

**Untersuchungen an
Thalliumfluoridometallaten,
 $Tl_x[SE(III)_yF_{x+3y}]$, der Lanthanoide mit
 $SE = La - Nd, Sm - Lu$**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Sebastian Christoph Guhl

aus Haan

Genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

21.07.2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Januar 2012 bis April 2015 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Adam angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Herr Prof. Dr. Dieter Kaufmann

Hauptberichterstatter: Herr Prof. Dr. Arnold Adam

Mitberichterstatterin: Frau Priv.-Doz. Dr. Mimoza Gjika

Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal-Zellerfeld, den 13.05.2015

Sebastian Guhl

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal-Zellerfeld, den 13.05.2015

Sebastian Guhl

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	II
1. Einleitung	1
2. Arbeits- und Analysemethoden	5
2.1. Experimentelles	5
2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	7
2.3. Energiedispersive Röntgenspektrometrie	11
2.4. Differential Scanning Calorimetry	12
2.5. Atomabsorptionsspektrometrie	13
2.6. Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas	15
2.7. Dichtefunktionaltheorie	16
2.8. Fluoreszenzspektroskopie	17
3. Synthesen und Charakterisierungen	20
3.1. Thalliumheptafluoridoditerbat(III) $Tl[Tb_2F_7]$	24
3.2. Weitere Thalliumheptafluoridodilanthanoidate(III) $Tl[SE_2F_7]$	31
3.3. Trithalliumhexafluoridolutetat(III) $Tl_3[LuF_6]$	34
3.4. Weitere Trithalliumhexafluoridolanthanoidate (III) $Tl_3[SEF_6]$	43
4. Fluoreszenzmessungen	49
5. Zusammenfassung	53
6. Literaturverzeichnis	56
7. Anhang	59

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	(engl.: energy dispersive X-ray spectrometry) Energiedispersive Röntgenspektrometrie
EZ	Elementarzelle
ICP-OES	(engl.: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
p.a.	(lat.: pro analysi) für die Analyse
RT	Raumtemperatur
V_{EZ}	Volumen der Elementarzelle [\AA^3]
XRD	(engl.: X-Ray Diffraction) Röntgenpulverdiffraktometrie
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle

1. Einleitung

Sowohl die natürlich vorkommenden Alkalimetallfluoridometallate(III), wie z. B. *Kryolith* ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), *Chiolith* ($\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$) oder *Kryolithionit* ($\text{Li}_3\text{Na}_3[\text{AlF}_6]_2$), als auch die industriell synthetisierten finden in vielen Bereichen eine breite Anwendung.^[1] So werden insbesondere Alkalimetallfluoridoaluminate(III) häufig als Flussmittel beim Aluminiumlöten, als Zusatz zu Kühlmitteln, in Fiber- und Sicherheitsglas^[1] oder als Brennmatrix im *Molten Salt Reactor System* (MSRS) verwendet.^[2] Die bekannten natürlichen Lagerstätten dieser Verbindungen gehen allerdings seit den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts stark zurück^[1], so dass ihre jeweiligen Synthese immer wichtiger werden. Auch die Darstellung neuer Fluoridometallate(III) ist deshalb nicht nur von wissenschaftlichem Interesse.

So werden zum Löten günstige Alternativen für Flussmittel gesucht, die die Werkstücke und das Lot selbst von Oxidationsschichten und Verunreinigungen befreien bzw. vor erneuter Oxidation schützen, einen geeigneten Schmelzpunkt unterhalb dem des Lotes aufweisen und idealerweise unlöslich in Wasser und gängigen Lösungsmitteln sind, so dass sie auf dem Bauteil verbleiben können.^[3–14] Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf den Cäsiumfluoridoaluminaten(III), da die Eutektika der Alkalimetallfluoridometallate einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben und sich dadurch insbesondere als Lötflussmittel beim Aluminiumlöten eignen. Sie sind in vielen verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen bekannt, wie z. B.: $\text{Cs}[\text{AlF}_4]$, $\text{Cs}_3[\text{Al}_2\text{F}_9]$ oder $\text{Cs}_2[\text{AlF}_5]$.

Analoge Thalliumverbindungen wurden erstmals 1909 von EPHRAIM und BARTECZKO^[15] erwähnt, die angaben, $\text{Tl}_3[\text{Al}_2\text{F}_9]$ aus den Fluoriden hergestellt zu haben. Dies wurde 1937 von BROSSET widerlegt, der die entstandene Verbindung als ein Gemisch aus TlAlF_4 und $\text{Tl}_2[\text{AlF}_5]$ identifizierte.^[16]

Die ersten Untersuchungen an Verbindungen dieses Typs mit den Lanthanoiden (vgl. Abb. 1-1) stammen von HEBECKER und LÖSCH, die 1974 Verbindungen der Zusammensetzung TlMF_4 mit $\text{M} = \text{Dy} - \text{Lu}, \text{Y}$ synthetisierten.^[17] Die Synthese wurde in Goldampullen durchgeführt, in die die jeweiligen Metallfluoride äquimolar bei 400 °C zur Reaktion ge-

bracht wurden. Über die Einkristallstruktur der Verbindung $\text{Tl}[\text{TmF}_4]$ wird in der Literatur lediglich berichtet, dass sie im hexagonalen System in der Raumgruppe $P63^*$ (Nr. 176) mit $a = 15,48 \text{ \AA}$, $c = 11,92 \text{ \AA}$, $V = 2463,5 \text{ \AA}^3$, $Z = 24$ kristallisiert. Weitere Angaben, wie die Standardabweichungen der Parameter oder eine Strukturbeschreibung, fehlen. Die weiteren Verbindungen dieser Stöchiometrie wurden als isotyp zu dieser charakterisiert, bis auf $\text{Tl}[\text{DyF}_4]$, dessen Gitterparameter in einer kubischen Elementarzelle mit $a = 5,851 \text{ \AA}$ angegeben wird.

1																	17	18				
1	H																	7	8			
2	Li	Be															13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Nr	Lu					

Abb. 1-1: Die Seltenen Erden im Periodensystem der Elemente ^[18]

1977 beschrieb DE KOZAK Verbindungen des Gadoliniums mit den Stöchiometrien $\text{Tl} : \text{SE} : \text{F} = 3 : 1 : 6$ in $\text{Tl}_3[\text{GdF}_6]$ und $\text{Tl} : \text{SE} : \text{F} = 1 : 2 : 7$ in $\text{Tl}[\text{Gd}_2\text{F}_7]$, die bei 375 bzw. 775 °C in das bereits bekannte $\text{Tl}[\text{GdF}_4]$ und TlF bzw. GdF_3 zerfielen. ^[19] COUSSEINS *et al.* fanden 1981 mit $\text{Tl}[\text{Yb}_3\text{F}_{10}]$ und $\text{Tl}[\text{Lu}_3\text{F}_{10}]$ zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse, die isotyp zueinander mit einer orthorombischen Elementarzelle in der Raumgruppe $Cmca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Volumen von $1837,2(4) \text{ \AA}^3$ bzw. $1786,1(2) \text{ \AA}^3$ charakterisiert wurden. ^[20]

Ein weiterer, in der Literatur ^[z.B.: 17, 19] allerdings am häufigsten beschriebene, Syntheseweg für Fluoridometallate ein- und dreiwertiger Elemente ist die *BRIDGMAN-STOCKBARGER-Methode*, bei der ein horizontal geteilter Ofen verwendet wird, in dessen oberer Hälfte die Temperatur über der Schmelztemperatur der Komponenten liegt, während sie im unteren Teil niedriger ist (Abb. 1-2). Durch Absenken eines Tiegels mit der darin befindlichen Schmelze kristallisiert diese im unteren Bereich des Ofens aus. Durch eine Verengung im unteren Bereich des Tiegels wächst aber ein einziger Einkristall in die verbleibende Schmelze und dient dort als Keim, der die Schmelze zum Kristallisieren anregt.

Auf diese Weise lassen sich im Idealfall sehr große Einkristalle züchten, wie z. B. aus Galliumarsenid oder Silizium. Dieses Verfahren ist zur industriellen Darstellung der Verbindungen aufgrund des Aufbaus und des daraus resultierenden Batch-Verfahrens ungeeignet. Hinzu kommt, dass für industrielle Anforderungen nur selten (Ein-)Kristalle benötigt werden, wesentlich häufiger sind Pulver von Interesse.

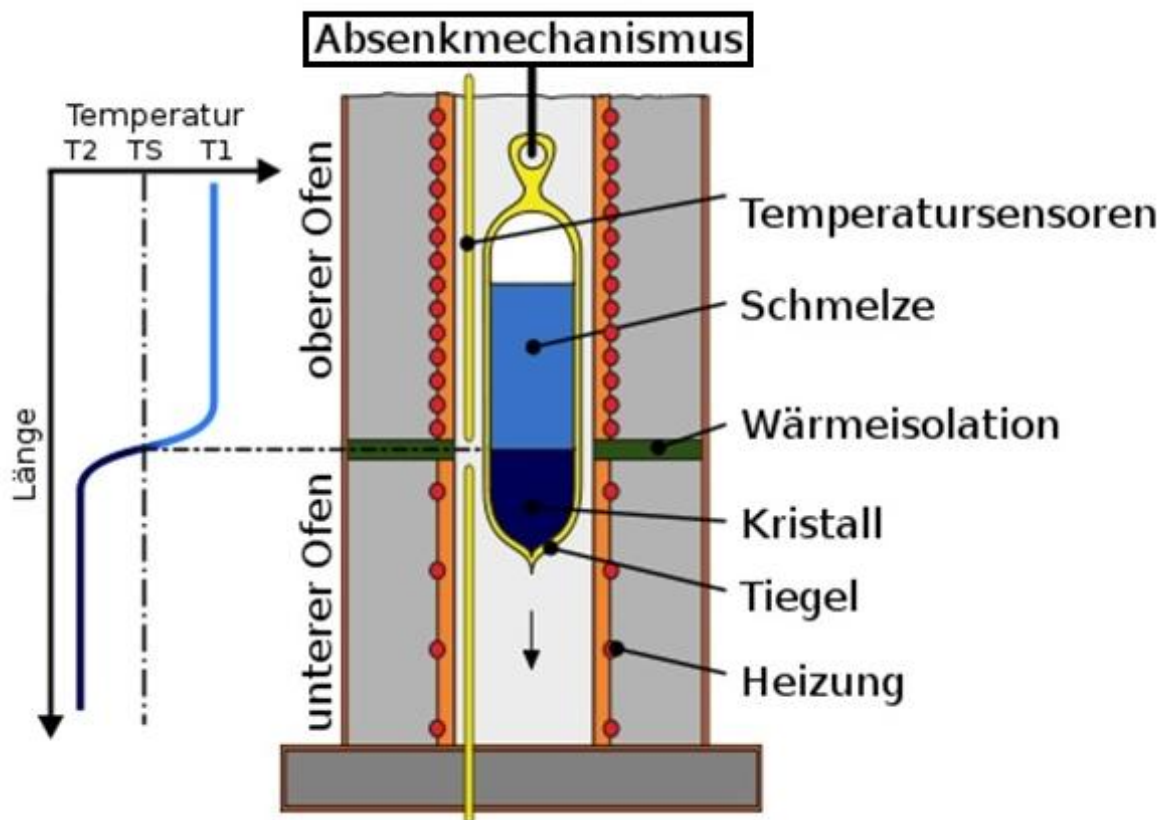


Abb. 1-2: Schematischer Aufbau eines BRIDGMAN-STOCKBARGER-Ofens ^[21]

Einleitung

In der vorliegenden Arbeit sollen neue, bislang unbekannte Thalliumfluoridometallate der Lanthanoide dargestellt und ihre Struktur untersucht und aufgeklärt werden. Zur Darstellung wird auf die apparativ einfachere Hydrothermalsynthese zurückgegriffen. Erhaltene neue Verbindungen sollen darüber hinaus auf ihre Fluoreszenz- bzw. Szintillatoreigenschaften hin untersucht werden, um gegebenenfalls Anwendungsbereiche für sie zu finden.

