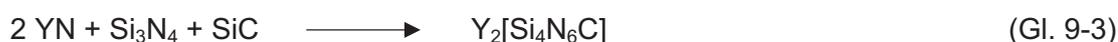
Abbildung 9.9: ^{29}Si -MAS-FK-NMR von $Y_2[Si_4N_6C]$. Signale bei -35.1, -35.7 und -38.0 ppm.

Das ^{29}Si -FK-NMR-Spektrum zeigt hingegen 3 Signale bei -35.1, -35.7 und -38.0 ppm (s. Abbildung 9.9). Damit liegt die chemische Verschiebung der drei Signale in einem Bereich zwischen der Verschiebung für β -SiC mit -18 ppm und β -Si₃N₄ mit -49 ppm.^[159] Legt man die Tendenz der chemischen Verschiebungen von Nitrido- und Oxonitridosilicaten zu Grunde (nur Verbindungen ohne Quadrupolmoment), bei der sich die chemische Verschiebung fast linear mit dem Sauerstoffgehalt des Silicats verändert (SiN₄-Tetraeder: -49 ppm; SiN₃O: -56 ppm; SiN₂O₂: -61 ppm und SiO₄: -108 ppm),^[158] kann man bei der Verbindung von $Y_2[Si_4N_6C]$ ebenfalls schlussfolgern, dass die gemessene Verschiebung von etwa -35 bis -38 ppm im Bereich eines Carbidonitridosilicats liegen muss (zwischen SiC und Si₃N₄). Dabei liegt die chemische Verschiebung näher an derjenigen von β -Si₃N₄, was somit auf SiN₃C-Tetraeder hindeutet.

Die Reflexintensitäten konnten durch Entfalten der einzelnen Signale bestimmt werden. Sie ergeben bei einer fast identischen Halbwertsbreite ein Verhältnis von 1 : 1 : 2, was mit vier kristallographisch unabhängigen Si-Atomen pro Elementarzelle übereinstimmt. Da man für vier unabhängige Atome üblicherweise vier Signale erwarten würde scheinen zwei der Si-Atome zufällig dieselbe Verschiebung aufzuweisen. Abschließend ergibt sich aus den NMR-Messungen eine klare Bestätigung der zuvor gemessenen und verfeierten Struktur von $Y_2[Si_4N_6C]$.

9.5 MAPLE-Berechnungen an $Y_2[Si_4N_6C]$

Schließlich wurde die Verbindung $Y_2[Si_4N_6C]$ mit Hilfe von MAPLE-Berechnungen auf Basis ähnlicher bekannter Verbindungen überprüft. Dazu wurden die MAPLE-Werte der Edukte und Produkte nach der hypothetischen Reaktionsgleichung 9-3 berechnet und die Summe der Werte beider Seiten miteinander verglichen. Zusätzlich können anhand partieller MAPLE-Werte die Koordinationszahlen der einzelnen Atome verifiziert werden. Partielle MAPLE-Werte geben weiterhin eine Auskunft darüber, ob einzelne Atome innerhalb der Struktur ungewöhnliche Werte aufweisen und gegebenenfalls nochmals näher untersucht werden müssen.



Die für Gleichung 9-3 erhaltenen MAPLE-Werte sind in Tabelle 9.2 dargestellt und zeigen eine Abweichung von lediglich 0.04 % zwischen den experimentellen Werten und den Vergleichswerten.

Tabelle 9.2: MAPLE-Werte von $Y_2[Si_4N_6C]$ [kJ / mol]

Verbindung	MAPLE-Wert
YN	8958
SiC	19312
Si_3N_4	53350
$2 YN + \beta-Si_3N_4 + SiC$	90580
$Y_2[Si_4N_6C]$	90544
Δ	0.04 %

Die partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Atome betragen für Yttrium 4325 und 4565 kJ / mol, für Silicium 9779 – 9959 kJ / mol, für Stickstoff 5441 – 5490 kJ / mol und für das Kohlenstoffion 9433 kJ / mol (s. Tabelle 9.3). Damit liegen die partiellen MAPLE-Werte für jede Atomsorte in einem sehr engen Bereich. Dieser Bereich liegt innerhalb der Werte, die in der Literatur für Ce^{3+} , Si^{4+} , N^{3-} und C^4 angegeben sind.^[139-143]

Tabelle 9.3: Partielle MAPLE-Werte von $Y_2[Si_4N_6C]$ [kJ / mol]

Atom	Partielle MAPLE-Werte
Y1	4565
Y2	4325
Si1	9959
Si2	9815
Si3	9779
Si4	9833
N1	5446
N2	5450
N3	5449
N4	5470
N5	5541
N6	5490
C1	9433

Die berechneten MAPLE-Werte, auf Basis der Daten der Kristallstrukturverfeinerung bestätigen somit die bisherigen gewonnenen Ergebnisse. Aufgrund dessen stellen diese Ergebnisse eine Bestätigung der Kristallstruktur von $Y_2[Si_4N_6C]$ und damit auch der Isotypie zu $Ho_2[Si_4N_6C]$ dar.

9.6 Diskussion der Struktur von $Y_2[Si_4N_6C]$

Die Verbindung $Y_2[Si_4N_6C]$ ist wie zuvor beschrieben isotyp zu den Verbindungen $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$)^[69] und damit verwandt mit den Verbindungen $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Ba, Sr, Eu$)^[90-92]. Die Grundstruktur all dieser Substanzen ist die sternförmigen $[X^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheit ($X = N, C$), aus der alle Verbindungen durch unterschiedliche Verknüpfungsmuster über verbrückende $N^{[2]}$ -Atome aufgebaut sind.

In $BaYb[Si_4N_7]$ sind sternförmige $[N^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten (s. Abbildung 9.4) mit positiver Formalladung am $N^{[4]}$ -Atom zu finden. In $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) dagegen ist das $N^{[4]}$ -Atom durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Beim Vergleich der Strukturen der beiden Verbindungen fällt auf, dass $BaYb[Si_4N_7]$ ebenso wie $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) aus Strängen sternförmiger Einheiten aufgebaut ist. In $BaYb[Si_4N_7]$ (s. Abbildung 9.10 links), das in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisiert, haben all diese Einheiten die gleiche Ausrichtung. Die Tetraeder haben eine hochsymmetrische Anordnung, woraus sich eine kleine azentrische Elementarzelle ergibt.

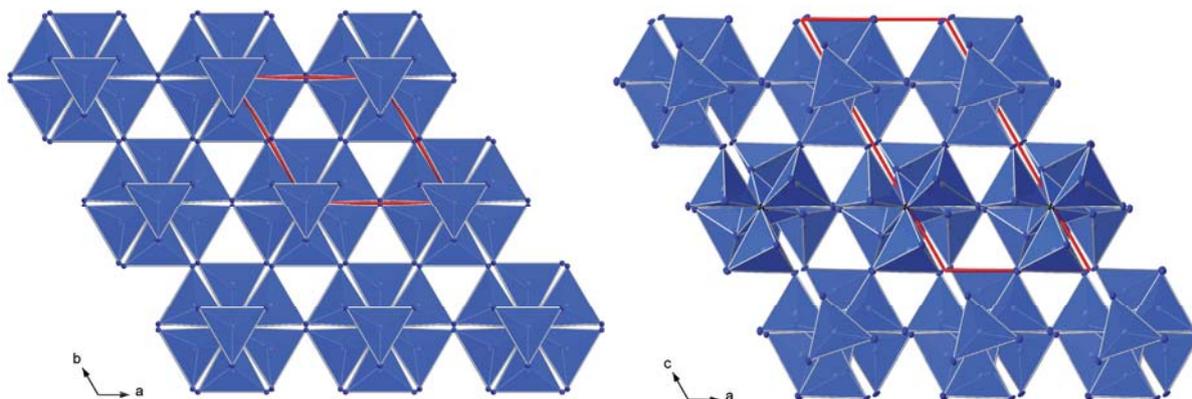


Abbildung 9.10: Aufsicht entlang der Strang-Achse auf die Strukturen von $BaYb[Si_4N_7]$ (links, c) und $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) (rechts, b) mit den jeweiligen Elementarzellen (rot).

Bei den Verbindungen $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) (Abbildung 9.10 rechts) wechselt sich dagegen die Orientierung der sternförmigen Einheiten von Strang zu Strang ab. Man kann die entgegengesetzte Verknüpfung dieser Baueinheiten auch als "chemical twinning" verstehen.^[175-177] Diese Art der Verknüpfung führt zu einer Verdopplung des Volumens der Elementarzelle, sowie einer Verdrillung der sternförmigen Einheiten. Dadurch ergibt sich wiederum eine niedrigere Symmetrie im Vergleich zu $BaYb[Si_4N_7]$, die in diesem Falle jedoch zentrosymmetrisch ist. Die Verbindungen $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) kristallisieren aus diesem Grund, im Gegensatz zu $BaYb[Si_4N_7]$, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Aufbau von $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$) kann strukturchemisch

auch als Überstruktur von $BaYb[Si_4N_7]$ angesehen werden. Dabei sind in eine Matrix aus Schweratomen Stränge aus sternförmigen $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten eingelagert, von denen jeweils die Hälfte in entgegengesetzten Richtungen zeigen.

Eine weitere Variationsmöglichkeit der Strangabfolge liegt bei $Sm_2[Si_4N_6C]^{[174]}$ (s. Abbildung 9.11) vor. In jeder Struktureinheit dieser Verbindung zeigen nicht wie bei $Ho_2[Si_4N_6C]$ die Hälfte, sondern zwei Drittel der Stränge aus $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten in eine Richtung. Das dritte Drittel besitzt genau die entgegengesetzte Orientierung. Dies hat zur Folge, dass jeweils sechs Stränge der häufigeren Ausrichtung einen Strang mit entgegengesetzter Richtung wabenartig umgeben.

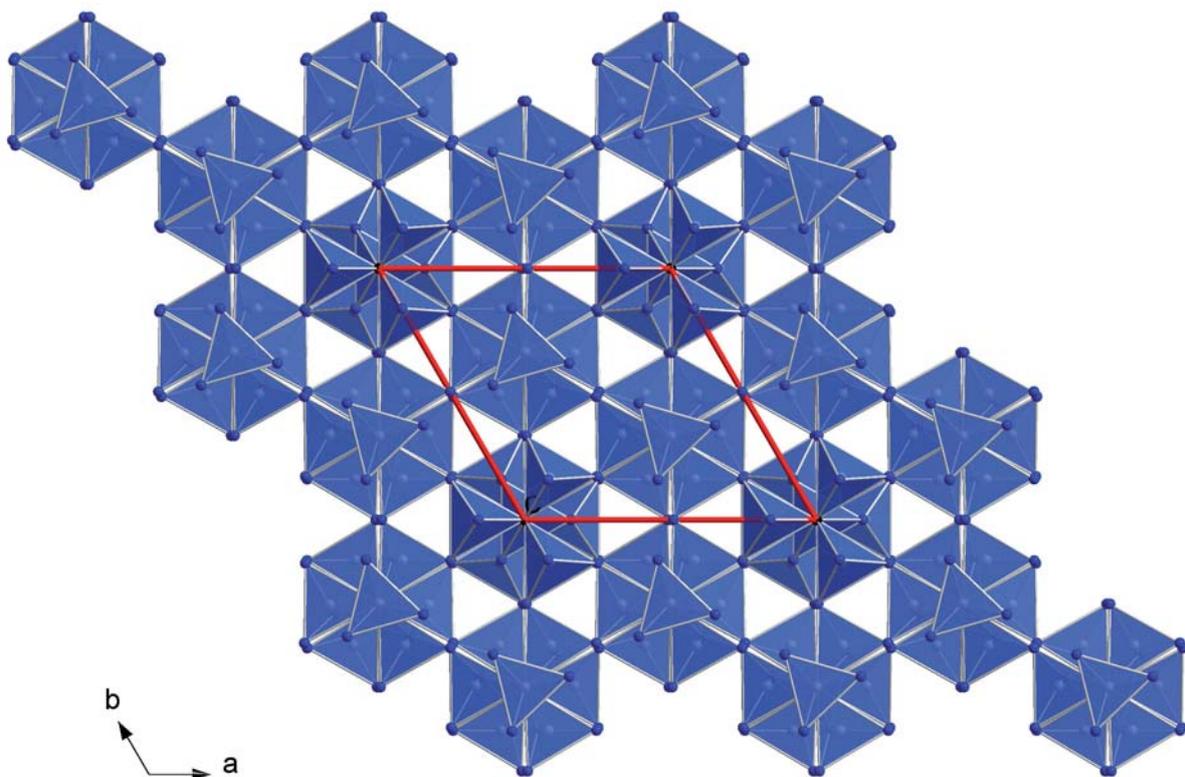


Abbildung 9.11: Aufsicht auf die Struktur von $Sm_2[Si_4N_6C]$ entlang der Strang-Achse b mit Elementarzellen (rot).

Die Verbindung $Sm_2[Si_4N_6C]$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3cm$, jedoch ist das Volumen der Elementarzelle mit 922.6 \AA^3 gegenüber $BaYb[Si_4N_7]$ um etwa das 3-fache vergrößert. Die Verdrillung der Baugruppen ist dabei zum Teil so ausgeprägt wie in $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Y, Tb, Ho, Er$). Durch das Verknüpfungsmuster und die größere Elementarzelle liegt aber wiederum höhere Symmetrie vor.

Ein Vergleich der Gitterparameter der unterschiedlichen Strukturen der verwandten Verbindungen $BaYb[Si_4N_7]$, $Y_2[Si_4N_6C]$, $Sm_2[Si_4N_6C]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$ zeigt die Ähnlichkeiten sowie die Unterschiede. Besonders hervorzuheben ist dabei, dass eine der Achsen der

Elementarzelle für alle Strukturen mit einer Größe von $9.820(1) - 9.989(2)$ Å nahezu identisch ist. Dies kommt dadurch zustande, dass alle Strukturen aus einer ähnlichen sternförmigen $[X^{4+}(SiN_3^{2-})_4]$ -Einheit ($X = N, C$) aufgebaut sind. Diese bilden Stränge, die alle etwa die gleiche Länge in Strangrichtung aufweisen. Ebenso lässt sich am Volumen gut erkennen, dass die unterschiedlichen Strukturen jeweils ein Vielfaches der Elementarzelle von $BaYb[Si_4N_7]$ besitzen. Dieses Volumen entspricht dabei genau einem Strangsegment, das aus zwei sternförmigen Einheiten besteht. Somit ist das Volumen von allen verglichenen Verbindungen ein Vielfaches dieser Strangsegmente.

Tabelle 9.4: Vergleich der Gitterparameter von $BaYb[Si_4N_7]$, $Ho_2[Si_4N_6C]$, $Y_2[Si_4N_6C]$ und $Sm_2[Si_4N_6C]$

	BaYb[Si₄N₇]	Ho₂[Si₄N₆C]	Y₂[Si₄N₆C]	Sm₂[Si₄N₆C]
Raumgruppe	<i>P6₃cm</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P6₃cm</i>
Z	2	4	4	6
a	6.031(1) Å	5.931(1) Å	5.932(1) Å	10.327(2) Å
b		9.897(1) Å	9.890(2) Å	
c	9.820(1) Å	11.886(1) Å	11.863(6) Å	9.989(2) Å
β		119.58(4)°	119.62(2)°	
V	303.3(1) Å ³	606.8(1) Å ³	605.0(3) Å ³	922.6(3) Å ³

Vergleicht man die sternförmigen $C[SiN_3]_4$ -Einheiten von $BaYb[Si_4N_7]$ und $Y_2[Si_4N_6C]$ miteinander, so zeigt sich, dass die Tetraeder $Y_2[Si_4N_6C]$ orthogonal zur Strangachse leicht rotiert sind. Sie stehen schräg, ähnlich wie ein Propeller mit abgeschrägten Blättern (s. Abbildung 9.12 rechts). Im Gegensatz dazu zeigt sich bei $BaYb[Si_4N_7]$ nahezu keine Verdrillung der Tetraeder (s. Abbildung 9.12 links), so dass die $X[SiN_3]_4$ -Einheiten in $BaYb[Si_4N_7]$ eine deutlich höhere Symmetrie aufweisen als in $Y_2[Si_4N_6C]$.

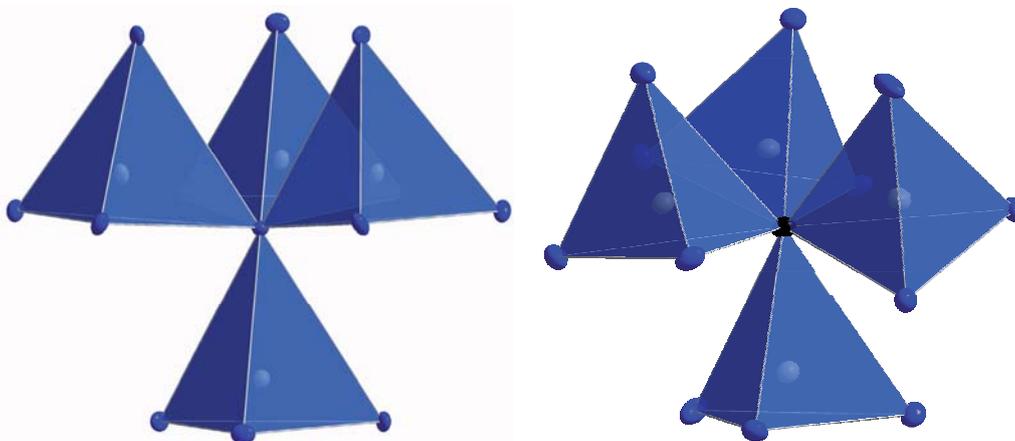


Abbildung 9.12: Sternförmige $X[SiN_3]_4$ -Einheit in Seitenansicht in $BaYb[Si_4N_7]$ ($X = N$, links) und in $Y_2[Si_4N_6C]$ ($X = C$, rechts).

Betrachtet man weiterhin die Bindungslängen des $N^{[4]-}$ bzw. $C^{[4]-}$ -Atoms zu den vier umliegenden Si-Atomen, so zeigt sich auch hier ein klarer Unterschied. Wie in Abbildung 9.13 dargestellt ist, sind die Abstände Si-N in $BaYb[Si_4N_7]$ für die drei kristallographisch identischen Si2-Atome mit 1.962(2) Å sehr lang. Im Gegensatz dazu ist der Abstand Si-N zum Si1-Atom mit 1.887(4) Å deutlich kürzer. Dadurch bekommen die drei Si2-Atome einen maximalen Abstand voneinander. Andererseits wird die sternförmige Einheit entlang der Strangachse durch den kürzeren Si-N-Abstand leicht zusammengedrückt. Bei $Y_2[Si_4N_6C]$ liegen die Bindungsverhältnisse genau andersherum vor. Zunächst sind alle Si-Atome kristallographisch unabhängig und die Si-C-Abstände liegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich. Dennoch ist der Abstand Si2-C1 entlang der Strangachse der sternförmigen Einheit der längste. Somit ist die sternförmige Einheit in $Y_2[Si_4N_6C]$ eher leicht gestreckt, was vermutlich durch die Rotation der Tetraeder bedingt wird. Durch die Rotation zeigt jeweils eine Spitze der Tetraeder (Si1, Si3 und Si4) weiter nach unten (beim Blick entlang der Strangachse), so dass dies vermutlich die Verlängerung des C1-Si2 Abstandes bedingt. Die Bindungswinkel beider Verbindungen liegen alle im üblichen Bereich, wobei die Winkel N-Si-N in $BaYb[Si_4N_7]$ durch die höhere Symmetrie deutlich weniger streuen.

Abschließend scheinen die Kationen Ba^{2+} und Yb^{3+} auf der einen und Y^{3+} auf der anderen Seite dafür verantwortlich zu sein, dass beide Strukturen die beschriebenen Unterschiede aufweisen. So muss der große Raum, den das Ba^{2+} -Ion in $BaYb[Si_4N_7]$ beansprucht, durch die dargestellte Rotation der SiN_3C -Tetraeder verkleinert werden, um dem geringeren Platzbedarf des Y^{3+} -Ions gerecht zu werden. Die andere Kationenposition ändert sich dabei weniger stark. Dennoch ist auch hier bemerkbar, dass die Y^{3+} -Ionen nicht so symmetrisch koordiniert sind und teilweise verlängerte Y-N Abstände aufweisen, als das entsprechende Yb^{3+} -Ion. Folglich ist es für die Verbindung $Y_2[Si_4N_6C]$ nicht möglich, die hohe Symmetrie von $BaYb[Si_4N_7]$ zu erreichen.

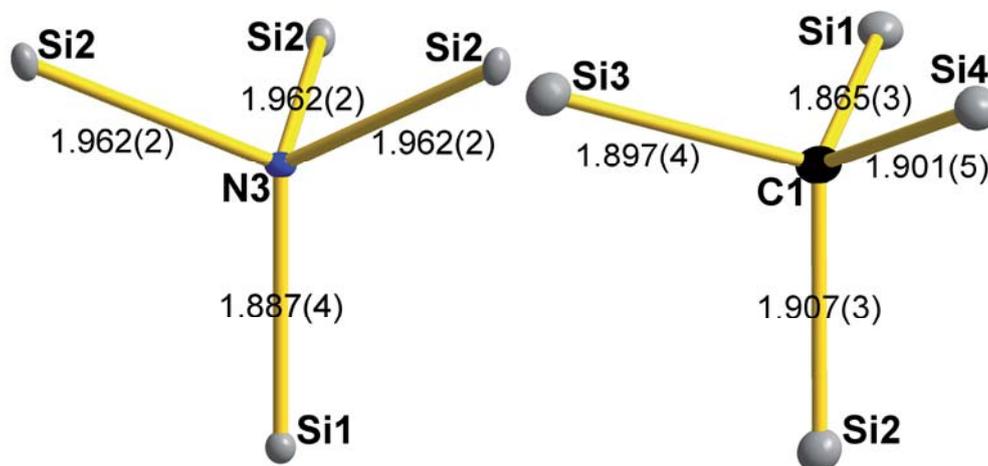


Abbildung 9.13: Si-Abstände der N/C^{[4]-}-Atome in $BaYb[Si_4N_7]$ (links) und $Y_2[Si_4N_6C]$ (rechts) in Å.

10 Das Silicat $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

10.1 Synthese

Die Synthese der Verbindung $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ erfolgte in einem Graphittiegel bei einer Maximaltemperatur von 1500 °C unter Stickstoffatmosphäre. Dazu wurden in einer Glovebox 1.04 mmol Ce (146.0 mg), 0.125 mmol $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ (26.9 mg) und 0.8 mmol Kohlenstoff (10.1 mg) eingewogen und in einem Mörser fein verrieben. Das Gemenge wurde in einen Graphittiegel gefüllt und unter Schutzgas in einen HF-Ofen überführt, in dem die Synthese unter Stickstoff durchgeführt wurde. Dazu wurde das Reaktionsgemenge innerhalb von einer Stunde auf 1000 °C und anschließend innerhalb von 20 h auf 1500 °C erhitzt. Daraufhin wurde innerhalb von 60 h auf 800 °C und weiter innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt wurden dunkelrote, fast schwarze Kristalle erhalten, die aufgrund ihrer außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit in einer Glovebox für weitere Untersuchungen präpariert wurden.

10.2 Elementaranalyse

Um die genaue Zusammensetzung der Verbindung $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ zu klären, wurden Elementaranalysen mittels EDX an einigen Kristallen durchgeführt (s. Tabelle 10.1). Dabei zeigte sich beim molaren Verhältnis Ce : Si eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem erwarteten Wert von etwa 2.1 : 1 und dem experimentell ermittelten Wert von 2.09 : 1. Das molare Verhältnis N : O konnte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung nicht exakt bestimmt werden, da die Proben nicht unter absoluten Schutzgasbedingungen ins Analysengerät überführt werden konnten. Die Hydrolyseempfindlichkeit wurde anhand von Kristallbildern gezeigt, die nach 24h an Luft aufgenommen wurden. Wie in Abbildung 10.1 zu sehen ist begann der Kristall langsam aufzubrechen und sich nach dieser Zeit zu zersetzen. Dadurch wird deutlich, dass die Verbindung unter Luftkontakt sofort oberflächlich oxidiert und sich zersetzt, was die Messungen stark erschwerte.

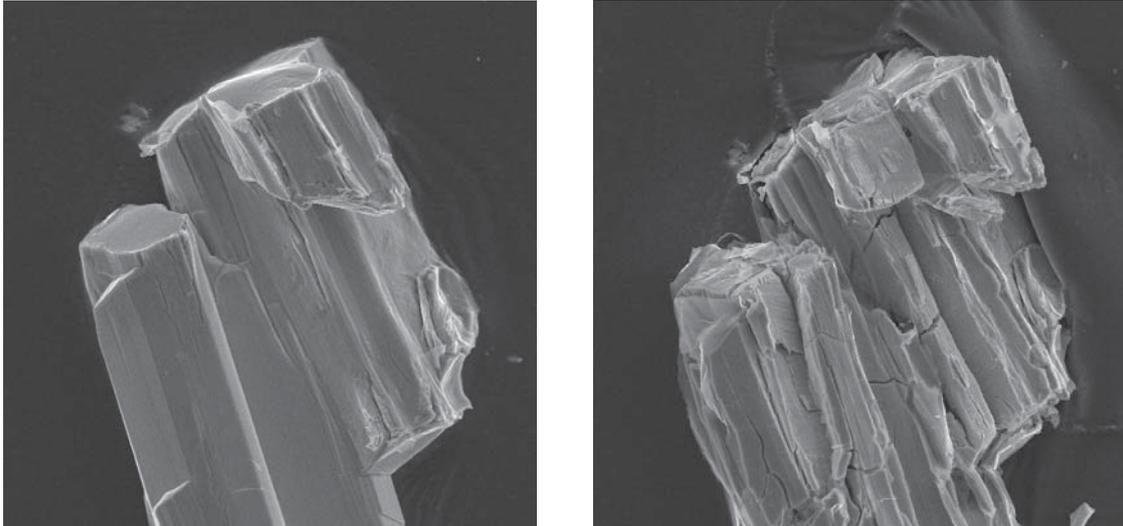


Abbildung 10.1: Zersetzung eines Kristalls von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ innerhalb von 24 h an Luft.

Der gemessene Sauerstoffgehalt lag folglich über dem theoretischen Wert und somit war das molare Verhältnis von N : O mit 4.5 : 1 zu klein. Einige der Analysen zeigten jedoch wesentlich weniger Sauerstoffverunreinigungen und so ergab sich ein molares Verhältnis von N : O von 6.2 : 1, was dem theoretischen Wert von 6.1 : 1 in etwa entspricht. Für die durchgeführten Analysen ergab sich eine nicht elektrostatisch ausgeglichene Summenformel von $\text{Ce}_{29}\text{Si}_{13.9}\text{N}_{43.5}\text{O}_{9.6}$, die in einem ähnlichen Bereich liegt wie die theoretische Summenformel $\text{Ce}_{29}\text{Si}_{14}\text{N}_{43}\text{O}_7$. Lediglich der enthaltene Sauerstoff liegt etwas über dem erwarteten Bereich. Trotz der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung konnte mit Hilfe von EDX-Messungen die Summenformel $\text{Ce}_{29}\text{Si}_{14}\text{N}_{43}\text{O}_7$ im Wesentlichen bestätigt werden.

Tabelle 10.1: EDX-Analysen an $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ in Atom-%

Messung	Ce	Si	N	O
1	41.7	19.8	30.6	7.9
2	32.9	14.6	46.4	6.1
3	31.6	14.8	47.6	6.0
4	23.7	11.7	50.4	14.2
5	22.8	11.2	53.3	12.7
6	28.6	14.6	43.7	13.1
Ø	32.2	14.5	45.3	10.0
theoretisch	29	14	43	7

10.3 Röntgenographische Strukturaufklärung

10.3.1 Pulverdiffraktometrie

Zusätzlich wurde die Verbindung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das gemessene Pulverdiffraktogramm wurde mit dem aus Einkristalldaten simulierten in Abbildung 10.2 gegenüber gestellt. Es zeigt sich überwiegend eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation, vor allem für Beugungswinkel $\geq 10^\circ$ in 2θ . Bei kleineren Beugungswinkeln unterhalb von 10° in 2θ sind die Intensitäten der Reflexe sehr gering und erscheinen dadurch im experimentellen Diffraktogramm deutlich niedriger als die identischen Reflexe der Simulation. Diese geringen Intensitäten bei niedrigen Beugungswinkeln sind auf den hohen Absorptionskoeffizienten der Verbindung aufgrund der vielen Ce-Atome zurückzuführen.

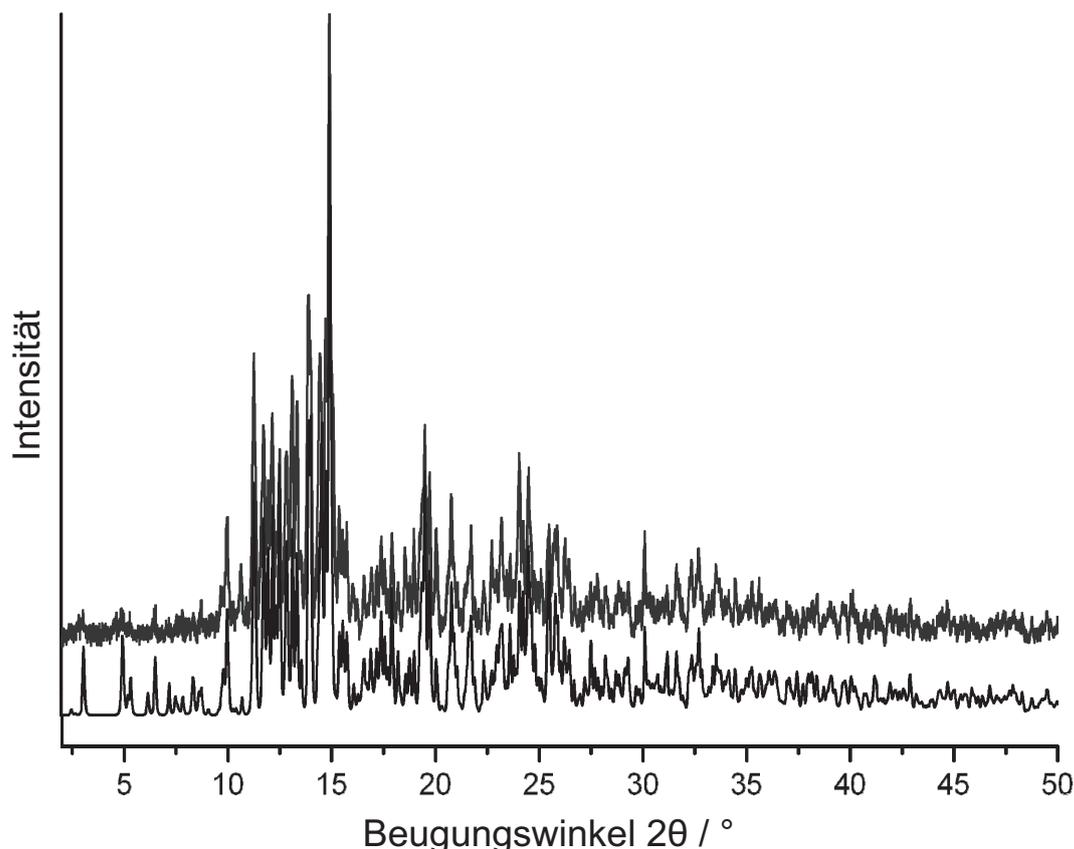


Abbildung 10.2: Vergleich des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiagramms von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$.

10.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Es konnten Einkristalle von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ für die Einkristallröntgenbeugungsmessung präpariert werden. Diese wurden an einem STOE IPDS gemessen, wobei sich nach der Indizierung eine monokline, innenzentrierte Raumgruppe mit $a = 19.633(2) \text{ \AA}$, $b = 5.477(1) \text{ \AA}$, $c = 26.435(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.01(1)^\circ$ ergab. Die durchgeführten Strukturlösungen in unterschiedlichen monoklinen und triklinen Raumgruppen ergaben jeweils hohe Restelektronendichten sowie Fehlordnung einiger Atome. Daraufhin wurde eine Tieftemperaturmessung des Kristalls bei 120 K durchgeführt. Bei der Integration der Daten zeigte sich bei genauer Analyse, dass es sich bei dem gemessenen Kristall um zwei Fragmente handelte. Diese konnten getrennt voneinander integriert werden und zwar wiederum in einer monoklin innenzentrierten Aufstellung mit den Gitterparametern $a = 19.591(2) \text{ \AA}$, $b = 5.464(1) \text{ \AA}$, $c = 26.413(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.03(1)^\circ$. Die Kristallstruktur wurde daraufhin mit *Direkten Methoden*^[124] in der Raumgruppe $C2/m$ gelöst. Bei der Verfeinerung zeigte sich, dass trotz niedriger Gütefaktoren ein hoher Grad an Fehlordnung vorhanden war, der überwiegend durch die in $C2/m$ vorhandene Spiegelebene m hervorgerufen wurde. Nachdem die Symmetrie nach $C2$ abgebaut und die fehlende Spiegelebene als Zwillingsgesetz wieder hinzugefügt wurde, verringerte sich zwar der Grad der Fehlordnung, aber die Gütefaktoren verschlechterten sich wieder. Folglich wurden weitere Strukturlösungen und -verfeinerungen in den Raumgruppen $P1$, $P\bar{1}$, $C2$ und Cm durchgeführt, die jeweils niedrige Gütefaktoren aufwiesen die im Bereich derer von $C2/m$ lagen. Abschließend ergab sich jedoch lediglich für die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 5.464(2) \text{ \AA}$, $b = 16.113(3) \text{ \AA}$, $c = 17.205(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.95(3)^\circ$, $\beta = 80.86(3)^\circ$, $\gamma = 80.24(3)^\circ$ und $V = 1410.2(5) \text{ \AA}^3$) ein Ergebnis, bei dem sowohl die Gütefaktoren, als auch der strukturelle Aufbau und die chemischen Gegebenheiten innerhalb der Struktur sinnvoll erschienen.

