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 29Si-MAS-Festkörper-NMR-Untersuchung an La₅Si₃N₉ .................................. 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)LaxSi₅N(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)LaxSi₅N(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 Elementaranalyse .......................................................................................... 97
    8.3.1 EDX- und WDX-Spektroskopie ............................................................. 97
    8.3.2 Elementaranalyse ................................................................................. 99
  8.4 Röntgenographische Strukturaufklärung ...................................................... 100
    8.4.1 Einkristallstrukturanalyse von Ce₇Si₆N₁₅ .............................................. 100
    8.4.2 Rietveldverfeinerung .......................................................................... 105
    8.4.3 Kristallstrukturbeschreibung ................................................................ 108
    8.4.4 Vergleich zwischen Modell 1 und Modell 2 von Ce₇Si₆N₁₅ ..................... 111
  8.5 29Si-MAS-NMR Untersuchungen an La₇Si₆N₁₅ .............................................. 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 Y₂[Si₄N₆C] ........................................ 130
  9.3.3 Kristallstrukturbeschreibung ..................................................................... 133
9.4 NMR-Untersuchungen an Y₂[Si₄N₆C] .............................................................. 135
9.5 MAPLE-Berechnungen an Y₂[Si₄N₆C] ............................................................ 137
9.6 Diskussion der Struktur von Y₂[Si₄N₆C] .......................................................... 139
10 Das Silicat Ce₂₉[Si₈N₂₀][SiN₄]₅[SiN₃O]O₆ ................................................................. 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 Ce₂₉[Si₈N₂₀][SiN₄]₅[SiN₃O]O₆ ................................. 152
11 Diskussion .......................................................................................................... 154
  11.1 Syntheseerfahrungen ..................................................................................... 154
  11.2 Magnetische Messungen an Ce³⁺-haltigen Nitrido- und Oxonitridosilicaten 156
  11.3 ²⁹Si-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