2. Arbeits- und Analysemethoden

2.1. Experimentelles

Das für diese Arbeit benötigte Thallium(I)fluorid wurde aus Thallium(I)carbonat, gelöst in 48 %-iger Flusssäure, gewonnen. Die Fluoride der Lanthanoide wurden aus den entsprechenden Oxiden dargestellt. Dies erfolgte entweder direkt durch Reaktion mit 48 %-iger Flusssäure, oder über den Umweg der Chloridhexa- bzw. -heptahydrate, die durch Lösen der Oxide in konzentrierter Salzsäure erhalten und ihrerseits mit Flusssäure zum jeweiligen Fluorid umgesetzt wurden.^[22] Alle Fluoride wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit überprüft.

Die Synthese einzelner Thalliumfluoridoseltenerdmetallate wurde hydrothermal in einer Parr-Bombe (Typ 4746; Abb. 2.1-1)^[23] durchgeführt. Dafür wurden in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre die zu untersuchenden Edukte im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in einem Teflonbecher mit dicht schließendem Deckel vermengt, aus der Handschuhbox ausgeschleust und rasch mit der jeweiligen Menge bidest. H₂O versetzt und durch Umrühren homogenisiert. Anschließend wurde der Teflonbecher zügig wieder verschlossen, in die Parr-Bombe eingebracht und zur Reaktion im Trockenschrank erwärmt. Die Temperatur wurde dabei von 120 bis 220 °C variiert. Das bei höherer Temperatur verdampfende Wasser steigert den Druck in dem Teflonbecher, der innerhalb der Parr-Bombe fixiert ist. Abhängig vom verwendeten Wasservolumen entstehen so unterschiedliche Drücke. Sollte der Druck zu groß werden, entweicht er durch die Überdrucköffnung der Parr-Bombe unter Zerstörung der auf dem Teflonbecher befindlichen Korrosionsschutz- und Berstscheibe. Ausgelegt sind die hier verwendeten Parr-Bomben bis zu einem maximalen Druck von 15 bar. In den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen lag der Druck zwischen 1 und 2 bar. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 3 zu finden.



Abb. 2.1-1: Eine Parr-Bombe mit Teflonbecher

Da das Teflon nur bis zu einer Temperatur von 220 °C formstabil ist, die Edukte aber erst bei höheren Werten schmelzen ($Smp_{(TIF)}: 327\text{ °C}$, $Smp_{(SEF3)}: > 1000\text{ °C}$)^[24], wurden die Versuche in alternativen Autoklaven wiederholt. Dazu wurden die Edukte unter Argon in der Handschuhbox eingewogen und homogenisiert. Im stöchiometrischen Verhältnis wurde eine Gesamtmasse von 50 — 60 mg (0,25 — 0,3 mmol) in einen Silbertiegel mit 3,5 mm Durchmesser (86,6 μL) gegeben. Diese Silbertiegel wurden jeweils in einem druckdicht verschließbaren Stahlzylinder mit 3,5 mm Innendurchmesser (Abb. 2.1-2) bei 400 °C zur Reaktion gebracht.

Die auf diese Weise erhaltenen Pulver wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Umsatz überprüft und ggf. mit bekannten Verbindungen verglichen. Zur weiteren Analyse wurden zusätzlich Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und in Einzelfällen energiedispersive Röntgenspektrometrie

(EDX), sowie Rechnungen zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Desweiteren wurden die Szintillatoreigenschaften der Proben untersucht.

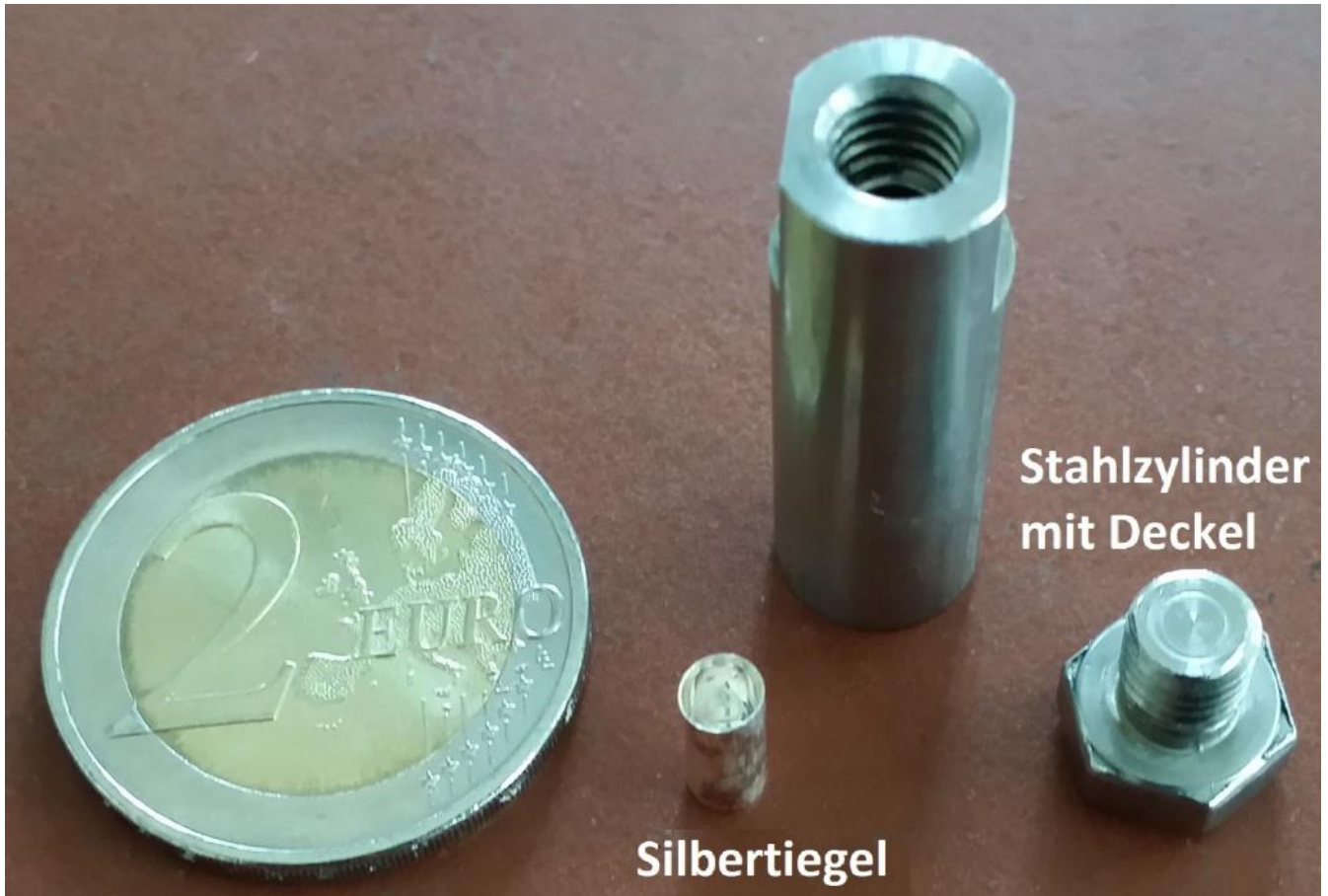


Abb. 2.1-2: Eine Stahlbombe mit Silbertiegel

2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie [1, 27]

Eine der wichtigsten Analysemethoden der Strukturaufklärung ist die Röntgenbeugung. Mit ihr kann die räumliche Anordnung der Atome im Kristall bestimmt werden. Mittels Röntgenbeugung können einerseits Einkristallproben, andererseits auch pulverförmige Proben analysiert werden. Dabei werden die Röntgenstrahlen von der kristallinen Probe gebeugt, unabhängig davon ob es sich um einen Einkristall oder ein (teil-) kristallines Pulver handelt. Damit ein verwertbarer Reflex erhalten werden kann, müssen die gebeugten

Röntgenstrahlen konstruktiv miteinander interferieren. Dies ist der Fall, wenn die BRAGG'sche Gleichung (Gl. 2.2-1) erfüllt ist (vgl. Abb. 2.2-1).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gl. 2.2-1})$$

n = Beugungsordnung;

d = Abstand benachbarter, paralleler Gitterebenen;

λ = Wellenlänge der Strahlung;

θ = (BRAGG'scher) Beugungswinkel

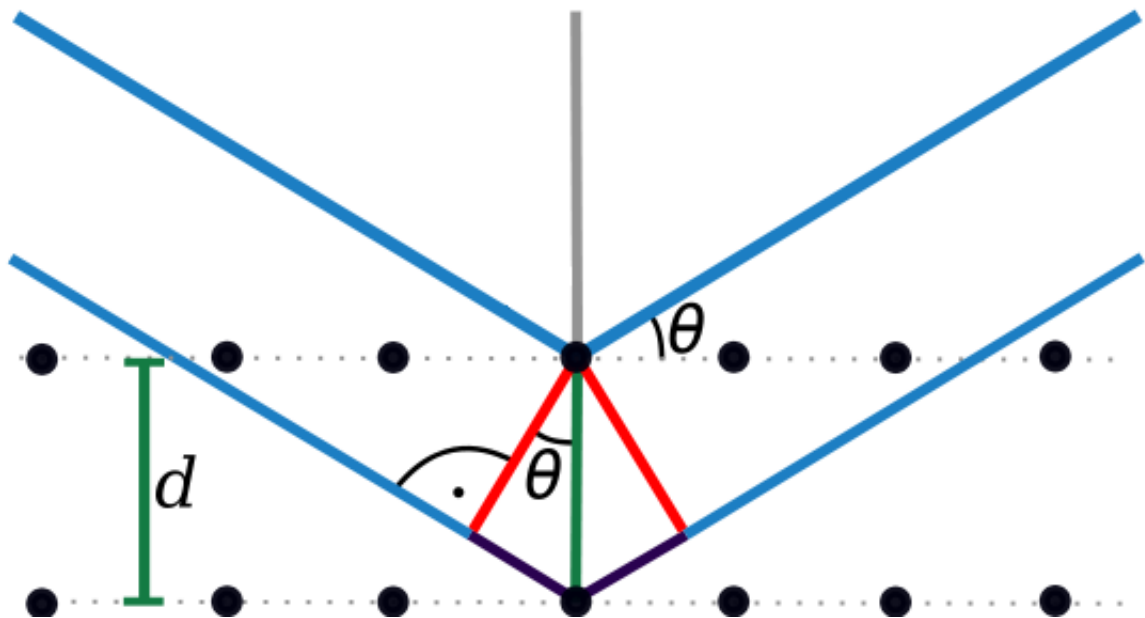


Abb. 2.2-1: Schema der Röntgenbeugung ^[25]

Um dies zu erreichen, müssen Einkristalle exakt justiert werden, während dies bei pulverförmigen Proben entfällt, da in ihnen einzelne Kristallite in jeglicher Orientierung vorliegen, die die BRAGG'schen Bedingungen erfüllen. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Pulver dargestellt und röntgenographisch vermessen. Die zu untersuchenden Proben wurden im Achatmörser homogenisiert und in einer Glaskapillare mit 0,3 mm Außendurchmesser bzw. zwischen zwei transparenten Kunststofffolien auf einem Transmissionsprobenhalter vermessen. Dem Röntgenpulverdiffraktometer (Abb. 2.2-2) vom Typ *STOE STADI P* (Fa. *Stoe & Cie GmbH*, Darmstadt) diente eine Cu-Röntgenröhre