Die Verfeinerung in $P\bar{1}$ erfolgte dabei ohne Auffälligkeiten. Alle Kationen (Ce^{3+} und Si^{4+}) konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, wohingegen die vorhandenen Anionen (N^{3-} und O^{2-}) nur isotrop verfeinert werden konnten. Es zeigte sich eine Splitposition eines Ce^{3+} -Ions, die auch anisotrop verfeinert wurde. Die Verfeinerung der Anionen, die an Si^{4+} -Ionen gebunden sind, konnte ebenfalls ohne Probleme durchgeführt werden. Anschließend waren aber immer noch hohe Restelektronendichten vorhanden, die auf isolierten Positionen zwischen den Ce^{3+} -Kationen lagen. Diese wurden als O^{2-} -Ionen verfeinert, die teilweise als Splitposition vorlagen. Damit ergab sich die Verteilung der N^{3-} - und O^{2-} -Ionen so, dass alle N-Ionen an Si-Ionen gebunden vorliegen und alle O-Atome als isolierte O^{2-} -Ionen. Nachdem keine großen Restelektronendichten mehr vorhanden waren, zeigte sich jedoch, dass der Ladungsausgleich der Verbindung nicht gegeben war. Es war

eine negative Ladung pro Formeleinheit zu viel vorhanden. Eine Unterbesetzung der N-Positionen kann nicht vorliegen, da dies sonst zu einer Unterbesetzung der entsprechenden Si-Position führen würde. Folglich blieb nur eine Unterbesetzung der O-Positionen übrig, die aber ebenso wenig sinnvoll ist, da sonst einige Ce-Atome ungünstige Koordinationspolyeder aufgrund fehlender Liganden aufweisen würden. Nach genauer Analyse der Stickstoffatome und deren Temperaturfaktoren deutete sich eine Splitlage eines N-Atoms an einem der SiN_4 -Tetraeder an. Der Temperaturfaktor des betreffenden N-Atoms war sehr groß, so dass die Einführung der Splitposition eine deutliche Verbesserung brachte. Die beiden Splitpositionen zeigten daraufhin einen klaren Unterschied der Bindungslänge zum benachbarten Si-Atom auf. So besitzt eine der Splitpositionen einen interatomaren Abstand von $1.67(3) \text{ \AA}$ und die andere einen Abstand von $1.72(3) \text{ \AA}$. Dieser Unterschied wurde so interpretiert, dass es sich bei den Splitpositionen um eine Mischbesetzung von N- und O-Atomen handelte. Der Ladungsausgleich konnte hergestellt werden, indem die Splitposition zur Hälfte mit N- und zur anderen Hälfte mit O-Atomen besetzt wurde. Dadurch konnte die Zahl der negativen Ladungen um eins verringert werden und der Ladungsausgleich wurde erreicht.

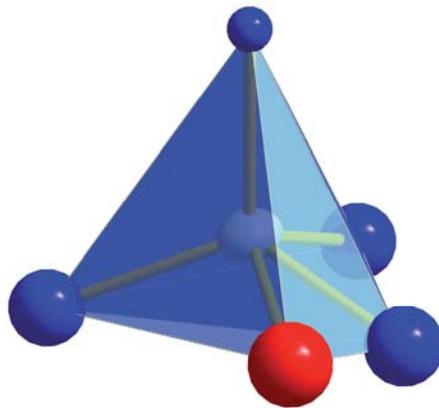


Abbildung 10.3: Fehlgeordneter $\text{SiN}_3(\text{O}/\text{N})$ -Tetraeder mit großen, isotropen Temperaturfaktoren aus $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$.

Abschließend wurde eine Überprüfung der Symmetrie mit dem Programm PLATON^[130] vorgenommen, bei dem sich wiederum herausstellte, dass die Symmetrie der Kristallstruktur ebenfalls mit einer Elementarzelle in $C2/m$ dargestellt werden konnte. Doch alle Versuche der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Raumgruppe führten zu stark fehlgeordneten Strukturmodellen, die etwa dieselben Gütefaktoren besaßen wie die in $P\bar{1}$ ($R1 = 0.0349$). Daher wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ wegen der chemisch sinnvollerer und weniger fehlgeordneten Struktur zur Strukturbeschreibung verwendet.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}_6$ sind in Tabelle 10.2 wiedergegeben. Die weiteren Daten, wie Besetzungsfaktoren, Ortsparameter, anisotrope Auslenkungsparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel, sind im Anhang in den Tabellen 15.32 – 15.36 dargestellt.

Tabelle 10.2: Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}_6$

Kristallsystem	triklin
Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	5171.17
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Gitterparameter [\AA ; $^\circ$]	$a = 5.464(2)$, $b = 16.113(3)$, $c = 17.205(3)$ $\alpha = 71.95(3)$, $\beta = 80.86(3)$, $\gamma = 80.24(3)$
Zellvolumen [\AA^3]	$V = 1410.2(5)$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 1$
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	6.089
F(000)	2235
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	23.211
Temperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$2.3 \leq \theta \leq 30.4$
gemessene Reflexe	11824
symmetrieunabhängige Reflexe	6015
Davon beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	4702
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfeinerten Parameter	321
R_{int} ; R_{sigma}	0.0415; 0.0562
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ [e \AA^{-3}]	2.883, -1.725
Extinktionskoeffizient	0.00000
$GooF$	0.935
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0462$; $wR_2 = 0.0776$
R-Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.0328$; $wR_2 = 0.0738$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0466P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

10.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

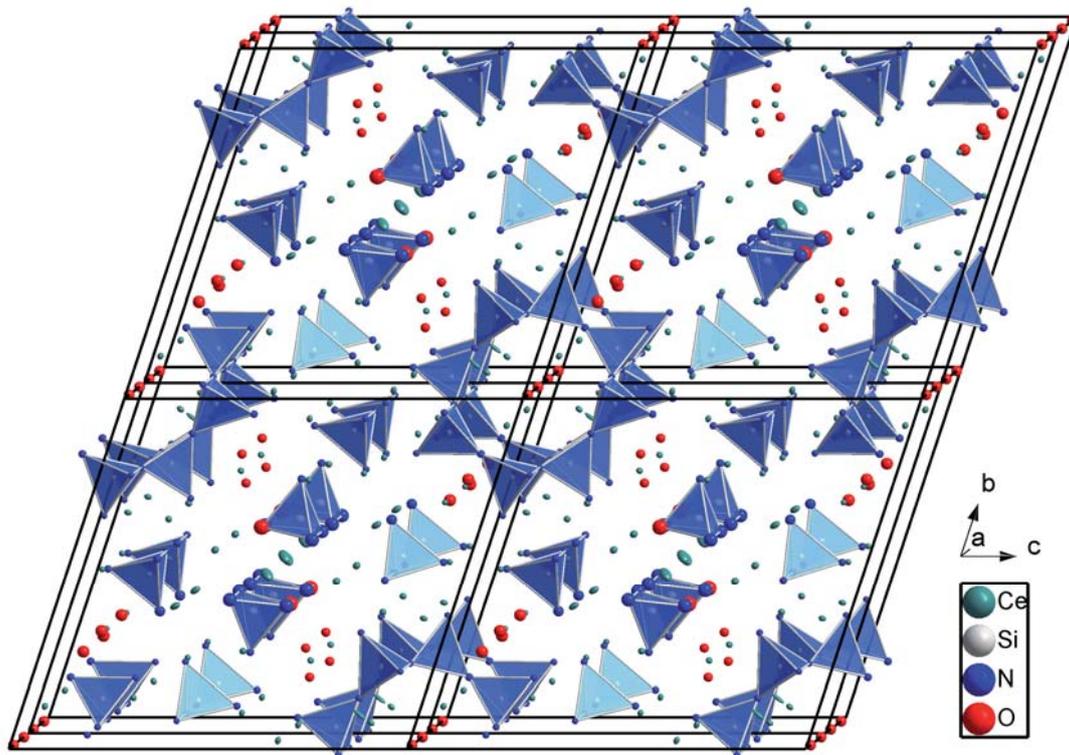


Abbildung 10.4: Elementarzellen von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ entlang $[100]$.

Die Struktur von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ besteht aus isolierten SiX_4 - ($X = \text{N}, \text{O}$) und eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern. Diese sind von Ce-Ionen umgeben die teilweise wiederum mit weiteren isolierten Sauerstoffionen koordiniert sind. Das auffälligste Strukturmerkmal an $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ ist ein Kanal aus acht SiN_4 -Tetraedern, der sich in Form eines Achtrings entlang $[100]$ durch den Kristall zieht (s. Abbildung 10.5). Dieser Kanal besteht aus wannenförmigen Achtringen die in $[011]$ liegen und entlang $[100]$ eindimensional unendlich miteinander verknüpft sind. Somit enthält dieser ausschließlich dreifach verbrückende (Q^3) SiN_4 -Tetraeder. Beim Blick auf diese Röhre entlang $[010]$ und $[001]$ erkennt man weitere Sechsringe, aus denen der Kanal besteht. Er ist also formal aus einer Schicht von zusammenhängenden Sechsringen aufgebaut, die zu einer Röhre bzw. einem Kanal mit Acht Gliedern „aufgerollt“ ist. Genau in der Mitte befindet sich entlang $[100]$ eine Kette aus isolierten O^{2-} -Ionen. Zusammen mit den am äußeren Rand des Kanals liegenden Ce^{3+} -Ionen ergibt sich eine Kette aus kantenverknüpften OCe_4 -Tetraedern, wie in Abbildung 10.6 zu erkennen ist. Beim Blick entlang $[010]$ und $[001]$ erkennt man, dass diese OCe_4 -Tetraeder in der Mitte der zuvor beschriebenen Sechsringe liegen (s. Abbildung 10.5).

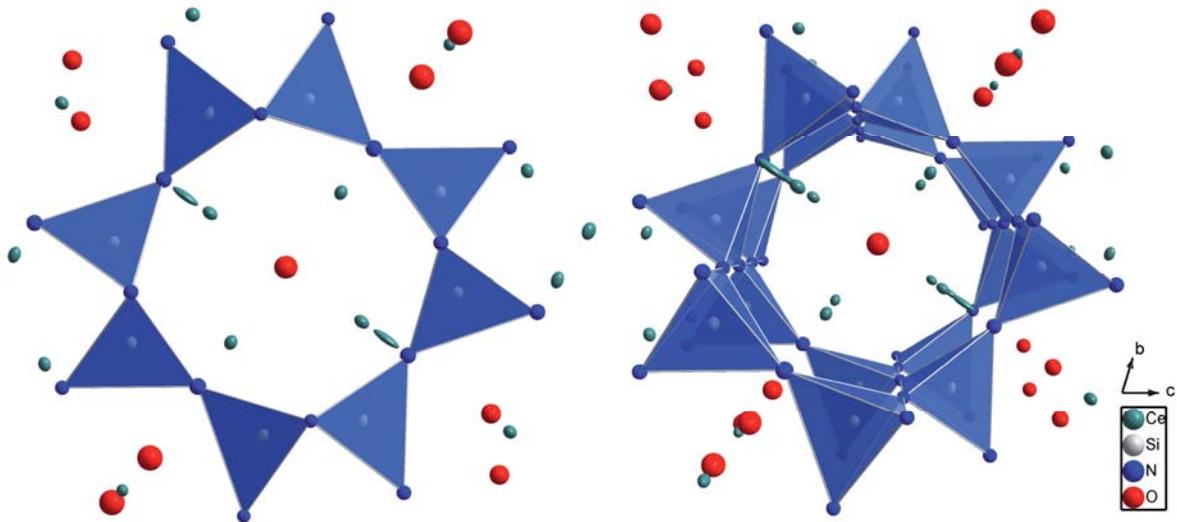


Abbildung 10.5: Röhre aus $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ entlang [100] in Parallelprojektion (links) und Fluchtpunktperspektive (rechts).

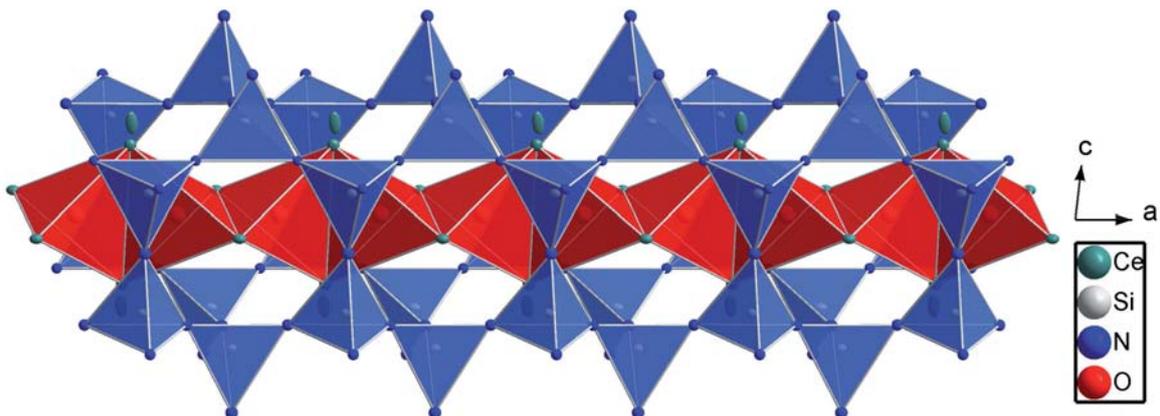


Abbildung 10.6: Röhre aus $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ entlang [010] mit kantenverknüpften OCe_4 -Tetraedern darin.

Vom Zentrum des Achtrings aus gesehen zeigt die Spitze jedes am Ring beteiligten SiN_4 -Tetraeders so nach außen, dass jeweils zwei der Tetraeder leicht zueinander verkippt sind. Folglich zeigen die Spitzen der beiden Tetraeder fast in dieselbe Richtung, was bei einem Ring eher unüblich ist. Das führt dazu, dass es vier Tetraederpaare gibt, die zueinander verkippt sind und ebenfalls vier, bei denen eine relativ große Lücke entsteht, wie in Abbildung 10.5 (links) gut zu erkennen ist. In diesen größeren Lücken befindet sich jeweils ein fehlgeordnetes freies Sauerstoffion. Weiterhin befinden sich um den Kanal herum isolierte SiN_4 - bzw. die fehlgeordneten SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{N}, \text{O}$) sowie zahlreiche Ce^{3+} -Ionen (s. Abbildung 10.4). Die Bindungslängen Si-N/O liegen im Bereich von $1.66(9) \text{ \AA}$ – $1.80(9) \text{ \AA}$, was den in der Literatur angegebenen Werten entspricht. Die Bindungswinkel N-Si-N liegen unter Vernachlässigung der N/O-Splitposition im Bereich zwischen $102.8(5)^\circ$

und $115.8(5)^\circ$ und damit ebenfalls im üblichen Bereich. Die N/O-Splitposition besitzt dagegen deutlich abweichende Winkel mit Extremwerten von $93(2)^\circ$ und $126(2)^\circ$. Aus der sehr großen Standardabweichung lässt sich erkennen, dass diese Winkel nicht genau bestimmt werden konnten. Dennoch erhält man einen Durchschnittswert aller Winkel von 109.34° , was nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.47° liegt. Die Bindungslängen Ce-N/O liegen mit $2.331(9) - 3.02(2) \text{ \AA}$ ebenfalls im üblichen, in der Literatur angegebenen Bereich. Alle Ce^{3+} -Ionen sind außerdem von 6 - 9 N/O-Ionen koordiniert, was durch MAPLE-Berechnungen überprüft wurde (s. Kapitel 10.4).

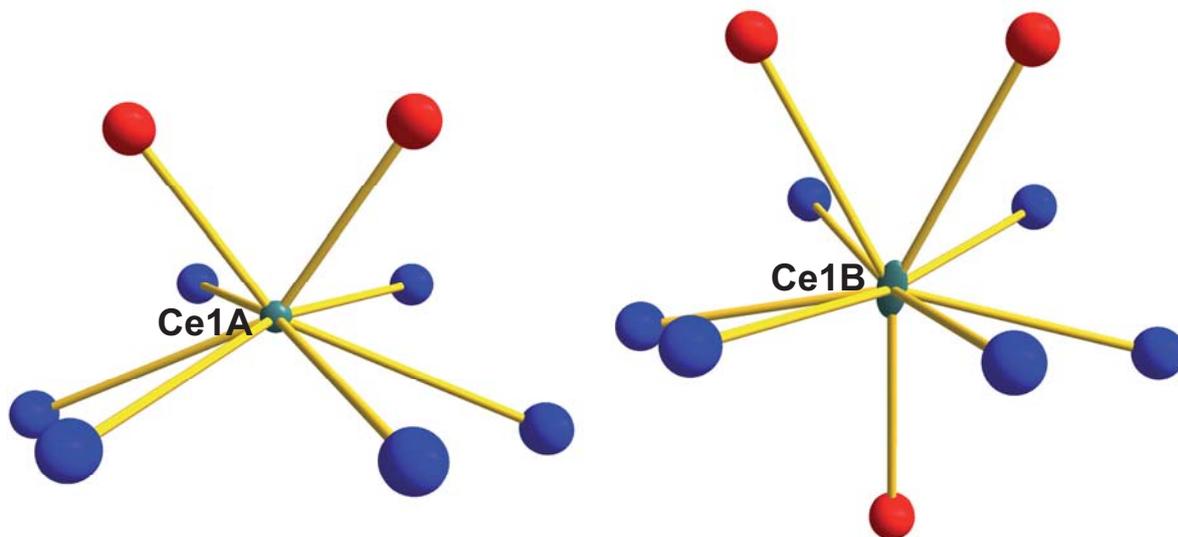
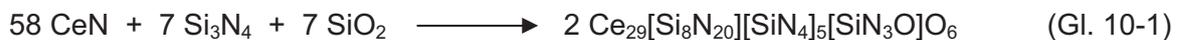


Abbildung 10.7: Koordinationspolyeder der beiden Splitpositionen des Ce-Atoms innerhalb der Silicatröhre von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$.

Die Verbindung hat einen formalen Kondensationsgrad von $\kappa = 0.28$, was nur wenig über dem Wert für Inselsilicate liegt, welcher jedoch durch die Anwesenheit von isolierten Sauerstoffionen verfälscht wird. Der eigentliche Kondensationsgrad unter Vernachlässigung aller isolierten Sauerstoffionen beträgt $\kappa = 0.32$ und liegt damit im Bereich von einfachen Kettensilicaten, die einen Wert von 0.33 besitzen.

10.4 MAPLE-Berechnungen an $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

Es wurden MAPLE-Berechnungen an $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ durchgeführt um zu überprüfen, ob die Verbindung trotz ihres hohen Grades an Fehlordnung elektrostatisch konsistent ist. Zur Berechnung wurden jedoch sämtliche Splitpositionen vernachlässigt, da sich bei der Berücksichtigung der Splitpositionen, aufgrund ihrer ungenauen Verfeinerung, Probleme bei der Berechnung ergaben. So wurden jeweils die aus der Kristallstrukturverfeinerung stärker besetzten Positionen verwendet. Das Atom Ce15 wurde auf die idealisierten Gitterparameter (0, 0.5, 0.5) gesetzt und die N/O-Splitposition wurde gemittelt und mit einem N/O-Atom mit der Ladung -2.5 besetzt. Diese Näherungen waren alle chemisch sinnvoll und für die Berechnung notwendig.



Die Berechnung des Gesamt-MAPLE-Werts für $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ ergibt einen Wert von 484750 kJ / mol. Aus der Addition der MAPLE-Werte von CeN, SiO_2 und Si_3N_4 aus Gleichung 10-1 wird ein Wert von 985686 kJ / mol errechnet. Die daraus resultierende Abweichung liegt folglich bei 1.67 %, was für den hohen Grad an Fehlordnung von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ durchaus gering erscheint. Somit zeigt sich, dass die Verbindung elektrostatisch sinnvoll erscheint, wenngleich weitere Einkristallmessungen und eine eindeutige Einkristallstrukturverfeinerung notwendig sind, um letzte Zweifel zu beseitigen.

Bei weiterer Betrachtung der partiellen MAPLE-Werte (s. Tabelle 10.4) ergeben sich auch hier Werte, die überwiegend im üblichen Bereich für Ce^{3+} , Si^{4+} , N^{3-} und O^{2-} liegen. Es erscheint lediglich so, als ob die Bereiche der einzelnen Ionen mehr streuen als üblich, wie in Tabelle 10.3 anhand der dargestellten Bereiche zu erkennen ist.

Tabelle 10.3: Vergleich der partiellen MAPLE-Werte von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ mit den typischen Werten aus der Literatur^[139-143]

Ionensorte	partielle MAPLE-Werte von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$	Typische MAPLE-Werte [kJ / mol]/
Ln^{3+}	3249 – 5121	3500 – 5000
Si^{4+}	9502 – 11129	9000 – 10200
N^{3-}	3827 – 5575	5000 – 6500
O^{2-}	1639 – 1786	2000 – 3000

Tabelle 10.4: Partielle MAPLE-Werte von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

Atom	MAPLE-Wert	Atom	MAPLE-WERT
Ce1A	4314	N1	4140
Ce2	3532	N2	5358
Ce3	4750	N3	4913
Ce4	4336	N4	5188
Ce5	4324	N5	4352
Ce6	5064	N6	5066
Ce7	3849	N7	4084
Ce8	5121	N8	4845
Ce9	3464	N9	5562
Ce10	3914	N10	4815
Ce11	3427	N11	5288
Ce12	4024	N12	4463
Ce13	3665	N13	5201
Ce14	4106	N14	5575
Ce15	3249	N15	5162
		N16	3835
Si1	10028	N17	5197
Si2	10696	N18	5049
Si3	10058	N19	4381
Si4	9502	N20	3827
Si5	10009	N21	5321
Si6	11129	N22	3937
Si7	10772	O1A	1639
		O2A	1768
		O3	1746

11 Diskussion

11.1 Syntheseerfahrungen

Die Synthese mit Hilfe des HF-Ofens ist, wie in der Literatur^[77] sowie in Kapitel 2.1 beschrieben, bislang eine der erfolgreichsten Methode zur Herstellung neuer Nitridosilicate. Alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden damit hergestellt. Seit kurzem zeigt sich aber, dass die Syntheseroute unter Verwendung von abgeschlossenen Tantalampullen im Li- bzw. Na-Flux bei etwa 900 °C viele neue, niedrigkondensierte Nitridosilicate hervorgebracht hat.^[82,83,86,87]

Um optimale Ergebnisse zu erzielen, ist es besonders wichtig die Synthesen sorgfältig vorzubereiten, wie in Kapitel 2.2 beschrieben.^[140,143] Dennoch ergeben sich einige relevante Unterschiede bei Synthesen mit Seltenerdmetallen gegenüber Synthesen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. Generell gilt jedoch, dass die grundlegenden Syntheseanforderungen einzuhalten sind, die für alle chemischen Synthesen gleichermaßen gelten. Am Wichtigsten ist es saubere, nicht verunreinigte Edukte zu verwenden. Bei Elementaranalysen (Fa. Pascher, Remagen) an Siliciumdiimid „Si(NH)₂“ zeigte sich zum Beispiel, dass es sich dabei um eine Verbindung mit der Summenformel „Si₄N₇H₅“ handelt. Der daraus resultierende Unterschied der molaren Massen („Si(NH)₂“ = 58.1 g/mol; „Si₄N₇H₅“ = 53.8 g/mol) beträgt etwa 8 %, was zu einer beträchtlichen Abweichung bei der Einwaage und somit auch der Stöchiometrie führt. Ebenso muss bei der Herstellung und Handhabung von „Siliciumdiimid“ jegliche Sauerstoffverunreinigung vermieden werden. Eine weitere Fehlerquelle stellt die Verwendung von käuflichen Metallen dar. Grundsätzlich sind diese mit Werten für deren Reinheit angegeben, die sich jedoch nur auf den Metallgehalt beziehen. Somit ist es möglich, dass bei einem Reinheitsgehalt von > 99.9 % dennoch große Mengen Sauerstoff- oder Wasserstoffverunreinigungen darin enthalten sein können. Es wäre daher sinnvoll, die Metalle vor deren Verwendung nochmals zu reinigen, beispielsweise durch Destillation, da auf diese Weise extrem reine Metalle von konstant hoher Qualität hergestellt werden können.

Im Gegensatz zu Alkali- oder Erdalkalimetallen, die häufig im Überschuss zugegeben werden, ist dies bei Synthesen mit Seltenerdmetallen nicht notwendig. Bei allen durchgeführten Ansätzen wurden keine Hinweise auf ein Verdampfen von Seltenerdmetallen festgestellt. Dadurch kann einerseits stöchiometrisch eingewogen werden und andererseits auf eine Synthese in verschlossenen, teuren Tantalampullen verzichtet werden. Weiterhin konnte erwartungsgemäß ein direkter Zusammenhang zwischen der Homogenität des

Reaktionsgemenges und der Homogenität des Produkts festgestellt werden. Zu Beginn der Synthesen wurden käufliche Seltenerdmetallstückchen (Mesh 40) verwendet, die einen hohen Sauerstoffanteil aufwiesen. Später wurde auf grobe Seltenerdmetallstücke zurückgegriffen (Größe etwa 50 – 120 x 10 x 10 mm³, häufig in Stabform). Große Metallstücke haben den Vorteil, dass sie im Falle von Oxidation zunächst nur oberflächlich reagieren. Die Oberfläche des Metallstücks wurde folglich immer wieder in der Glovebox mit einer Feile abgerieben und verworfen. Für die Synthese wurde das Metall jeweils frisch abgerieben und mit den anderen Edukten zusammen noch feiner verrieben. Das auf diese Weise homogenisierte Reaktionsgemenge zeigte bei den Synthesen deutlich weniger Nebenprodukte und Fremdphasen als die zuvor verwendeten gröberen Stücke.

Eine weitere Beobachtung betrifft die Verwendung von „Siliciumdiimid“ bzw. Siliciumnitrid. Aufgrund von früheren Erfahrungen wurde für alle neuen Ansätze zunächst „Siliciumdiimid“ verwendet. Dennoch stellte sich heraus, dass manche Synthesen unter Verwendung von Si₃N₄ ein Produkt mit besserer Kristallinität ergaben. Es wird angenommen, dass die geringere Reaktivität von Si₃N₄ bei einem sehr homogenen Reaktionsgemenge mit sehr fein verriebenen Edukten vorteilhaft ist. Die Reaktion läuft dadurch langsamer ab, so dass eine bessere Ordnung des Produkts und damit eine bessere Kristallinität ermöglicht wird. Diese Beobachtungen konnten aber lediglich bei phasenreinen Synthesen gemacht werden, die unter Verwendung von Siliciumdiimid bei sehr langen Reaktionszeiten keine gute Kristallinität ergaben. Das lässt den Schluss zu, dass es sich bei diesen Synthesen um thermodynamisch kontrollierte Reaktionen handelt, die unter Verwendung von Siliciumdiimid schnell ablaufen und zu stabilen mikrokristallinen Pulvern reagieren.

Der wichtigste Parameter bei den Synthesen war jedoch die exakte Temperaturkontrolle. Da allerdings jeder verwendete Wolframtiegel bei vorgegebener Leistung ein unterschiedliches Temperaturprofil zeigte, wurde grundsätzlich jeder Tiegel einzeln geeicht. Im Laufe der Zeit mussten die verwendeten Tiegel jedoch neu geeicht werden, da sich das Gefüge und die Wandstärke durch häufiges Erhitzen und Abkühlen sowie mechanisches Reinigen (ausbohren) veränderten. Dies führte zu einer Veränderung im induktiven Kopplungsverhalten, was wiederum eine Veränderung der Temperaturen des Tiegels zur Folge hatte. Außerdem gab es Synthesen, bei denen sich ein Niederschlag auf der kalten Reaktorwand abgeschieden hatte (speziell bei Reaktionen mit Flussmittelzusatz). Hier war es nicht möglich mit Hilfe des Pyrometers die Temperatur im Tiegel zu messen. Somit ist es absolut notwendig die Temperaturkalibrierung so genau wie möglich durchzuführen, da bei einigen Synthesen der Temperaturbereich, in dem das gewünschte Produkt entsteht, weniger als 100 °C beträgt.

11.2 Magnetische Messungen an Ce³⁺-haltigen Nitrido- und Oxonitridosilicaten

An den Verbindungen Ce₃[SiON₃]O (s. Kapitel 4.7), Ce₅Si₃N₉ (s. Kapitel 6.5) und Ce₇Si₆N₁₅ (s. Kapitel 8.6) wurden magnetische Messungen durchgeführt. Zunächst wurde anhand der Messungen der magnetischen Suszeptibilität die Curie-Temperatur T_C berechnet. Diese liegt für alle drei Verbindungen in einem ähnlichen Bereich von $3\text{ K} < T_C < 7\text{ K}$. Zudem zeigte sich bei allen drei Verbindungen eine ferromagnetische Ordnung unterhalb von T_C . Das effektive magnetische Moment μ_{eff} der jeweiligen Verbindung wurde ebenfalls ermittelt. Es stellt einen guten Indikator dar, um festzustellen, um welche Oxidationsstufe von Ce es sich handelt. Dabei wurden Werte im Bereich von $2.12 - 2.29\ \mu_B/\text{Ce}$ erhalten, die beim Vergleich mit Literaturwerten ($2.14 - 2.50\ \mu_B/\text{Ce}^{3+}$)^[161,162] zeigen, dass es sich dabei jeweils um Ce³⁺-Ionen handelt. Abschließend wurden noch die Sättigungsmagnetisierungen bei tiefen Temperaturen bestimmt. Dabei wurde für Ce₃[SiON₃]O eine Sättigungsmagnetisierung entsprechend drei Elektronen, für Ce₅Si₃N₉ fünf Elektronen und für Ce₇Si₆N₁₅ knapp sieben Elektronen pro Formeleinheit erhalten. Dies entspricht für alle drei Verbindungen der Anzahl an Ce-Ionen pro Formeleinheit und somit jeweils einem Elektron pro Ce-Ion. Damit konnte für alle drei Verbindungen gezeigt werden, dass es sich eindeutig um Ce in der Oxidationsstufe +3 handelt.

An den hier untersuchten Ce-Silicaten wurden abgesehen vom starken Einfluss von Kristallfeldeffekten keine außergewöhnlichen magnetischen Unregelmäßigkeiten gefunden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass sich diese Methode gut eignet, um an Ce-haltigen Silicaten die erhaltenen Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung und anderer Methoden zu überprüfen.

11.3 ²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen an (Oxo-)Nitridosilicaten

An La- und Y-haltigen Nitrido- bzw. Oxonitridosilicaten wurden ²⁹Si-MAS-FK-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Wie zu erwarten war, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Verbindungen, die auf das Quadrupolmoment von La zurückzuführen sind. So besitzt das Spektrum der Verbindung Y₂[Si₄N₆C] eine Halbwertsbreite von etwa 1.5 ppm. Im Gegensatz dazu vergrößert sich diese bei La₇Si₆N₁₅ auf etwa 4.0, bei La₃[SiON₃]O auf 8.0 und bei La₅Si₃N₉ auf 5–14 ppm. Besonders auffällig bei der Verbindung Y₂[Si₄N₆C] sind die Verschiebungen der drei gemessenen Signale, die im

Bereich zwischen -35.1 und -38.0 ppm liegen. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich für SiN_3C -Tetraeder (s. Kapitel 9.4). Die Verbindung $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ zeigt ein Signal mit einer Verschiebung von -56.7 ppm, was ebenfalls im zu erwartenden Bereich für SiN_3O -Tetraeder liegt (s. Kapitel 4.6). Im Gegensatz dazu weisen die Verbindungen $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ und $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ungewöhnlich hohe negative Verschiebungen auf. $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ zeigt ein Hauptsignal bei -87.2 ppm und zwei weitere ebenfalls starke Signale bei -76.8 und -61.0 ppm. Bei $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ befindet sich das Hauptsignal bei -77.6 ppm. Die Nebensignale erstrecken sich über einen Bereich von etwa -60 bis -90 ppm. Damit liegen beide Verbindungen im selben Bereich, in dem in der Literatur üblicherweise Signale von SiO_3N -Tetraedern auftreten. An der zu $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ isotypen Verbindung $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ wurden mittels Elementaranalyse und EDX ausführliche Untersuchungen bezüglich Sauerstoffverunreinigungen durchgeführt. Das Ergebnis daraus und aus allen anderen Untersuchungen zeigte, dass es keine oder höchstens sehr geringe Sauerstoffverunreinigungen im Bereich von < 0.5 % gibt. Überträgt man diese Resultate auf $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$, so besitzt diese Verbindung ebenfalls keine nennenswerten Sauerstoffverunreinigungen, die zu diesen ungewöhnlichen Verschiebungen führen würden. Folglich scheinen entweder die Lanthanionen oder die Koordinationspolyeder innerhalb der Kristallstruktur für die Verschiebung verantwortlich zu sein. Vergleicht man $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ und $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ mit $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$, so zeigt sich, dass in allen drei Verbindungen die $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraeder von sehr vielen La^{3+} -Ionen umgeben sind. Dabei sind die SiN_3O -Tetraeder in $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ in zweiter Koordinationssphäre sehr symmetrisch von 12 La^{3+} -Ionen umgeben (s. Abbildung 11.1). Die zweite Koordinationssphäre von $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ist aufgrund des kettenartigen Aufbaus aus Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Tetraedern keinesfalls symmetrisch von La^{3+} -Ionen umgeben. Die vorhandenen Q^1 - und Q^3 -Tetraeder sind jeweils von einer Seite her anders koordiniert als von den drei anderen Seiten (Q^1 : 3 Seiten von La und eine Seite von Si koordiniert; Q^3 : 3 Seiten von Si und eine Seite von La koordiniert). Einzig beim vorhandenen Q^2 -Tetraeder ist diese unsymmetrische zweite Koordinationssphäre weniger stark ausgeprägt. Das Gleiche gilt ebenfalls für die Verbindung $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$, die mit ihren Kanalstrukturen und der hohen Zahl an Q^3 -Tetraedern ebenfalls unsymmetrische zweite Koordinationssphären aufweist. Somit ist zu vermuten, dass die unsymmetrischen zweiten Koordinationssphären dafür verantwortlich sind, die chemische Verschiebung der beiden Verbindungen $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ und $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ so zu verändern, dass sie im Bereich von SiO_3N -Tetraedern liegen.^[158] Ein ähnliches Verhalten der chemischen Verschiebungen wurde bei Untersuchungen an der Verbindung LaSi_3N_5 entdeckt.^[178] Die beiden Signale bei -54.5 und -64.5 ppm weisen ebenfalls eine sehr niedrige chemische Verschiebung auf. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Integrale und der dazugehörigen Struktur. So wird das Signal bei -54.5 ppm einem SiN_4 -Tetraeder zugeordnet, das von vier La^{3+} -Ionen umgeben ist. Das Signal bei -64.5 ppm kann den restlichen beiden SiN_4 -Tetraedern mit einer zweiten

Koordinationssphäre von fünf La^{3+} -Ionen zugeordnet werden. Die drei SiN_4 -Tetraeder in $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ besitzen La-Koordinationen von 12 für Q^1 , 10 für Q^2 und acht für Q^3 . In $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ liegt eine zweite Koordinationssphäre von höchstens 10 La^{3+} -Ionen für die Q^2 - SiN_4 -Tetraeder vor. Somit wird deutlich, dass der Einfluss der La-Ionen in $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$, $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ und $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ deutlich größer ist als in LaSi_3N_5 . Lediglich durch die hohe Symmetrie von $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ und damit auch der zweiten Koordinationssphären der Si^{4+} -Ionen zeigt sich keine Veränderung des gemessenen Signals.

Generell lässt sich der Einfluss der Lanthanionen nicht quantitativ beschreiben. Es erscheint notwendig durch weitergehende Versuche diese Frage weiter zu untersuchen. Dazu könnten Experimente mit einem Austausch von La und Y oder Versuche mit angereicherterem ^{29}Si zu weiteren Erkenntnissen führen.