(K_{α} -Wellenlänge: $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) als Strahlungsquelle. Aufnahme und Auswertung der Messergebnisse erfolgten mit der Software *STOE WinX^{POW} Version 2.20* (Fa. *Stoe & Cie GmbH*, Darmstadt) und deren Datenbank. ^[26]



Abb. 2.2-2: Das Röntgenpulverdiffraktometer *STOE STADI P*

Zum besseren Verständnis der Röntgenpulverdiffraktogramme (vgl. z. B. Abb. 3.1-1) seien diese hier erklärt: Aufgetragen wird die Intensität der Reflexe gegen den 2θ -Winkel aus der BRAGG'schen Gleichung. In schwarz ist das gemessene Diffraktogramm zu sehen und gegebenenfalls farbig die jeweiligen Vergleiche mit Referenzmessungen aus der Datenbank. Diese bestehen allerdings nur aus den gefundenen Reflexen ohne Basislinie oder Reflexbreite. Jede chemische Verbindung zeigt individuelle Reflexe, die diese wie ein Fingerabdruck charakterisieren. Wenn die gemessenen Reflexe mit denen aus der Datenbank in Lage und Intensitätsverhältnis übereinstimmen und keine weiteren vorhanden sind, kann von einem röntgenreinen Stoff ausgegangen werden. Dabei können kleinere Unterschiede in den Intensitäten vernachlässigt werden. Sollten neben den Reflexen der Datenbank noch andere zu sehen sein, liegt das Produkt wahrscheinlich verunreinigt vor.

Bei Kenntnis der Edukte lassen sich die Verunreinigungen meist mit Hilfe der Datenbank ermitteln. Sehr kleine Reflexe sind häufig im Untergrundrauschen nicht auszumachen. Falls die Reflexe nicht mit der Datenbank übereinstimmen, muss die erwartete Verbindung über Analogiebetrachtungen mit vorhandenen Verbindungen identifiziert bzw. andere Analysemethoden verwendet werden. In dieser Arbeit kommen dafür insbesondere die Pulverrechnungen mit der BRAGG'sche Gleichung zum Einsatz. Bei dieser Methode werden aus den Reflexen eines Röntgenpulverdiffraktogramms die jeweiligen Gitterparameter errechnet. Voraussetzung dafür sind Messungen mit sehr scharfen Reflexen und einem niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis, die aus einphasigen, kristallinen Pulvern erhalten werden können.

Die Berechnung der Gitterparameter aus der BRAGG'schen Gleichung kann hier gut verwendet werden, da die gefundenen Strukturen alle kubisch sind. In weniger symmetrischen Kristallsystemen wäre die Rechnung deutlich aufwendiger, falls sie überhaupt ohne Weiteres durchzuführen ist. Für den hier vorliegenden kubischen Fall wird die quadratische BRAGG'sche Gleichung

$$\lambda^2 = 4d^2 \sin^2 \theta \quad (\text{Gl. 2.2-2})$$

und die Geometrie des Gitters im kubischen Fall

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{Gl. 2.2-3})$$

kombiniert und umgeformt zu Gleichung 2.2-4.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{Gl. 2.2-4})$$

Aus den einzelnen Reflexen wird der kleinste Abstand zweier benachbarter $\sin^2 \theta$ bestimmt und alle $\sin^2 \theta$ -Werte durch diesen dividiert. Dies entspricht der Summe der quadrierten hkl -Werte in Gleichung 2.2-4. Der kleinste $\Delta \sin^2 \theta$ -Wert entspricht $\frac{\lambda^2}{4a^2}$, da dort $(h^2 + k^2 + l^2) = 1$ ist. Ist λ bekannt, lässt sich so a nach Gleichung 2.2-5 berechnen und daraus wiederum das Volumen der Elementarzelle (V_{EZ}) mit $V_{EZ} = a^3$ sowie, bei bekannten Ionenradien, eine Abschätzung der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z) angeben.

$$a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \sin \theta} \quad (\text{Gl. 2.2-5})$$

Aus den hkl -Werten ist zudem eine Aussage über die Zentrierung möglich, da bestimmte Reflexe nur bei bestimmten Zentrierungen auftreten. Wenn für alle Reflexe die Bedingung $h + k + l = 2n$ erfüllt ist, liegt eine innenzentrierte Zelle vor. Bei $h + k = 2n$ befindet sich die Zentrierung auf der C -Fläche, bei $k + l = 2n$ auf der A -Fläche, bei $h + l = 2n$ auf der B -Fläche. Sind diese drei Bedingungen alle erfüllt, liegt eine allseits flächenzentrierte Zelle vor. Sollte keine dieser Bedingungen für alle Reflexe zutreffen, muss es sich um eine primitive Zelle handeln. Diese Werte gelten lediglich für den Fall einer kubischen Zelle.

2.3. Energiedispersive Röntgenspektrometrie [1, 27]

Ebenfalls mit Röntgenstrahlung arbeitet die energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl. Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX). In diesem Verfahren werden die Atome einer Substanz durch monoenergetische Elektronenstrahlung angeregt und senden elementspezifische Röntgenstrahlung bei der Rückkehr in den Grundzustand aus. Aus der Energie und Intensität dieser Röntgenstrahlung können qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der untersuchten Substanz getroffen werden.

Bei der Bestrahlung der Atome werden ihre Elektronen aus den inneren Schalen geschleudert. Da dieser Zustand nicht stabil ist, füllen andere Elektronen auf äußeren Schalen die Leerstellen auf und geben dabei für diesen Übergang spezifische Energie in Form von (charakteristischer) Röntgenstrahlung ab. Für die meisten Elemente entstehen dabei mehrere Linien, die erst in ihrer Gesamtheit das Element zuverlässig identifizieren.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit erforderten eine Beschichtung mit Kohlenstoff, um die Leitfähigkeit der Probe zu erhöhen. Das verwendete Gerät ist ein Helios Nanolab 600 mit Feldemission-SEM, Gallium-FIB und 80 mm² Detektorfläche (Fa. *Oxford Instruments GmbH*, Wiesbaden).

2.4. Differential Scanning Calorimetry [28, 29]

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine thermische Analyseverfahren, bei der die für eine chemische oder physikalische Veränderung der Probe benötigte Wärme erfasst werden kann. Dabei wird unterschieden, ob Wärme frei (exotherme Reaktion) oder benötigt wird (endotherme Reaktion). Die Anzahl endothermer Vorgänge ist weit größer als die exothermer. Zur Messung werden eine Analyse- und eine Referenzprobe auf separate Kalorimeter postiert. Die Referenz besteht aus einem leeren Tiegel desselben Typs wie der der Analyseprobe. Während der Absolvierung des Temperaturprogramms treten zwischen Probe und Referenz Temperaturunterschiede auf, die ihre Ursache in chemischen oder physikalischen Reaktionen der Probe haben. Der Wärmestrom, der nötig ist, um Referenz und Probe auf derselben Temperatur zu halten, wird gemessen und gegen die Temperatur oder die Zeit aufgetragen. Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte, insbesondere des Schmelzpunktes der in dieser Arbeit dargestellten Produkte, wurde auf diese kalorimetrische Messmethode zurückgegriffen.

Das hier verwendete Gerät (HDSC 1550, Fa. *Linseis*, Selb; Abb. 2.4-1) wurde mit Hilfe gängiger Standards kalibriert. Die Messung erfolgte im Argonstrom mit 50 mL/min. Als Referenz wurde ein leerer Korundtiegel verwendet. Zur Messung wurde ein Temperaturprogramm von RT — 1600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt, damit die Probe sicher aufschmilzt. Die auf diese Weise erhaltenen Thermogramme wurden mit der Software *TA-Win* (Fa. *Linseis*, Selb) ausgewertet. Aus den aufgeschmolzenen Rückständen der Messungen wurde versucht, Einkristalle zu isolieren.

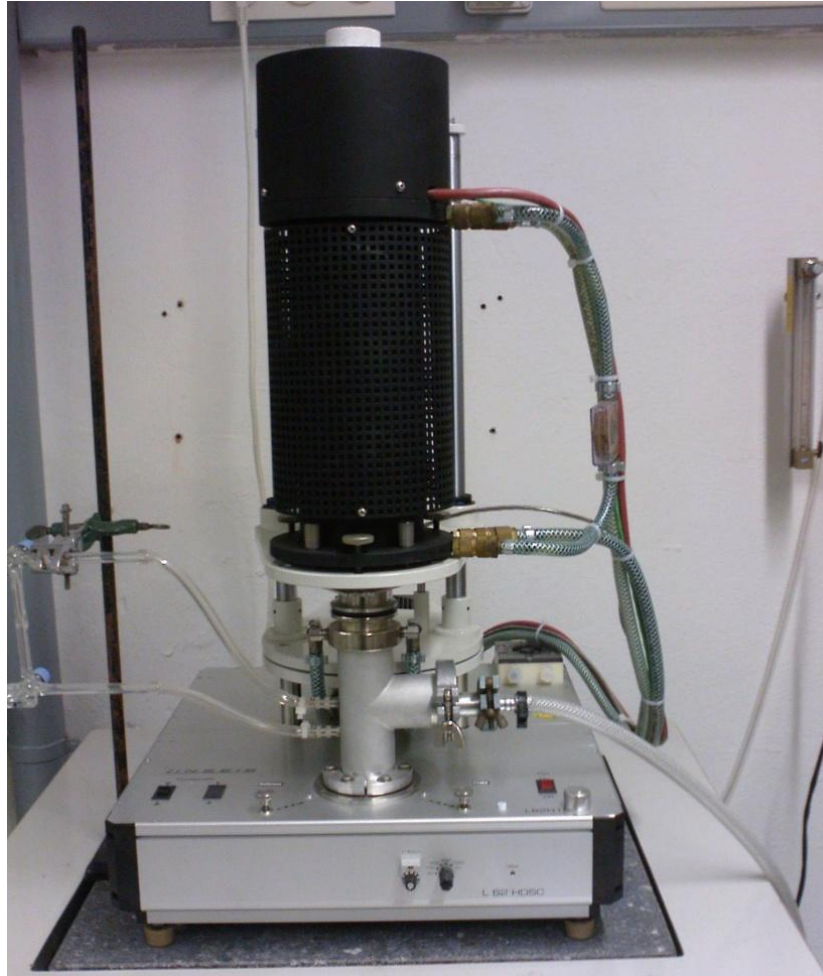


Abb. 2.4-1: Die DSC Typ *HDSC 1550*

2.5. Atomabsorptionsspektrometrie [28, 29]

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine Analysemethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Metallen. Das Messprinzip basiert auf dem Vermögen von Atomen, Licht bestimmter, für das jeweilige Element charakteristischer Wellenlängen, zu absorbieren und anschließend zu emittieren. Dafür muss die zu untersuchende Probe im atomaren Zustand vorliegen. Als Molekül könnte die Energie auch in Form von Schwingungen oder Rotation abgegeben bzw. abgeschwächt werden. Um dies zu erreichen, werden Zerstäuber und Atomisierer eingesetzt. Diese können, wie in dieser Arbeit, aus einer Luft-Acetylen Flamme, oder alternativ einer Lachgas-Acetylen Flamme bestehen. Diese Fälle nennen sich Flammen-AAS. Darüber hinaus gibt es weitere Arten von

Atomisierern, wie dem Graphitrohrföfen, der Hybrid- oder Kaltdampftechnik, auf die an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen wird.

Die atomisierte Probe wird mit einer Hohlkathodenlampe bestrahlt, die aus dem zu detektierenden Element besteht. Diese hat gegenüber anderen Lampen den Vorteil, dass die von der Probe absorbierte Wellenlänge, und nur diese, emittiert wird und der aus der Absorption resultierende Intensitätsunterschied und damit die quantitative Analyse direkt erfolgen kann. Für qualitative Analysen eignet sich hingegen eine Lampe mit möglichst breiter Wellenlängenemission eher, da aus der Referenzmessung des Ausgangslichtes eine Aussage über alle in der Probe befindlichen Elemente getroffen werden kann. Zusätzlich zu der Hohlkathodenlampe beinhaltet die AAS-Apparatur eine Deuteriumlampe, um die Untergrundabsorption zu bestimmen und herauszufiltern. Das während dieser Arbeit verwendete Modell ist eine *novAA 350* (Fa. *Analytik Jena*, Jena).

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der AAS um eine Relativmethode. Das heißt, dass eine Referenzmessung mit bekannten Konzentrationen durchgeführt werden muss, mit welcher die Messwerte der Probe verglichen werden. Bei kleinen Konzentrationen gilt für den Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität das LAMBERT-BEER'sche Gesetz, es besteht also eine lineare Abhängigkeit. ^[28, 29]

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot N = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 2.4-1})$$

E = Extinktion;

I_0 = Intensität vor der Probe;

I = Intensität hinter der Probe;

k = max. Absorptionskoeffizient;

N = Zahl der absorbierenden Atome;

ε = dekadischer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration;

d = Schichtdicke



Abb. 2.5-1: Die AAS Typ *novAA 350*

2.6. Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas [28, 29]

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) wird etwa 10.000 K heißes Argonplasma zur Anregung der optischen Emission der zu untersuchenden Probe verwendet. Die Zündung des Plasmas wird durch einen Teslafunken in den Spulen eines Hochfrequenzfeldes erreicht, da so Elektronen im Plasma beschleunigt werden und durch Kollisionen mit Atomen bzw. Ionen eine starke Temperaturerhöhung bewirken. Die zu untersuchende Probe wird als Aerosol durch das erhitzte Plasma geleitet und dadurch angeregt. Zur Auswertung wird die Strahlung der angeregten Ionen durch einen Monochromator auf das eigentliche Spektrometer gelenkt.

Das für diese Arbeit verwendete Gerät vom Typ *Spektroflame* (Fa. *Spektro Analytical Instruments GmbH*, Kleve) wurde mit gängigen Standards zur Analyse kalibriert.

Um mittels AAS und ICP-OES analysiert werden zu können, wurden die Produkte in Salzsäure bzw. Salpetersäure gelöst und gegebenenfalls verdünnt.

2.7. Dichtefunktionaltheorie [30, 31]

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird die Energie eines Moleküls als Funktion der Elektronendichte berechnet. Wie die klassische Hartree-Fock-Methode ist sie eine Ab-Initio-Rechnung. Bei Hartree-Fock wird die Wellenfunktion der einzelnen Elektronen abgeschätzt und zur Lösung der SCHRÖDINGER Gleichung verwendet. Wie der Name bereits sagt, beginnen Ab-Initio-Rechnungen „am Anfang“, was bedeutet, dass normalerweise keinerlei empirische Daten oder vereinfachende Annahmen in die Rechnung eingehen. Das bedeutet zwar sehr genaue Ergebnisse, aber dafür auch sehr hohe Rechenzeiten. Hinzu kommt, dass einige Effekte nicht oder nur bedingt berücksichtigt werden können, wie beispielsweise die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen untereinander. Hier liegen die Vorteile der DFT-Rechnung: da sie von ortsabhängigen Elektronendichten ausgeht, werden auch die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander einbezogen, da bei DFT-Rechnungen die Elektronenkorrelationen mit teilempirischen Methoden berücksichtigt wird. Darüber hinaus ist sie meist deutlich schneller als die Hartree-Fock-Rechnung. Bei allen Ab-Initio-Rechnungen muss nicht die vollständige SCHRÖDINGER Gleichung gelöst werden, sondern lediglich die für die Valenzelektronen mit einer Vereinfachung für die kernnäheren Elektronen. Aus der (teil-) gelösten SCHRÖDINGER Gleichung lassen sich, neben energetisch günstigen Atomlagen, mit einigen erweiternden Rechnungen auch die Partialladungen der beteiligten Atome bestimmen, oder bestimmte Schwingungen untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der CSDZ*+-Basissatz (CUNDARI-STEVEN'S effective core potential für Lanthanoide, N31G6*+ für alle anderen Elemente) verwendet. Das DFT-Funktional ist BLYP und es wurde die „unrestricted DFT“ benutzt, um die Spinmultiplizität der Verbindungen zu berücksichtigen. Die Partialladungen in Kapitel 3.4 (siehe Tab. 3.4-2) wurden nach der NBO-Methode (Natural Bond Orbital) bestimmt.

2.8. Fluoreszenzspektroskopie [1, 27, 28, 29]

Zur Bestimmung der Fluoreszenzeigenschaften werden die Elektronen der Probesubstanz mit Laser-, UV- oder Röntgenstrahlung angeregt und emittieren die Strahlung durch Rückkehr in den Grundzustand wieder. Dabei werden die zeitliche Verzögerung der Emission, die Abklingrate sowie die Änderung der Wellenlänge gemessen. Für viele Anwendungen ist neben der Verschiebung der Wellenlänge die Abklingrate das ausschlaggebende Kriterium, weswegen sie durch rechnerische Anpassung (fitting) aus den jeweiligen Messungen bestimmt wird. Der Bereich des Fits wird dabei auf das kleinste Fehlerquadrat eingestellt. Sie liegt meist im ns-Bereich, kann aber auch wenige μs betragen.

Zur Steigerung der Effizienz werden häufig schwere Elemente verwendet, da diese mehr Elektronen besitzen, die angeregt werden können, was potentiell zu einer verstärkten Absorption und damit auch zu einer möglicherweise verstärkten Emission führt.

Ein Teilgebiet der Fluoreszenz ist die Szintillation, bei der hochenergetische Strahlung mittels Fluoreszenz in sichtbares Licht umgewandelt wird. Verwendet werden Szintillatoren in der Sicherheitstechnik, z. B. bei Personen- oder Gepäckscannern, in der Medizintechnik, beispielsweise bei der Positronen-Emissions-Tomographie und in der Hochenergiephysik. Dabei dienen sie als Detektormaterial, das hochenergetische Strahlung, meist Röntgenstrahlung, die durch die Probe gelangt, in ein sichtbares Bild umwandelt und dadurch das Röntgenbild auswertbar macht. Dafür ist es wichtig, dass die Abklingzeit möglichst gering ist, damit die entstehenden Abbildungen nicht unscharf werden und durch immer neue Auswertung der Röntgenstrahlung aktuell bleiben, um z. B. Bewegungen sehen zu können.

Eine alltäglichere Anwendung ist die Verarbeitung in Leuchtdioden (LEDs). Dabei ist die Abklingzeit zweitrangig, wichtiger ist die Farbverschiebung. Leuchtdioden haben materialbedingt eine Farblücke im blauen Bereich, die durch Verschiebung der Wellenlänge aus energiereicherer Strahlung dennoch abgedeckt werden kann.

Das für diese Arbeit verwendete Gerät ist das *PicoXspeC*, das von den Mitarbeitern Pook und FRUHNER des *Instituts für Anorganische und Analytische Chemie* der *Technischen Universität Clausthal*, in Kooperation mit *Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH* und

Chemetall GmbH entwickelt wurde. ^[32, 33] Der Aufbau ist Abbildung 2.7-1 zu entnehmen. Es kann die Proben sowohl durch Laserlicht (Strahlengang in Blau), als auch mit durch den Laser gepulste Röntgenstrahlung (Strahlengang in Rot), als auch durch UV-Strahlung (Strahlengang in Orange) anregen. Das emittierte Licht folgt dem in Gelb dargestellten Verlauf. In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Laser einer Wellenlänge von 440 nm (± 10 nm) und einer Pulsbreite von 70 ps angeregt.

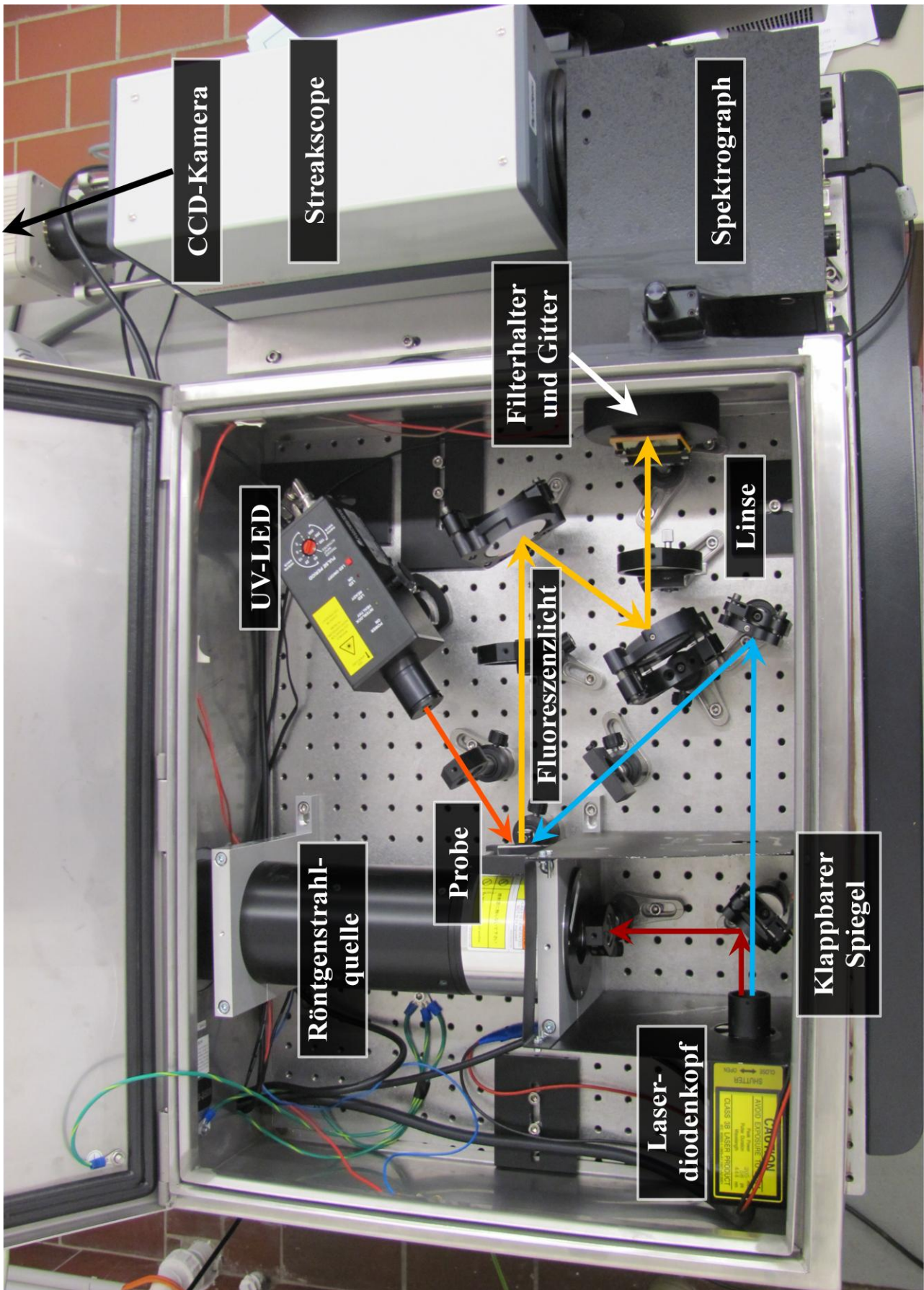


Abb. 2.7-1: Aufbau des PicoXspec^[33]

3. Synthesen und Charakterisierungen

In dieser Arbeit wurde versucht, ternäre Fluoridometallate aller Lanthanoide, außer Promethium, mit Thallium(I) als Gegenkation auf hydrothermale Wege zu synthetisieren. Dafür wurden die jeweiligen Fluoride unter Argonatmosphäre im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und, wie unter 2.1. beschrieben, zur Reaktion gebracht.