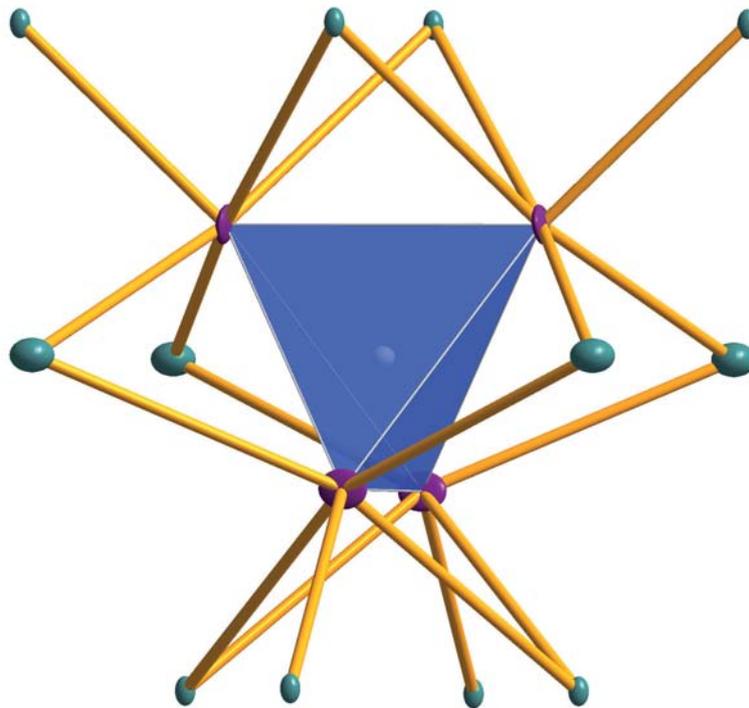


Abbildung 11.1: Zweite Koordinationssphäre des SiN_3O -Tetraeders in $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$.

11.4 Strukturelle Untersuchungen

11.4.1 Vergleich der MAPLE-Berechnungen

Anhand der an den meisten Verbindungen durchgeführten MAPLE-Berechnungen^[136-138] konnte gezeigt werden, dass in den neuen Verbindungen ähnliche elektrostatische Verhältnisse vorliegen wie in bekannten, gut charakterisierten Vergleichssubstanzen. Dazu wurden MAPLE-Berechnungen auf Basis der Atompositionen aus den Einkristallstrukturverfeinerungen durchgeführt. Die erhaltenen partiellen MAPLE-Werte wurden mit denen von bekannten Verbindungen verglichen. Es zeigt sich, dass die berechneten partiellen MAPLE-Werte der neuen Verbindungen im selben Bereich liegen, wie die partiellen MAPLE-Werte von identischen Atomsorten in den Vergleichsverbindungen.^[139,143] Problematisch für die Berechnungen waren lediglich die Verbindungen $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$), an denen keine MAPLE-Berechnungen durchgeführt werden konnten. Aufgrund der sehr großen, niedrigsymmetrischen Elementarzelle wurde die maximale Anzahl an Atomen überschritten, die mit dem Programm MAPLE berechnet werden können. Außerdem ist es für den hier durchgeführten Vergleich notwendig, die MAPLE-Werte der stark fehlgeordneten Verbindung $Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$ zu vernachlässigen. Durch die nicht abschließend aufgeklärte Kristallstruktur ergab sich eine große Streuung der partiellen MAPLE-Werte, die die anderen Werte beim Vergleich verfälschen würden.

Tabelle 11.1: Vergleich der berechneten mit typischen partiellen MAPLE-Werten^[139-143]

Ionensorte	Berechnete MAPLE-Werte	Typische MAPLE-Werte
	[kJ / mol]	[kJ / mol]
C^{4-}	9433	7900 – 9700
N^{3-}	4467 – 5864	5000 – 6500
O^{2-}	1942 – 2442	2000 – 3000
Si^{4+}	9451 - 10592	9000 – 10200
Ln^{3+}	3704 – 4689	3500 – 5000
Sr^{2+}	1799 – 1935	1800 – 2100

Einige der berechneten Werte liegen aber auch außerhalb des erwarteten Bereichs, was darauf zurückzuführen ist, dass in der Literatur ausschließlich Gerüststrukturen untersucht wurden, bei denen alle oder nahezu alle Atome mehrfach verknüpft vorlagen. Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen besitzen jedoch überwiegend niedrig-kondensierte Strukturen. Daher wurde der Einfluss des Kondensationsgrades bzw. der Koordinationen der einzelnen Ionen eingehend untersucht, um mögliche Zusammenhänge zu erkennen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 11.2 dargestellt, in der die Bereiche sämtlicher MAPLE-Werte für die einzelnen Ionen dargestellt sind. Dabei zeigt sich, dass diese Bereiche für gleiche Ionen deutlich differieren können. So besitzen isolierte O^{2-} -Ionen einen deutlich niedrigeren MAPLE-Wert als endständige oder verbrückende. Die gleiche Tendenz lässt sich auch für N^{3-} -Ionen erkennen. Endständige $N^{[1]}$ -Ionen besitzen Werte, die deutlich geringer sind als verbrückende $N^{[2]}$ -Ionen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei endständigen $N^{[1]}$ -Ionen tendenziell auch um Mischpositionen aus N und O handeln könnte. Die eindeutig mischbesetzten Positionen wurden für diese Auswertung jedoch vernachlässigt. Der niedrige Wert für $N^{[1]}$ -Ionen kann aber auch ein Indiz für die *Pauling'sche* Regel sein, nach der Sauerstoffionen im Gegensatz zu Stickstoffionen vorzugsweise endständige Positionen einnehmen. Somit ist der Beitrag eines $N^{[1]}$ -Ions deutlich geringer als der von verbrückenden $N^{[2]}$ - oder $N^{[3]}$ -Ionen, so dass die Differenz zwischen einem $O^{[1]}$ - und einem $N^{[1]}$ -Ion geringer ist als der zwischen einem $O^{[1]}$ - und einem $N^{[2]}$ -Ion. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass ein O^{2-} -Ion bevorzugt die endständige Position besetzen würde. Interessant ist auch der hohe Wert für N^{3-} -Ionen innerhalb kantenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder. Beim Vergleich mit den Werten aus $BaYbSi_4N_7$ (N^{3-} (Kante): ca. 5350 kJ / mol) liegen die ohnehin schon hohen Werte hier nochmals deutlich höher, was allerdings auf die starrereren und damit vermutlich ungünstigeren Verhältnisse im Gerüstsilicat $BaYbSi_4N_7$ zurückzuführen sein dürfte.

Die MAPLE-Werte für die unterschiedlich kondensierten SiN_4 -Tetraeder ($Q^0 - Q^4$) zeigten dagegen keine eindeutige Tendenz. So besitzen Q^1 -Tetraeder einen durchschnittlichen MAPLE-Wert von 10385 kJ / mol was größer ist als der aus der Literatur bekannte Maximalwert für Si^{4+} -Ionen. Der mittlere Wert für Q^0 -Tetraeder ist mit 10059 kJ / mol auch noch recht groß, wobei hier die Streuung geringer ist. Der durchschnittliche MAPLE-Wert für Q^3 -Tetraeder liegt mit 10198 kJ / mol ebenfalls noch im Bereich über 10000 kJ / mol. Lediglich die Werte für Q^2 - und Q^4 -Tetraeder liegen mit 9904 (Q^2) und 9970 kJ / mol (Q^4) leicht darunter, besitzen aber beide eine vergleichsweise größere Streuung. Auch hier ist der Blick auf die Werte für die kantenverknüpften SiN_4 -Tetraeder besonders interessant, da beide erhaltenen Werte zwischen 9172 und 9206 kJ / mol liegen, was sehr viel weniger ist als alle anderen erhaltenen partiellen MAPLE-Werte für Si^{4+} -Ionen. Diese niedrigeren Werte

werden dabei allerdings durch die etwas erhöhten Werte von den an der Kantenverknüpfung beteiligten N^{3-} -Ionen ausgeglichen.

Es lässt sich somit anhand der Berechnungen ein klarer Trend hin zu hohen Werten für alle SiN_4 -Tetraeder erkennen. Dies scheint wiederum ein Effekt der niedrigen Kondensationsgrade und der damit verbundenen großen Zahl der umgebenden Ln^{3+} -Ionen zu sein. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse führen folglich dazu, dass der Bereich üblicher Werte für Si^{4+} -Ionen auf 9000 – 10600 kJ / mol vergrößert werden muss.

Für die Werte der Ln^{3+} -Ionen scheint es dagegen keinerlei Einfluss durch die Silicatstruktur zu geben. Alle Werte liegen im üblichen Bereich von 3500 – 5000 kJ / mol. Auch die Anzahl der Koordinationen scheint keine Rolle zu spielen. So besitzen zwar sechsfach koordinierte Ln^{3+} -Ionen mit 4292 kJ / mol den höchsten und 10-fach koordinierte Ln^{3+} -Ionen mit 4035 kJ / mol den niedrigsten Durchschnittswert, doch die Werte der anderen Koordinationszahlen 7, 8 und 9 liegen unregelmäßig verteilt dazwischen. Somit scheint es für Seltenerdmetallionen keine bevorzugte Koordinationszahl zu geben, die eine maximale Stabilisierung ergeben würde.

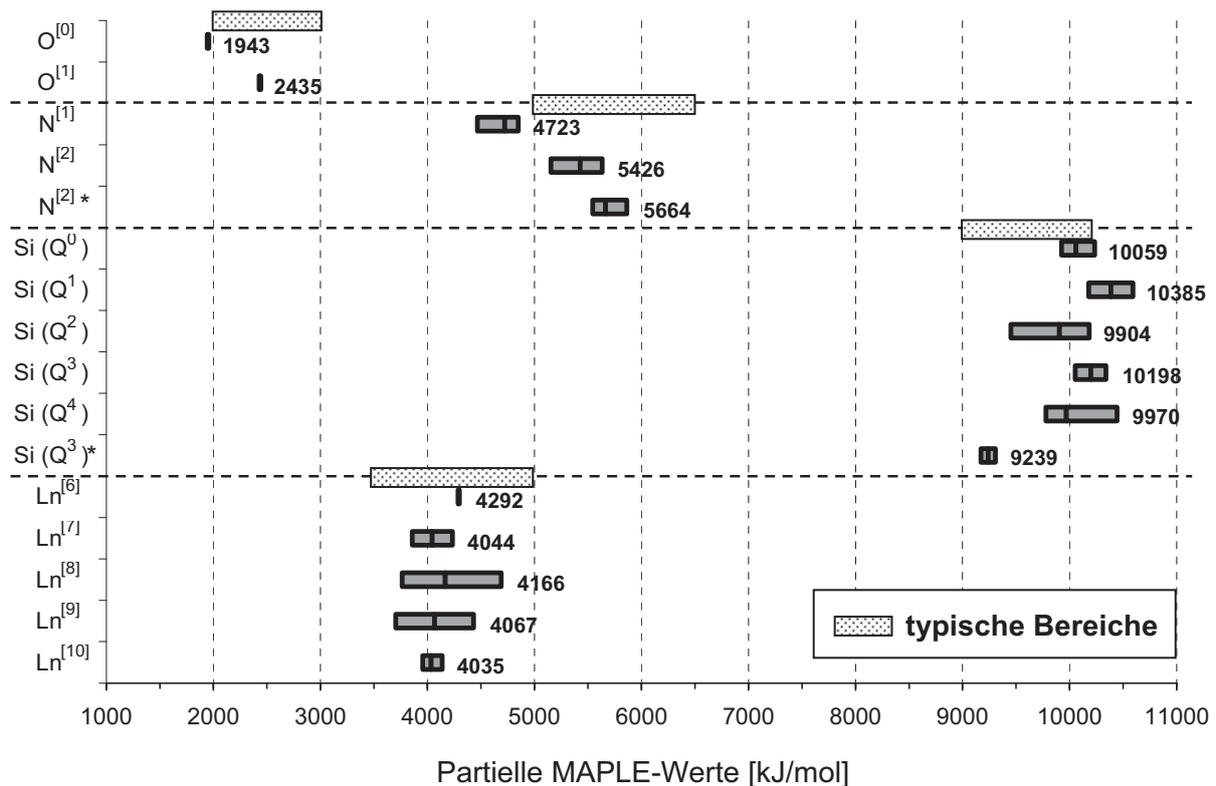


Abbildung 11.2: Darstellung der partiellen MAPLE-Werte für alle vorhandenen Ionen, jeweils mit unterschiedlichen Koordinationen. (* Kantenverknüpfung).

11.4.2 Vergleich der Bindungslängen

Für Untersuchungen der unterschiedlichen Bindungslängen, im Speziellen der Si-N-Bindungen, ist es ebenfalls notwendig die Bindungslängen anhand des Kondensationsgrades der SiN_4 -Tetraeder aufzuteilen. Dazu wurden die Si-N-Bindungslängen der unterschiedlichen Tetraeder ($Q^0 - Q^4$) in Bindungslängenbereiche aufgeteilt und diese statistisch ausgewertet. Die graphische Darstellung (s. Abbildung 11.3) zeigt jeweils die prozentuale Verteilung der Bindungslängenbereiche mit dem dazugehörigen Gauß-Fit über alle Werte. Für die Q^1 -Tetraeder konnte keine Gauß-Verteilung berechnet werden, da zu wenige Werte vorlagen. Für alle anderen Tetraeder ist deutlich erkennbar, dass der Gauß-Fit immer in der Nähe des höchsten Wahrscheinlichkeitsbalkens liegt. Teilweise werden Extremwerte somit vernachlässigt, wie beim Fit für die Q^2 -Tetraeder zu erkennen ist. Berechnet man jedoch den Mittelwert der entsprechenden Si-N-Bindungen, werden Ausreißer oder Extremwerte wesentlich mehr gewichtet. Dadurch unterscheiden sich der Schwerpunkt der Gauß-Verteilung und der berechnete Mittelwert teilweise erheblich, wie bei der Gegenüberstellung beider Werte in Tabelle 11.2 zu erkennen ist.

Tabelle 11.2: Vergleich des Mittelpunktes der Gaußverteilung mit dem Mittelwert der verschiedenen Si-N Bindungslängen

Tetraeder	Mittelpunkt (Gauß-Fit) [Å]	Mittelwert [Å]
Q^0	1.731(2)	1.729
Q^1	-	1.728
Q^2	1.732(2)	1.741
Q^3	1.721(2)	1.723
Q^4	1.726(3)	1.724
Q^3 (Kante)	1.765(2)	1.761

Vergleicht man schließlich die partiellen MAPLE-Werte für die verschieden kondensierten SiN_4 -Tetraeder mit den jeweiligen durchschnittlichen Bindungslängen, so zeigt sich, dass beide deutlich miteinander korrelieren. Bei größeren Bindungslängen sinken die MAPLE-Werte während sie bei kürzeren Bindungslängen ansteigen. Da der Unterschied der Bindungslängen jedoch sehr gering ist, erscheint es schwierig, quantitative Aussagen zu treffen. Letztlich zeigt sich ausschließlich für die kantenverknüpften Tetraeder eine deutliche Veränderung. So steigen einerseits die Bindungslängen und andererseits sinken die partiellen MAPLE-Werte der kantenverknüpften Q^3 -Tetraeder sehr deutlich.

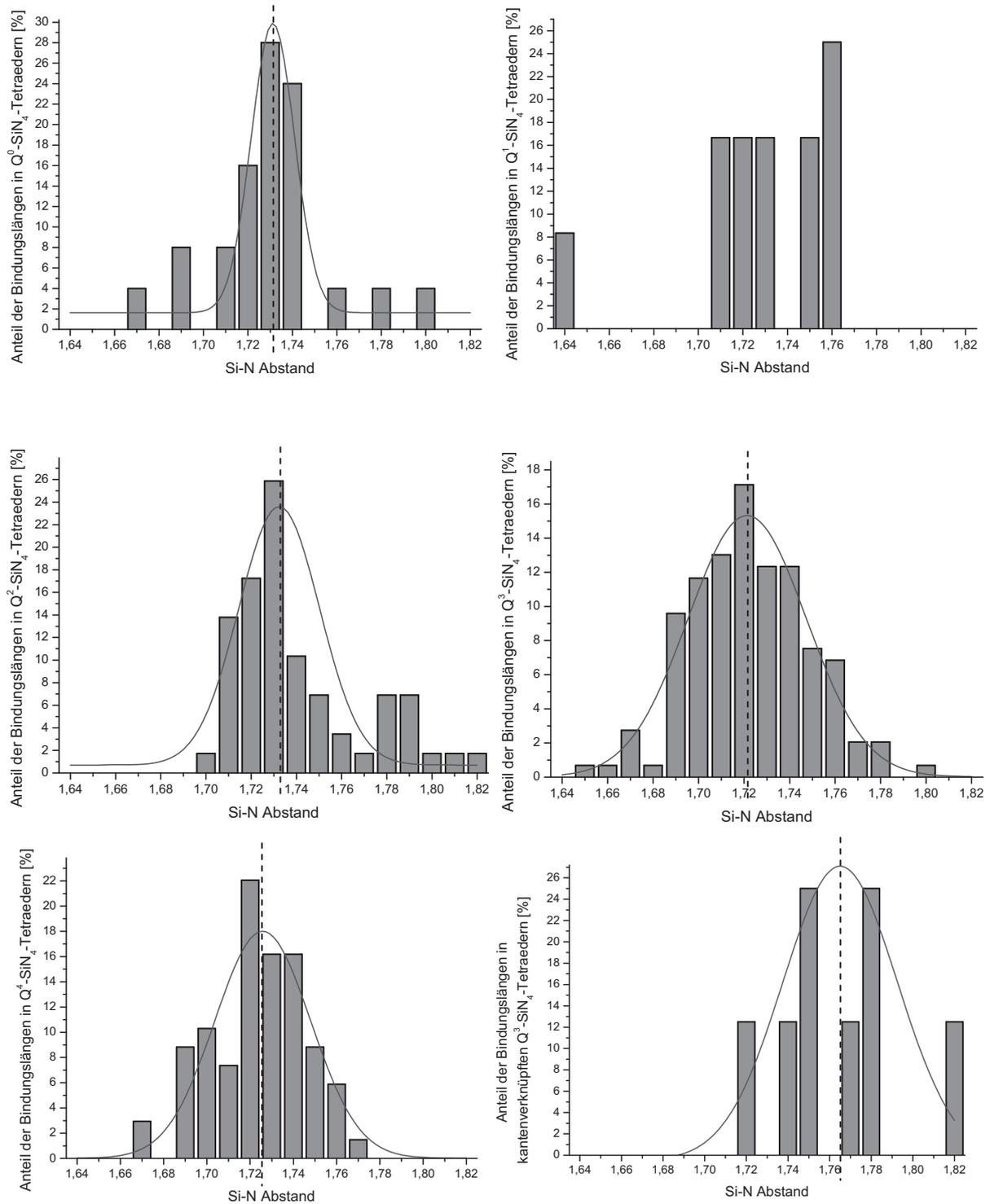


Abbildung 11.3: Bindungslängenverteilung der unterschiedlichen SiN₄-Tetraeder.

11.4.3 Einordnung der neuen Silicate

Einordnung anhand des Kondensationsgrades

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen weisen abgesehen vom hochkondensierten Gerüstsilicat $Y_2[Si_4N_6C]$ allesamt einen niedrigen Kondensationsgrad κ auf. Die Verbindungen und ihre κ -Werte sind in Tabelle 11.3 zusammengefasst.

Tabelle 11.3: Kondensationsgrad κ der synthetisierten Verbindungen und der einzelnen Anionenteilstrukturen unter Vernachlässigung der isolierten O^{2-} -Ionen; sortiert nach Silicat-Typ (oben) und nach Kondensationsgrad (unten)

	Silicat-Typ	$\kappa_{\text{Anionenstruktur}}$	$\kappa_{\text{Teilstrukturen}}$	κ_{ges}
$Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)	Insel	0.25	-	0.2
$La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$	Kette	0.33	0.36 ; 0.25	0.33
$Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)	Kette	0.33	-	0.33
$Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$	Schicht	0.45	-	0.45
$Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$)	Gerüst	0.40	-	0.40
$Y_2[Si_4N_6C]$	Gerüst	0.57	-	0.57
$Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$	Röhre / Kanal	0.318	0.4 ; 0.25	0.28

	Silicat-Typ	$\kappa_{\text{Anionenstruktur}}$
$Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)	Insel	0.25
$Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$	Röhre / Kanal	0.318
$La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$	Kette	0.33
$Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)	Kette	0.33
$Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$)	Gerüst	0.40
$Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$	Schicht	0.45
$Y_2[Si_4N_6C]$	Gerüst	0.57

Auffällig ist dabei der sehr hohe κ -Wert von $Y_2[Si_4N_6C]$, der durch die hohe Vernetzung des $C^{[4]}$ -Atoms deutlich größer ist als alle anderen. Die κ -Werte der anderen Verbindungen liegen im Bereich unterhalb von 0.5. Bemerkenswert dabei ist besonders der Wert der Gerüstsilicate $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$), der mit 0.4 geringer ist als der Wert 0.45 des Schichtsilicats $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$. Hier zeigt sich die Flexibilität der Nitridosilicatstrukturen, die wie in $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) aus verknüpften Röhren mit großen Hohlräumen aufgebaut ist. So bestehen die Verbindungen $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) aus

endständigen $N^{[1]}$ - und verbrückenden $N^{[2]}$ -Ionen sowie Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Tetraedern. Die Flexibilität der Nitridosilicate zeigt sich ebenfalls beim Oxonitridosilicat $M[Si_2N_2O_2]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu$),^[98-101] das einen κ -Wert von 0.5 besitzt. Das ist der höchste bekannte Wert unter den Schichtsilicaten. Im Vergleich dazu liegt das Schichtsilicat $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$ mit einem Wert von 0.45 genau zwischen dem Idealwert von 0.4 und dem von $M[Si_2N_2O_2]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu$). Die Werte der Inselsilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) müssen 0.25 betragen (einzig möglicher Wert für Inselsilicate). Die Werte für die beiden Kettensilicate liegen mit 0.33 exakt beim Idealwert für einfache Kettensilicate. Betrachtet man jedoch die Anionenteilstrukturen von $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$, dann zeigt sich ein höherer Kondensationsgrad von 0.36 für die Kettenteilstruktur, der durch die Kantenverknüpfung bedingt ist. Besonders interessant ist die Verbindung $Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$. Das Oxonitridosilicat besitzt einen Koordinationsgrad von 0.318. Die Verbindung bildet jedoch eine Anionenteilstruktur in Form einer Röhre mit einem κ -Wert von 0.4, die dem eines einfachen Schichtsilicats entspricht. Eine Schicht ist in 2 Dimensionen unendlich ausgedehnt, die Röhre dagegen nur in einer. Prinzipiell kann die Röhre aber als aufgerollte Schicht angesehen werden. Folglich ist 0.4 der ideale κ -Wert für diesen Strukturtyp. Die vielen isolierten Tetraeder, die zwischen den Röhren liegen, senken den Gesamtkondensationsgrad noch auf 0.318. Die Kondensationsgrade der neu synthetisierten Verbindungen zeigen überwiegend die erwarteten Werte der idealisierten Strukturen. Bei niedrigkondensierten (Oxo-)Nitridosilicaten scheint es jedoch häufiger auch unterschiedliche Anionenteilstrukturen zu geben. In diesen Fällen wird die höher kondensierte Teilstruktur mit zusätzlichen isolierten Q^0 -Tetraedern oder isolierten O^{2-} -Ionen aufgefüllt. Bei der hohen Zahl an Kationen in den betrachteten niedrigkondensierten Verbindungen scheinen diese zusätzlichen Bausteine notwendig zu sein, um die Koordinationen der Seltenerdmetalle vollständig abzusättigen.

Einordnung der Verbindungen anhand des Struktur-Typs

Betrachtet man abschließend die Strukturmerkmale der Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$), $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$, $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) und $Ce_{29}[Si_8N_{20}][SiN_4]_5[SiN_3O]O_6$, erkennt man deutliche Ähnlichkeiten. Die sogenannte reißverschlussartige Verzahnung der Ketten in $Ln_5Si_3N_9$ ist beispielsweise in ähnlicher Form in $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$ wiederzufinden, wie in Abbildung 11.4 zu sehen ist. Der Unterschied dabei beruht darauf, dass es sich in $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$ um endständige O-Atome handelt, im Gegensatz zu den N-Atomen in $Ln_5Si_3N_9$. Auch der Abstand zwischen den Ketten in $Ln_5Si_3N_9$ ist größer und die Zwischenräume sind mit mehr Kationen gefüllt als in $Sr_{(5-x)}La_xSi_5N_{(8+x)}O_{(3-x)}$. Zusätzlich verkippnen die Tetraeder im Schichtsilicat etwas, so dass die Tetraeder weniger Raum beanspruchen und

sich stärker annähern können. So ist es möglich, die Verzahnung verteilt auf eine Distanz von jeweils drei Si(N/O)_4 -Tetraedern zu erzeugen. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand für jedes Ineinandergreifen in $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ fünf SiN_4 -Tetraeder.

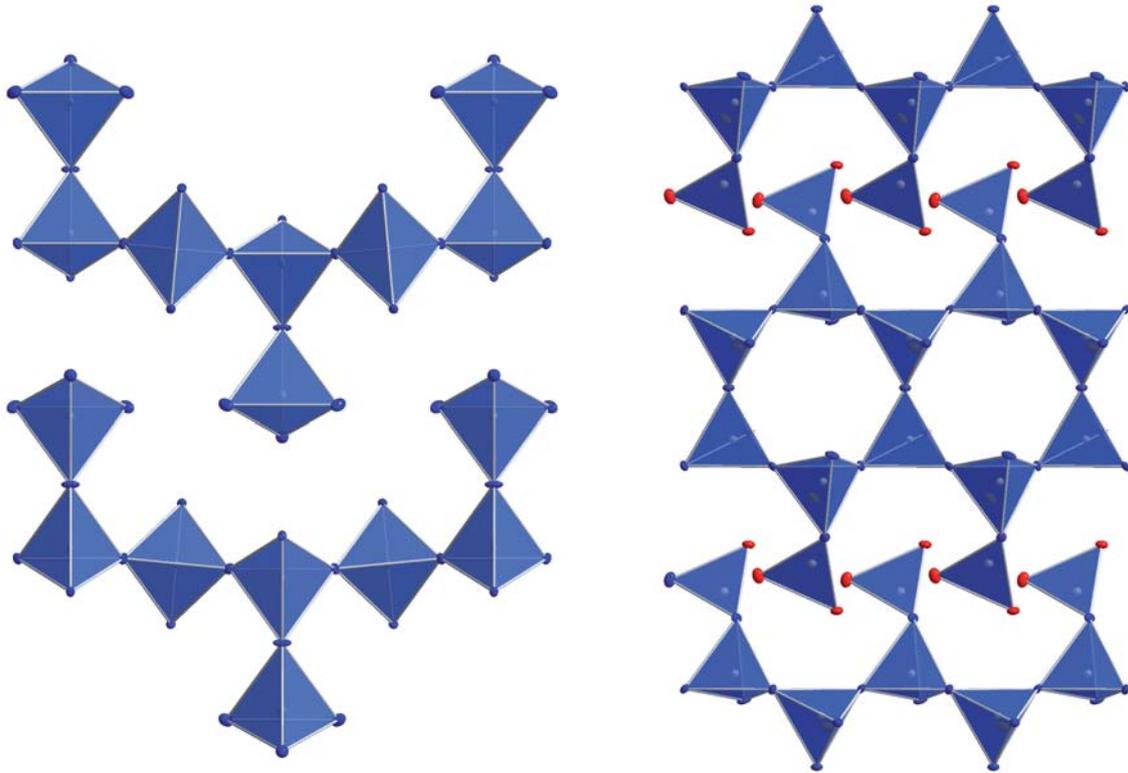


Abbildung 11.4: Gegenüberstellung der Verzahnung der Ketten in $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) (links) und der Schichten in $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ (rechts).

Die Schichten in $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ bestehen außerdem aus Ringen aus sechs eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern. Die Ringe bilden Kanäle, die sich durch die gesamte Schicht ziehen. Betrachtet man zusätzlich die Verbindungen $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ und $\text{Ln}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), so zeigt sich auch in diesen beiden Verbindungen das Strukturmerkmal des ringförmigen Kanals. In $\text{Ln}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ sind sogar mehrere dieser Kanäle miteinander verbunden und bilden so ein Gerüstsilicat. Dabei gibt es zwei Arten, wie die Kanäle aufgebaut sind. Bei der Ersten zeigen alle Tetraederspitzen des Rings nach außen, weg vom Mittelpunkt. Dadurch bildet sich ein relativ runder Kanal, wie in Abbildung 11.5 links am Achtring, rechts an den Sechsringen und weiterhin in Abbildung 11.4 rechts zu sehen ist. Bei der zweiten Art zeigt jede zweite Tetraederspitze ins Zentrum des Rings, so dass sich eine Art Zahnrad bildet (s. Abbildung 11.5 rechts). Um die Kationen, die um die Röhren in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ verteilt sind, gegeneinander abzuschirmen, befinden sich zusätzlich isolierte Si(N/O)_4 -Tetraeder bzw. O^{2-} -Ionen in der Struktur, welche in Nitrido- und Oxonitridosilicaten häufig zu finden sind.

Tendenziell scheinen Ringstrukturen in niedrigkondensierten Nitridosilicaten energetisch vorteilhaft zu sein. Das zeigt sich ebenfalls daran, dass die Ringe und isolierten Tetraeder bei Temperaturen von etwa 1600 °C synthetisiert werden und sich nicht zersetzen.

Es zeigt sich also, dass in (Oxo-)Nitridosilicaten viele Strukturmerkmale vorkommen, die in reinen Oxosilicaten als energetisch ungünstig erscheinen. Hierbei sind insbesondere die Kantenverknüpfung sowie große, unsymmetrische Gerüststrukturen mit niedrigem Kondensationsgrad zu nennen. Besonders bemerkenswert ist außerdem das röhrenartige Silicat $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$, das einen neuen, zuvor unbekanntem Strukturtyp innerhalb der Silicatnomenklatur darstellt.

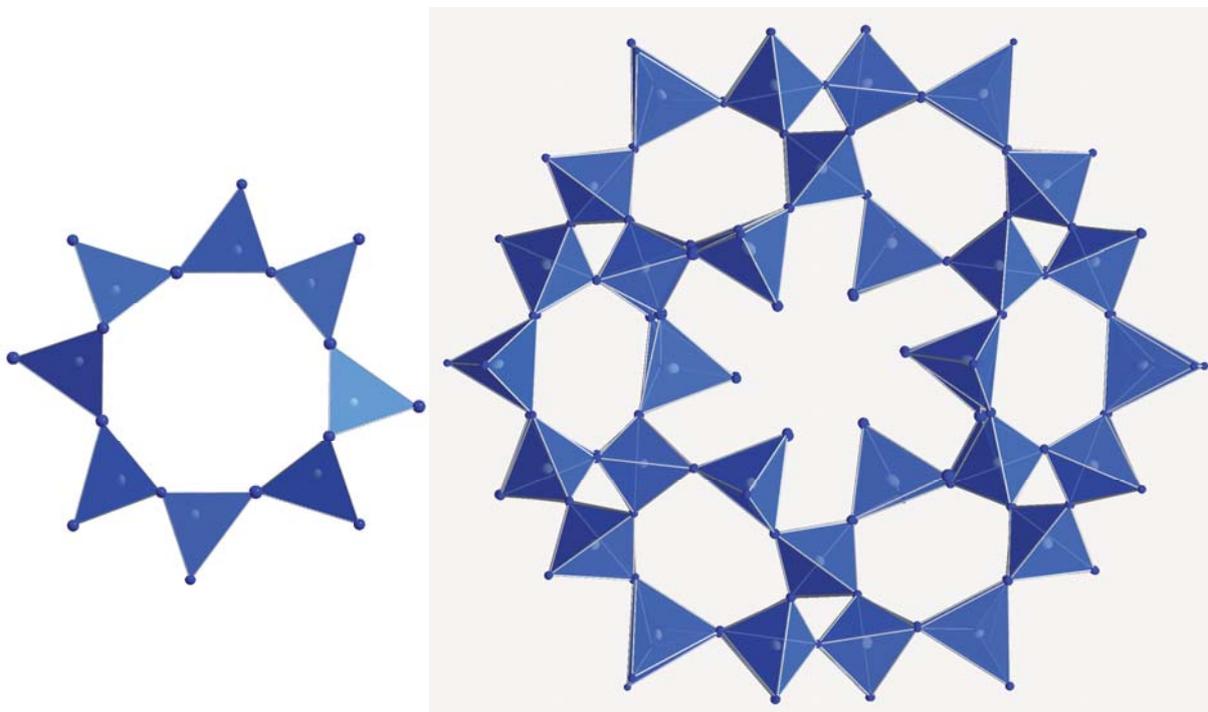


Abbildung 11.5: Ringartige Strukturmerkmale in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$ (links; röhrenartiges Silicat) und in $\text{Ln}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) (rechts; Gerüstsilicat).

12 Ausblick

Die Synthese neuer sauerstofffreier Nitridosilicate ist nach wie vor sehr aufwändig, da geringste Verunreinigungen der Edukte mit Sauerstoff sehr schnell Oxonitridosilicate ergeben, wie beispielsweise im Falle von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$. Dennoch zeigen sich gerade im Bereich der in dieser Arbeit dargestellten niedrigkondensierten Silicate neue und interessante Strukturmerkmale, die bei Oxosilicaten nicht zu beobachten sind. Folglich scheint es möglich, die für Oxosilicate gültige Systematik durch Synthesen weiterer ungewöhnlicher Strukturen, wie dem neuen röhrenartigen Silicat $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$, noch zu erweitern. Generell zeigt sich, dass Nitridosilicate wesentlich flexiblere Teilstrukturen bilden können als Oxosilicate. Neben $\text{N}^{[3]}$, $\text{N}^{[4]}$ und kantenverknüpften SiN_4 -Tetraedern bilden Nitridosilicate offensichtlich auch Strukturen aus, in denen keine Tendenz vorhanden ist, alle Tetraeder ähnlich stark zu kondensieren, wie in Oxosilicaten. So liegen in der Verbindung $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$ Q^0 - neben Q^3 -Tetraedern und in $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ Q^0 - (oxonitrido), Q^1 -, Q^3 - und kantenverknüpfte Q^3 -Tetraeder nebeneinander vor. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die weiteren Verbindungen $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ und $\text{Ln}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$.

Zusätzliches Potential für neue Verbindungen und Strukturmerkmale bietet die Klasse der Oxonitridosilicate. Vor allem Schichtsilicate scheinen bevorzugt aus Oxonitridosilicaten zu bestehen. Wie in $\text{M}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$)^[98-101] genauer untersucht wurde, zeigt sich auch bei der Verbindung $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ eine ähnliche Tendenz der N/O-Verteilung. Dabei begrenzen endständige $\text{O}^{[1]}$ -Ionen die Schichten, wobei innerhalb der Schichten verbrückende $\text{N}^{[2]}$ oder $\text{N}^{[3]}$ -Ionen vorliegen. Es lässt sich also daraus schließen, dass weitere Schichtsilicate und neue überraschende Strukturmerkmale in Nitrido- bzw. Oxonitridosilicaten zu erwarten sind.