Die untersuchten Stöchiometrien liegen zwischen $TiF : SEF_3 = 1 : 3$ und $3 : 1$, da alle bislang bekannten ternären Verbindungen von ein- und dreiwertigen Metallen mit Fluorid als Anion in diesem Bereich zu finden sind (siehe Kapitel 1). Dabei wurden eben diese Grenzstöchiometrien, als auch die unter den bekannten Verbindungen sehr verbreitete Stöchiometrie $1 : 1$ für jedes Lanthanoidfluorid bei 220 °C in einer Parr-Bombe und bei 400 °C in Stahlzylindern umgesetzt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Zusätzlich wurden für einzelne Eduktgemische auch andere Temperaturen und andere Stöchiometrien innerhalb oben genannter Grenzen untersucht.

Einige bekannte und bislang unbekannt Verbindungen wurden so dargestellt und werden im Folgenden vorgestellt. Leider gelang es auf diesem Wege nicht, Einkristalle zu erhalten, an denen Röntgenstrukturanalysen Rückschlüsse auf ihren Aufbau zugelassen hätten, so dass die Charakterisierung auf den Ergebnissen von Röntgenpulverdiffraktometrie, der Bestimmung der Bravaisstypen und Gitterparameter mittels BRAGG'scher Gleichung und Auslöschungsgesetzen, untermauert von Atomabsorptionsspektrometrie, optischer Emissionsspektrometrie, energiedispersiver Röntgenspektrometrie und DFT-Rechnungen beruht.

Bei sehr vielen der Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, blieb die Synthese leider erfolglos. In den meisten dieser Fälle konnte auf dem oben beschriebenen Wege gar keine Umsetzung beobachtet werden (vgl. beispielhaft Abb. 3-1 und 3-2), was sich auch bei deutlich höherer Temperatur (bis zu 1100 °C in verschlossenen Nickeltiegeln und bis zu 1600 °C in abgedeckten Korundtiegeln) nicht ändern lies. Auch DSC-Messungen zeigen bis 1600 °C keine signifikanten thermischen Signale, abgesehen von dem Schmelzpunkt des TIF bei etwa 330 °C .

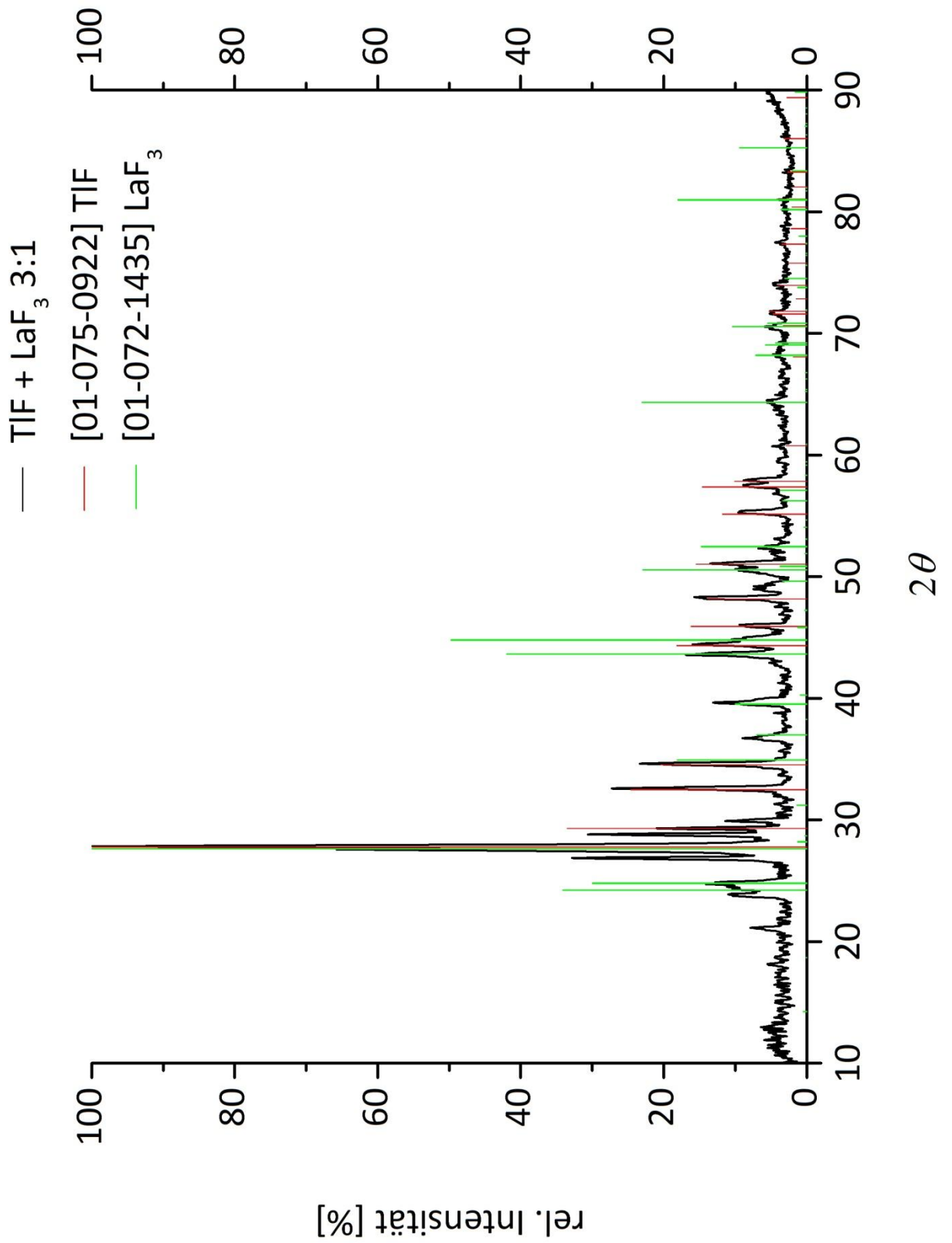


Abb. 3-1: Diffraktogramm eines erfolglosen Ansatzes mit TIF und LaF₃ im Verhältnis 3 : 1

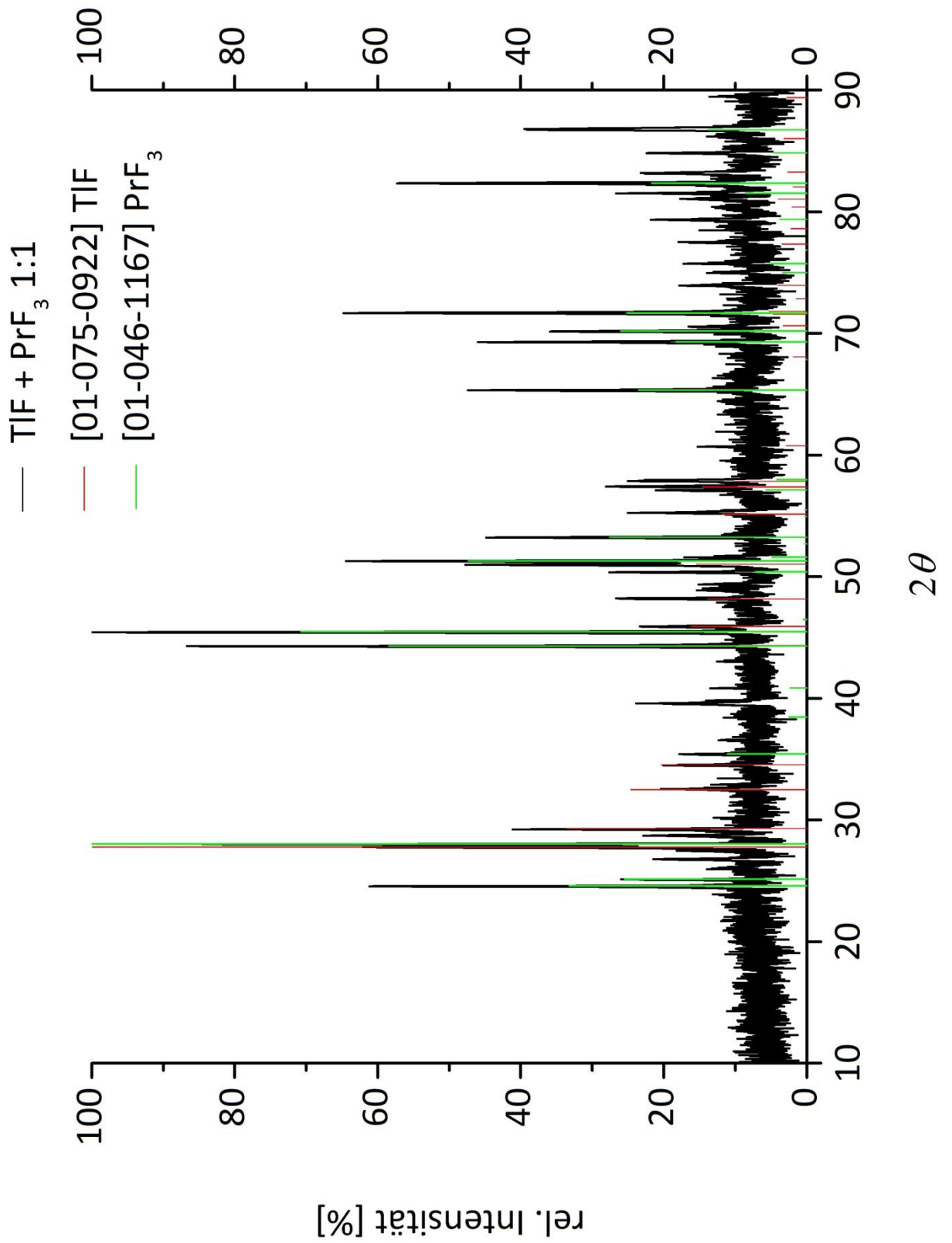


Abb. 3-2: Diffraktogramm eines erfolglosen Ansatzes mit TIF und PrF₃ im Verhältnis 1 : 1

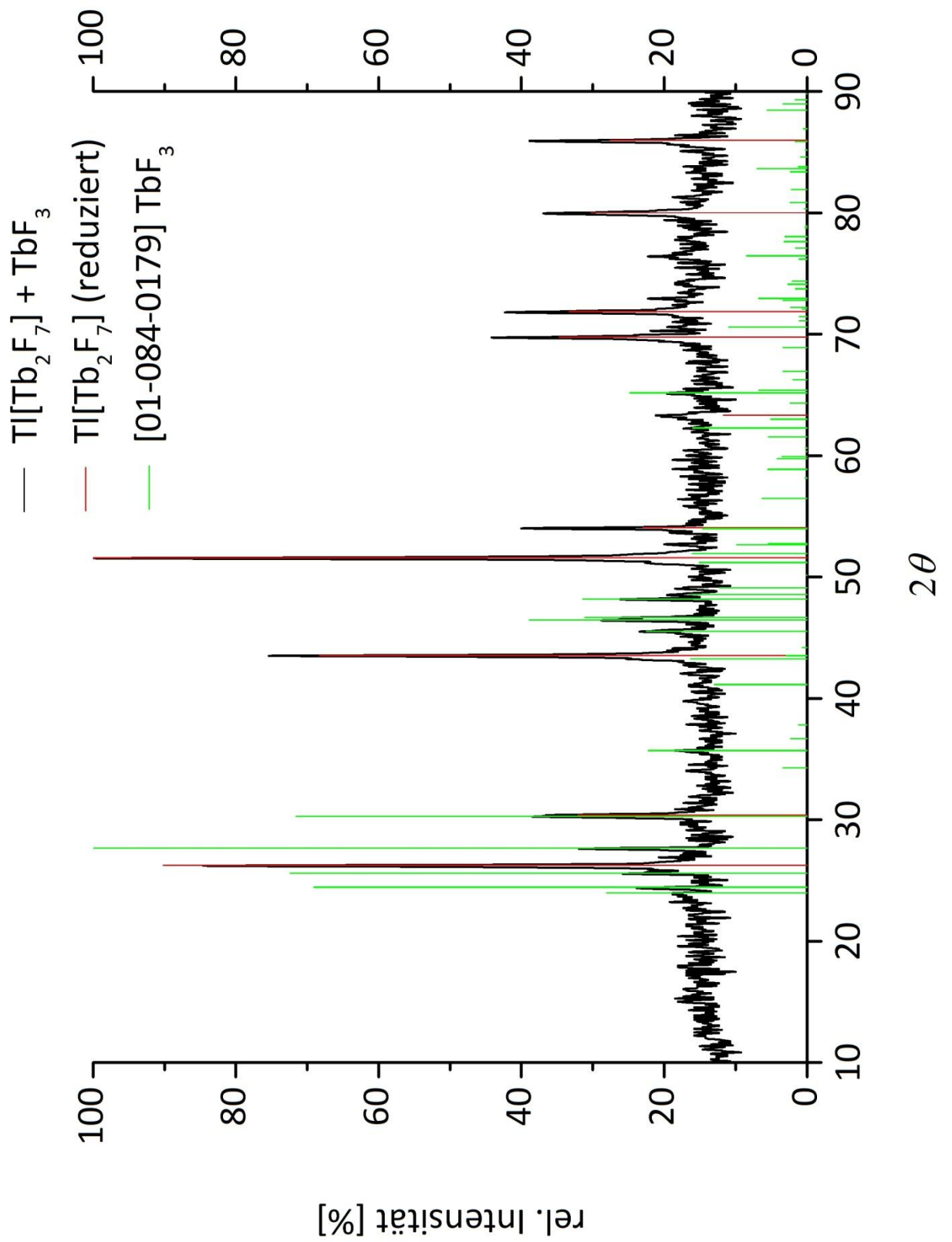


Abb. 3-3: Diffraktogramm eines Ansatzes mit TlF und TbF_3 im Verhältnis 1 : 3

Bei anderen Ansätzen entstand trotz abweichend eingesetzter Eduktverhältnisse oft die gleiche stöchiometrische Produktzusammensetzung. Ein Beispiel dafür ist das in Kapitel 3.1 vorgestellte $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$, das sich fast immer bildet, wenn mehr Terbium- als Thalliumfluorid eingesetzt wird. Das überschüssige TbF_3 liegt daneben vor (vgl. Abb. 3-3). Dieses Phänomen lässt sich durch eine hohe thermodynamische Stabilität dieser bevorzugt entstehende Verbindung erklären.

Die Angabe „reduziert“ in der Legende des Pulverdiffraktogramms gibt an, dass die Reflexlagen nicht mit Literaturdaten verglichen wurden, sondern von der selbst dargestellten Verbindung $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$ stammen. Sie wurde auf ihre Reflexlagen reduziert, um die bestmögliche Übersicht zu wahren.

3.1. Thalliumheptafluoridoditerbat(III) $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$

Ein äquimolares Gemisch von TlF und TbF_3 wurde in Argonatmosphäre homogenisiert und in den in 2.1. beschriebenen Autoklaven zur Reaktion gebracht. Sowohl in der Parr-Bombe bei 210 °C, als auch in den Silbertiegeln bei 400 °C konnte die Umsetzung zu einem farblosen Pulver beobachtet werden.

Abbildung 3.1-1 zeigt das erhaltene Pulverdiffraktogramm mit den Referenzreflexen der Edukte. Es ist deutlich zu sehen, dass diese nicht mehr vorliegen und ein möglicherweise neues Produkt entstanden ist.

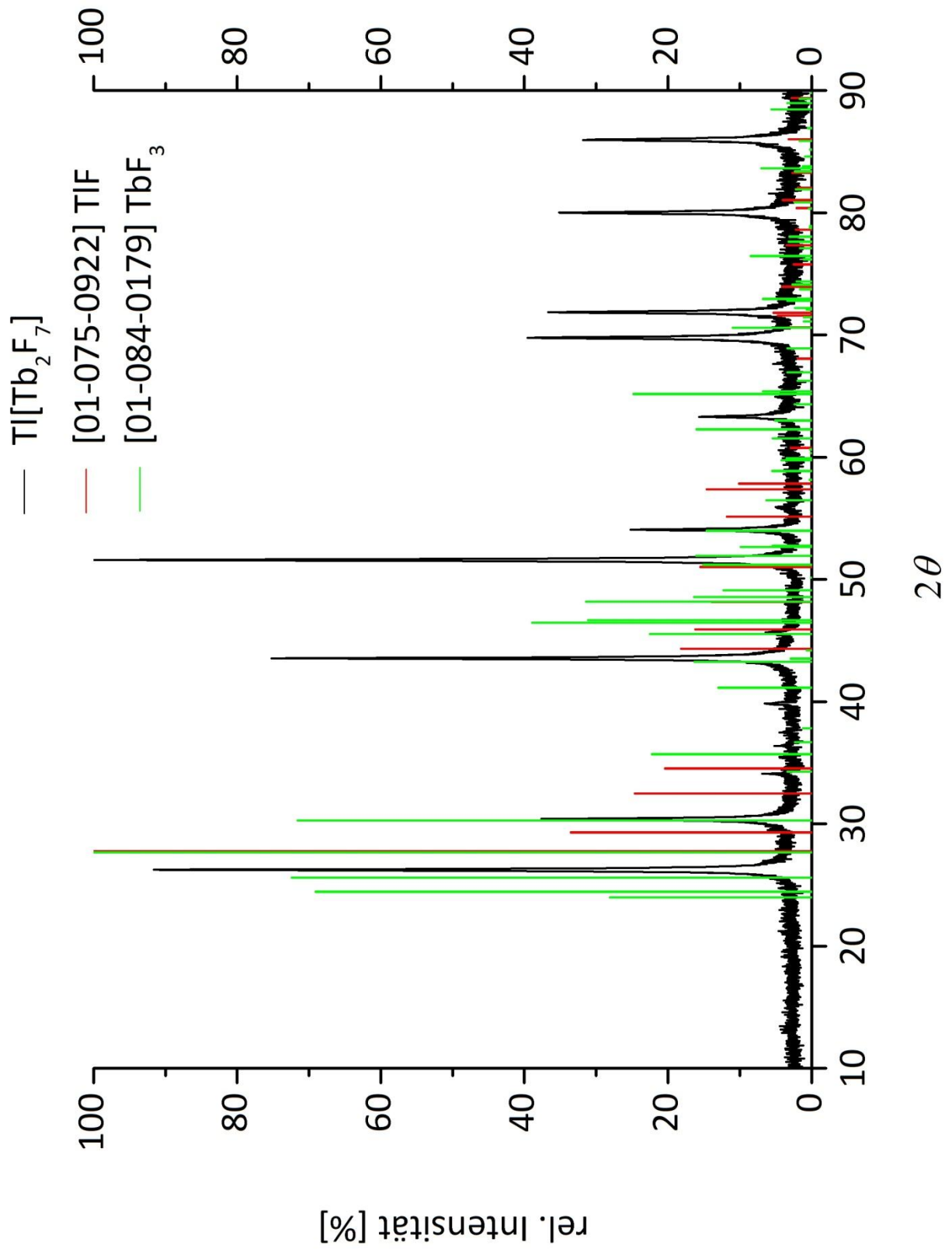


Abb. 3.1-1: Diffraktogramm von $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$ mit Edukten

Die entstandene Verbindung ist in der Datenbank nicht zu finden, so dass die Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms mit analogen Verbindungen der vermuteten Stöchiometrie verglichen wurden, um möglicherweise isotype Verbindungen zu finden. Im Erfolgsfall kann aus den bekannten Lageparametern einer vergleichbaren Verbindung die Elementarzelle der neuen Verbindung leichter errechnet werden. Zu den registrierten Reflexen passen die der Literaturwerte von $\text{Rb}[\text{Ce}_2\text{F}_7]$, $\text{K}[\text{La}_2\text{F}_7]$ und $\text{K}[\text{Eu}_2\text{F}_7]$ ^[34–36] (vgl. Tab. 3.1-1 sowie Abb. 3.1-2).

An den Verschiebungen der 2θ -Werte ist zu erkennen, dass die Elementarzellen von $\text{Rb}[\text{Ce}_2\text{F}_7]$ und $\text{K}[\text{La}_2\text{F}_7]$ größer und die von $\text{K}[\text{Eu}_2\text{F}_7]$ kleiner als die gemessene ist, da sich bei isotypen Verbindungen die Reflexe zu kleineren 2θ -Werten verschiebt, wenn die Zelle größer wird. Von den gefundenen Vergleichen sind nur im Fall des $\text{K}[\text{La}_2\text{F}_7]$ die Lageparameter veröffentlicht. Diese beziehen sich auf die Unterzelle $\text{K}_{0,33}[\text{La}_{0,66}\text{F}_{2,33}]$, dadurch ist die Ursprungslage 0 0 0 (Wyckoff Position 4a) sowohl von Lanthan zu $2/3$, als auch von Kalium zu $1/3$ belegt und die Wyckoff Positionen 8c und 96k mit Besetzungsgraden von 0,65 bzw. 0,283 besetzt. Da das Rechenprogramm Diamond ^[60] damit nicht rechnen kann, scheitert diese Vereinfachung.

Die Berechnung der Gitterparameter über die BRAGG'sche Gleichung (vgl. Kapitel 2.2) ergab eine kubisch flächenzentrierte Zelle mit $a = 5,872(2) \text{ \AA}$, $V_{EZ} = 202,5(1) \text{ \AA}^3$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Diese Gitterparameter und ihre Fehler konnten über WERNER- und LOUER-Rechnungen ^[37, 38] mittels WinX^{Pow} ^[26] bestätigt werden. Die Zuordnung der Reflexe befindet sich in Tabelle 3.1-1.

Aus dem oben erwähnten Vergleich mit anderen Verbindungen der analogen Stöchiometrie $\text{M}[\text{SE}_2\text{F}_7]$ ist die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) zu erwarten.