Zusätzlich zu herkömmlichen HF-Synthesen wären Hochdruckuntersuchungen an niedrigkondensierten Phasen von Interesse. Dabei könnten beispielsweise an der Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ Phasenumwandlungen beobachtet werden, bei denen die Kantenverknüpfung unter Umständen erhalten bleibt. Die Hochdruckexperimente sollten zu höher kondensierten (Oxo-)Nitridosilicaten führen, welche Strukturmerkmale aufweisen könnten, die bisher noch nicht bekannt sind. Vielleicht lassen sich auch weitere Strukturmerkmale, wie die Röhren in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$, in Hochdruckexperimenten beibehalten. Auch an hochkondensierten Verbindungen können Hochdruckexperimente interessant sein. So könnten, wie beispielsweise bei der im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Hochdruckmodifikation von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$,^[179] neue, möglicherweise noch höher kondensierte Gerüstsilicate entstehen. Hier wäre eine Koordination von fünf oder sechs

Stickstoffatomen am Silicium vorstellbar, die bisher unter Normaldruck nicht synthetisierbar ist. Auch in diesem Bereich gilt es weitere Experimente durchzuführen.

Aufgrund der hohen Stabilität und der hervorragenden Lumineszenzeigenschaften von Eu^{2+} und Ce^{3+} dotierten Nitrido- und Oxonitridosilicaten^[104-109] besteht großes Interesse der Industrie an weiteren Materialien dieser Substanzklassen. In den letzten Jahren wurden durch das aus technischer Sicht hoch qualifizierte Material die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet deutlich ausgeweitet. Somit ist die Synthese und Untersuchung im Bereich der Nitrido- und Oxonitridosilicate mehr denn je ein vielversprechendes Forschungsgebiet, bei dem noch viele neue Verbindungen und Strukturen entdeckt werden können. Vor allem durch die Synthese neuer Verbindungen kann man auf die Entdeckung und Entwicklung neuer effektiver Lumineszenzfarbstoffe hoffen.

13 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit bestand darin, neue Nitrido- bzw. Oxonitridosilicate zu synthetisieren. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Synthese reiner Nitridosilicate bzw. Verbindungen mit einem hohen molaren Verhältnis N : O. Außerdem wurde bei den Einwaagen der Edukte ein molares Verhältnis $Ln : Si$ gewählt, das in den meisten Fällen im Bereich zwischen 1 : 1 und 2 : 1 lag. Dadurch konnten hauptsächlich niedrigkondensierte Verbindungen dargestellt werden.

Die Verbindungen wurden üblicherweise aus den entsprechenden Metallen bzw. Metallnitriden und „Siliciumdiimid“ ($Si_4N_7H_5$), teilweise unter Zugabe von Metalloxiden oder Aerosil® (SiO_2) synthetisiert.

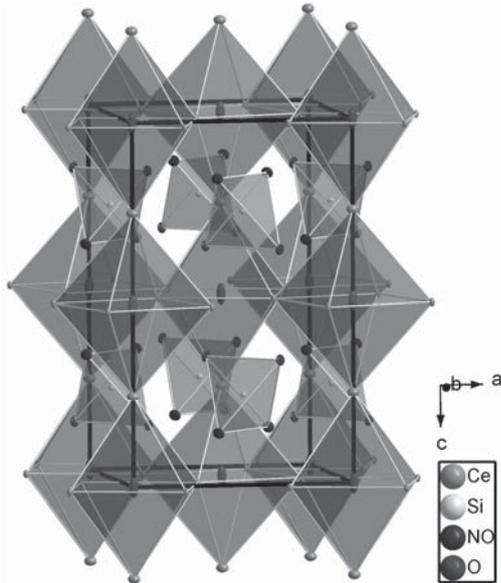
Die Reaktionsgemenge wurden alle in einer Glovebox präpariert und konsequent unter Sauerstoffausschluss gehandhabt. Die Reaktionen fanden in einem unter Stickstoffatmosphäre betriebenen Hochfrequenzofen bei Temperaturen von etwa 1600 °C statt. Dabei handelte es sich um klassische Festkörperreaktion, die teilweise lange Reaktionsdauern von über 50 h benötigten.

Die Produkte wurden mit röntgenographischen Methoden analysiert und charakterisiert. An lanthanhaltigen Verbindungen wurden zusätzlich NMR-Spektroskopie und an cerhaltigen Verbindungen magnetische Messungen vorgenommen. Abschließend wurden üblicherweise MAPLE-Berechnungen durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren.

Die Insel-Oxonitridosilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)

Die Insel-Oxonitridosilicate $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$) konnten bei 1600 °C im HF-Ofen synthetisiert werden. Die gelbgrünen (La) und dunkelroten (Ce) Nadeln kristallisieren beide isotyp zu $Gd_3[SiON_3]O$ in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140) mit folgenden Gitterparametern: $La_3[SiON_3]O$: $a = 6.822(2) \text{ \AA}$, $c = 11.074(3) \text{ \AA}$, $V = 515.4(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0413$, $wR_2 = 0.0937$, verfeinerte Parameter = 19; $Ce_3[SiON_3]O$: $a = 6.723(1) \text{ \AA}$; $c = 11.069(2) \text{ \AA}$, $V = 500.3(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0208$, $wR_2 = 0.0430$, verfeinerte Parameter = 18. Die Strukturen bestehen aus isolierten SiN_3O -Tetraedern. Die Anionen innerhalb der Tetraeder liegen symmetriebedingt alle auf derselben kristallographischen Lage. Dies führt zu einer

Mischbesetzung der Anionenpositionen mit einem Anteil von 75 % N und 25 % O. Zwischen den SiN_3O -Tetraedern liegen isolierte O^{2-} -Ionen in Form von OCe_6 -Oktaedern. Die Struktur lässt sich vom Perowskit-Typ (CaTiO_3) ableiten, indem die Ca-Positionen durch SiN_3O -Tetraeder und die TiO_6 -Oktaeder durch OCe_6 -Oktaeder substituiert werden. Durch Rietveld-

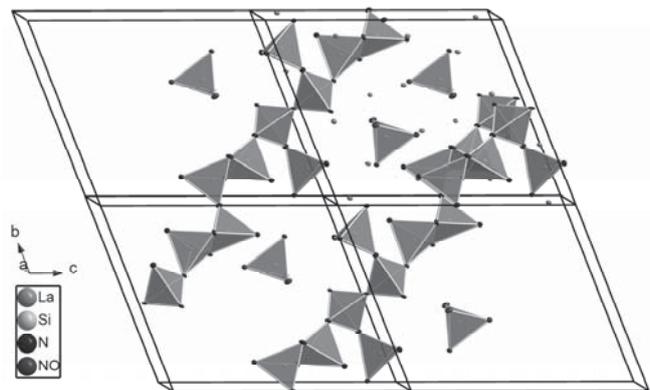


Verfeinerungen konnten die Kristallstrukturen bestätigt werden. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ wurde ein Signal bei -56.7 ppm (typischer Bereich für SiN_3O -Tetraeder) gemessen, entsprechend einer kristallographisch unabhängigen Si-Lage. Die magnetischen Messungen an $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ zeigten ferromagnetische Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C = 7$ K. Das effektive magnetische Moment betrug $2.2 \mu_B/\text{Ce}$ und die Sättigungsmagnetisierung bei 2 K näherte sich asymptotisch einem Wert von 3 Elektronen pro Formeleinheit an, was einer Besetzung mit ausschließ-

schließlich Ce^{3+} -Ionen entspricht. Durchgeführte MAPLE-Berechnungen ergaben Werte im üblichen Bereich, die zusätzlich eine Bestätigung der bisher gemessenen Daten darstellen.

Das kantenverknüpfte Kettensilicat $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Die Verbindung $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ konnte aus LaN , SiO_2 und $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ bei 1600°C synthetisiert werden. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 5.718(2)$ Å, $b = 11.391(3)$ Å, $c = 13.435(3)$ Å, $\alpha = 112.02(3)^\circ$, $\beta = 90.19(3)^\circ$, $\gamma = 90.58(3)^\circ$, $V = 811.1(3)$ Å³. Die Gütefaktoren der Verfeinerung betragen $R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0616$ bei 258 verfeinerten Parametern. Die Struktur besteht aus Ketten, die ausschließlich aus Q^3 -Tetraedern zusammengesetzt sind. Dabei sind jeweils zwei kantenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Daran schließen zwei eckenverknüpfte Tetraeder, mit jeweils einem Q^1 -Tetraeder als Seitenkette an. Die La^{3+} -Ionen verteilen sich um die Ketten und werden zusätzlich von weiteren isolierten SiN_3O -Tetraedern koordiniert, die ebenfalls zwischen den Ketten liegen. Die Abstände Si-N liegen im Bereich von $1.689(5) - 1.815(8)$ Å. Die Winkel N-Si-N

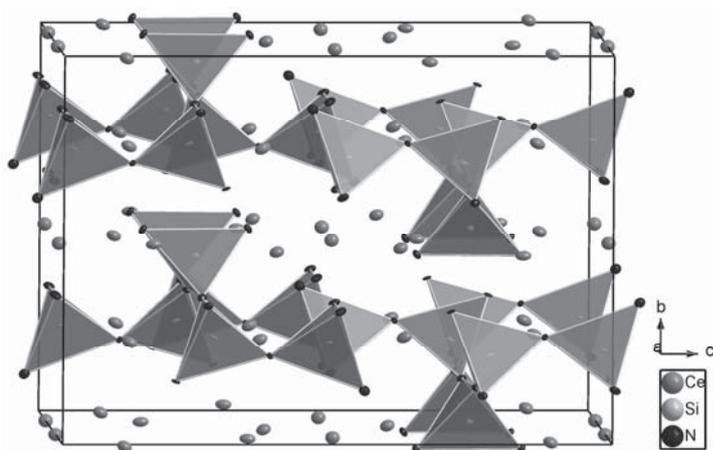


der eckenverknüpften Tetraeder liegen zwischen $101.9(3)$ und $113.0(4)^\circ$. Innerhalb der Kanten-verknüpfung sind die Tetraeder verzerrt und die Winkel liegen im Bereich von $92.2(4) - 118.7(4)^\circ$. Die La-N/O-Abstände liegen zwischen $2.396(5)$ Å und $3.191(3)$ Å. Die La-Atome werden von sechs bis neun Liganden koordiniert. Berechnungen der Gitterenergie (MAPLE) bestätigten alle erhaltenen Ergebnisse.

Die Kettensilicate $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

λ - $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

Die Verbindungen $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) konnten aus dem entsprechenden Metall und „ $Si_4N_7H_5$ “ synthetisiert werden. $Ce_5Si_3N_9$ wurde als dunkelrotes, sehr kristallines Produkt erhalten. Es kristallisiert in der Raumgruppe $Cmca$ (Nr. 64) mit den Gitterparametern



$a = 10.567(2)$ Å, $b = 11.329(2)$ Å, $c = 15.865(3)$ Å, $V = 1899.3(7)$ Å³ und den Gütefaktoren $R_1 = 0.0257$ und $wR_2 = 0.0584$, die nach der Verfeinerung von 90 Parametern erhalten wurden. Das gelbgrüne mikrokristalline Pulver von $La_5Si_3N_9$ ist isotyp zu $Ce_5Si_3N_9$, was durch eine Rietveldverfeinerung bestätigt wurde. Die erhaltenen

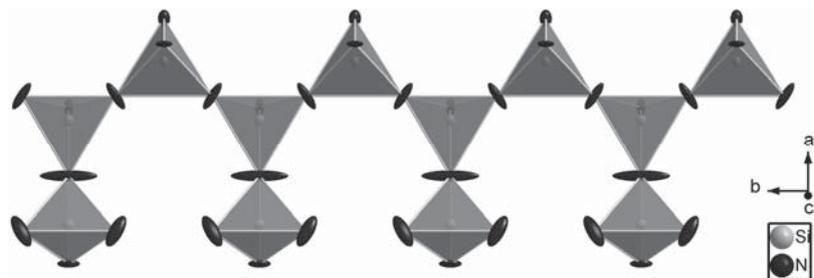
Gitterparameter lauten $a = 10.647(4)$ Å, $b = 11.414(4)$ Å, $c = 16.030(5)$ Å, $V = 1948.1(1)$ Å³ und die Gütefaktoren betragen $wR_{P(Bknd)} = 0.0353$, $R_{P(Bknd)} = 0.0311$ und $R_F = 0.0533$ bei 61 verfeinerten Parametern. Die Kristallstrukturen bestehen aus Ketten von eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern. Diese Ketten setzen sich immer abwechselnd aus Q^2 - und Q^3 -Tetraedern zusammen. An den Q^3 -Tetraedern sind zusätzliche Q^1 -Tetraeder angeknüpft, die immer abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Durch die Seitenketten können benachbarte Ketten wie ein Reißverschluss miteinander verzahnen. Die Seltenerdionen befinden sich zwischen den Ketten. Die Bindungslängen liegen im üblichen Bereich. Die Abstände Si-N betragen $1.698(6) - 1.761(6)$ Å und die Abstände Ce-N liegen im Bereich von $2.371(8) - 3.063(7)$ Å. Die Bindungswinkel N-Si-N sind mit $101.9(3) - 125.2(3)^\circ$ etwas aufgeweitet, was durch die Wechselwirkung der endständigen N-Atome des Q^1 -Tetraeders mit den Ce^{3+} -Ionen hervorgerufen wird. Die Ce-Koordinationen liegen zwischen sechs und

zehn. An $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ durchgeführte ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen zeigten ein Hauptsignal bei -87.2 ppm und ein stark verbreitertes Signal bei -76.8 ppm, welches eine Schulter bei -61.0 ppm besitzt. Die Signale haben eine sehr unterschiedliche Halbwertsbreite und liegen generell bei sehr niedrigen Werten für SiN_4 -Tetraeder. Vermutlich sind dafür Wechselwirkungseffekte der La^{3+} -Ionen mit den N-Atomen der SiN_4 -Tetraeder verantwortlich. Magnetische Messungen an $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ zeigen ferromagnetische Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C \approx 3\text{ K}$ und eine Sättigungsmagnetisierung von fünf μ_B pro Formeleinheit. Dies entspricht fünf Elektronen pro Formeleinheit und damit ausschließlich Ce^{3+} -Ionen in $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$. Die Messungen der magnetische Suszeptibilität ergaben ein effektives magnetisches Moment von $2.12\ \mu_B$ pro Ce^{3+} -Ion. Bei abschließend durchgeführten MAPLE-Berechnungen lagen alle Werte im erwarteten Bereich und konnten somit die zuvor erhaltenen Ergebnisse bestätigen.

χ - $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$

Es konnte eine weitere Modifikation von $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ aus den gleichen Edukten, jedoch bei erhöhter Temperatur synthetisiert werden. Bei Temperaturen von $1650\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht neben der geordneten sogenannten λ - zusätzlich die χ -Phase von $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$, die nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Aufgrund der bläulichen Färbung konnten beide Modifikationen aber gut voneinander getrennt werden. Die Messdaten der Einkristallmessung deuten anhand der nach der Indizierung übrigen Reflexe darauf hin, dass eine modulierte Struktur vorliegt. Diese konnte jedoch nicht ermittelt werden. Die herkömmliche Einkristallstrukturverfeinerung ergab eine gemittelte Struktur in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) mit den Gitterparametern $a = 17.518(4)\ \text{\AA}$, $b = 5.513(2)\ \text{\AA}$, $c = 10.415(2)\ \text{\AA}$ und $V = 1005.8(3)\ \text{\AA}^3$. Die Gütefaktoren betragen $R_1 = 0.0410$ und $wR_2 = 0.0793$ bei 104 verfeinerten Parametern. Dabei ergaben sich jedoch auch sehr große thermische Auslenkungsparameter für einige N-Atome. Das simulierte Pulverdiffraktogramm stimmte mit dem experimentellen überein und bestätigte somit die Kristallstruktur.

Die Struktur ist wie λ - $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ aus einer Kette aufgebaut, die abwechselnd aus Q^2 - und Q^3 -Tetraedern besteht. Zusätzlich sind noch



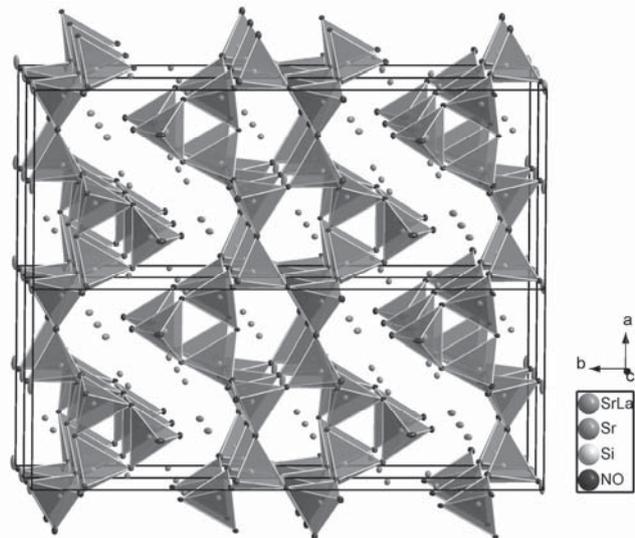
Q^1 -Tetraeder an jeden Q^3 -Tetraeder als Seitenkette anknüpfen, die im Unterschied zu λ - $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ alle in dieselbe Richtung zeigen. Die Bindungslängen und -winkel liegen trotz der großen Auslenkungsparameter im üblichen Bereich. Die Si-N-Bindungslängen liegen

zwischen 1.70(2) – 1.76(2) Å. Die Si-N-Abstände zum N-Atom mit dem größten Auslenkungsparameter betragen dagegen 1.64(2) und 1.65(2) Å. Durch die Modulation der Struktur verdrehen sich die Tetraeder jedoch gegeneinander, so dass die N-Atome an den Rand der Auslenkungsparameter verschoben werden. Dadurch vergrößern sich die betreffenden sehr kurzen Si-N-Abstände deutlich. Die La-N-Abstände betragen 2.31(2) – 3.10(2) Å und die N-Si-N-Winkel liegen im Bereich zwischen 101.0(8) – 114.7(7)°. MAPLE-Berechnungen ergaben Werte im üblichen Bereich und konnten somit die erhaltenen Ergebnisse bestätigen.

Das Schichtsilicat $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$)

Das Erdalkali-Lanthanoid-Oxonitridosilicat $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) mit gewellter Schichtstruktur konnte im HF-Ofen aus $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$, Sr, La und SiO_2 bei einer Temperatur von 1400 °C synthetisiert werden. Die Verbindung kristallisierte in der orthogonalen Raumgruppe *Ama2* mit den Gitterparametern $a = 9.304(2)$ Å, $b = 23.480(5)$ Å, $c = 5.373(1)$ Å und $V = 1173.8(5)$ Å³. Die erhaltenen Gütefaktoren betragen $R_1 = 0.0290$ und $wR_2 = 0.0479$ bei 121 verfeinerten Parametern und 8 Beschränkungen. Die Verbindung ist aus eckenverknüpften $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraedern aufgebaut, die Dreier- und Sechseringe enthalten. Die Anionenpositionen teilen sich in überwiegend O- und überwiegend N-haltige

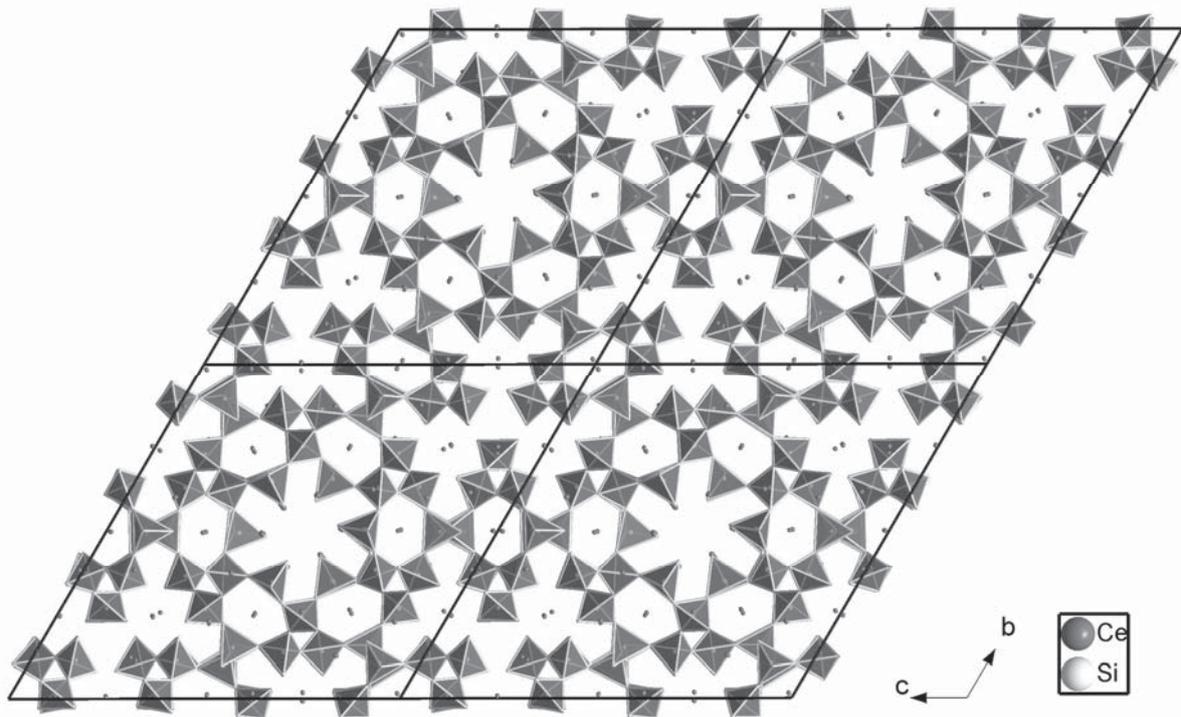
Positionen auf. Die so verfeinerten O-Atome liegen alle auf den endständigen Positionen der schichtbegrenzenden Q²-Tetraeder. Die N-Atome nehmen dagegen lediglich verbrückenden Positionen ein, die ausschließlich von Q⁴-Tetraedern besetzt sind. Die Sr²⁺- und La³⁺-Kationenpositionen sind bis auf eine Sr-Position mischbesetzt. Die Schichten in $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ bilden entlang *c* Wellen, die sich aneinander anlagern und



von Kationen getrennt sind. Entlang *a* verzahnen die Schichten über Q²-Tetraeder. Die erhaltenen Abstände und Winkel befinden sich im für Nitrido- und Oxonitridosilicate üblichen Bereich. Die Bindungslängen Si-N liegen zwischen 1.710(2) und 1.760(4) Å und die Si-O-Abstände betragen 1.644(5) und 1.680(6) Å. Die Winkel N-Si-N betragen 104.6(3) – 118.1(2)°. Die Bindungslängen der Kationen liegen im Bereich zwischen 2.437(5) – 3.140(5) Å. MAPLE-Berechnungen konnten alle erhaltenen Daten bestätigen.

Die Gerüstsilicate $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$)

Die Verbindungen $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) konnten im Hochfrequenzofen bei Temperaturen zwischen 1575 und 1650 °C phasenrein synthetisiert werden. Die aus den Seltenerdinitriden und „ $Si_4N_7H_5$ “ hergestellten Verbindungen $La_7Si_6N_{15}$ und $Ce_7Si_6N_{15}$ kristallisierten als farbloses bis hellgelbes mikrokristallines Pulver, bzw. dunkelrote, fast schwarze Nadeln. Die Verbindung $Pr_7Si_6N_{15}$ wurde hingegen aus metallischem Pr und „ $Si_4N_7H_5$ “ hergestellt und kristallisierte in gelbgrünen Nadeln. An $Ce_7Si_6N_{15}$ durchgeführte Elementaranalysen zeigten eine Elementverteilung mit nur geringen Abweichungen gegenüber den theoretischen Werten. Der gemessene Sauerstoffgehalt von 0.8 % kann durch Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff erklärt werden, die schon während der Synthese stattfinden. Bei durchgeführten EDX-Messungen konnten auch Kristalle ohne Sauerstoff gemessen werden, so dass davon auszugehen ist, dass die Verbindung sauerstofffrei vorliegt. Dies konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden. Anhand von Pulverdiffraktogrammen konnten gezeigt werden, dass alle drei Verbindungen isotyp zueinander sind.

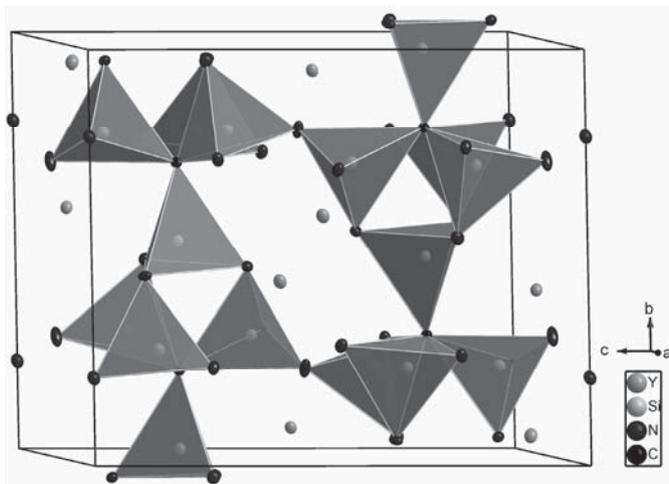


Es zeigte sich aber auch, dass von der Verbindung $Ce_7Si_6N_{15}$ zwei voneinander leicht abweichende Pulverdiffraktogramme erhalten wurden, die mit Hilfe von Einkristallstrukturverfeinerungen näher bestimmt werden konnten. So kristallisiert die Verbindung $Ce_7Si_6N_{15}$ (Modell 1) in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 13.009(3) \text{ \AA}$, $b = 25.483(5) \text{ \AA}$, $c = 25.51(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.35(2)^\circ$, $\beta = 99.59(4)^\circ$, $\gamma = 99.63(2)^\circ$ und $V = 7113(4) \text{ \AA}^3$. Die Gütefaktoren lauteten $R_1 = 0.0411$ und $wR_2 = 0.0880$ bei 1465 verfeinerten Parametern.

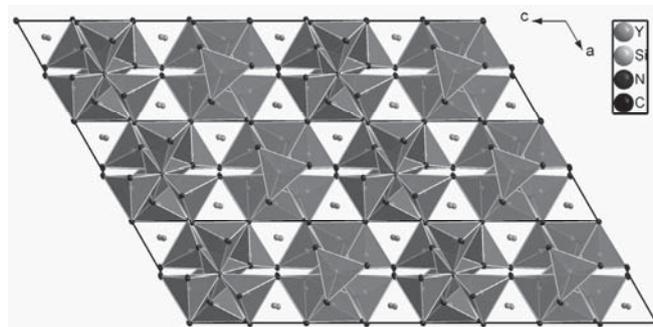
Die Einkristallstrukturverfeinerung der isotypen Verbindung $\text{Pr}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ergab $a = 12.966(3) \text{ \AA}$, $b = 25.45(2) \text{ \AA}$, $c = 25.46(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.28(3)^\circ$, $\beta = 99.70(4)^\circ$, $\gamma = 99.60(4)^\circ$ und $V = 7068(4) \text{ \AA}^3$ mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0526$ und $wR_2 = 0.1185$ bei 1631 verfeinerten Parametern. Die Verbindung $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ kristallisiert ebenfalls isotyp, was mittels Pulververfeinerung nach Rietveld überprüft wurde. Die erhaltenen Parameter der Verfeinerung in $P\bar{1}$ (Nr. 2) lauten: $a = 13.124(1) \text{ \AA}$, $b = 25.636(5) \text{ \AA}$, $c = 25.638(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.20(2)^\circ$, $\beta = 99.78(2)^\circ$, $\gamma = 99.90(2)^\circ$ und $V = 7248(2) \text{ \AA}^3$. Die Gütefaktoren ergaben $R_p = 0.0194$ und $wR_p = 0.0247$ bei 238 verfeinerten Parametern. Die Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ in Modell **2** in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) ergab $a = 43.420(6) \text{ \AA}$, $b = 43.420(6) \text{ \AA}$, $c = 6.506(2) \text{ \AA}$ und $V = 10623(3) \text{ \AA}^3$. Die Gütefaktoren betragen $R_1 = 0.0355$ und $wR_2 = 0.0515$ bei 232 verfeinerten Parametern. Die Strukturen bestehen ausschließlich aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern, die als Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Tetraeder vorliegen. Die Q^2 - und Q^3 -Tetraeder bilden dabei besonders auffällige, unterschiedlich große Ringe entlang a . Dadurch ergibt sich eine niedrigkondensierte offene Netzwerkstruktur, die formal aus verknüpften Sechs- und Zwölfringen besteht. Der deutlichste Unterschied zwischen Modell **1** und **2** ist, neben der Splitpositionen, die halbierte a - bzw. c -Achse. Dadurch ergibt sich bei der Strukturlösung für Modell **2** eine fehlgeordnete Struktur. Bei den beiden verfeinerten Modellen von $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ konnten in den simulierten Pulverdiffraktogrammen die gleichen Unterschiede, wie in den experimentellen Diffraktogrammen gefunden werden. Mit Hilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Messungen konnte gezeigt werden, dass sich die Beugungsbilder von Modell **1** und **2** anhand von Überstrukturreflexen bzw. diffuser Streuung unterschieden. HRTEM- und SAED-Untersuchungen konnten jedoch nicht abschließend klären, welches der Modelle vorliegt, da die Unterschiede der beiden Modelle kaum herauszuarbeiten waren. Durchgeführte ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen an $\text{La}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ zeigen ein Hauptsignal bei -77.6 ppm , das von mehreren kleinen Signalen und Schultern im Bereich von etwa -60 bis -90 ppm umgeben ist. Eine genauere Zuordnung der Signale war aufgrund der 54 kristallographisch unabhängigen Si-Atome nicht möglich. Die Signale liegen aber im selben Bereich, wie bei der zuvor synthetisierten Verbindung $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$. Magnetische Messungen an $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ergaben ein effektives magnetisches Moment von $2.29 \mu_B/\text{Ce}$ mit einer Weiß-Konstante $\theta = -22 \text{ K}$. Es zeigte sich ferromagnetische Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C \approx 3 \text{ K}$ mit einer Sättigungsmagnetisierung von sieben Elektronen pro Formeleinheit. Die durchgeführten Messungen konnten, abgesehen vom Sauerstoffgehalt, alle Ergebnisse der Einkristallstrukturverfeinerung bestätigen.

Das Carbido-Nitrido-Gerüstsilicat $Y_2[Si_4N_6C]$

Die Verbindung $Y_2[Si_4N_6C]$ konnte bei 1625 °C aus metallischem Yttrium und Si_3N_4 im HF-Ofen synthetisiert werden. $Y_2[Si_4N_6C]$ kristallisiert isotyp zu $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 5.932(1)$ Å, $b = 9.890(2)$ Å, $c = 11.863(6)$ Å und $\beta = 119.62(2)^\circ$. Die Gütefaktoren der Einkristallstrukturverfeinerung lauteten $R_1 = 0.0582$ und $wR_2 = 0.1278$ bei 120 verfeinerten Parametern. EDX-Analysen bestätigten die Zusammensetzung. Die experimentellen Pulverdiffraktogramme stimmen außerdem mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen überein. Die Kristallstruktur besteht ausschließlich aus eckenverknüpften Q^4 - SiN_3C -Tetraedern. Die N-Atome sind alle zweifach verbrückend ($N^{[2]}$), wohingegen die C-Atome vierfach verbrückend ($C^{[4]}$) vorliegen. Daraus ergibt sich eine



sternförmige $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheit als Baueinheit der Struktur. Diese $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten verbinden sich zu Strängen, die wiederum mit dem jeweils nächsten Strang in entgegengesetzter Richtung kondensieren, was als „chemical twinning“ bezeichnet wird. Die

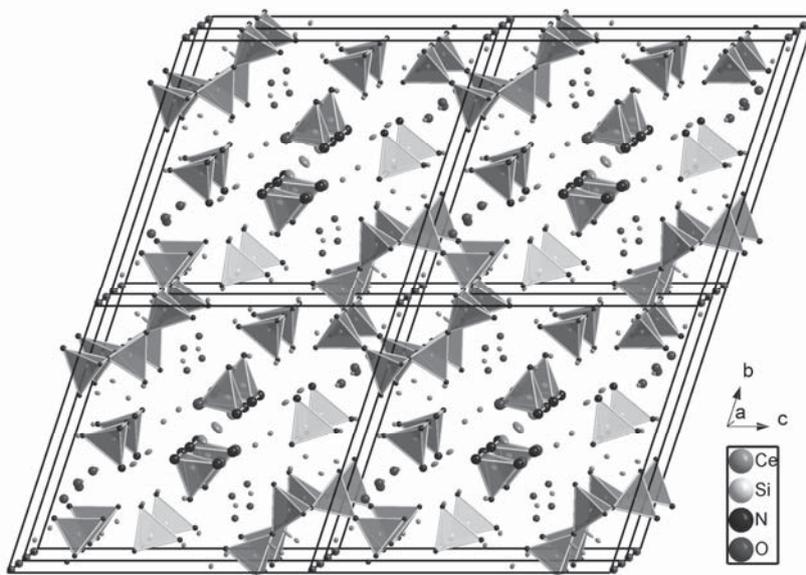


Y-Atome liegen zwischen den strangartigen $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ -Einheiten. Die Bindungslängen liegen für Si-N mit 1.719(4) – 1.761(4) Å, für Si-C mit 1.865(4) – 1.907(4) Å und für Y-N mit 2.326(4) – 2.927(4) Å im üblichen Bereich. Die Bindungswinkel N-Si-N

betragen 103.2(2) – 113.4(2)°. Die Koordinationszahl der Y-Atome ergeben unter Berücksichtigung der C^{4-} -Ionen, die laut MAPLE-Berechnungen einen deutlichen Gitterenergiebeitrag besitzen, jeweils ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. ^{13}C - und ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen zeigten ein C-Signal bei 36.2 ppm, entsprechend einem kristallographisch unabhängigen C-Atom und drei Si-Signale. Deren Verschiebungen lagen mit -35.1, -35.7 und -38.0 ppm im erwarteten Bereich für SiN_3C -Tetraeder. Die angesprochenen MAPLE-Berechnungen ergaben ebenfalls Werte, die im erwarteten Bereich lagen und die Struktur somit bestätigen konnten.

Das Silicat $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

Die Verbindung $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$ wurde bei 1500 °C aus Ce-Metall und $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ unter Zugabe von Kohlenstoff in einem Graphittiegel synthetisiert. Das erhaltene Produkt bestand aus nahezu schwarzen, in Durchsicht dunkelroten, nadelförmigen, äußerst hydrolyseempfindlichen Kristallen. Die durchgeführte Einkristallstrukturverfeinerung ergab die Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die erhaltenen Gitterparameter lauteten $a = 5.464(2)$ Å, $b = 16.113(3)$ Å, $c = 17.205(3)$ Å, $\alpha = 71.95(3)^\circ$, $\beta = 80.86(3)^\circ$ und $\gamma = 80.24(3)^\circ$. Die Gütefaktoren betragen $R_1 = 0.0328$; $wR_2 = 0.0738$ bei 321 verfeinerten Parametern. Die Simulation des Pulverdiffraktogramms aus den Einkristalldaten stimmte mit dem gemessenen überein. Durchgeführte EDX-Analysen konnten die Summenformel innerhalb der Messgenauigkeit der Methode bestätigen. Die Verbindung besteht aus Q^0 - und Q^3 - $\text{Si}(\text{N/O})_4$ -Tetraedern. Sie kristallisiert als röhrenartiges Silicat und stellt somit einen neuen



Silicat-Typ dar. Die Röhren bestehen aus eindimensional verknüpften Achtringen. Zwischen den Röhren liegen zusätzliche isolierte SiN_4 - bzw. SiN_3O -Tetraeder und isolierte O^{2-} -Ionen. In der Mitte der Röhren befinden sich ebenfalls O^{2-} -Ionen in Form einer Kette aus kantenverknüpften OCe_4 -Tetraedern.