Tab. 3.1-1: Gegenüberstellung der Gitterparameter und Reflexlagen der verglichenen Lanthanoidate

	Tl[Tb₂F₇]		Rb[Ce₂F₇]^[34]		K[La₂F₇]^[35]		K[Eu₂F₇]*^[36]	
	$a = 5,872 \text{ \AA}$	$V_{EZ} = 202,5 \text{ \AA}^3$	$a = 5,984 \text{ \AA}$	$V_{EZ} = 214,3 \text{ \AA}^3$	$a = 5,918 \text{ \AA}$	$V_{EZ} = 207,3 \text{ \AA}^3$	$a = 5,775 \text{ \AA}$	$V_{EZ} = 192,6 \text{ \AA}^3$
<i>hkl</i>-Werte	2θ-Wert	Rel. Intensität	2θ-Wert	Rel. Intensität	2θ-Wert	Rel. Intensität	2θ-Wert	Rel. Intensität
111	26,247	90	25,727	100	26,041	18	26,668	100
200	30,397	32	29,828	50			30,961	40
220	43,556	68	42,696	90	43,232	100	44,324	70
311	51,586	100	50,554	65	51,131	33	52,585	55
222	54,062	23	52,979	15			55,080	12
400	63,321	12	61,936	7	62,751	16	64,528	10
331	69,772	35	68,311	20	69,126	15	71,030	25
420	71,860	33	70,299	9			73,197	12
422	80,008	30	78,229	18	79,244	48	81,589	20
511	85,973	28			85,128	17	87,889	10

*Die Gitterparameter und die Zuordnung zu den *hkl*-Werten sind in der Literaturquelle nicht angegeben. Die hier angegebenen Werte sind selbst berechnet.

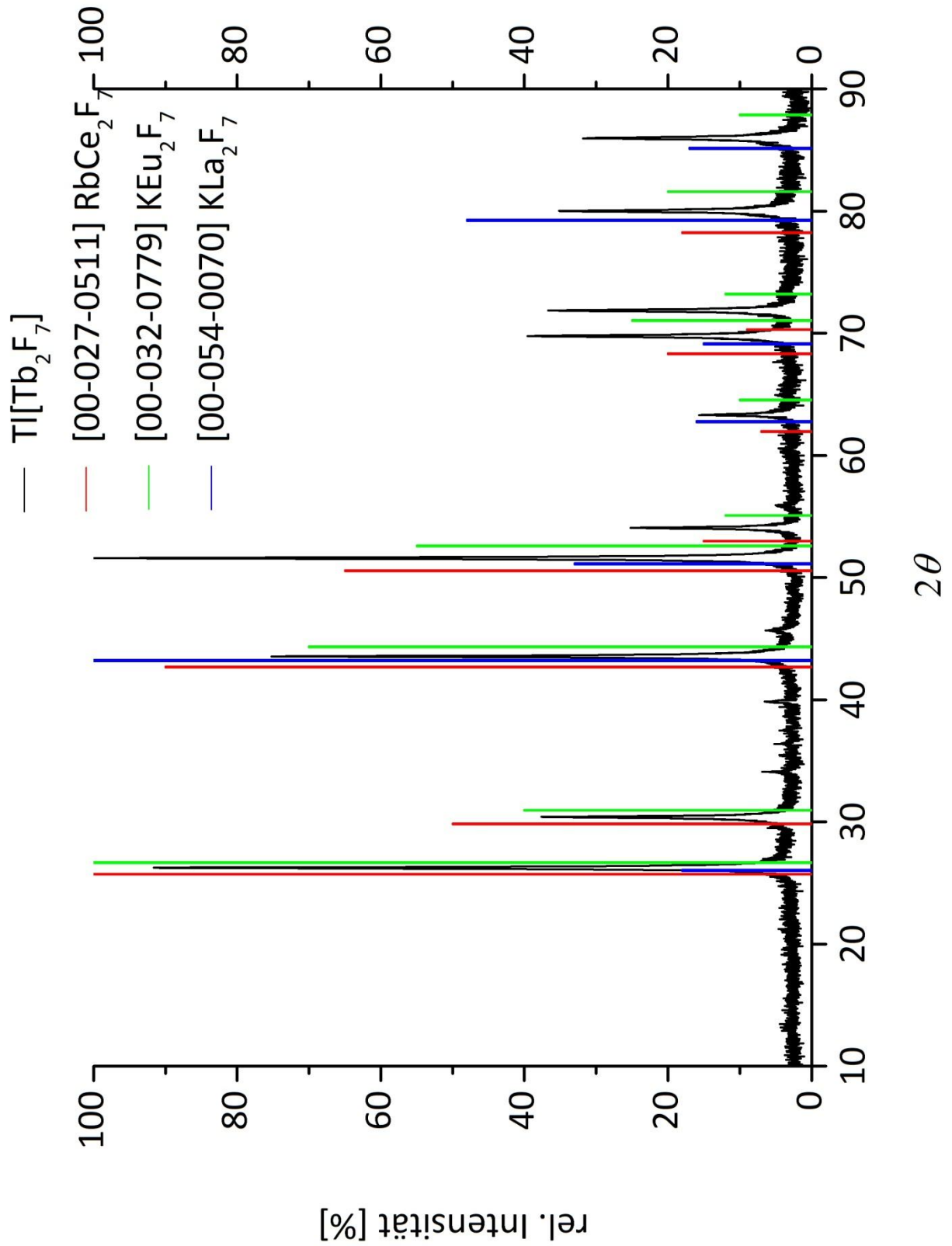


Abb. 3.1-2: Diffraktogramm von Tl[Tb₂F₇] mit vergleichenden Referenzen

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Produktes wurden mehrere Analysemethoden angewendet. Die energiedispersive Röntgenspektrometrie wurde angewandt, um das Verhältnis der Elemente in der Verbindung zu bestimmen. Das Resultat gibt Abbildung 3.1-4 wieder. Es finden sich lediglich Signale von den erwarteten Elementen Thallium, Terbium und Fluor, sowie Kohlenstoff, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit auf die Probe aufgetragen wurde. Die prozentualen Massenanteile der Elemente entsprechen der Stöchiometrie $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$.

Um den absoluten Gehalt an Thallium und Terbium zu bestimmen, wurden AAS- und ICP-OES-Messungen durchgeführt. Mittels AAS konnte nur der Thalliumgehalt analysiert werden, da Terbium nicht mit den zur Verfügung stehenden Mitteln gemessen werden konnte. Der Thalliumgehalt entspricht sehr genau dem aus der Einwaage Errechneten.

Mittels ICP-OES konnten Thallium- und Terbiumgehalt derselben Probe bestimmt werden. Dabei ergab sich im Rahmen der Messungenauigkeiten ebenfalls die inzwischen mehrfach bestätigte Stöchiometrie $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$.

Mittels DSC-Messungen konnte der Schmelzpunkt der Verbindung bei 1210 °C bestimmt werden (siehe Abb. 3.1-3).

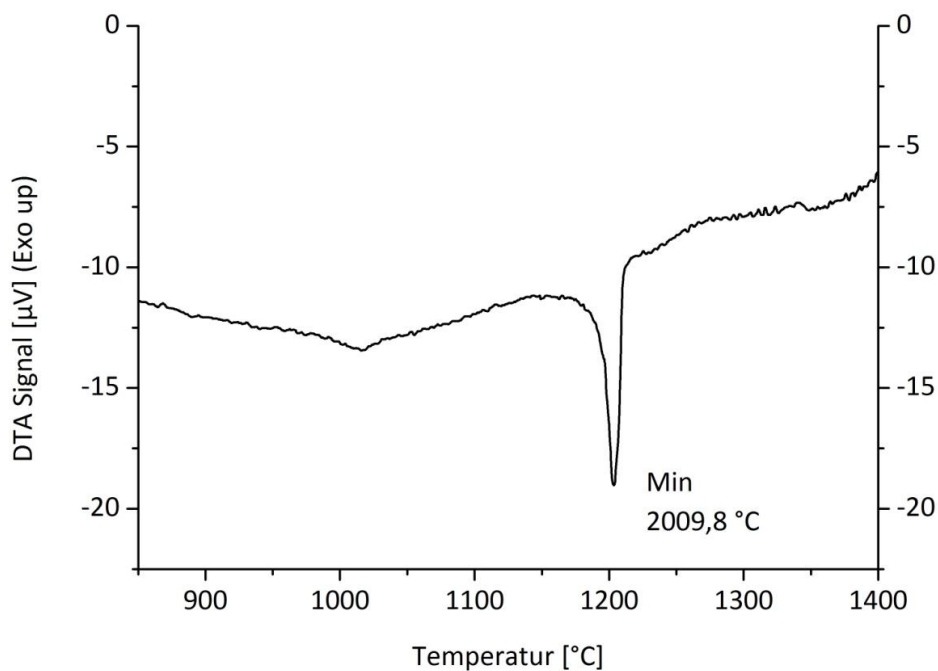


Abb. 3.1-3: Ausschnitt aus dem DSC-Thermogramm von $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$

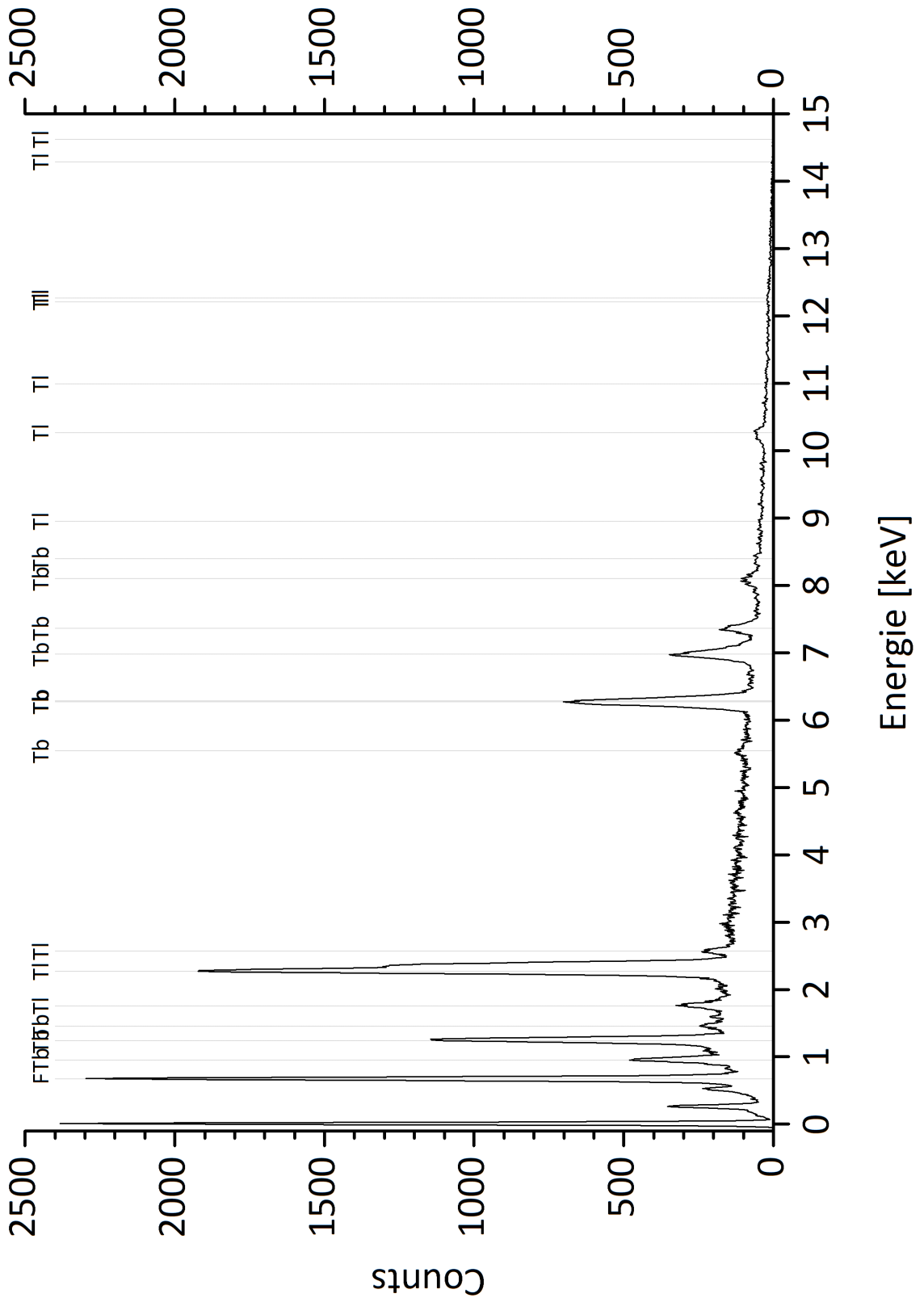


Abb. 3.1-4: EDX-Aufnahme von Tl[Tb₂F₇]