Die interatomaren Abstände liegen für Si-N/O im Bereich von 1.66(9) Å – 1.80(9) Å und für Ce-N/O zwischen 2.33(1) und 3.02(2) Å. Die Bindungswinkel betragen $102.8(5)^\circ$ – $115.8(5)^\circ$ und die Koordinationssphären der Ce-Atome liegen zwischen sechs und neun. Der Kondensationsgrad κ der Röhre beträgt 0.4, entsprechend dem eines Schichtsilicats. Abschließend wurden MAPLE-Berechnungen durchgeführt, die die erhaltenen Ergebnisse bestätigen konnten.

14 Summary

Objective of the thesis

The synthesis of new nitrido- or oxonitrido silicates was the major objective of this thesis. By using reaction mixtures with high metal to Si ratios compared to known nitrido- and oxonitrido silicate compounds, the formation of less condensed compounds with a high metal to silicon ratio could be accomplished. Furthermore, the focus was to synthesize new nitrido-silicate compounds without or at least with very low oxygen content.

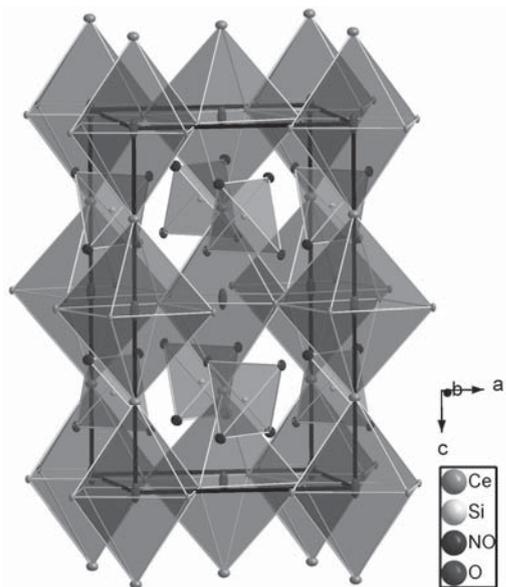
The syntheses were usually carried out by using the respective metals or metal nitrides and "silicon diimide" ($\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$) and at times by adding metal oxides or Aerosil[®] (SiO_2). The reaction mixtures were prepared in a glovebox under argon atmosphere. All steps were consistently handled under absence of oxygen. The ultimate reaction took place in a radio frequency (rf-) furnace under nitrogen atmosphere at temperatures around 1600 °C. The reaction times of these classical solid state reactions were usually between 20 and 50 hours.

As first analysis of the obtained product, X-ray powder diffraction and subsequently X-ray single crystal diffraction measurements were carried out. Furthermore, NMR spectroscopy on compounds containing solely lanthanum metal or magnetic measurements on compounds containing Cerium metal was conducted. Lattice energy calculations (MAPLE) were used to verify the obtained results.

The ortho oxonitridosilicate $\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)

The ortho oxonitridosilicates $\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) could be synthesized in a rf-furnace at 1600 °C and yielded chartreuse ($\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$) and scarlet ($\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$) needle-like crystals. The new compounds are isotypic to $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ and crystallize in the space group $I4/mcm$ (No. 140) with the stated lattice parameters: $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$: $a = 6.822(2) \text{ \AA}$, $c = 11.074(3) \text{ \AA}$, $V = 515.4(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0413$, $wR_2 = 0.0937$, refined parameters = 19; $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$: $a = 6.723(1) \text{ \AA}$, $c = 11.069(2) \text{ \AA}$, $V = 500.3(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0208$, $wR_2 = 0.0430$, refined parameters = 18. The compounds are built up of isolated SiN_3O -tetrahedra with crystallographically equal anionic positions with a molar ratio N : O of 3 : 1. In between the tetrahedral, isolated O^{2-} ions are present forming corner sharing OCe_6 octahedra. The structure can be deduced from the perovskite structure by substitution of Ca^{2+} by SiN_3O tetrahedra and TiO_6 by OCe_6 tetrahedra. The crystal structures could be

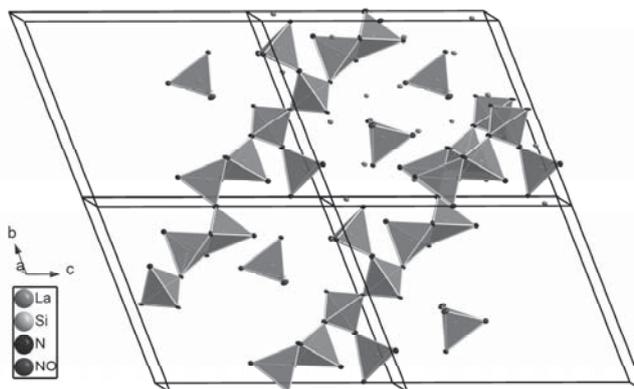
verified by X-ray Rietveld refinement. ^{29}Si -MAS-solid-state-NMR measurements of $\text{La}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ showed one signal in the typical range for SiN_3O -tetrahedra at -56.7 ppm



according to only one crystallographically independent Si position. Magnetic measurements of $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ showed ferromagnetic ordering below the Curie temperature of $T_C = 7$ K. The effective magnetic moment was $2.2 \mu_B/\text{Ce}$ and the saturation magnetization at 2 K approached a value of 3 electrons per formula unit asymptotically, thus implying the existence of only Ce^{3+} ions in $\text{Ce}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$. Calculations of the lattice energy (MAPLE) resulted in partial MAPLE-values in the expected range and could thus confirm the measured data.

The edge sharing single chain silicate $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

The compound $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ could be synthesized starting from LaN , SiO_2 and $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ at a temperature of 1600 °C. It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (No. 2) with the lattice parameters $a = 5.718(2)$ Å, $b = 11.391(3)$ Å, $c = 13.435(3)$ Å, $\alpha = 112.02(3)^\circ$, $\beta = 90.19(3)^\circ$, $\gamma = 90.58(3)^\circ$, $V = 811.1(3)$ Å³. The residuals of the crystal structure refinement amount to $R_1 = 0.0267$ and $wR_2 = 0.0616$ with 258 refined parameters. The structure is built up of parallel single chains out of Q^3 -tetrahedra. These consist of two units of two edge sharing SiN_4 tetrahedra, both connected by one corner. Furthermore, there are two corner-sharing Q^3 tetrahedra connected to the chain, each with a branched Q^1 tetrahedron attached to it. This $[\text{Si}_8\text{N}_{22}]^{34-}$ unit is the smallest building block of the chains. The chains are furthermore surrounded by La^{3+} ions. To shield the La^{3+} ions from each other additional isolated SiN_3O tetrahedra are also located between the chains. The distances Si-N vary from $1.689(5)$ – $1.815(8)$ Å, whereas the angles N-Si-N of the corner sharing tetrahedra are ranging from $101.9(3)$ – $113.0(4)^\circ$. Within the edge sharing unit the tetrahedra are distorted and therefore the angles N-Si-N range from

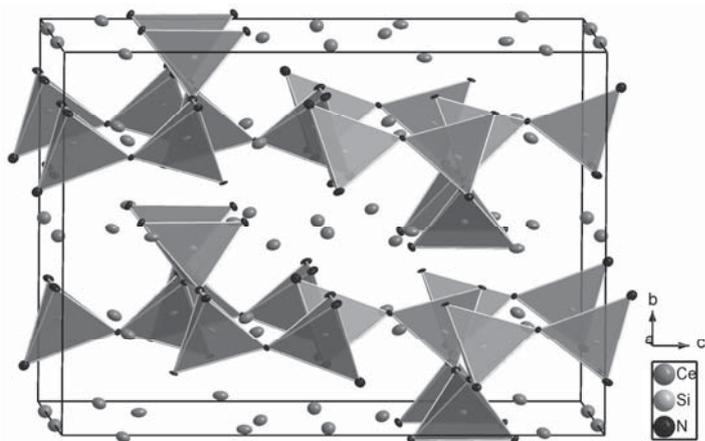


92.2(4) – 118.7(4)°. The distances La-N/O are between 2.396(5) Å and 3.191(3) Å. The coordination numbers of the La atoms vary from six to nine ligands. Calculations of the lattice energy (MAPLE) verified the obtained results.

The single chain nitridosilicate $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

λ - $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

The compounds $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$) were synthesized starting from the respective metal and $Si_4N_7H_5$. $Ce_5Si_3N_9$ could be obtained in a coarsely crystalline, dark red product, which crystallized in the space group $Cmca$ (No. 64). The lattice parameters were refined with 90 parameters and yielded values of $a = 10.567(2)$ Å, $b = 11.329(2)$ Å, $c = 15.865(3)$ Å, $V = 1899.3(7)$ Å³ and residuals of $R_1 = 0.0257$ and $wR_2 = 0.0584$. The compound $La_5Si_3N_9$ was obtained as a microcrystalline powder. A Rietveld refinement confirmed that $La_5Si_3N_9$ crystallizes isotypically to $Ce_5Si_3N_9$. The lattice parameters obtained by refining 61



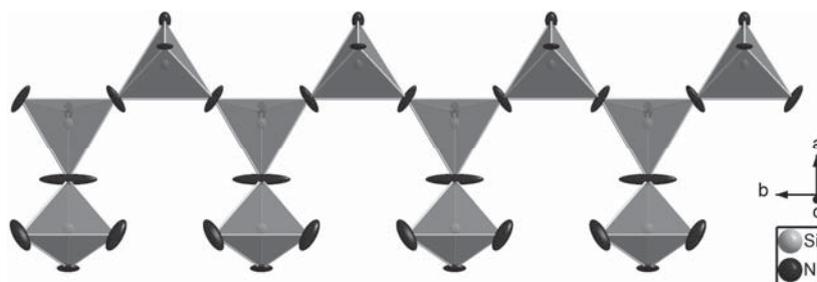
parameters are $a = 10.647(4)$ Å, $b = 11.414(4)$ Å, $c = 16.030(5)$ Å, $V = 1948.1(1)$ Å³ with the residuals $wR_{P(Bknd)} = 0.0353$, $R_{P(Bknd)} = 0.0311$ and $R_F = 0.0533$. The crystal structure is built up of chains of corner sharing SiN_4 tetrahedra with alternating Q^2 and Q^3 tetrahedra. Further Q^1 tetrahedra are connected

to each Q^3 tetrahedra and point alternating in opposite directions. The Q^1 branches of adjacent chains interlock with each other to form a zipper-like pseudo two-dimensional layer. The rare-earth ions are situated in between the chains. The distances Si-N are in the range of 1.698(6) – 1.761(6) Å whereas the distances Ce-N measure 2.371(8) – 3.063(7) Å. The angles N-Si-N range from 101.9(3) – 125.2(3)° and are thus somewhat enlarged, due to the interaction of the terminal N atoms of the Q^1 tetrahedra and the surrounding Ce^{3+} ions. The coordination spheres of the Ce^{3+} ions range from six to ten ²⁹Si-MAS-solid-state-NMR investigations on $La_5Si_3N_9$ yielded a major signal at -87.2 ppm and a heavily broadened signal at -76.8 ppm with a shoulder at -61.0 ppm. The FWHM of the measured signals vary strongly and the chemical shifts are at very low values compared to other nitridosilicate compounds, probably due to the interactions of the terminal N atoms of the chains with the

surrounding La^{3+} ions. Magnetic measurements using $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ showed ferromagnetic ordering below the Curie temperature of $T_C \approx 3$ K and a saturation magnetization of five μ_B per formula unit. This is equivalent to five single electron spins per formula unit and therefore only Ce^{3+} ions in $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$. The measurements of the magnetic susceptibility resulted in an effective magnetic moment of $2.12 \mu_B$ per Ce^{3+} ion. Concluding MAPLE calculations resulted in partial MAPLE values within the expected range and could thus confirm the obtained results.

χ - $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$

It was possible to synthesize another modification of the compound $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ at 1650°C starting from the same educts. Besides the before mentioned ordered $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$, the so called λ -phase, a disordered, blue shimmering χ -phase could be synthesized. It was not possible to synthesize the χ -phase without by-products. However, the modifications could easily be isolated due to their different colors. The indexed single-crystal X-ray diffraction data showed reflexes at positions indicating a modulated structure, which could not be resolved. The regular single-crystal structure refinement lead to a structure crystallizing in the orthorhombic space group $Pnma$ (No. 62) with the lattice parameters $a = 17.518(4)$ Å, $b = 5.513(2)$ Å, $c = 10.415(2)$ Å and $V = 1005.8(3)$ Å³. The residuals after the refinement of 104 parameters were $R_1 = 0.0410$ and $wR_2 = 0.0793$, yet some of the thermal displacement parameters of the N-atoms were extremely elongated. Nevertheless the simulated powder diffraction pattern was in good accordance with the experimental one, thus verifying the averaged crystal structure. The compound χ - $\text{La}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ is build up of a chain of alternating Q^2 and Q^3 tetrahedra with Q^1 tetrahedra attached to every Q^3 tetrahedra. These Q^1 tetrahedra all point towards the same direction which is the major difference compared to the opposite direction of alternating Q^1 tetrahedra in the λ -phase. The distances Si-N are in the range of $1.70(2) - 1.76(2)$ Å whereas the distance to the N atom with the largest displacement parameters is reduced to $1.64(2)$ and $1.65(2)$ Å. By modulating the structure, the tetrahedra are twisted and the position of the N atom is pushed towards the

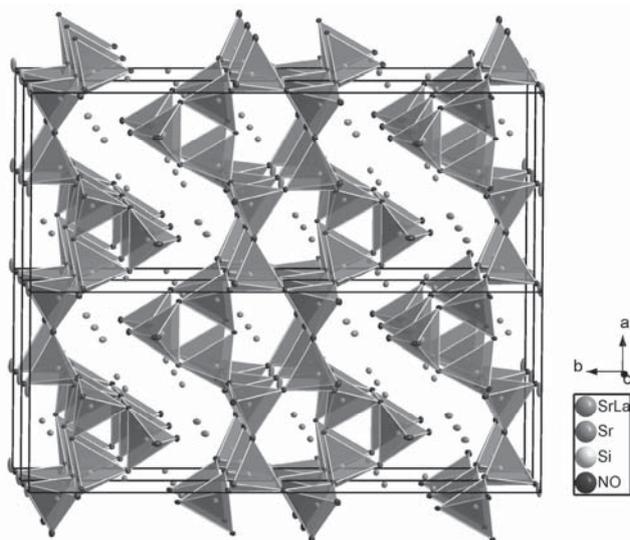


end of the thermal displacement parameter which increases the very short distances Si-N considerably. The distances La-N range from $2.31(2)$ to $3.10(2)$ Å, whereas the angles N-Si-

N are in the range from 101.0(8) to 114.7(7)°. MAPLE calculations resulted in the expected partial MAPLE values verifying the results of the single-crystal refinement.

The layer silicate $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$)

The oxonitridosilicate $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) containing alkaline-earth and lanthanoid metals was synthesized in a rf-furnace, starting from $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$, Sr, La and SiO_2 at a maximum temperature of 1400 °C. The compound crystallized in the space group *Ama2* with the lattice parameters $a = 9.304(2)$ Å, $b = 23.480(5)$ Å, $c = 5.373(1)$ Å and $V = 1173.8(5)$ Å³. The final residuals after refinement of 121 parameters by using 8 constraints were $R_1 = 0.0290$ and $wR_2 = 0.0479$. Along *c* the structure of $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$) consists of undulated layers of corner sharing $\text{Si}(\text{N/O})_4$ tetrahedra. The layers join each other sym-metrically in *c*-direction and are separated by the cations. Along *a* the layer terminating

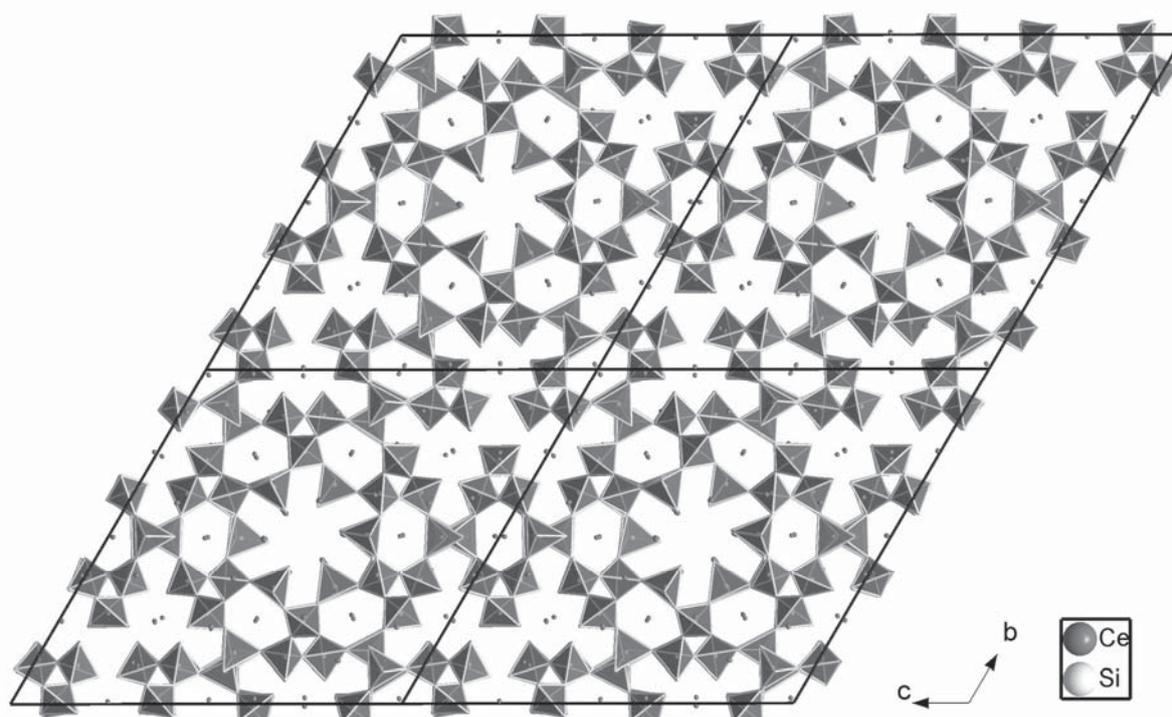


Q^2 tetrahedra interlock with the Q^2 tetrahedra of the next layer, stabilizing the layers and thus forming a pseudo-three-dimensional connection. The layers themselves are built up of $\text{Si}(\text{N/O})_4$ tetrahedra forming three- and six-fold rings. The anionic positions are divided into predominantly N- and predominantly O-containing positions with the O atoms terminating the layers and the N atoms connecting the tetrahedra within the

layers. Thus the tetrahedra are also split into two types, Q^2 $\text{Si}(\text{N}_2\text{O}_2)$ tetrahedra terminating the layers and Q^4 SiN_4 tetrahedra within the layers. The cation positions of Sr^{2+} and La^{3+} are all mixed atom positions except for one Sr^{2+} position. The distances and angles are all within the common range for oxonitridosilicates. The distances range from 1.710(2) – 1.760(4) Å for Si-N, from 1.644(5) – 1.680(6) Å for Si-O and from 2.437(5) – 3.140(5) Å for Sr/La-N. The angles N-Si-N vary from 104.6(3) – 118.1(2)°. The ensuing MAPLE calculations resulted in typical values and thus the obtained results could be verified.

The opened-framework silicates $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$)

The compounds $Ln_7Si_6N_{15}$ ($Ln = La, Ce, Pr$) could be synthesized in a rf-furnace at temperatures between 1575 and 1650 °C as phase-pure products. The compounds $La_7Si_6N_{15}$ and $Ce_7Si_6N_{15}$ were synthesized starting from the rare earth nitride and $Si_4N_7H_5$ and yielded a faint yellow, almost colorless microcrystalline powder ($La_7Si_6N_{15}$) or almost black appearing, ruby, needle-like crystals ($Ce_7Si_6N_{15}$), respectively. The compound $Pr_7Si_6N_{15}$ was synthesized from elemental Pr and $Si_4N_7H_5$ forming chartreuse needles. Elementary analysis on $Ce_7Si_6N_{15}$ resulted in an element ratio with only slight deviations to the theoretical values. An oxygen content of 0.8 % was measured, which can be explained by surface reactions with oxygen during the synthesis. EDX measurements verified these results, yet there were some crystals measured without any oxygen content at all, emphasizing the assumption that the compounds are oxygen free. Anyway, this assumption could not be verified with absolute certainty. X-ray diffraction on powders of all the compounds showed all three to be isotypic. However, they also revealed two slightly different peak patterns for different synthesis conditions of the compound $Ce_7Si_6N_{15}$. The single-crystal refinements of crystals from these different syntheses resulted in two different models of the same compound. The first one ($Ce_7Si_6N_{15}$, model 1) crystallized in the space group $P\bar{1}$ (No. 2) with the following lattice parameters: $a = 13.009(3)$ Å, $b = 25.483(5)$ Å, $c = 25.51(2)$ Å, $\alpha = 117.35(2)^\circ$, $\beta = 99.59(4)^\circ$, $\gamma = 99.63(2)^\circ$ and $V = 7113(4)$ Å³. The residuals for 1465 refined parameters were $R_1 = 0.0411$ and $wR_2 = 0.0880$. The second compound ($Ce_7Si_6N_{15}$, model 2) crystallized in

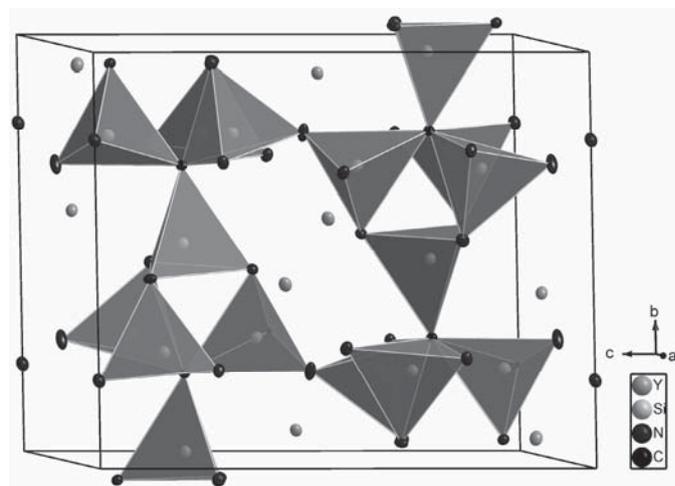
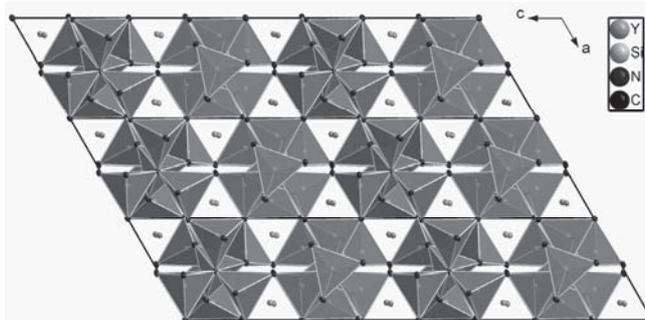


$R\bar{3}$ (No. 148) with $a = 43.420(6)$ Å, $b = 43.420(6)$ Å, $c = 6.506(2)$ Å and $V = 10623(3)$ Å³. The residuals were $R_1 = 0.0355$ and $wR_2 = 0.0515$ while refining 232 parameters. Both structures are built up of solely corner sharing Q², Q³ and Q⁴ SiN₄ tetrahedra. Along a Q² and Q³ tetrahedra form eye-catching rings in different sizes, thus creating a low condensed opened-framework structure formally built up of six- and twelve-fold rings. The most noticeable difference between model **1** and **2** besides the split positions is the halved a - respectively c -axis, which is leading to the disordered structure for the refinement of **2**. The simulated powder diffraction patterns for both models of Ce₇Si₆N₁₅ show the same differences as the experimental diffraction patterns. Further TEM measurements also show differences in the diffraction patterns between **1** and **2** like super structure reflexions or diffuse scattering. Yet HRTEM and SAED measurements could not clarify which model was present during TEM measurements, because the differences in these measurements were hardly distinguishable.

Pr₇Si₆N₁₅ and La₇Si₆N₁₅ crystallize isotypically to model **1** in the space group $P\bar{1}$ (No. 2). The lattice parameters for the 1631 refined parameters of Pr₇Si₆N₁₅ are: $a = 12.966(3)$ Å, $b = 25.45(2)$ Å, $c = 25.46(2)$ Å, $\alpha = 117.28(3)^\circ$, $\beta = 99.70(4)^\circ$, $\gamma = 99.60(4)^\circ$ and $V = 7068(4)$ Å³ with the residuals $R_1 = 0.0526$ and $wR_2 = 0.1185$. The compound La₇Si₆N₁₅ was refined by the Rietveld method due to the lack of single crystals. The calculated lattice parameters are $a = 13.124(1)$ Å, $b = 25.636(5)$ Å, $c = 25.638(5)$ Å, $\alpha = 117.20(2)^\circ$, $\beta = 99.78(2)^\circ$, $\gamma = 99.90(2)^\circ$ and $V = 7248(2)$ Å³ and the resulting residuals are $R_p = 0.0194$ and $wR_p = 0.0247$ for 238 refined parameters. ²⁹Si-MAS-solid-state-NMR measurements of La₇Si₆N₁₅ show one major signal at -77.6 ppm, which is surrounded by several small signals and shoulders in the range of -60 to -90 ppm. The signals could not be precisely allocated to specific Si atoms due to the large number of crystallographically independent Si sites. The signals are in the same range as for the before mentioned compound La₅Si₃N₉ thus indicating the similar chemical environment for both structures. Magnetic measurements on Ce₇Si₆N₁₅ yielded an effective magnetic moment of 2.29 μ_B/Ce with a Weiss-constant $\theta = -22$ K. Below the Curie-temperature of $T_C \approx 3$ K ferromagnetic ordering was measured with a saturation magnetization of seven electrons per formula unit, representing seven electrons per seven Ce³⁺ ions and thus solely Ce³⁺ ions in Ce₇Si₆N₁₅. The measurements in total were consistent and could thus verify the refined single-crystal structure of the compounds Ln₇Si₆N₁₅ (Ln = La, Ce, Pr).

The framework carbidonitridosilicate $Y_2[Si_4N_6C]$

The compound $Y_2[Si_4N_6C]$ could be synthesized at 1625 °C starting from Yttrium metal and Si_3N_4 in a rf-furnace. $Y_2[Si_4N_6C]$ crystallizes isotypically to $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$) in the space group $P2_1/c$ (No. 14) with the lattice parameters $a = 5.932(1) \text{ \AA}$, $b = 9.890(2) \text{ \AA}$, $c = 11.863(6) \text{ \AA}$ and $\beta = 119.62(2)^\circ$. The residuals after refining 120 parameters are $R_1 = 0.0582$ and $wR_2 = 0.1278$. EDX analyses confirmed the composition of the compound obtained from crystal structure refinement and the simulated powder diffraction data

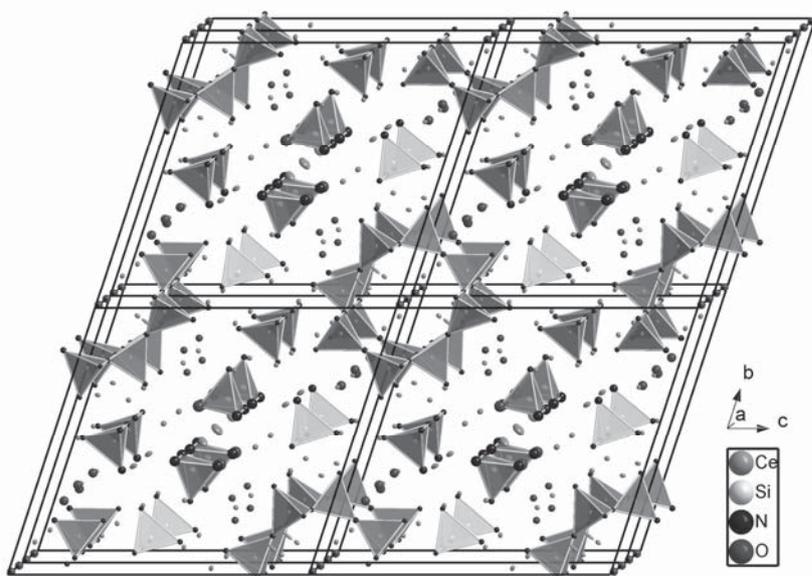


match the experimental data in all facets. The crystal structure consists solely of corner sharing Q^4 SiN_3C tetrahedra. The N atoms are all inter-connecting two Si atoms ($N^{[2]}$) whereas the C atoms connect four Si atoms ($C^{[4]}$). The resulting building block from this assembly is a star-like $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ unit. These units are connected to each other and form strands. The strands themselves are again connected to the neighboring strands in an antipodal manner which is called “chemical twinning”. The Y atoms are lying in-between the strands of $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ units. The interatomic distances for Si-N range from 1.719(4) – 1.761(4) Å, for Si-C from 1.865(4) – 1.907(4) Å and for Y-N from 2.326(4) – 2.927(4) Å. The angles N-Si-N vary from 103.2(2) – 113.4(2)°. The coordination sphere for all Y atoms is nine under consideration of the C^{4-} ions, which have a significant contribution to the lattice energy in accordance to MAPLE-calculations. ^{13}C -MAS-solid-state-NMR measurements show one C signal at 36.2 ppm corresponding to one crystallographically independent C atom in the unit cell. ^{29}Si measurements show three Si signals with a displacement of -35.1, -35.7 und -38.0 ppm which is in the expected range for SiN_3C tetrahedra. The before mentioned MAPLE-calculations also yield values in the expected range. Thus the performed measurements and calculations could clearly verify the results of the single-crystal structure refinement.

The Y atoms are lying in-between the strands of $[C^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ units. The interatomic distances for Si-N range from 1.719(4) – 1.761(4) Å, for Si-C from 1.865(4) – 1.907(4) Å and for Y-N from 2.326(4) – 2.927(4) Å. The angles N-Si-N vary from 103.2(2) – 113.4(2)°. The coordination sphere for all Y atoms is nine under consideration of the C^{4-} ions, which have a significant contribution to the lattice energy in

The oxonitridosilicate $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}_6$

The compound $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}_6$ was synthesized at 1500 °C starting from Ce metal and $\text{Si}_4\text{N}_7\text{H}_5$ with the addition of carbon to the mixture. The obtained needle shaped crystals were extremely air sensitive with black color that appeared dark red under transmitted light. The single crystal refinement resulted in the space group $P\bar{1}$ (No. 2) with the lattice parameters $a = 5.464(2)$ Å, $b = 16.113(3)$ Å, $c = 17.205(3)$ Å, $\alpha = 71.95(3)^\circ$, $\beta = 80.86(3)^\circ$ and $\gamma = 80.24(3)^\circ$. The resulting residuals were $R_1 = 0.0328$ and $wR_2 = 0.0738$ for the refinement of 321 parameters. Even though the crystal structure refinement lead to a structure with split positions and elongated thermal displacement parameters, the simulation of the X-ray powder diffraction pattern nevertheless matched the experimental data. EDX analyses verified the formula unit of the single-crystal refinement. The structure is built up of Q^0 and Q^3 $\text{Si}(\text{N/O})_4$ tetrahedra. It crystallizes in the form of a tube-like silicate representing a



new class of silicates. The tubes are built up of one-dimensionally connected eight-fold rings. There are further isolated SiN_4 respectively SiN_3O tetrahedra between the tubes. In the center of the tubes chains of edge sharing OCe_4 tetrahedra are present. All interatomic distances and

angles are within the expected range. The distances range from 1.66(9) Å – 1.80(9) Å for Si-N/O and from 2.33(1) – 3.02(2) Å for Ce-N/O. The angles N-Si-N are in the range from 102.8(5)° – 115.8(5)°. The coordination spheres for the Ce atoms are between six and nine. The degree of condensation κ for the tube is 0.4, which is equivalent to a layer silicate. Concluding calculations using MAPLE resulted in values within the expected range and thus verified the single-crystal data.

15 Anhang

Weiterführende Daten zu den Imselsilicaten $Ln_3[SiON_3]O$ ($Ln = La, Ce$)

$La_3[SiON_3]O$

Tabelle 15.1: Wyckoff-Positionen und Lagesymmetrien der Atome in $La_3[SiON_3]O$

Atom	Wyckoff	Besetzungsfaktor	x	y	z	U_{eq}
La1	8h		0.3240(2)	0.1760(2)	½	0.0174(5)
La2	4a		0	0	¼	0.0269(6)
Si1	4b		0	½	¼	0.012(2)
N1N	16l	0.7977	0.139(2)	0.361(2)	0.348(2)	0.024(4)
N1O	16l	0.2023	0.139(2)	0.361(2)	0.348(2)	0.024(4)
O1	4c		½	½	½	0.028(6)

Tabelle 15.2: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in $La_3[SiON_3]O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0.0166(5)	0.0166(5)	0.0191(7)	0	0	-0.0006(6)
La2	0.0295(8)	0.0295(8)	0.022(2)	0	0	0
Si1	0.012(2)	0.012(2)	0.014(4)	0	0	0
N1N	0.026(6)	0.026(6)	0.019(7)	0.003(4)	-0.003(4)	0.006(6)
N1O	0.026(6)	0.026(6)	0.019(7)	0.003(4)	-0.003(4)	0.006(6)
O1	0.014(6)	0.014(6)	0.06(2)	0	0	0

Ce₃[SiON₃]O**Tabelle 15.3:** Wyckoff-Positionen und Lagesymmetrien der Atome in Ce₃[SiON₃]O

Atom	Wyckoff	Besetzungsfaktor	x	y	z	U _{eq}
Ce1	8h		0.3245(1)	0.1755(1)	½	0.0059(3)
Ce2	4a		0	0	¼	0.0143(4)
Si1	4b		½	0	¼	0.0057(8)
N1N	16l	0.75	0.3585(7)	0.1415(7)	0.1510(5)	0.011(2)
N1O	16l	0.25	0.3585(7)	0.1415(7)	0.1510(5)	0.011(2)
O1	4c		½	½	½	0.021(3)

Tabelle 15.4: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in Ce₃[SiON₃]O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ce1	0.0063(4)	0.0063(4)	0.0053(4)	0	0	0.0001(2)
Ce2	0.0178(4)	0.0178(4)	0.0073(4)	0	0	0
Si1	0.007(2)	0.007(2)	0.003(2)	0	0	0
N1N	0.013(2)	0.013(2)	0.006(3)	0.003(2)	-0.003(2)	0.008(3)
N1O	0.013(2)	0.013(2)	0.006(3)	0.003(2)	-0.003(2)	0.008(3)
O1	0.011(4)	0.011(4)	0.043(8)	0	0	0

Weiterführende Daten zum Kettensilicat $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Weiterführende Informationen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Depotnummer CSD-419330 für $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$.

Tabelle 15.5: Verfeinerte Ortsparameter von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
La1	2i	0.19813(8)	0.90098(4)	0.27999(3)	0.01035(9)
La2	2i	0.23847(8)	0.58334(4)	0.32888(3)	0.00878(9)
La3	2i	-0.20448(8)	0.68396(4)	0.04192(3)	0.01074(9)
La4	2i	0.68761(8)	1.10584(4)	0.41280(3)	0.01045(9)
La5	2i	-0.25437(8)	0.99982(4)	0.09742(3)	0.01106(9)
La6	2i	0.24143(9)	1.21174(4)	0.20621(3)	0.01178(9)
La7	2i	0.73956(8)	0.41535(4)	0.15736(3)	0.01105(9)
La8	2i	0.24496(8)	0.38998(4)	0.48837(3)	0.01126(9)
Si1	2i	0.3319(4)	0.5933(2)	0.1071(2)	0.0077(4)
Si2	2i	0.7340(4)	1.3348(2)	0.3486(2)	0.0085(4)
Si3	2i	0.6904(4)	0.7778(2)	0.2944(2)	0.0086(4)
Si4	2i	0.2652(4)	0.8344(2)	0.0329(2)	0.0087(4)
Si5	2i	0.1917(4)	1.1272(2)	0.5191(2)	0.0083(4)
N1	2i	0.273(2)	0.9830(6)	0.1326(5)	0.013(2)
N2	2i	0.024(2)	0.8190(6)	-0.0475(5)	0.011(2)
N3	2i	-0.219(2)	0.8762(6)	0.2285(5)	0.013(2)
N4	2i	0.221(2)	0.7186(6)	0.0853(5)	0.013(2)
N5	1b	0	1	0.5	0.013(2)
N6	2i	0.112(2)	0.5035(5)	0.1303(5)	0.012(2)
N7	2i	-0.484(2)	0.8002(6)	-0.0435(5)	0.012(2)
N8	2i	0.238(2)	1.1452(6)	0.3993(5)	0.012(2)
N9	1e	-0.5	0.5	0	0.013(2)
N10	2i	0.537(2)	0.6447(6)	0.2112(5)	0.012(2)
N11	2i	0.539(2)	0.8766(6)	0.4104(5)	0.012(2)
N12	2i	0.086(2)	1.2576(6)	0.6292(5)	0.013(2)
N13	2i	0.732(2)	1.1814(5)	0.2642(4)	0.012(2)
O13	2i	0.732(2)	1.1814(5)	0.2642(4)	0.012(2)
N14	2i	-0.012(2)	0.4112(6)	0.3357(5)	0.016(2)
O14	2i	-0.012(2)	0.4112(6)	0.3357(5)	0.016(2)
N15	2i	0.299(2)	0.6531(5)	0.5190(5)	0.015(2)
O15	2i	0.299(2)	0.6531(5)	0.5190(5)	0.015(2)
N16	2i	0.502(2)	0.4089(6)	0.3166(5)	0.015(2)
O16	2i	0.502(2)	0.4089(6)	0.3166(5)	0.015(2)

Tabelle 15.6: Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	0.0131(2)	0.0073(2)	0.0091(2)	0.0014(2)	-0.0015(2)	-0.0013(2)
La2	0.0116(2)	0.0064(2)	0.0075(2)	0.0017(2)	0.0006(2)	0.0001(2)
La3	0.0142(2)	0.0069(2)	0.0088(2)	0.0002(2)	0.0004(2)	-0.0034(2)
La4	0.0128(2)	0.0068(2)	0.0110(2)	0.0024(2)	0.0003(2)	-0.0001(2)
La5	0.0149(3)	0.0069(2)	0.0098(2)	0.0014(2)	-0.0005(2)	-0.0015(2)
La6	0.0164(3)	0.0061(2)	0.0106(2)	0.0006(2)	-0.0003(2)	-0.0008(2)
La7	0.0124(2)	0.0092(2)	0.0100(2)	0.0019(2)	0.0007(2)	-0.0012(2)
La8	0.0154(3)	0.0070(2)	0.0107(2)	0.0025(2)	0.0006(2)	0.0005(2)
Si1	0.009(2)	0.0044(8)	0.0078(8)	0.0004(6)	0.0009(6)	0.0001(6)
Si2	0.011(2)	0.0052(8)	0.0078(8)	0.0006(6)	-0.0001(6)	-0.0014(6)
Si3	0.011(2)	0.0049(8)	0.0073(8)	0.0000(6)	-0.0012(6)	-0.0011(7)
Si4	0.012(2)	0.0050(8)	0.0082(8)	0.0010(6)	-0.0002(6)	-0.0015(6)
Si5	0.011(2)	0.0050(8)	0.0078(8)	0.0005(6)	-0.0007(6)	-0.0011(6)
N1	0.023(4)	0.006(2)	0.011(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.000(2)
N2	0.014(4)	0.008(2)	0.011(3)	0.002(2)	0.000(2)	-0.003(2)
N3	0.015(4)	0.012(3)	0.011(3)	0.004(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
N4	0.017(4)	0.011(3)	0.013(3)	0.005(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
N5	0.013(5)	0.009(4)	0.016(4)	0.005(3)	-0.004(3)	-0.003(3)
N6	0.017(4)	0.006(2)	0.009(3)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.003(2)
N7	0.013(4)	0.012(3)	0.009(3)	0.003(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
N8	0.016(4)	0.010(3)	0.009(3)	0.003(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
N9	0.018(6)	0.003(3)	0.015(4)	-0.001(3)	0.004(3)	-0.001(3)
N10	0.015(4)	0.008(3)	0.011(3)	0.001(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
N11	0.015(4)	0.014(3)	0.006(2)	0.002(2)	0.003(2)	0.001(2)
N12	0.012(4)	0.008(3)	0.016(3)	-0.001(2)	-0.004(2)	0.003(2)
N13	0.021(4)	0.007(2)	0.008(2)	0.002(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
O13	0.021(4)	0.007(2)	0.008(2)	0.002(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
N14	0.014(4)	0.014(3)	0.023(3)	0.010(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
O14	0.014(4)	0.014(3)	0.023(3)	0.010(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
N15	0.026(4)	0.009(3)	0.011(3)	0.003(2)	0.001(2)	-0.001(2)
O15	0.026(4)	0.009(3)	0.011(3)	0.003(2)	0.001(2)	-0.001(2)
N16	0.009(4)	0.014(3)	0.022(3)	0.009(2)	0.000(2)	0.004(2)
O16	0.009(4)	0.014(3)	0.022(3)	0.009(2)	0.000(2)	0.004(2)

Tabelle 15.7: Bindungslängen der La-Atome in $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ [Å]

La1	N3	2.463(8)	La5	N2	2.726(8)
	N1	2.522(8)		N1	2.765(8)
	N8	2.646(6)		N2	2.766(7)
	N4	2.666(6)		N7	3.041(8)
	N11	2.701(8)		N1	3.067(8)
	N5	2.973(2)		N1	3.170(8)
	N12	3.001(8)		La6	N1
La2	N/O15	2.397(7)	N2		2.526(7)
	N/O14	2.447(8)	N7		2.555(8)
	N/O16	2.462(8)	N/O16		2.623(7)
	N12	2.522(8)	N/O14		2.722(7)
	N6	2.573(7)	N8		2.963(8)
	N10	2.594(8)	N/O13		2.966(7)
La3	N4	2.494(8)	La7	N/O13	3.068(7)
	N6	2.553(6)		N6	2.433(8)
	N9	2.569(2)		N/O16	2.562(8)
	N7	2.608(8)		N10	2.709(7)
	N2	2.622(8)		N7	2.756(7)
	N3	2.641(6)		N/O14	2.797(8)
La4	N10	2.885(8)	La8	N2	2.874(7)
	N/O13	2.465(7)		N9	2.9684(9)
	N/O15	2.548(6)		N4	3.048(7)
	N8	2.630(8)		N8	2.589(7)
	N11	2.651(8)		N/O14	2.605(8)
	N5	2.6655(9)		N/O15	2.652(8)
	N11	2.727(8)		N/O16	2.814(8)
La5	N3	2.905(6)	La8	N/O15	2.882(6)
	N8	3.191(8)		N/O14	2.925(7)
	N/O13	2.415(5)		N12	2.966(8)
	N3	2.644(9)		N/O16	3.101(6)
	N7	2.679(6)		N/O15	3.141(8)

Tabelle 15.8: Bindungslängen der Si-Atome in $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ [Å]

Si1	N4	1.689(8)	Si3	N12	1.777(8)	
	N6	1.713(8)		N11	1.777(7)	
	N9	1.733(3)		Si4	N2	1.715(8)
	N10	1.743(8)			N1	1.720(6)
Si2	N/O13	1.689(6)	Si5	N7	1.726(8)	
	N/O16	1.718(8)		N4	1.729(9)	
	N/O14	1.727(8)		N8	1.719(8)	
	N/O15	1.743(8)		N5	1.747(3)	
Si3	N10	1.735(7)	Si5	N12	1.770(6)	
	N3	1.746(9)		N11	1.815(8)	

Tabelle 15.9: Bindungswinkel N-Si-N in $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ [°]

Si1	N4	N6	110.7(4)
	N4	N9	111.5(3)
	N4	N10	110.0(4)
	N6	N9	109.8(3)
	N6	N10	112.5(4)
	N9	N10	101.9(3)
Si2	N/O13	N/O16	108.6(4)
	N/O13	N/O14	111.2(4)
	N/O13	N/O15	110.6(3)
	N/O16	N/O14	108.1(4)
	N/O16	N/O15	108.0(4)
	N/O14	N/O15	110.3(4)
Si3	N10	N3	112.9(4)
	N10	N12	113.2(4)
	N10	N11	115.6(4)
	N3	N12	114.2(4)
	N3	N11	105.9(4)
	N12	N11	93.4(4)
Si4	N2	N1	109.8(4)
	N2	N7	110.3(4)
	N2	N4	103.4(4)
	N1	N7	113.0(4)
	N1	N4	111.3(4)
	N7	N4	108.7(4)
Si5	N8	N5	110.0(3)
	N8	N12	118.7(4)
	N8	N11	113.0(4)
	N5	N12	107.2(3)
	N5	N11	114.9(3)
	N12	N11	92.2(4)

Weiterführende Daten zum Kettensilicat λ - $Ln_5Si_3N_9$ ($Ln = La, Ce$)

Weiterführende Informationen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Depotnummer CSD-419063 für $Ce_5Si_3N_9$ und CSD-419064 ($La_5Si_3N_9$) abgerufen werden.

Tabelle 15.10: Wyckoff-Positionen, verfeinerte Ortsparameter, anisotrope Auslenkungsparameter von $Ce_5Si_3N_9$

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Ce1	8f	0	0.01477(4)	0.33628(3)	0.0055(2)
Ce2	16g	-0.21277(3)	-0.25653(3)	0.36987(2)	0.0072(2)
Ce3	8f	0	-0.00514(4)	0.11258(3)	0.0071(2)
Ce4	8d	0.20484(4)	0	½	0.0064(2)
Si1 (Q ¹)	8f	0	-0.2607(2)	0.5168(2)	0.0040(4)
Si2 (Q ³)	8f	0	0.2744(2)	0.2738(2)	0.0041(4)
Si3 (Q ²)	8e	-¼	-0.0360(2)	¼	0.0036(4)
N1	8f	0	0.1591(6)	0.2052(5)	0.005(2)
N2	8f	0	0.2250(6)	0.3759(5)	0.010(2)
N3	16g	0.1248(5)	-0.1338(4)	0.2420(4)	0.007(2)
N4	16g	0.2373(5)	0.0342(4)	0.3462(4)	0.007(2)
N5	16g	-0.1324(5)	-0.3522(5)	0.5015(4)	0.011(2)
N6	8f	0	-0.1360(7)	0.4516(5)	0.011(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	0.0046(2)	0.0032(2)	0.0086(3)	0	0	-0.0003(2)
Ce2	0.0088(2)	0.0049(2)	0.0080(2)	-0.0004(2)	-0.0008(2)	0.0018(2)
Ce3	0.0097(2)	0.0046(2)	0.0071(2)	0	0	-0.0010(2)
Ce4	0.0063(2)	0.0059(2)	0.0069(2)	0	0	0.0001(2)
Si1	0.005(2)	0.0017(8)	0.005(2)	0	0	0.0007(8)
Si2	0.003(2)	0.0025(9)	0.007(2)	0	0	-0.0022(8)
Si3	0.002(2)	0.0031(9)	0.006(2)	0	-0.0006(8)	0
N1	0.005(3)	0.002(3)	0.007(4)	0	0	-0.002(3)
N2	0.023(4)	0.004(3)	0.004(4)	0	0	-0.001(3)
N3	0.006(2)	0.006(2)	0.009(3)	0.0013(18)	-0.001(2)	0.001(2)
N4	0.006(2)	0.008(2)	0.006(3)	0.0004(18)	-0.001(2)	-0.003(2)
N5	0.015(3)	0.007(2)	0.012(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	0.003(2)
N6	0.011(4)	0.010(3)	0.011(4)	0	0	-0.001(3)

Tabelle 15.11: Bindungslängen der Ce-Atome aus der Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ [Å]

Ce1	N2	2.463(7)	Ce3	N1	2.371(8)
	N7	2.503(8)		N6	2.772(6)
	N5	2.520(6)		N6	2.772(6)
	N5	2.520(6)		N4	2.843(6)
	N4	2.610(6)		N4	2.843(6)
	N4	2.610(6)		N6	2.871(6)
	N1	2.645(8)		N6	2.871(6)
Ce2	N5	2.458(5)	Ce4	N5	2.889(6)
	N6	2.500(7)		N5	2.889(6)
	N4	2.629(6)		N2	3.063(7)
	N1	2.718(7)		N6	2.398(6)
	N4	2.834(6)		N6	2.398(6)
	N6	2.889(6)		N5	2.494(7)
	N7	2.933(6)		N5	2.494(7)
	N2	3.0439(8)		N7	2.766(6)
			N7	2.766(6)	

Tabelle 15.12: Bindungslängen der Si-Atome von $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ [Å]

Si1	N2	1.749(9)
	N7	1.751(9)
	N6	1.761(6)
	N6	1.761(6)
Si2	N4	1.698(6)
	N4	1.698(6)
	N1	1.700(8)
	N2	1.714(9)
Si3	N5	1.726(7)
	N5	1.726(7)
	N4	1.731(6)
	N4	1.731(6)

Tabelle 15.13: Bindungswinkel N-Si-N von $Ce_5Si_3N_9$ [°]

Si1	N2	N7	112.9(4)
	N2	N6	105.7(3)
	N2	N6	105.7(3)
	N7	N6	113.2(2)
	N7	N6	113.2(2)
	N6	N6	105.6(3)
Si2	N4	N4	101.9(3)
	N4	N1	112.1(2)
	N4	N2	109.8(2)
	N4	N1	112.1(2)
	N4	N2	109.8(2)
	N1	N2	110.8(4)
Si3	N5	N5	125.2(3)
	N5	N4	106.9(3)
	N5	N4	107.4(3)
	N5	N4	107.4(3)
	N5	N4	106.9(3)
	N4	N4	100.4(3)

Weiterführende Daten zum modulierten Kettensilicat χ -La₅Si₃N₉**Tabelle 15.14:** Wyckoff-Positionen, verfeinerte Ortsparameter, anisotrope Auslenkungsparameter von χ -La₅Si₃N₉

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
La1	4c	0.35453(4)	¼	0.72388(8)	0.01081(19)
La2	4c	0.41763(4)	-¼	0.50774(8)	0.01053(19)
La3	4c	0.25384(5)	¼	0.40042(8)	0.01113(19)
La4	8d	0.32052(6)	0.2180(7)	0.07396(11)	0.0110(7)
La5	8d	0.03060(6)	0.19329(16)	-0.39285(12)	0.0112(3)
Si1	4c	0.1801(2)	¼	0.7635(4)	0.0085(7)
Si2	4c	0.4133(2)	-¼	0.8192(4)	0.0104(7)
Si3	4c	0.4254(2)	-¾	0.3341(4)	0.0087(7)
N1	4c	0.3362(7)	-¼	0.7106(16)	0.026(3)
N2	4c	0.4860(10)	-¼	0.720(2)	0.106(14)
N3	4c	0.4212(8)	¼	0.5008(14)	0.018(3)
N4	4c	0.2262(7)	¼	-0.3832(12)	0.012(2)
N5	4c	0.2392(8)	¼	0.8934(14)	0.019(3)
N6	8d	0.3780(8)	0.004(2)	0.2714(11)	0.036(3)
N7	8d	0.4127(8)	-0.002(2)	0.9180(12)	0.045(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	0.0110(4)	0.0143(3)	0.0071(4)	0	-0.0001(3)	0
La2	0.0128(4)	0.0111(3)	0.0078(4)	0	-0.0005(3)	0
La3	0.0123(4)	0.0131(4)	0.0080(4)	0	0.0004(3)	0
La4	0.0164(4)	0.009(2)	0.0081(5)	-0.0003(4)	-0.0034(3)	0.0005(5)
La5	0.0119(4)	0.0132(7)	0.0085(6)	-0.0008(3)	-0.0015(4)	0.0014(3)
Si1	0.009(2)	0.010(2)	0.006(2)	0	-0.002(2)	0
Si2	0.012(2)	0.013(2)	0.007(2)	0	-0.001(2)	0
Si3	0.012(2)	0.008(2)	0.007(2)	0	0.001(2)	0
N1	0.011(6)	0.046(9)	0.022(9)	0	0.001(5)	0
N2	0.012(8)	0.30(5)	0.008(11)	0	-0.007(7)	0
N3	0.033(7)	0.011(5)	0.011(6)	0	0.009(5)	0
N4	0.008(5)	0.023(6)	0.005(6)	0	-0.002(4)	0
N5	0.022(7)	0.020(6)	0.015(7)	0	-0.007(5)	0
N6	0.068(8)	0.034(6)	0.008(5)	0.003(4)	-0.001(5)	-0.035(6)
N7	0.080(10)	0.027(5)	0.028(7)	-0.019(5)	-0.038(6)	0.038(6)

Tabelle 15.15: Bindungslängen der La-Atome von χ -La₅Si₃N₉ [Å]

La1	N4	2.51(2)	La3	N5	2.7599(9)
	N3	2.60(2)		N6	2.89(2)
	N7	2.66(2)		N6	2.89(2)
	N7	2.66(2)	La4	N5	2.37(2)
	N5	2.68(2)		N6	2.58(2)
	N1	2.778(2)		N7	2.59(2)
	N1	2.778(2)		N4	2.74(2)
La2	N2	2.51(3)	La5	N6	2.76(2)
	N1	2.55(2)		N7	2.77(2)
	N3	2.7579(7)		N4	3.08(2)
	N3	2.7579(7)		N1	3.10(2)
	N3	2.825(2)		N7	2.34(2)
	N6	2.916(2)		N7	2.45(2)
	N6	2.92(2)		N6	2.58(2)
La3	N5	2.99(2)	N7	2.69(2)	
	N4	2.31(2)	N7	2.77(2)	
	N1	2.53(2)	N6	2.90(2)	
	N5	2.7599(9)			

Tabelle 15.16: Bindungslängen der Si-Atome
von χ -La₅Si₃N₉[Å]

Si1	N5	1.70(2)
	N4	1.73(2)
	N6	1.73(2)
	N6	1.73(2)
Si2	N2	1.64(2)
	N7	1.71(2)
	N7	1.71(2)
	N1	1.76(2)
Si3	N2	1.65(2)
	N6	1.72(2)
	N6	1.72(2)
	N3	1.74(2)

Tabelle 15.17: Bindungslängen der La-Atome von χ -La₅Si₃N₉ [°]

Si1	N5	N4	114.7(7)
	N5	N6	108.6(5)
	N5	N6	108.6(5)
	N4	N6	108.4(5)
	N4	N6	108.4(5)
	N6	N6	107.8(6)
Si2	N2	N7	112.6(5)
	N2	N7	112.6(5)
	N2	N1	101.0(8)
	N7	N7	106.1(6)
	N7	N1	112.4(5)
	N7	N1	112.4(5)
Si3	N2	N6	108.9(5)
	N2	N6	108.9(5)
	N2	N3	112.4(5)
	N6	N6	104.2(5)
	N6	N3	111.0(4)
	N6	N3	111.0(4)

Weiterführende Daten zum Schichtsilicat $\text{Sr}_{(5-x)}\text{La}_x\text{Si}_5\text{N}_{(8+x)}\text{O}_{(3-x)}$ ($x = 0.88$)

Tabelle 15.18: Verfeinerte Besetzungsfaktoren, Verfeinerte Ortsparameter mit Wyckoff-Positionen und Lagesymmetrien der Atome von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$

Atom	Wyckoff	SOF	x	y	z	U_{eq}
Sr1	8c	0.879	0.0262(5)	0.3017(2)	0.7607(1)	0.0091(1)
La1	8c	0.121	0.0262(5)	0.3017(2)	0.7607(1)	0.0091(1)
Sr2	4b	0.761	¼	0.4467(3)	0.7275(2)	0.0115(2)
La2	4b	0.239	¼	0.4467(3)	0.7275(2)	0.0115(2)
Sr3	4b	0.599	¼	0.1454(3)	0.7996(1)	0.0128(2)
La3	4b	0.401	¼	0.1454(3)	0.7996(1)	0.0128(2)
Sr4	4a	1	0	½	1.2606(2)	0.0224(2)
Si1	8c	1	0.0852(2)	0.3767(6)	1.2450(3)	0.0068(3)
Si2	8c	1	-0.0759(2)	0.4327(6)	0.7557(3)	0.0064(3)
Si3	4b	1	¼	0.2684(1)	0.3079(4)	0.0085(4)
N1	8c	0.974	0.4813(5)	0.3968(2)	0.5300(9)	0.0088(9)
O1	8c	0.026	0.4813(5)	0.3968(2)	0.5300(9)	0.0088(9)
N2	4a	0.974	0	½	0.7807(1)	0.0096(1)
O2	4a	0.026	0	½	0.7807(1)	0.0096(1)
N3	4b	0.974	¼	0.4115(3)	1.1930(1)	0.0114(2)
O3	4b	0.026	¼	0.4115(3)	1.1930(1)	0.0114(2)
N4	8c	0.974	-0.0453(5)	0.3977(2)	1.0316(8)	0.0105(1)
O4	8c	0.026	-0.0453(5)	0.3977(2)	1.0316(8)	0.0105(1)
N5	4b	0.974	¼	0.5587(3)	0.6607(1)	0.0127(2)
O5	4b	0.026	¼	0.5587(3)	0.6607(1)	0.0127(2)
N6	8c	0.974	0.0928(4)	0.3032(2)	0.2355(1)	0.0094(8)
O6	8c	0.026	0.0928(4)	0.3032(2)	0.2355(1)	0.0094(8)
N7	4b	0.057	-¼	0.2938(2)	0.6672(9)	0.0118(1)
O7	4b	0.943	-¼	0.2938(2)	0.6672(9)	0.0118(1)
N8	4b	0.057	¼	-0.2474(3)	1.1128(1)	0.0156(1)
O8	4b	0.943	¼	-0.2474(3)	1.1128(1)	0.0156(1)

Tabelle 15.19: Anisotrope Auslenkungsparameter aller Atome von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$ [Å^2]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr/La1	0.0101(2)	0.0081(2)	0.0090(2)	-0.0009(2)	0.0001(2)	-0.0006(2)
Sr/La2	0.0084(3)	0.0097(3)	0.0165(4)	0	0	-0.0015(3)
Sr/La3	0.0098(3)	0.0144(3)	0.0144(4)	0	0	-0.0058(3)
Sr4	0.0508(6)	0.0083(3)	0.0079(3)	0.0032(3)	0	0
Si1	0.0067(6)	0.0072(6)	0.0065(6)	0.0005(5)	0.0013(6)	-0.0001(7)
Si2	0.0068(6)	0.0058(6)	0.0067(6)	0.0012(5)	-0.0006(6)	0.0003(6)
Si3	0.0092(1)	0.0076(1)	0.0088(1)	0	0	0.0003(8)

N/O1	0.0090(3)	0.0090(2)	0.0080(2)	-0.0035(2)	-0.0004(2)	0.0031(2)
N/O2	0.0090(3)	0.0060(3)	0.0140(3)	0	0	0
N/O3	0.0050(3)	0.0080(3)	0.0210(4)	0	0	0.0050(3)
N/O4	0.0130(3)	0.0110(2)	0.0070(2)	0.0020(2)	0.0022(2)	0.0019(2)
N/O5	0.0180(4)	0.0090(4)	0.0110(3)	0	0	0
N/O6	0.0070(2)	0.0100(2)	0.0110(2)	0.0008(2)	-0.0050(2)	-0.0010(2)
N/O7	0.0120(3)	0.0070(3)	0.0160(3)	0	0	0.0010(2)
N/O8	0.0080(3)	0.0250(4)	0.0140(3)	0	0	0.0030(2)

Tabelle 15.20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Sr}_{4.12}\text{La}_{0.88}\text{Si}_5\text{N}_{8.88}\text{O}_{2.12}$

Sr1 La1 -	N/O8	1x	2.509(4)	Sr2 La2 -	N/O3	1x	2.634(7)
	N/O1	1x	2.556(5)		N/O5	1x	2.655(7)
	N/O7	1x	2.625(1)		N/O2	2x	2.657(9)
	N/O6	1x	2.625(5)		N/O1	2x	2.670(5)
	N/O6	1x	2.702(4)		N/O3	1x	2.988(7)
	N/O4	1x	2.765(5)	Sr4 -	N/O2	1x	2.578(7)
	N/O6	1x	2.889(5)		N/O4	2x	2.731(5)
Sr3 La3 -	N/O7	1x	2.437(5)		N/O2	1x	2.794(7)
	N/O4	2x	2.593(5)		N/O1	2x	2.828(5)
	N/O8	1x	2.711(7)		N/O3	2x	3.140(5)
	N/O5	1x	2.811(7)		N/O5	2x	3.454(5)
	N/O1	2x	2.960(5)				
Si1 -	N/O1	1x	1.718(5)	Si2 -	N/O5	1x	1.710(2)
	N/O6	1x	1.728(5)		N/O4	1x	1.719(5)
	N/O4	1x	1.742(5)		N/O1	1x	1.719(5)
	N/O3	1x	1.760(4)		N/O2	1x	1.736(2)
Si3 -	N/O7	1x	1.644(5)				
	N/O8	1x	1.680(6)				
	N/O6	2x	1.720(4)				
N/O1-Si1-N/O6	108.4(2)	N/O5-Si2-N/O4	118.1(2)	N/O7-Si3-N/O8	104.6(3)		
N/O1-Si1-N/O4	104.9(2)	N/O5-Si2-N/O1	109.4(2)	N/O7-Si3-N/O6	108.5(2)		
N/O1-Si1-N/O3	109.1(2)	N/O5-Si2-N/O2	107.5(7)	N/O7-Si3-N/O6	108.5(2)		
N/O6-Si1-N/O4	107.0(2)	N/O4-Si2-N/O1	106.8(2)	N/O8-Si3-N/O6	109.0(2)		
N/O6-Si1-N/O3	115.1(2)	N/O4-Si2-N/O2	107.5(2)	N/O8-Si3-N/O6	109.0(2)		
N/O4-Si1-N/O3	111.8(2)	N/O1-Si2-N/O2	107.0(2)	N/O6-Si3-N/O6	116.5(2)		

Weiterführende Daten zum Gerüstsilicat $Ce_7Si_6N_{15}$ in $P\bar{1}$ (Modell 1 ohne Fehlordnung)

Weiterführende Informationen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (e-mail: crysdta@fiz-karlsruhe.de) unter der Depotnummer CSD-420199 für $Ce_7Si_6N_{15}$ in $P\bar{1}$ (Modell 1).

Tabelle 15.21: EDX-Analysen an Kristalliten von $Ce_7Si_6N_{15}$ (2) unter Berücksichtigung und Vernachlässigung des Kohlenstoffsignals mit den dazugehörigen Summenformeln (normiert auf 7 Ce-Atome)

Kristall-Nr.	Analyse (ohne Kohlenstoff)								Analyse (mit Kohlenstoff)							
	Anteil				Summenformel				Anteil				Summenformel			
	Ce	Si	N	O	Ce	Si	N	O	Ce	Si	N	O	Ce	Si	N	O
1	31.6	27.3	40.3	0.8	7.0	6.0	8.9	0.2	26.3	22.7	47.2	3.9	7.0	6.1	12.6	1.0
2	26.5	25.6	51.0	0.0	7.0	6.8	13.5	0.0	22.2	18.9	55.9	3.0	7.0	6.0	17.7	1.0
3	23.4	23.3	53.3	0.0	7.0	7.0	16.0	0.0	18.3	18.3	59.0	4.5	7.0	7.0	22.6	1.7
4	25.9	24.4	49.7	0.0	7.0	6.6	13.4	0.0	20.2	19.1	55.0	5.7	7.0	6.6	19.0	2.0
5	24.3	22.7	53.1	0.0	7.0	6.5	15.3	0.0	20.4	19.1	57.6	2.9	7.0	6.5	19.7	1.0
8	26.6	26.0	47.3	0.0	7.0	6.8	12.4	0.0	20.0	19.6	54.3	6.1	7.0	6.8	19.0	2.1
7	35.0	25.3	39.7	0.0	7.0	5.1	7.9	0.0	30.1	21.8	44.9	3.2	7.0	5.1	10.4	0.7
10	23.3	23.4	53.3	0.0	7.0	7.0	16.0	0.0	19.9	19.9	57.6	2.6	7.0	7.0	20.3	0.9
11	28.2	25.9	45.9	0.0	7.0	6.4	11.4	0.0	24.9	22.9	50.0	2.2	7.0	6.4	14.0	0.6
12	25.9	25.2	48.9	0.0	7.0	6.8	13.2	0.0	22.3	21.7	52.1	3.9	7.0	6.8	16.4	1.2
13	28.7	24.7	46.6	0.0	7.0	6.0	11.4	0.0	24.0	20.6	52.5	2.8	7.0	6.0	15.3	0.8
15	27.0	25.4	47.6	0.0	7.0	6.6	12.3	0.0	23.3	21.9	52.3	2.6	7.0	6.6	15.7	0.8
16	23.7	23.3	53.0	0.0	7.0	6.9	15.7	0.0	19.9	19.6	57.7	2.8	7.0	6.9	20.3	1.0
17	26.9	24.6	48.6	0.0	7.0	6.4	12.6	0.0	23.1	21.1	54.2	1.6	7.0	6.4	16.4	0.5
18	24.7	23.4	51.8	0.0	7.0	6.6	14.7	0.0	20.4	19.3	57.0	3.3	7.0	6.6	19.5	1.1
19	25.8	24.8	49.4	0.0	7.0	6.7	13.4	0.0	20.9	20.1	54.8	4.2	7.0	6.7	18.3	1.4
20	25.6	23.8	50.6	0.0	7.0	6.5	13.8	0.0	20.4	19.0	55.3	5.4	7.0	6.5	19.0	1.8
21	26.7	27.5	44.1	1.6	7.0	7.2	11.6	0.4	19.8	20.4	52.5	7.4	7.0	7.2	18.6	2.6
22	26.5	25.5	48.0	0.0	7.0	6.7	12.7	0.0	22.2	21.4	54.2	2.2	7.0	6.7	17.1	0.7
23	29.4	24.9	45.7	0.0	7.0	5.9	10.9	0.0	26.3	22.3	49.6	1.8	7.0	5.9	13.2	0.5
24	31.4	21.6	47.0	0.0	7.0	4.8	10.5	0.0	25.3	17.4	53.5	3.8	7.0	4.8	14.8	1.1
25	23.3	22.6	54.1	0.0	7.0	6.8	16.2	0.0	20.2	19.6	57.8	2.4	7.0	6.8	20.0	0.8
26	27.3	26.1	46.7	0.0	7.0	6.7	12.0	0.0	20.5	19.6	55.6	4.3	7.0	6.7	19.0	1.5
27	28.7	23.0	48.3	0.0	7.0	5.6	11.8	0.0	24.0	19.3	54.2	2.5	7.0	5.6	15.8	0.7
28	37.3	31.1	31.6	0.0	7.0	5.8	5.9	0.0	28.8	24.0	46.6	0.6	7.0	5.8	11.3	0.1
29	34.2	28.0	37.8	0.0	7.0	5.7	7.7	0.0	28.8	23.6	45.3	2.4	7.0	5.7	11.0	0.6
30	26.2	26.0	47.8	0.0	7.0	6.9	12.8	0.0	19.6	19.4	56.2	4.8	7.0	6.9	20.1	1.7
31	24.8	24.8	50.4	0.0	7.0	7.0	14.3	0.0	19.3	19.3	58.4	3.0	7.0	7.0	21.2	1.1
32	29.3	29.6	41.1	0.0	7.0	7.1	9.8	0.0	24.0	24.2	50.5	1.4	7.0	7.1	14.7	0.4
Mittelw.	27.5	25.2	47.3	0.1	7.0	6.5	12.4	0.0	22.6	20.6	53.5	3.3	7.0	6.4	17.0	1.1
Stabw.	3.5	2.1	5.2	0.3	0.0	0.6	2.6	0.1	3.2	1.8	3.9	1.5	0.0	0.6	3.2	0.6
Mittelw.*	29.6	25.0	45.4	0.0	7.0	6.0	11.1	0.0	25.0	21.1	51.6	2.2	7.0	6.0	14.8	0.6
Stabw.*	4.3	2.7	6.4	0.0	0.0	0.7	2.9	0.0	3.1	2.0	4.2	0.9	0.0	0.7	3.0	0.3

Tabelle 15.22: Bindungslängen der Ce-Atome in $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($P\bar{1}$, Modell 1)

Ce1	N132	2.33(2)	Ce21	N57	2.85(2)	Ce42	N90	2.44(2)	
	N123	2.42(3)		N49	2.86(2)		N60	2.48(2)	
	N100	2.42(3)		N56	2.93(2)		N95	2.49(2)	
	N88	2.67(2)		N28	2.98(3)		N107	2.57(2)	
	N55	2.72(2)		Ce22	N66		2.36(2)	N112	2.75(2)
	N62	3.09(2)			N78		2.40(2)	N59	2.76(2)
Ce2	N42	2.33(2)	Ce23	N73	2.63(2)	Ce43	N26	2.84(3)	
	N82	2.42(2)		N79	2.73(2)		N116	2.57(2)	
	N20	2.44(2)		N89	2.73(2)		N108	2.59(2)	
	N120	2.71(2)		N129	2.83(2)		N28	2.60(2)	
	N46	2.75(2)		N20	3.07(2)		N45	2.61(3)	
	N127	3.01(2)		N83	2.42(2)		N3	2.70(2)	
Ce3	N8	2.42(2)	Ce24	N76	2.52(2)	Ce44	N24	2.71(2)	
	N3	2.48(2)		N134	2.62(2)		N13	2.74(3)	
	N122	2.55(2)		N63	2.72(2)		N24	2.43(3)	
	N111	2.55(2)		N90	2.80(2)		N13	2.45(2)	
	N133	2.64(2)		N107	2.87(2)		N103	2.46(3)	
	N108	2.83(2)		N32	2.39(2)		N135	2.655(9)	
Ce4	N5	2.93(2)	Ce25	N80	2.52(2)	Ce45	N114	2.84(2)	
	N9	2.54(3)		N43	2.62(2)		N91	2.84(2)	
	N110	2.55(2)		N126	2.73(2)		N87	2.93(2)	
	N87	2.61(2)		N135	2.84(2)		N37	2.39(3)	
	N52	2.67(3)		N103	2.85(2)		N40	2.43(2)	
	N102	2.67(2)		N68	2.44(2)		N108	2.52(2)	
Ce5	N94	2.69(2)	Ce26	N126	2.48(2)	Ce46	N29	2.62(2)	
	N98	2.69(2)		N64	2.55(2)		N86	2.92(2)	
	N41	2.33(2)		N25	2.56(2)		N23	2.43(2)	
	N27	2.43(2)		N2	2.72(2)		N61	2.59(2)	
	N115	2.44(2)		N105	2.74(3)		N74	2.63(1)	
	N113	2.66(2)		N32	2.95(2)		N15	2.69(2)	
Ce6	N61	2.76(2)	Ce27	N93	3.02(2)	Ce47	N93	2.70(2)	
	N11	3.01(2)		N23	2.41(2)		N27	2.83(2)	
	N54	2.56(2)		N51	2.47(2)		N92	3.02(2)	
	N60	2.6(2)		N53	2.62(2)		N121	2.42(2)	
	N35	2.61(2)		N119	2.65(2)		N17	2.55(2)	
	N95	2.65(2)		N30	2.66(2)		N111	2.61(2)	
Ce7	N77	2.66(2)	Ce28	N15	2.67(3)	Ce48	N14	2.70(2)	
	N52	2.66(2)		N31	2.90(3)		N4	3.02(2)	
	N84	2.72(2)		N72	2.96(2)		N81	3.03(3)	
	N106	2.45(2)		N36	2.58(2)		N18	3.04(2)	
	N97	2.48(2)		N130	2.59(2)		N47	2.31(2)	
	N96	2.53(2)		N16	2.59(2)		N109	2.31(2)	
Ce8	N50	2.56(2)	Ce29	N96	2.60(3)	Ce49	N81	2.58(3)	
	N134	2.60(2)		N13	2.73(2)		N12	2.60(3)	

	N16	2.81(2)		N26	2.73(3)		N118	2.62(2)
	N84	2.90(3)		N103	2.78(2)		N75	2.62(2)
Ce8	N48	2.41(2)	Ce28	N81	2.41(2)		N63	2.67(2)
	N34	2.47(2)		N101	2.51(2)	Ce49	N11	2.45(2)
	N124	2.64(2)		N75	2.54(2)		N63	2.47(2)
	N66	2.65(2)		N78	2.65(2)		N41	2.55(2)
	N89	2.65(2)		N92	2.70(2)		N109	2.74(2)
	N99	2.67(2)		N73	2.70(2)		N70	2.85(2)
	N128	2.92(3)		N121	2.90(2)		N105	2.91(3)
	N125	2.93(2)		N109	2.95(2)		N27	2.93(2)
Ce9	N31	2.34(3)	Ce29	N48	2.40(2)	Ce50	N86	2.54(2)
	N93	2.34(2)		N55	2.60(2)		N56	2.61(2)
	N25	2.60(2)		N67	2.60(2)		N14	2.61(3)
	N23	2.61(2)		N99	2.68(2)		N122	2.65(3)
	N130	2.63(2)		N58	2.71(2)		N16	2.70(2)
	N126	2.66(3)		N100	2.83(2)		N108	2.72(2)
	N53	2.67(2)		N30	3.02(2)		N97	2.87(2)
Ce10	N12	2.37(2)	Ce30	N106	2.40(2)	Ce51	N37	2.42(3)
	N22	2.38(3)		N109	2.48(2)		N21	2.44(2)
	N44	2.66(2)		N59	2.49(2)		N16	2.55(2)
	N124	2.70(2)		N101	2.78(2)		N38	2.62(2)
	N75	2.79(2)		N97	2.79(2)		N36	2.74(2)
	N6	2.80(2)		N113	2.89(2)	Ce52	N75	2.35(2)
	N82	3.03(2)	Ce31	N19	2.45(2)		N25	2.39(3)
Ce11	N77	2.47(3)		N68	2.47(3)		N105	2.67(2)
	N94	2.48(3)		N41	2.60(2)		N53	2.72(2)
	N7	2.51(1)		N72	2.75(2)		N92	2.74(2)
	N52	2.55(2)		N105	2.81(2)		N12	2.79(2)
	N85	2.59(2)		N70	2.94(2)		N27	3.07(2)
	N43	2.61(2)		N115	3.02(2)	Ce53	N1	2.42(2)
Ce12	N101	2.39(2)	Ce32	N93	2.37(2)		N81	2.48(2)
	N74	2.55(2)		N76	2.54(2)		N42	2.61(2)
	N113	2.59(2)		N50	2.61(2)		N47	2.77(2)
	N92	2.64(2)		N130	2.77(3)		N73	2.89(2)
	N115	2.74(2)		N107	2.97(2)		N44	2.93(2)
	N83	2.78(2)		N68	2.99(2)		N82	3.01(2)
	N15	2.91(3)	Ce33	N104	2.42(2)	Ce54	N79	2.36(2)
Ce13	N34	2.42(3)		N63	2.48(2)		N119	2.39(3)
	N117	2.55(1)		N12	2.56(2)		N70	2.64(2)
	N120	2.58(2)		N79	2.62(2)		N78	2.73(2)
	N89	2.65(2)		N6	2.69(2)		N15	2.76(2)
	N82	2.74(2)		N70	2.71(2)		N64	2.78(2)
	N131	2.75(2)		N83	2.88(2)		N115	3.01(2)
	N6	2.94(2)		N47	2.94(2)	Ce55	N127	2.49(2)
Ce14	N104	2.44(2)	Ce34	N58	2.38(2)		N33	2.49(2)

	N46	2.58(2)		N80	2.54(2)		N42	2.52(2)
	N117	2.62(2)		N85	2.62(2)		N125	2.76(2)
	N6	2.64(2)		N65	2.90(3)		N44	2.80(2)
	N121	2.74(2)		N110	2.93(2)		N73	2.92(2)
	N20	2.74(2)		N135	2.95(2)		N20	3.02(2)
	N89	3.02(2)		N24	3.02(2)	Ce56	N121	2.36(2)
Ce15	N72	2.33(2)	Ce35	N106	2.43(2)		N83	2.37(2)
	N32	2.34(2)		N72	2.47(2)		N104	2.56(2)
	N68	2.59(2)		N112	2.48(2)		N78	2.61(2)
	N119	2.63(2)		N54	2.76(2)		N101	2.64(2)
	N64	2.63(2)		N61	2.93(2)		N14	2.64(3)
	N54	2.64(2)		N23	3.01(2)		N79	2.65(3)
	N51	2.67(2)	Ce36	N7	2.42(2)	Ce57	N62	2.42(2)
Ce16	N129	2.35(2)		N128	2.47(2)		N126	2.48(2)
	N53	2.35(2)		N91	2.48(2)		N132	2.56(2)
	N10	2.65(2)		N116	2.91(2)		N31	2.77(2)
	N66	2.72(2)		N55	2.92(2)		N2	2.83(2)
	N25	2.77(2)		N48	2.95(2)		N10	2.96(2)
	N30	2.77(2)		N94	3.00(2)		N100	2.96(2)
	N100	3.05(3)	Ce37	N69	2.43(2)	Ce58	N8	2.39(2)
Ce17	N125	2.31(2)		N65	2.46(2)		N125	2.48(2)
	N58	2.35(2)		N132	2.59(2)		N57	2.48(2)
	N110	2.61(2)		N128	2.76(2)		N34	2.82(2)
	N129	2.62(2)		N10	2.83(2)		N120	2.93(2)
	N66	2.64(2)		N2	2.99(2)		N3	2.95(3)
	N33	2.65(2)		N123	3.01(2)		N110	3.04(3)
	N48	2.65(2)	Ce38	N71	2.52(2)	Ce59	N8	2.43(2)
Ce18	N65	2.44(3)		N118	2.58(2)		N49	2.45(2)
	N33	2.46(2)		N18	2.60(2)		N47	2.47(3)
	N129	2.54(2)		N5	2.64(2)		N118	2.81(2)
	N22	2.54(2)		N98	2.70(2)		N46	2.95(2)
	N10	2.72(2)		N90	2.76(2)		N104	3.03(2)
	N44	2.74(2)		N95	2.77(2)		N122	3.07(3)
	N131	2.95(2)	Ce39	N7	2.38(2)	Ce60	N29	2.36(2)
	N58	3.00(2)		N31	2.50(2)		N39	2.36(3)
Ce19	N128	2.32(3)		N114	2.51(2)		N40	2.53(2)
	N131	2.35(2)		N51	2.82(2)		N95	2.61(2)
	N116	2.62(2)		N88	2.92(2)		N35	2.81(2)
	N65	2.62(3)		N77	2.96(2)	Ce61	N39	2.38(2)
	N124	2.64(2)	Ce40	N131	2.42(2)		N38	2.43(2)
	N22	2.65(2)		N17	2.54(2)		N21	2.43(2)
	N34	2.67(2)		N133	2.58(2)		N98	2.58(2)
Ce20	N64	2.39(2)		N33	2.82(2)		N71	2.90(2)
	N124	2.40(2)		N4	2.87(2)	Ce62	N40	2.32(3)
	N2	2.63(2)		N102	2.93(3)		N21	2.41(2)

	N119	2.75(2)		N116	3.06(2)		N13	2.47(2)
	N99	2.77(2)	Ce41	N51	2.45(2)		N37	2.50(3)
	N22	2.78(2)		N67	2.55(2)	Ce63	N38	2.30(3)
	N123	3.04(3)		N88	2.59(2)		N29	2.41(2)
Ce21	N102	2.45(2)		N30	2.64(2)		N52	2.45(2)
	N18	2.47(2)		N32	2.74(2)		N39	2.50(2)
	N98	2.51(2)		N123	2.78(2)			
	N4	2.53(2)		N99	2.95(2)			

Tabelle 15.23: Bindungslängen der Si-Atome in $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($P\bar{1}$, Modell 1)

Si1	N92	1.71(3)	Si19	N61	1.69(2)	Si37	N105	1.69(2)
	N78	1.72(2)		N113	1.72(2)		N19	1.69(2)
	N15	1.72(2)		N106	1.73(2)		N27	1.70(3)
	N53	1.72(3)		N74	1.78(2)		N93	1.74(2)
Si2	N81	1.71(3)	Si20	N73	1.69(2)	Si38	N94	1.71(2)
	N118	1.73(2)		N121	1.71(2)		N110	1.72(2)
	N49	1.74(2)		N1	1.72(2)		N48	1.73(2)
	N18	1.74(2)		N20	1.72(2)		N85	1.73(2)
Si3	N26	1.70(2)	Si21	N35	1.73(3)	Si39	N9	1.73(2)
	N103	1.71(2)		N87	1.74(3)		N5	1.78(3)
	N60	1.72(2)		N52	1.76(2)		N98	1.78(2)
	N35	1.73(2)		N39	1.82(2)		N29	1.79(2)
Si4	N69	1.69(2)	Si22	N5	1.69(2)	Si40	N56	1.71(2)
	N80	1.69(2)		N86	1.69(3)		N28	1.75(2)
	N62	1.72(2)		N122	1.72(2)		N21	1.78(2)
	N135	1.76(2)		N90	1.75(2)		N108	1.80(2)
Si5	N127	1.71(2)	Si23	N86	1.75(2)	Si41	N96	1.69(2)
	N17	1.71(2)		N40	1.78(3)		N23	1.71(2)
	N1	1.72(2)		N16	1.79(2)		N50	1.73(2)
	N4	1.76(2)		N26	1.79(2)		N130	1.77(2)
Si6	N19	1.70(2)	Si24	N72	1.68(3)	Si42	N51	1.69(2)
	N76	1.72(2)		N15	1.70(2)		N77	1.72(2)
	N11	1.72(2)		N115	1.71(2)		N43	1.75(2)
	N107	1.77(2)		N61	1.72(2)		N54	1.76(2)
Si7	N70	1.69(2)	Si25	N31	1.67(2)	Si43	N45	1.71(3)
	N83	1.71(2)		N30	1.69(3)		N36	1.74(3)
	N11	1.71(2)		N88	1.72(2)		N13	1.79(2)
	N115	1.72(2)		N100	1.75(2)		N37	1.81(2)
Si8	N55	1.69(2)	Si26	N33	1.70(2)	Si44	N71	1.73(2)
	N88	1.71(2)		N57	1.74(2)		N84	1.75(2)
	N7	1.74(2)		N102	1.74(2)		N95	1.76(2)
	N67	1.80(2)		N110	1.75(2)		N38	1.77(3)
Si9	N46	1.72(2)	Si27	N34	1.71(2)	Si45	N68	1.71(2)

	N120	1.73(2)		N133	1.73(2)	N54	1.72(2)	
	N8	1.76(2)		N116	1.73(2)	N60	1.72(2)	
	N117	1.78(2)		N3	1.75(2)	N112	1.74(2)	
Si10	N41	1.73(2)	Si28	N120	1.69(2)	Si46	N130	1.70(2)
	N112	1.76(2)		N89	1.70(2)		N126	1.73(2)
	N59	1.76(2)		N125	1.71(2)		N114	1.74(2)
	N107	1.77(2)		N20	1.73(2)		N103	1.76(2)
Si11	N80	1.70(2)	Si29	N22	1.72(2)	Si47	N14	1.72(2)
	N85	1.72(2)		N2	1.73(2)		N101	1.72(3)
	N67	1.73(2)		N25	1.73(2)		N134	1.75(2)
	N43	1.74(2)		N10	1.74(2)		N97	1.77(2)
Si12	N10	1.70(2)	Si30	N99	1.70(3)	Si48	N64	1.72(2)
	N100	1.70(2)		N128	1.71(2)		N105	1.73(2)
	N69	1.71(2)		N55	1.72(2)		N70	1.73(2)
	N58	1.73(2)		N123	1.72(2)		N12	1.74(2)
Si13	N76	1.67(2)	Si31	N63	1.72(2)	Si49	N30	1.71(3)
	N50	1.72(3)		N118	1.73(2)		N119	1.71(2)
	N74	1.74(2)		N90	1.75(2)		N99	1.72(3)
	N134	1.74(2)		N59	1.76(2)		N66	1.72(2)
Si14	N132	1.76(2)	Si32	N97	1.69(2)	Si50	N9	1.70(2)
	N114	1.76(2)		N18	1.69(2)		N45	1.70(3)
	N91	1.76(2)		N71	1.74(2)		N3	1.70(3)
	N135	1.78(2)		N56	1.74(2)		N94	1.73(2)
Si15	N2	1.70(2)	Si33	N36	1.72(3)	Si51	N44	1.72(2)
	N123	1.72(2)		N96	1.73(3)		N73	1.73(2)
	N62	1.72(2)		N84	1.73(2)		N75	1.74(2)
	N32	1.75(2)		N77	1.75(2)		N129	1.74(2)
Si16	N127	1.67(2)	Si34	N65	1.72(2)	Si52	N92	1.69(3)
	N131	1.70(3)		N91	1.73(3)		N109	1.70(2)
	N44	1.71(2)		N24	1.74(2)		N113	1.72(2)
	N82	1.72(2)		N116	1.75(2)		N27	1.74(2)
Si17	N89	1.71(2)	Si35	N122	1.70(3)	Si53	N47	1.69(2)
	N6	1.71(2)		N111	1.70(2)		N46	1.70(2)
	N124	1.71(3)		N104	1.71(3)		N6	1.70(2)
	N79	1.74(2)		N14	1.75(2)		N82	1.73(2)
Si18	N57	1.74(2)	Si36	N28	1.70(2)	Si54	N17	1.67(2)
	N49	1.75(2)		N24	1.71(2)		N111	1.73(2)
	N42	1.75(2)		N102	1.72(3)		N117	1.73(2)
	N4	1.76(2)		N87	1.74(3)		N133	1.75(2)

Tabelle 15.24: Bindungswinkel N-Si-N in $Ce_7Si_6N_{15}$ ($P\bar{1}$, Modell 1)

Si1	N92	N78	103.7(9)	Si28	N120	N89	108.9(8)
	N92	N15	105(1)		N120	N125	114.7(9)
	N92	N53	109.4(9)		N120	N20	106.1(8)
	N78	N15	107.9(9)		N89	N125	106.7(8)
	N78	N53	125(1)		N89	N20	107.3(9)
	N15	N53	104.6(9)		N125	N20	112.9(8)
Si2	N81	N118	110.8(9)	Si29	N22	N2	107.5(9)
	N81	N49	115(1)		N22	N25	122.9(9)
	N81	N18	114.7(9)		N22	N10	105.6(9)
	N118	N49	103.6(8)		N2	N25	105.9(9)
	N118	N18	104.4(9)		N2	N10	107.2(8)
	N49	N18	107.8(8)		N25	N10	106.9(8)
Si3	N26	N103	112.1(8)	Si30	N99	N128	107.6(9)
	N26	N60	106(1)		N99	N55	109.5(8)
	N26	N35	113.6(9)		N99	N123	107(1)
	N103	N60	109.8(9)		N128	N55	114(1)
	N103	N35	109.4(9)		N128	N123	111.0(9)
	N60	N35	105.8(9)		N55	N123	106.9(8)
Si4	N69	N80	112.3(7)	Si31	N63	N118	109.8(9)
	N69	N62	108.6(9)		N63	N90	113.3(9)
	N69	N135	114.6(7)		N63	N59	116.1(8)
	N80	N62	111.6(8)		N118	N90	106.1(8)
	N80	N135	94.2(7)		N118	N59	106.5(7)
	N62	N135	115.0(8)		N90	N59	104.3(9)
Si5	N127	N17	109.6(8)	Si32	N97	N18	111.9(9)
	N127	N1	109.0(8)		N97	N71	112.6(9)
	N127	N4	115.1(7)		N97	N56	108.3(9)
	N17	N1	112.1(9)		N18	N71	104.4(8)
	N17	N4	95.6(8)		N18	N56	104.4(9)
	N1	N4	114.8(8)		N71	N56	115.0(8)
Si6	N19	N76	112.8(8)	Si33	N36	N96	105(1)
	N19	N11	109.3(7)		N36	N84	113.0(9)
	N19	N107	113.2(8)		N36	N77	114(1)
	N76	N11	110.4(8)		N96	N84	107(1)
	N76	N107	94.7(8)		N96	N77	108.0(9)
	N11	N107	115.7(8)		N84	N77	109.1(8)
Si7	N70	N83	107.8(9)	Si34	N65	N91	115.6(9)
	N70	N11	105.8(7)		N65	N24	113.7(8)
	N70	N115	106.8(8)		N65	N116	110.6(9)
	N83	N11	120.5(8)		N91	N24	107.0(9)
	N83	N115	107.5(9)		N91	N116	104(1)
	N11	N115	107.7(8)		N24	N116	104.5(9)
Si8	N55	N88	106.9(8)	Si35	N122	N111	105.6(9)
	N55	N7	111.7(7)		N122	N104	113.1(9)

	N55	N67	106.2(8)		N122	N14	106(1)
	N88	N7	111.5(7)		N111	N104	115(1)
	N88	N67	105.8(7)		N111	N14	104.2(8)
	N7	N67	114.3(7)		N104	N14	112.2(9)
Si9	N46	N120	108.9(8)	Si36	N28	N24	106.5(9)
	N46	N8	110.4(8)		N28	N102	105.5(9)
	N46	N117	106.1(8)		N28	N87	122(1)
	N120	N8	111.5(7)		N24	N102	112(1)
	N120	N117	104.7(8)		N24	N87	104.3(9)
	N8	N117	114.9(7)		N102	N87	106.5(9)
Si10	N41	N112	114.6(8)	Si37	N105	N19	105.3(8)
	N41	N59	119.0(8)		N105	N27	109.9(9)
	N41	N107	109.6(8)		N105	N93	108.2(9)
	N112	N59	105.5(7)		N19	N27	107.1(9)
	N112	N107	104.3(8)		N19	N93	118.1(8)
	N59	N107	102.3(8)		N27	N93	108.1(9)
Si11	N80	N85	104.3(8)	Si38	N94	N110	107(1)
	N80	N67	111.5(7)		N94	N48	114.8(8)
	N80	N43	104.5(8)		N94	N85	103.0(9)
	N85	N67	113.5(8)		N110	N48	110.0(9)
	N85	N43	105.9(8)		N110	N85	106(1)
	N67	N43	116.2(7)		N48	N85	115.2(8)
Si12	N10	N100	110(1)	Si39	N9	N5	112(1)
	N10	N69	105.6(8)		N9	N98	109(1)
	N10	N58	107.9(8)		N9	N29	105.6(8)
	N100	N69	108.0(9)		N5	N98	111(1)
	N100	N58	108.7(9)		N5	N29	109.2(8)
	N69	N58	116.8(9)		N98	N29	110.2(8)
Si13	N76	N50	103.8(9)	Si40	N56	N28	106.7(9)
	N76	N74	112.2(8)		N56	N21	109.3(8)
	N76	N134	105.2(8)		N56	N108	110.2(9)
	N50	N74	112.6(9)		N28	N21	108.7(8)
	N50	N134	105.9(8)		N28	N108	109.1(9)
	N74	N134	116.1(8)		N21	N108	112.6(8)
Si14	N132	N114	117.5(7)	Si41	N96	N23	115.2(9)
	N132	N91	113.9(8)		N96	N50	105(1)
	N132	N135	109.1(7)		N96	N130	105(1)
	N114	N91	106.6(9)		N23	N50	114.2(8)
	N114	N135	103.4(8)		N23	N130	111.7(9)
	N91	N135	105.2(9)		N50	N130	104.8(8)
Si15	N2	N123	108.3(9)	Si42	N51	N77	116.1(9)
	N2	N62	105.3(9)		N51	N43	118.1(9)
	N2	N32	107.9(8)		N51	N54	108.6(8)
	N123	N62	107.6(9)		N77	N43	101.4(9)
	N123	N32	108.3(8)		N77	N54	104.0(9)

	N62	N32	119.0(8)		N43	N54	107.4(8)
Si16	N127	N131	120(1)	Si43	N45	N36	116(1)
	N127	N44	106.4(8)		N45	N13	110(2)
	N127	N82	106.2(8)		N45	N37	109.7(9)
	N131	N44	108.0(9)		N36	N13	110(1)
	N131	N82	106.5(9)		N36	N37	107.7(9)
	N44	N82	109.1(9)		N13	N37	102.4(9)
Si17	N89	N6	104.4(8)	Si44	N71	N84	112.1(8)
	N89	N124	103.5(9)		N71	N95	110.7(9)
	N89	N79	109.3(8)		N71	N38	103.5(8)
	N6	N124	108.9(9)		N84	N95	110.5(9)
	N6	N79	103.9(9)		N84	N38	108(1)
	N124	N79	125.2(9)		N95	N38	112(1)
Si18	N57	N49	107.4(8)	Si45	N68	N54	112(1)
	N57	N42	116.4(8)		N68	N60	115.2(9)
	N57	N4	103.7(9)		N68	N112	113.9(8)
	N49	N42	114.2(7)		N54	N60	102.8(9)
	N49	N4	104.3(8)		N54	N112	103.4(8)
	N42	N4	109.7(8)		N60	N112	108.1(9)
Si19	N61	N113	107.7(7)	Si46	N130	N126	109.1(9)
	N61	N106	110.6(8)		N130	N114	108.2(8)
	N61	N74	106.1(8)		N130	N103	105(1)
	N113	N106	111.3(8)		N126	N114	114.9(9)
	N113	N74	106.2(8)		N126	N103	113.0(9)
	N106	N74	114.5(8)		N114	N103	105.8(8)
Si20	N73	N121	107.6(9)	Si47	N14	N101	109(1)
	N73	N1	105.2(9)		N14	N134	107.8(8)
	N73	N20	109.5(9)		N14	N97	105.9(9)
	N121	N1	120.0(8)		N101	N134	117.3(8)
	N121	N20	106.9(7)		N101	N97	113.0(9)
	N1	N20	107.4(9)		N134	N97	103.1(8)
Si21	N35	N87	111.3(9)	Si48	N64	N105	107.2(9)
	N35	N52	110.4(9)		N64	N70	105.8(8)
	N35	N39	108.1(9)		N64	N12	123(1)
	N87	N52	108.1(9)		N105	N70	106.8(9)
	N87	N39	117.1(8)		N105	N12	107.0(9)
	N52	N39	101.4(9)		N70	N12	105.7(9)
Si22	N5	N86	117.2(9)	Si49	N30	N119	104(1)
	N5	N122	105(1)		N30	N99	104(1)
	N5	N90	108.8(9)		N30	N66	109.3(9)
	N86	N122	104.5(9)		N119	N99	108.2(8)
	N86	N90	111.1(9)		N119	N66	124.7(9)
	N122	N90	109.9(9)		N99	N66	105.0(9)
Si23	N86	N40	103.2(9)	Si50	N9	N45	110(2)
	N86	N16	110.1(9)		N9	N3	113(1)

	N86	N26	109.5(8)		N9	N94	106(1)
	N40	N16	114.0(9)		N45	N3	108(1)
	N40	N26	108.5(9)		N45	N94	112(1)
	N16	N26	111.1(9)		N3	N94	107(1)
Si24	N72	N15	108(1)	Si51	N44	N73	106.5(9)
	N72	N115	111.1(9)		N44	N75	107.0(7)
	N72	N61	115.3(8)		N44	N129	107.1(9)
	N15	N115	106.5(9)		N73	N75	106.2(9)
	N15	N61	108.4(8)		N73	N129	107.0(9)
	N115	N61	107.3(8)		N75	N129	122(8)
Si25	N31	N30	108(1)	Si52	N92	N109	108(1)
	N31	N88	114.8(9)		N92	N113	109.5(8)
	N31	N100	110.2(8)		N92	N27	108.2(9)
	N30	N88	108.8(9)		N109	N113	114.2(8)
	N30	N100	108.7(9)		N109	N27	110.1(9)
	N88	N100	106.1(9)		N113	N27	106.7(9)
Si26	N33	N57	116.6(8)	Si53	N47	N46	115.4(9)
	N33	N102	113.0(8)		N47	N6	107.1(9)
	N33	N110	110.2(9)		N47	N82	112.5(8)
	N57	N102	106.2(9)		N46	N6	107.3(9)
	N57	N110	106.0(9)		N46	N82	106.8(8)
	N102	N110	103.9(9)		N6	N82	107.3(8)
Si27	N34	N133	116.4(9)	Si54	N17	N111	105.7(8)
	N34	N116	111.0(9)		N17	N117	113.2(8)
	N34	N3	115.2(8)		N17	N133	103.8(9)
	N133	N116	104.4(9)		N111	N117	111.0(7)
	N133	N3	102.2(9)		N111	N133	107.2(8)
	N116	N3	106.6(9)		N117	N133	115.3(8)

Weiterführende Daten zum Gerüstsilicat $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ in $R\bar{3}$ (Modell 2 mit Fehlordnung)

Weiterführende Informationen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Depotnummer CSD-420200 für $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ in $R\bar{3}$ (Modell 2).

Tabelle 15.25: Bindungslängen der Ce-Atome in $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($R\bar{3}$, Modell 2)

Ce1A	N6	2.25(3)	Ce4	N9	3.02(3)	Ce8	N4	2.74(2)
	N6	2.32(2)		N15	3.10(2)		N2	2.86(3)
	N16	2.56(3)		N2	2.43(3)		N1	3.01(2)
Ce1B	N6	3.19(2)	Ce5	N23B	2.44(3)	Ce9	N9	2.40(3)
	N6	2.34(2)		N14	2.60(2)		N21B	2.53(4)
	N6	2.40(3)		N22	2.60(4)		N21A	2.59(4)
	N6	2.54(2)		N10	2.81(2)		N17	2.60(2)
	N16	2.58(2)		N12	2.84(2)		N1	2.67(2)
Ce2	N19	2.96(2)	Ce6	N23A	2.84(4)	Ce10	N4	2.79(2)
	N19	2.53(2)		N18	2.43(2)		N13	2.96(3)
	N15	2.59(2)		N10	2.47(2)		N5	3.12(3)
	N3	2.61(2)		N21B	2.53(2)		N11	3.19(3)
	N20	2.63(2)		N21A	2.66(3)		N21A	2.31(4)
	N16	2.66(3)		N5	2.74(3)		N13	2.424(1)
	N16	2.67(2)		N13	2.80(3)		N13	2.463(1)
Ce3	N12	2.78(2)	Ce7	N2	2.83(3)	Ce11	N18	2.66(2)
	N1	2.33(2)		N4	2.87(2)		N17	2.71(2)
	N2	2.33(3)		N15	2.46(2)		N21A	2.76(5)
	N9	2.57(3)		N12	2.47(2)		N18	3.06(2)
	N7	2.59(3)		N23A	2.53(5)		N22	3.07(5)
	N3	2.61(2)		N23B	2.57(3)		N21B	3.15(4)
	N10	2.65(2)		N16	2.632(9)		N17	3.19(2)
	N8	2.66(2)		N14	2.67(2)		N7	2.36(3)
Ce4	N23B	2.34(4)	Ce8	N11	2.73(3)	Ce11	N8	2.36(2)
	N22	2.44(4)		N20	2.92(2)		N4	2.68(2)
	N1	2.46(3)		N9	2.43(2)		N5	2.69(3)
	N11	2.48(2)		N10	2.48(3)		N8	2.75(2)
	N3	2.74(2)		N5	2.55(2)		N7	2.76(3)
	N23A	2.93(5)		N7	2.60(3)		N13	3.00(1)
	N17	2.96(2)		N8	2.60(3)			

Tabelle 15.26: Bindungslängen der Si-Atome in $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($R\bar{3}$, Modell 2)

Si1A	N14	1.70(4)	Si4	N5	1.73(3)
	N11	1.70(3)		N7	1.74(3)
	N22	1.70(3)	Si5	N19	1.71(2)
	N21B	1.73(2)		N12	1.71(2)
Si1B	N21A	1.73(2)		N15	1.72(2)
	N14	1.74(3)		N20	1.73(2)
	N11	1.75(3)	Si6	N3	1.72(2)
	N23A	1.85(3)		N15	1.73(2)
Si2A	N17	1.58(2)		N11	1.73(2)
	N18	1.70(3)		N9	1.73(3)
	N23A	1.70(6)	Si7	N10	1.66(3)
	N22	1.71(4)		N12	1.72(2)
Si2B	N23B	1.72(5)		N14	1.75(2)
	N21B	1.73(3)		N3	1.75(2)
	N17	1.74(2)	Si8	N19	1.70(2)
	N18	1.83(3)		N6	1.74(2)
Si3	N17	1.67(2)		N20	1.75(2)
	N13	1.69(3)		N16	1.79(2)
	N4	1.70(2)	Si9	N5	1.69(3)
	N1	1.70(3)		N18	1.72(2)
Si4	N8	1.72(3)		N2	1.73(3)
	N4	1.73(2)		N13	1.73(3)

Tabelle 15.27: Bindungswinkel N-Si-N in $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($R\bar{3}$, Modell 2)

Si1A	N14	N11	109(2)	Si4	N4	N5	109(2)	
	N14	N22	107(2)		N4	N7	105.8(8)	
	N14	N21B	115(2)		N5	N7	102(2)	
	N11	N22	97(2)		Si5	N19	N12	113.4(8)
	N11	N21B	113(2)			N19	N15	102.5(8)
	N22	N21B	114(2)			N19	N20	116.9(8)
Si1B	N21A	N14	120(2)	Si6	N12	N15	111.3(8)	
	N21A	N11	114(2)		N12	N20	108.2(7)	
	N21A	N23A	110(2)		N15	N20	103.9(8)	
	N14	N11	105(2)		N3	N15	105.4(7)	
	N14	N23A	101(2)		N3	N11	101.2(8)	
	N11	N23A	104(2)		N3	N9	111.2(8)	
Si2A	N17	N18	117(2)	Si7	N15	N11	106.1(8)	
	N17	N23A	112(2)		N15	N9	117(2)	
	N17	N22	100(2)		N11	N9	114(1)	
	N18	N23A	116(3)		N10	N12	113.1(9)	
	N18	N22	116(2)		N10	N14	116(1)	
	N23A	N22	93(2)		N10	N3	109.1(8)	
Si2B	N23B	N21B	115(2)	Si8	N12	N14	103(9)	
	N23B	N17	108(2)		N12	N3	104.7(7)	
	N23B	N18	123(2)		N14	N3	110.0(8)	
	N21B	N17	107(2)		N19	N6	101.4(9)	
	N21B	N18	99(2)		N19	N20	115.8(7)	
	N17	N18	103(1)		N19	N16	110.7(7)	
Si3	N17	N13	108.5(8)	Si9	N6	N20	108.5(9)	
	N17	N4	110.8(7)		N6	N16	112.5(7)	
	N17	N1	112.1(9)		N20	N16	107.9(7)	
	N13	N4	103.9(8)		N5	N18	106(1)	
	N13	N1	110(2)		N5	N2	101(2)	
	N4	N1	111.1(9)		N5	N13	113(2)	
Si4	N8	N4	107.0(8)	Si9	N18	N2	121.8(9)	
	N8	N5	110(2)		N18	N13	106.8(9)	
	N8	N7	123(2)		N2	N13	108.9(9)	

Weiterführende Daten zum Gerüstsilicat $\text{Pr}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ in $P\bar{1}$

Weiterführende Informationen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (e-mail: crysdta@fiz-karlsruhe.de) unter der Depotnummer CSD-420201 für $\text{Pr}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ in $P\bar{1}$.

Rietveldverfeinerung von $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ (Modell 1 und 2)

Tabelle 15.28: Gitterparameter und Gütefaktoren der Rietveldverfeinerungen von $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$

	$\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ (Modell 1, $P\bar{1}$)	$\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ (Modell 2, $R\bar{3}$)
<i>Gitterparameter</i>		
a [Å]	13.025(6)	43.4233(7)
b [Å]	25.50(2)	43.4233(7)
c [Å]	25.50(2)	6.5069(2)
α [°]	117.124(5)	90
β [°]	100.014(3)	90
γ [°]	99.629(5)	120
Volumen V [Å ³]	7124(8)	10625.5(4)
verfeinerte Parameter	43	127
<i>Gütefaktoren</i>		
wR_p, R_p	0.0383; 0.0301	0.0551; 0.0434
R_p	0.0229	0.0515

Weiterführende Daten zum Gerüstsilicat $Y_2[Si_4N_6C]$

Tabelle 15.29: Verfeinerte Ortsparameter mit Wyckoff-Positionen der Atome von $Y_2[Si_4N_6C]$

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Y(1)	4e	1.15995(7)	-0.08547(3)	0.41972(3)	0.00970(8)
Y(2)	4e	0.83072(7)	0.06532(3)	0.09518(4)	0.01138(8)
Si(1)	4e	0.5042(2)	-0.01961(8)	0.24940(9)	0.0087(2)
Si(2)	4e	1.3349(2)	0.2869(2)	0.57953(9)	0.0086(2)
Si(3)	4e	0.8240(2)	0.2278(1)	0.3411(1)	0.0094(2)
Si(4)	4e	1.2990(2)	0.20657(9)	0.32418(9)	0.0092(2)
N(1)	4e	0.9834(7)	0.2644(3)	0.2554(3)	0.0097(6)
N(2)	4e	1.4589(6)	0.2116(4)	0.4909(3)	0.0147(6)
N(3)	4e	0.9951(6)	0.2894(3)	0.4992(3)	0.0105(5)
N(4)	4e	0.8001(6)	0.0532(3)	0.3626(3)	0.0102(5)
N(5)	4e	0.4405(6)	0.0456(3)	0.1010(3)	0.0098(5)
N(6)	4e	0.2608(6)	0.0371(3)	0.2779(3)	0.0111(5)
C(1)	4e	0.5219(7)	-0.2079(3)	0.2523(3)	0.0080(5)

Tabelle 15.30: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Atome in $Y_2[Si_4N_6C]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y(1)	0.0103(2)	0.0103(2)	0.0084(2)	0.0011(2)	0.0045(2)	0.0019(2)
Y(2)	0.0105(2)	0.0132(2)	0.0098(2)	-0.0016(2)	0.0045(2)	-0.0024(2)
Si(1)	0.0097(5)	0.0090(4)	0.0071(4)	0.0007(4)	0.0040(3)	0.0003(4)
Si(2)	0.0082(5)	0.0094(4)	0.0074(5)	-0.0008(4)	0.0031(4)	0.0004(4)
Si(3)	0.0082(5)	0.0107(4)	0.0082(5)	-0.0001(4)	0.0033(4)	-0.0002(4)
Si(4)	0.0097(5)	0.0100(4)	0.0079(5)	0.0007(3)	0.0043(4)	0.0007(3)
N(1)	0.009(2)	0.013(2)	0.008(2)	0.002(1)	0.004(2)	0.004(2)
N(2)	0.012(2)	0.024(2)	0.008(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.008(2)
N(3)	0.010(2)	0.013(2)	0.008(2)	-0.001(2)	0.004(2)	0.001(2)
N(4)	0.011(2)	0.007(2)	0.008(2)	0.002(1)	0.001(2)	-0.001(1)
N(5)	0.014(2)	0.007(2)	0.009(2)	-0.000(2)	0.006(2)	0.001(2)
N(6)	0.010(2)	0.012(2)	0.012(2)	-0.001(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C(1)	0.008(2)	0.008(2)	0.007(2)	0.000(2)	0.002(2)	-0.001(2)

Tabelle 15.31: Interatomare Abstände [\AA] und Bereiche der Tetraederwinkel [$^\circ$] in $Y_2[Si_4N_6C]$

Y(1)	- N(2)	2.331(4)	Si(2)	- N(2)	1.721(5)
	- N(4)	2.337(4)		- N(5)	1.745(4)
	- N(1)	2.344(4)		- N(3)	1.753(4)
	- N(6)	2.378(5)		- C(1) ^[4]	1.907(4)
	- N(4)	2.494(5)			
	- N(3)	2.589(4)			
Y(2)	- N(3)	2.326(4)	Si(3)	- N(1)	1.735(5)
	- N(5)	2.347(4)		- N(3)	1.743(4)
	- N(5)	2.359(4)		- N(4)	1.761(4)
	- N(6)	2.412(3)	- C(1) ^[4]	1.897(4)	
	- N(1)	2.571(4)			
	- N(2)	2.927(4)			
Si(1)	- N(5)	1.731(4)	Si(4)	- N(2)	1.719(4)
	- N(6)	1.731(5)		- N(1)	1.730(4)
	- N(4)	1.753(3)		- N(6)	1.742(4)
	- C(1) ^[4]	1.865(4)		- C(1) ^[4]	1.901(5)
			N^[2] - Si - N^[2]	103.2(2)–113.4(2)	
			C^[4] - Si - N^[2]	105.8(2)–114.6(2)	

Weiterführende Daten zum röhrenartigen Silicat $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

Tabelle 15.32: Wyckoff-Positionen, verfeinerte Besetzungsfaktoren, Ortsparameter und Auslenkungsparameter von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6\text{O}_6$

Atom	Wyckoff	SOF	x	y	z	U [Å ²]
Ce1A	2i	0.823	0.9803(2)	0.9258(2)	0.1131(2)	
Ce1B	2i	0.177	0.975(2)	0.902(2)	0.150(2)	
Ce2	2i		0.2098(2)	0.50262(3)	0.07787(3)	
Ce3	2i		0.2871(2)	0.77325(3)	-0.34738(3)	
Ce4	2i		0.5710(2)	0.89739(4)	-0.03953(3)	
Ce5	2i		0.6961(2)	0.86748(3)	-0.25952(3)	
Ce6	2i		0.1601(2)	1.01714(4)	-0.33725(3)	
Ce7	2i		-0.2115(2)	0.30615(4)	0.11709(3)	
Ce8	2i		0.3000(2)	0.92908(4)	-0.52936(3)	
Ce9	2i		1.0694(2)	0.65268(4)	0.20857(3)	
Ce10	2i		0.4450(2)	0.77418(4)	-0.66415(3)	
Ce11	2i		0.6373(2)	0.64566(4)	0.07966(3)	
Ce12	2i		-0.1122(2)	0.72749(4)	-0.50318(3)	
Ce13	2i		0.5628(2)	0.54211(4)	0.33239(4)	
Ce14	2i		0.1531(2)	0.39960(4)	0.29427(4)	
Ce15	2i	0.5	0.037(2)	0.4953(7)	-0.4972(6)	
Si1	2i		-0.5795(8)	0.6362(2)	-0.4766(2)	
Si2	2i		0.1326(6)	0.8969(2)	-0.1614(2)	
Si3	2i		0.0979(6)	0.7695(2)	0.0342(2)	
Si4	2i		0.6745(6)	0.4665(2)	0.1826(2)	
Si5	2i		0.5296(6)	0.7889(2)	-0.8484(2)	
Si6	2i		0.2233(6)	1.1280(2)	-0.5732(2)	
Si7	2i		0.4076(6)	0.9657(2)	-0.7804(2)	
N1	2i		0.631(2)	1.0609(6)	-0.3245(5)	0.012(2)
N2	2i		0.723(2)	0.4805(6)	0.0735(5)	0.012(2)
N3	2i		0.703(2)	0.3596(7)	0.2397(6)	0.023(2)
N4	2i		0.147(2)	0.6585(5)	0.0412(5)	0.008(2)
N5	2i		0.196(2)	0.8351(5)	-0.2292(5)	0.010(2)
N6	2i		0.360(2)	0.9666(5)	-0.1811(5)	0.010(2)
N7	2i		0.178(2)	1.1147(6)	-0.4697(5)	0.012(2)
N8	2i		0.165(3)	0.5889(9)	-0.4181(9)	0.040(3)
N9	2i		0.811(2)	0.7897(5)	0.0878(5)	0.008(2)
N10	2i		-0.334(3)	0.5908(9)	-0.4193(8)	0.039(3)
N11	2i		0.113(2)	0.8368(6)	-0.0635(6)	0.013(2)
N12	2i		0.375(2)	0.7533(6)	-0.5027(6)	0.014(2)
N13	2i		1.542(2)	0.6907(6)	0.2286(5)	0.010(2)
N14	2i		0.312(2)	0.7891(5)	0.0877(5)	0.009(2)
N15	2i		0.890(2)	0.5252(6)	0.1996(5)	0.012(2)
N16	2i		-0.014(2)	0.9209(5)	-0.3976(5)	0.008(2)

N17	2i		0.386(2)	0.5252(6)	0.2011(5)	0.014(2)
N18	2i		0.857(2)	0.9666(5)	-0.1806(5)	0.010(2)
N19	2i		-0.200(2)	0.7620(6)	-0.3647(5)	0.010(2)
N20	2i		0.489(2)	0.9212(5)	-0.3967(5)	0.009(2)
N21	2i		0.467(2)	0.8795(6)	-0.8176(5)	0.012(2)
N22	2i	0.5	-0.421(7)	0.612(2)	-0.563(2)	0.043(6)
O22	2i	0.5	-0.606(6)	0.615(2)	-0.564(2)	0.048(6)
O1A	2i	0.655	0.945(3)	0.7993(8)	0.3059(8)	0.018(2)
O1B	2i	0.345	0.968(5)	0.715(15)	0.339(2)	0.018(2)
O2A	2i	0.573	-0.678(4)	0.262(2)	0.095(2)	0.030(3)
O2B	2i	0.427	0.275(5)	0.323(2)	0.125(2)	0.030(3)
O3	2i		0.249(2)	0.9999(6)	-0.0004(5)	0.024(2)

Tabelle 15.33: Verfeinerte Auslenkungsparameter von $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1A	0.0116(4)	0.0089(6)	0.012(2)	-0.0006(3)	-0.0014(4)	-0.0051(7)
Ce1B	0.012(2)	0.017(4)	0.04(1)	0.004(2)	-0.007(2)	-0.023(6)
Ce2	0.0090(3)	0.0077(2)	0.0080(2)	-0.0011(2)	-0.0007(2)	-0.0027(2)
Ce3	0.0102(3)	0.0084(2)	0.0076(2)	-0.0016(2)	-0.0008(2)	-0.0022(2)
Ce4	0.0140(3)	0.0101(3)	0.0077(2)	-0.0016(2)	-0.0009(2)	-0.0016(2)
Ce5	0.0093(3)	0.0101(2)	0.0084(2)	-0.0011(2)	-0.0005(2)	-0.0038(2)
Ce6	0.0092(3)	0.0123(3)	0.0070(2)	-0.0022(2)	-0.0008(2)	-0.0015(2)
Ce7	0.0203(4)	0.0074(2)	0.0068(2)	-0.0011(2)	-0.0007(2)	-0.0023(2)
Ce8	0.0095(3)	0.0106(3)	0.0069(2)	-0.0017(2)	-0.0004(2)	-0.0021(2)
Ce9	0.0111(3)	0.0094(2)	0.0100(2)	-0.0013(2)	-0.0009(2)	-0.0029(2)
Ce10	0.0223(4)	0.0084(2)	0.0093(2)	-0.0009(2)	-0.0007(2)	-0.0034(2)
Ce11	0.0102(3)	0.0072(2)	0.0123(2)	-0.0009(2)	-0.0013(2)	-0.0032(2)
Ce12	0.0139(3)	0.0094(2)	0.0097(2)	-0.0013(2)	-0.0010(2)	-0.0027(2)
Ce13	0.0194(4)	0.0120(3)	0.0109(3)	-0.0017(2)	-0.0012(2)	-0.0022(2)
Ce14	0.0177(4)	0.0135(3)	0.0152(3)	-0.0030(2)	-0.0029(2)	0.0031(2)
Ce15	0.035(5)	0.032(2)	0.040(2)	0.016(2)	-0.015(2)	-0.022(2)
Si1	0.031(2)	0.017(2)	0.023(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.005(2)
Si2	0.008(2)	0.008(2)	0.006(2)	0.0002(9)	-0.0010(9)	-0.0026(9)
Si3	0.009(2)	0.008(2)	0.006(2)	-0.0026(9)	-0.0016(9)	-0.0013(9)
Si4	0.012(2)	0.007(2)	0.008(2)	-0.0019(9)	-0.001(2)	-0.0014(9)
Si5	0.010(2)	0.009(2)	0.005(2)	-0.001(2)	-0.0011(9)	-0.0012(9)
Si6	0.012(2)	0.008(2)	0.006(2)	-0.0013(9)	-0.0012(9)	-0.0014(9)
Si7	0.009(2)	0.008(2)	0.007(2)	-0.0014(9)	0.0002(9)	-0.0024(9)

Tabelle 15.34: Bindungslängen der Ce-Atome in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6 [\text{\AA}]$

Ce1A	- O3	2.36(1)	Ce8	- N1	2.44(1)
	- O3	2.373(9)		- N16	2.60(1)
	- N18	2.69(2)		- N20	2.61(1)
	- N9	2.69(2)		- N12	2.70(1)
	- N6	2.702(9)		- N16	2.71(1)
	- N14	2.70(1)		- N20	2.71(1)
	- N21	2.97(2)		- N7	2.82(1)
	- N21	2.99(1)		- N7	2.82(2)
Ce1B	- N18	2.66(3)	Ce9	- N17	2.47(1)
	- N6	2.68(2)		- N15	2.48(2)
	- O1A	2.69(3)		- O1B	2.68(3)
	- N9	2.70(3)		- N4	2.82(1)
	- N14	2.70(3)		- N13	2.83(1)
	- N21	2.77(2)		- N13	2.85(2)
	- N21	2.81(2)		- N14	2.86(1)
	- O3	2.90(3)		- N9	2.87(1)
	- O3	2.90(3)	Ce10	- N13	2.55(2)
Ce2	- N4	2.37(1)		- N1	2.57(1)
	- N2	2.50(1)		- O22A	2.65(3)
	- N15	2.58(1)		- N21	2.66(1)
	- N17	2.61(2)		- N12	2.67(2)
	- O2B	2.73(3)		- N22B	2.71(3)
	- N2	2.76(2)		- O1A	2.77(2)
	- N2	2.76(2)		- O1A	2.80(2)
Ce3	- N3	2.36(1)		- O1B	2.86(3)
	- N5	2.48(1)		- O1B	2.91(3)
	- N20	2.64(1)	Ce11	- N2	2.66(1)
	- N16	2.64(1)		- N14	2.69(1)
	- N12	2.75(2)		- N9	2.70(1)
	- N19	2.75(1)		- N15	2.73(1)
	- N19	2.77(2)		- N17	2.74(1)
Ce4	- O3	2.37(1)		- N4	2.78(1)
	- O3	2.38(2)		- N4	2.82(1)
	- N18	2.70(1)		- N13	2.82(1)
	- N6	2.70(1)		- O2A	2.91(2)
	- N9	2.71(1)	Ce12	- N7	2.41(1)
	- N14	2.71(1)		- N19	2.57(1)
	- O2A	2.94(2)		- N10	2.60(2)
	- N11	2.96(1)		- N8	2.64(2)
	- N11	2.96(2)		- O1B	2.75(3)
Ce5	- N20	2.62(1)		- N12	2.76(2)
	- N16	2.63(1)		- N12	2.76(2)
	- N6	2.70(1)	Ce13	- O22A	2.41(3)
Ce5	- N18	2.71(2)	Ce13	- N22B	2.42(4)

	- N19	2.78(2)		- N13	2.50(1)
	- N5	2.80(1)		- N8	2.56(2)
	- N5	2.81(1)		- N10	2.59(2)
	- O2A	2.94(2)		- N17	2.70(2)
	- N1	2.95(1)		- N15	2.72(1)
Ce6	- N7	2.33(1)	Ce14	- N19	2.50(1)
	- N20	2.47(1)		- N17	2.55(1)
	- N16	2.49(2)		- N15	2.56(1)
	- N1	2.84(2)		- N8	2.56(2)
	- N1	2.85(2)		- N10	2.56(2)
	- N6	2.89(1)		- N3	3.00(2)
	- N18	2.89(1)		- N3	3.02(2)
	- N5	2.94(1)	Ce15	- N10	2.52(2)
Ce7	- N3	2.47(2)		- N8	2.56(3)
	- N5	2.49(1)		- N22B	2.61(4)
	- N4	2.58(1)		- N8	2.73(3)
	- N2	2.65(1)		- N10	2.76(2)
	- N11	2.68(2)		- O22A	2.83(4)
	- O2B	2.75(3)		- N22B	3.01(4)
	- O2B	2.76(3)		- O22A	3.05(4)
	- O2A	2.87(3)			
	- O2A	2.88(3)			

Tabelle 15.35: Bindungslängen der Si-Atome in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6 \text{O}_6$ [Å]

Si1	- O22A	1.67(4)	Si4	- N15	1.74(2)
	- N10	1.72(2)		- N2	1.80(1)
	- N22B	1.72(4)	Si5	- N21	1.67(2)
	- N8	1.73(2)		- N13	1.72(1)
	- N12	1.78(1)		- N9	1.74(1)
Si2	- N11	1.66(1)		- N14	1.74(2)
	- N5	1.72(1)	Si6	- N7	1.71(1)
	- N18	1.73(1)		- N16	1.71(2)
	- N6	1.74(2)		- N20	1.72(1)
Si3	- N11	1.69(1)		- N19	1.76(1)
	- N14	1.72(2)	Si7	- N21	1.67(2)
	- N9	1.72(1)		- N1	1.71(1)
	- N4	1.73(1)		- N6	1.73(1)
Si4	- N3	1.69(2)		- N18	1.75(1)
	- N17	1.73(1)			

Tabelle 15.36: Bindungswinkel N-Si-N in $\text{Ce}_{29}[\text{Si}_8\text{N}_{20}][\text{SiN}_4]_5[\text{SiN}_3\text{O}]_6$ [°]

Si1	O22A	N10	124(2)	Si4	N3	N17	114.1(6)
	O22A	N8	98(2)		N3	N15	113.1(6)
	O22A	N12	104(2)		N3	N2	113.1(5)
	N10	N8	105.4(8)		N17	N15	104.7(6)
	N10	N12	112.2(7)		N17	N2	106.1(5)
	N8	N12	113.0(7)		N15	N2	104.8(5)
Si1	N10	N22B	93(2)	Si5	N21	N13	115.8(5)
	N10	N8	105.4(8)		N21	N9	110.4(5)
	N10	N12	112.2(7)		N21	N14	110.2(5)
	N22B	N8	126(2)		N13	N9	108.1(5)
	N22B	N12	105(1)		N13	N14	108.4(5)
	N8	N12	113.0(7)		N9	N14	103.3(5)
Si2	N11	N5	113.4(5)	Si6	N7	N16	111.5(5)
	N11	N18	109.7(5)		N7	N20	112.2(5)
	N11	N6	110.1(5)		N7	N19	114.9(5)
	N5	N18	109.2(5)		N16	N20	104.9(5)
	N5	N6	109.3(5)		N16	N19	106.4(5)
	N18	N6	104.8(5)		N20	N19	106.2(5)
Si3	N11	N14	111.0(5)	Si7	N21	N1	114.5(5)
	N11	N9	110.9(5)		N21	N6	110.5(5)
	N11	N4	114.0(5)		N21	N18	109.4(5)
	N14	N9	105.1(5)		N1	N6	109.3(5)
	N14	N4	108.0(5)		N1	N18	109.7(5)
	N9	N4	107.3(5)		N6	N18	102.8(5)

16 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dipl. Chem. Christian Schmolke
Anschrift: Gollwitzerstr. 7
86157 Augsburg
Geburtsdatum und -ort: 08.04.1977 in Freiburg i. Br.
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

1987 – 1993 Wentzinger Gymnasium in Freiburg
1993 – 1994 Afton High-School in St. Louis, MO, USA
1994 – 1997 Wentzinger Gymnasium, Freiburg
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Sept. 1997 – Sept. 1998 Zivildienst im St. Carolushaus, Freiburg
Nov. 1998 – Sept. 2003 Studium der Chemie an der LMU München
Sept. 2001 – Nov. 2001 Forschungspraktikum an der Ecole Polytechnique, Palaiseau, Frankreich
Nov. 2001 – Okt. 2003 Studium der Chemie an der LMU München
Apr. 2003 – Okt. 2003 Anfertigung der Diplomarbeit „Synthese und Charakterisierung neuer Carbidonitridosilicate“ am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie der LMU München bei Prof. Dr. W. Schnick
Abschluss: Diplom
Nov. 2003 – Apr. 2008 Anfertigung der Dissertation „Niedrigkondensierte Nitrido- und Oxonitridosilicate“ am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie der LMU München bei Prof. Dr. W. Schnick

berufliche Erfahrung

Apr. 2003 – Okt. 2003 Studentische Hilfskraft am Department Chemie und Biochemie an der LMU München
Nov. 2003 – Apr. 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie und Biochemie der LMU München
seit Apr. 2008 Projektmanager im Bereich „Raw Materials“ bei der SGL Carbon GmbH

17 Literaturverzeichnis

- [1] M.H. Klaproth, *Chemische Untersuchung des Bronzits, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper*, Fünfter Band, Rottmann Berlin, **1810**, 32.
- [2] B.E. Warren, D.I. Modell, *Z. Kristallogr.* **1930**, 75, 1.
- [3] T.H. Jordan, *Nature* **1978**, 274, 544.
- [4] A.E. Ringwood, *Composition and petrology of the earth's mantle*, McGraw-Hill, New York, N.Y., **1975**, 618.
- [5] S. Maaloe, K.I. Aoki, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1975**, 63, 161.
- [6] S. Gao, T.-C. Luo, B.-R. Zhang, H.-F. Zhang, Y.-W. Han, Y.-K. Hu, Z.-D. Zhao, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, 61, 3957.
- [7] W.F. McDonough, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1990**, 101, 1–18.
- [8] F.H.S. Knowles, *Stone-worker's progress: A study of stone implements in the Pitt Rivers Museum*, Pitt Rivers Museum Occasional Papers on Technology **1953**, 6.
- [9] H. Floss, T. Terberger, *Die Steinartefakte des Magdalénien von Andernach (Mittelrhein) – Die Grabungen 1979-1983*, Marie Leidorf Verlag, Rahden Westf, **2002**.
- [10] P.C. Woodman, E. Anderson, N. Finlay, *Excavations at Ferriter's Cove, 1983-95: last foragers, first farmers in the Dingle Peninsula*, Wordwell Verlag, Dublin **1999**.
- [11] E. Boaretto, X. Wuc, J. Yuand, O. Bar-Yosefe, V. Chub, Y. Panc, K. Liuf, D. Coheng, T. Jiaoh, S. Lic, H. Gud, P. Goldbergi, S. Weinerj, *Radiocarbon dating of charcoal and bone collagen associated with early pottery at Yuchanyan Cave, Hunan Province, China*, Proceedings of the National Academy of Science **2009**, 106, 9595.
- [12] L. Zhiyan, C. Wen, *Keramik und Porzellan in China: Vom Tontopf der Steinzeitmenschen zur Porzellankunst*, Verlag für fremdsprachige Literatur, Beijing **1996**.
- [13] A. Lutz, J.F. Böttger, *A. Lutz, J.F. Böttger & die Erfindung des Porzellans*, Verl.-Ges., Dresden, **2008**.
- [14] G.W. Morey, *The Properties of Glass*, 2nd ed., Reinhold Verlag, New York, **1954**.
- [15] E.V. Sayer, R.W. Smith, *Science* **1961**, 133, 1824.
- [16] E.V. Sayre, *Some Ancient Glass Specimens with Compositions of Particular Archaeological Significance*, Brookhaven National Laboratory Verlag, New York, **1964**.
- [17] S.A. Ashton, *Ptolemaic and Roman Memphis as a Production Centre*, Left Coast Verlag, Walnut Creek, **2008**.
- [18] M. Martinon-Torres, T. Rehren, *Archaeology, History and Science; integrating approaches to ancient materials*, Left Coast Press, Walnut Creek, **2008**.

- [19] A. v. Saldern, U. Hausmann, R. Herbig, W. Otto, *Antikes Glas*, C. H. Beck Verlag, München, **2004**.
- [20] M.H. Morgan, *The Ten Books on Architecture*, Harvard University Verlag, Cambridge, **1914**.
- [21] J. Stark, W. Bernd, *Geschichte der Baustoffe*, Bauverlag BV GmbH, Gütersloh, Berlin, **2001**.
- [22] G. Haegermann, G. Huberti, H. Möll, *Vom Caementum zum Zement*, Bauverlag BV GmbH, Gütersloh, Berlin, **1964**.
- [23] K.L. Löwenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, Elsevier Scientific, New York, **1973**.
- [24] L.M. Angus-Butterworth, *The manufacture of glass*, Pitman Verlag, London, **1948**.
- [25] J.L. Moro, M. Rottner, B. Alihodzic, M. Weißbach, *Baukonstruktion - vom Prinzip zum Detail*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
- [26] A.Hilbig, C.Oestreich, E.Müller, P.Skupien, E.Brendler, *Faserverstärkte Geopolymere, in: "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde"*, M. Schlimmer, DGM-Tagungsband, Kassel, **2005**, 185.
- [27] W. Bolz, *Glaskeramik*, Empress-Verlag, Zeitlofs, **1988**.
- [28] F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1951**, 34, 235.
- [29] P.W. McMillan, *Glass Technology*, **1974**, 15, 5.
- [30] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [31] R. Zazenski, W.H. Ashton, D. Briggs, M. Chudkowski, J.W. Kelse, L. Maceachern, E.F. Mccarthy, M.A. Nordhauser, M.T. Roddy, N.M. Teetsel, A.B. Wells, S.D. Gettings, *Reg. Tox. Pharm.* **1995**, 21, 218.
- [32] L. Bernhard, *Das Wasserglas, seine Darstellung und Anwendung*, Herausgeber: H. Bechhold, Frankfurt, **1893**.
- [33] L. Puppe und W. Büchner, *Naturwissenschaften*, **1983**, 71, 192.
- [34] Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 896.
- [35] U. Zoller, P. Sosis, *Handbook of Detergents, Part F: Production*, CRC Press Verlag, USA **2008**.
- [36] C.J. Rhodes, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **2007**, 103, 287.
- [37] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1399.
- [38] L. Puppe, *Chem. i. u. Zeit* **2004**, 20, 117.
- [39] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, 418, 514.

- [40] A. Hauer, *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, Springer Netherlands Verlag, **2007**.
- [41] W.E. Höper, *Asbest in der Moderne: industrielle Produktion, Verarbeitung, Verbot, Substitution und Entsorgung*, Waxmann Verlag, Münster, **2008**.
- [42] G. Routschka, H. Wuthnow, *Feuerfeste Werkstoffe*, Vulkan Verlag, Essen, **2007**.
- [43] W.-I. Ratzel, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 65, 86.
- [44] S.C. Carniglia, G.L. Barna, *Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications*, Noyes Publications, USA, **1992**.
- [45] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [46] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [47] R.J. Hussey, J. Wilson, *Advanced Technical Ceramics Directory and Databook*, Springer Verlag, Berlin, **1998**.
- [48] B.K. Meyer, *Eur. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 74.
- [49] D.W. Richardson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, Tyler & Francis Group, US, **2006**.
- [50] F.L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 245.
- [51] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1579.
- [52] K.K. Chalwa, *Ceramic Matrix Composites*, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- [53] A.W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [54] P.G. Neudeck, *J. Electron. Mater.*, **1995**, 24, 283.
- [55] Y.T. Yang, K.L. Ekinici, X.M. H.Huang, L.M. Schiavone, M.L. Roukes, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 162.
- [56] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin, **1985**.
- [57] E. Schiebold, *Kristallstruktur der Silikate*, Springer Verlag, Berlin, **2007**, 219.
- [58] W. Noll, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **1936**, 48, 210.
- [59] E.W. Radoslovich, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 919.
- [60] G.W. Brindley, G.C. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, **1980**.
- [61] P.H. Ribbe, G.V. Gibbs, *Am. Mineral.* **1969**, 54, 376.
- [62] N.A. Sandomirskii, M.A. Simonov, N.V. Belov., *Sov. Phys. Dokl.* **1976**, 21, 618.
- [63] S. Menchetti, C. Sabelli, *Am. Mineral.* **1979**, 64, 383.
- [64] I. Hassan, R.C. Peterson, H.D. Grundy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 827.

- [65] N. Story-Maskelyne, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1870**, 160, 189; *Proc. Roy. Soc.* **1870**, 18, 146.
- [66] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures, Vol. 1*, Interscience Publishers, New York, **1963**.
- [67] J. Bauer, J. Fiala, R. Hrichova, *Am. Mineral.* **1963**, 48, 620.
- [68] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1879.
- [69] H.A. Höppe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3300.
- [70] H. Frank, V. Louis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 128.
- [71] A. Rabenau, P. Eckerlin, *Naturwissenschaften* **1959**, 46, 106.
- [72] J. Lang, Y. Laurent, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1546.
- [73] J. David, J. Lang, *Acad. Sci.* **1965**, 261, 1005.
- [74] R.S. Bradley, D.C. Munro, M. Whitfield, *J. inorg. nuclear Chem.* **1966**, 28, 1811.
- [75] P. Eckerlin, A. Rabenau, H. Nortmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 225.
- [76] M. Wintenberger, R. Marchand, M. Maunaye, *Solid State Commun.* **1977**, 21, 733.
- [77] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.
- [78] J. Lang, J.P. Charlot, *Rev. Chim. Mineral.* **1970**, 7, 121.
- [79] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, 25, 183.
- [80] F. Ottinger, R.Z. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1597.
- [81] H. Yamane, F.J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, 240, 33.
- [82] S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6335.
- [83] S. Pagano, S. Lupart, S. Schmiechen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, (in press).
- [84] C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 305.
- [85] C. Schmolke, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 389.
- [86] S. Lupart, M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2636.
- [87] M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11242.
- [88] Z.A. Gál, P.M. Mallinson, H.J. Orchard, S.J. Clarke, *J. Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3998.
- [89] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P.F. Henry, M.T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2714.
- [90] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 212.
- [91] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1983.
- [92] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 1751.

- [93] H.A. Höpfe, H. Trill, G. Kotzyba, B.D. Mosel, R. Pöttgen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 224.
- [94] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249.
- [95] G. Pilet, H.A. Höpfe, W. Schnick, S. Esmailzadeh, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 391.
- [96] S. Pagano, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2678.
- [97] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 276, 95.
- [98] H.A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5540.
- [99] O. Oeckler, F. Stadler, T. Rosenthal, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 205.
- [100] J.A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 537.
- [101] F. Stadler, O. Oeckler, H.A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B.D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppel, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6984.
- [102] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037.
- [103] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380.
- [104] H.A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001.
- [105] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 316.
- [106] W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, A113.
- [107] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 336.
- [108] M. Zeuner, P.J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2467.
- [109] H.A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626-3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572.
- [110] T. Schlieper, *Nitridosilicate - Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften*, Dissertation, Universität Bayreuth, **1995**.
- [111] H. Huppertz, *Strukturelle Erweiterungen der Nitridosilicate*, Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [112] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [113] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg Verlag, Braunschweig, **1997**.
- [114] STOE WinXPOW, Vers. 2.21, **2005**.
- [115] JCPDS, International Center for Diffraction Data, Swathmore, USA, **1992**.
- [116] WinXPOW Search, Vers. 2.21, **2005**.
- [117] FIZ Karlsruhe, *Inorganic Crystal Structure Database*, **2005**.

- [118] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, 34, 210.
- [119] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, **2004** 86.
- [120] TINA, Fa. RAYTEST ISOTOPENMESSGERÄTE GMBH, *Vers. 2.10g*, **1993**.
- [121] X-RED Data Reduction Program, Rev. 1.19, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [122] G.M. Sheldrick, SADABS, *Multi-Scan Absorption Correction*, Version 2, Universität Göttingen, Germany, **2001**.
- [123] X-SHAPE, Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Rev. 1.06, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [124] H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1986**, 25, 603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 603.
- [125] J. Karle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 614.
- [126] G.M. Sheldrick, SHELXS – A program for crystal structure solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [127] G.M. Sheldrick, SHELXL – A program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [128] X-PREP Reciprocal Space Exploration, Version 6.12, Bruker-AXS, **2001**.
- [129] Wilson A. J. C., *Acta Crystallogr.* **1989**, A45, 517.
- [130] A.L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2003**; A.L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C34.
- [131] L.J. Farrugia, *Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [132] INCA, Version 4.02, Oxford Instruments Analytical Limited, **2002**.
- [133] P.F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**, 434.
- [134] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2001**.
- [135] Origin, Version 6.1, OriginLab Corporation Northhampton, **1991-2000**.
- [136] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 95.
- [137] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 25.
- [138] R. Hübenthal, MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, Vers. 4, Universität Gießen, **1993**.
- [139] S. Esmailzadeh, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 503.
- [140] R.F. Adamsky, K.M. Merz, *Z. Kristallogr.* **1959**, 111, 350.
- [141] K. Köllisch, *Dissertation*, Universität München, **2001**.
- [142] K.I. Machida, G.Y. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, 24, 1968.

- [143] H.A. Höpfe, *Dissertation*, Universität München, **2003**.
- [144] T.E. Weirich, *Dissertation*, Universität Osnabrück, **1996**.
- [145] A.J.C. Wilson, *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, Symmetry Groups*, 3rd Ed., Kynoch Press, Birmingham, **1969**, 245.
- [146] Gatan, Digital Micrograph, Version 2.5.4, **1991**.
- [147] J.M. Cowley, A.F. Moodie, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 609.
- [148] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131.
- [149] B.I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [150] M. Gerloch, *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1983**.
- [151] S.J. Swithenby, *Contemp. Phys.* **1974**, *15*, 249.
- [152] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [153] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [154] H.A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 393.
- [155] J.A. Kechele, C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 176.
- [156] P.F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**, 434.
- [157] A. Lieb, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3323.
- [158] G. Chollon, R. Hany, U. Vogt, K. Berroth, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 535.
- [159] G. Hatfield, K. Carduner, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 4209.
- [160] E. Leonova, A.S. Hakeem, K. Jansson, B. Stevansson, Z. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh, M. Edén, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 49.
- [161] T. Muranaka, J. Akimitsua, *Physica C* **2007**, *460-462*, 688.
- [162] R. Asai, A. Thamizhavel, H. Shishido, T. Ueda, Y. Inada, R. Settai, T.C. Kobayashi, Y. Onuki, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2003**, *29*, L463.
- [163] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [164] Crystallography and Chemistry of Perovskites, M. Johnsson and P. Lemmens, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Media*, Ed. H. Kronmüller, John Wiley & Sons, New York, **2006**.
- [165] P.E.D. Morgan, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 4305.
- [166] M. Jansen, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3584.
- [167] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154.

-
- [168] S.G. Cho, O.K. Rim, G. Park, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1523.
- [169] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357.
- [170] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 949.
- [171] J. Gaudé, J. Lang, *Rev. Chim. Minér.* **1979**, *9*, 799.
- [172] N.E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 134.
- [173] C. Hecht, *Diplomarbeit*, Universität München, **2006**.
- [174] C. Schmolke, *Diplomarbeit*, Universität München, **2003**.
- [175] S. Andersson, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 92.
- [176] S. Andersson, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 69.
- [177] F. Zürcher, S. Wengert, R. Nesper, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4567.
- [178] G.R. Hatfield, B. Li, W.B. Hammond, F. Reidinger, J. Yamanis, *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 4032.
- [179] S.R. Römer, C. Braun, O. Oeckler, P.J. Schmidt, P. Kroll, W. Schnick *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7892.