3.2. Weitere Thalliumheptafluoridolanthanoidate(III) Tl[SE₂F₇]

Analog zum Tl[Tb₂F₇] wurden mit allen Lanthanoiden, außer Promethium, Versuche durchgeführt. Dabei wurden in der Parr-Bombe bei 210 °C Tl[Dy₂F₇] und Tl[Ho₂F₇] und im Silbertiegel bei 400 °C Tl[Gd₂F₇], Tl[Eu₂F₇] und Tl[Sm₂F₇] als kristalline, farblose Pulver erhalten. Sie alle zeigen vergleichbare Reflexe in ihren Röntgenpulverdiffraktogrammen, die sich lediglich aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der eingesetzten Lanthanoide in ihren 2 θ -Werten unterscheiden (vgl. Abb. A3.2-1 bis A3.2-5 im Anhang). Die Edukte lassen sich in allen Fällen nicht mehr finden. In Abbildung 3.2-1 wird das Diffraktogramm von Tl[Tb₂F₇] beispielhaft mit zwei der fünf Verbindungen, nämlich Tl[Gd₂F₇] und Tl[Eu₂F₇], verglichen. Aufgrund der Vergleichbarkeit der Diffraktogramme, der stöchiometrischen Zusammensetzung sowie der ermittelten Gitterparametern wird Isotypie der aufgelisteten Lanthanoidate vermutet. Die Bestimmung der Gitterparameter über die BRAGG'sche Gleichung wurde für jede dieser Verbindungen durchgeführt. Ihre Ergebnisse stützen die Vermutung aus den Pulverdiffraktogrammen, dass es sich um isotype Verbindungen handelt. Die errechneten Parameter lauten:

Tab. 3.2-1: Vergleich der Gitterparameter der Verbindungen des Tl[SE₂F₇]-Typs

	a [Å]	V_{EZ} [Å ³]	Ionenradius(*) des Lanthanoids [Å] ^[1]
Tl[Sm ₂ F ₇]	5,943(1)	209,9(2)	1,10
Tl[Eu ₂ F ₇]	5,930(1)	208,5(1)	1,09
Tl[Gd ₂ F ₇]	5,904(1)	205,8(4)	1,08
Tl[Tb ₂ F ₇]	5,872(2)	202,5(1)	1,06
Tl[Dy ₂ F ₇]	5,865(**)	201,7(**)	1,05
Tl[Ho ₂ F ₇]	5,833(1)	198,4(2)	1,04

(*) Ionenradii nach Shannon für die Koordinationszahl 6.

(**) Die Berechnung nach WERNER und LOUER erbrachte kein sinnvolles Ergebnis, so dass hier die über die BRAGG'sche Gleichung ermittelten Werte nicht verifiziert werden konnten. Der angegebene Wert ist der nach Kapitel 2.2 berechnete.

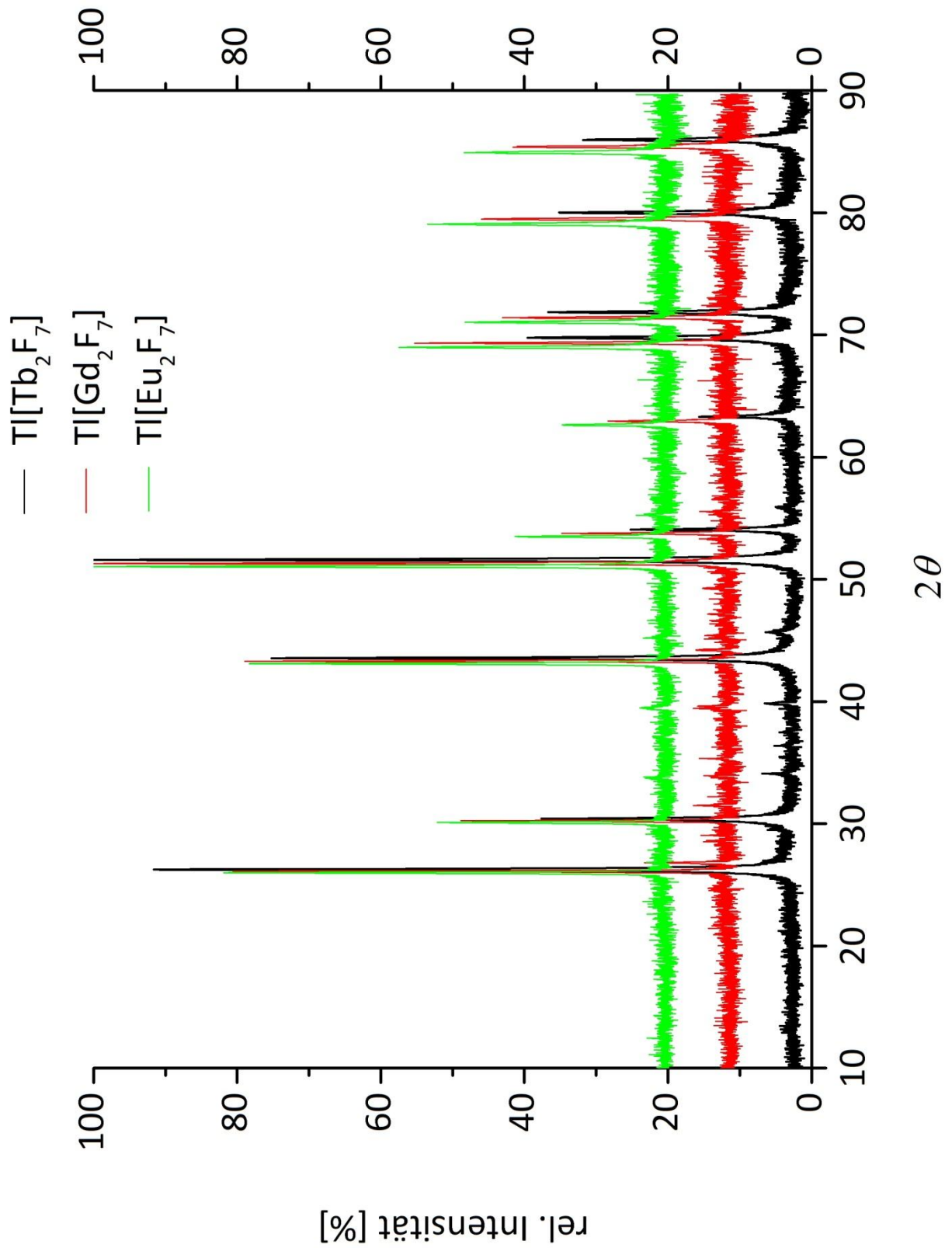


Abb. 3.2-1: Vergleich der Pulverdiffraktogramme

Es ist der zu erwartende Trend zu erkennen, dass mit sinkendem Ionenradius des Lanthanoids, die Länge von a und damit auch das Volumen der Elementarzelle abnimmt. Dabei ist zu beachten, dass sich aufgrund der Lanthanoid-Kontraktion die Ionengröße der Lanthanoide umgekehrt zu ihrer Ordnungszahl verhält. Also haben die Lanthanoide mit größerer Ordnungszahl einen kleineren Ionenradius. Das liegt an der mit steigender Atommasse größer werdenden positiven Ladung im Atomkern und die dadurch bedingte festere Bindung der inneren Elektronenschalen an den Kern. ^[1] Werden die Werte für a mit den Ionenradien verglichen, kann eine lineare Abhängigkeit erkannt werden (vgl. Abb. 3.2-2).

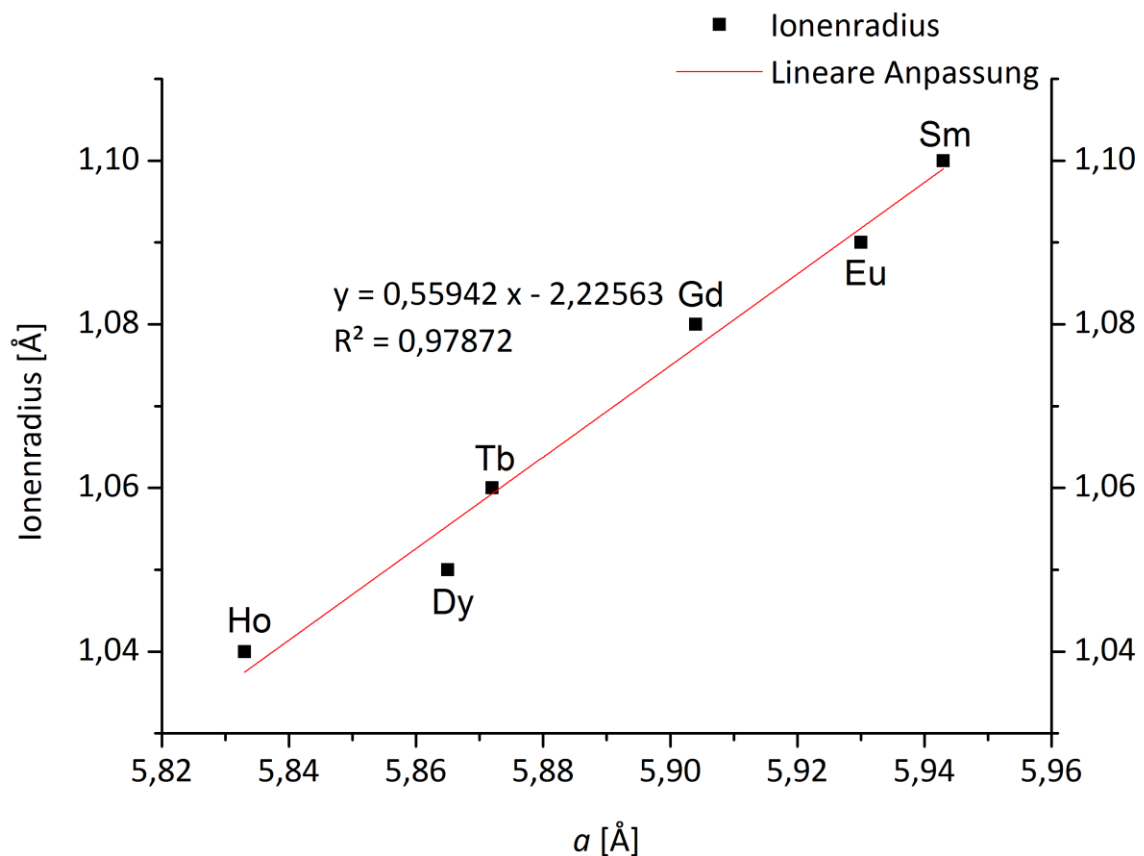


Abb. 3.2-2: Vergleich der Ionenradien mit Gitterparameter a

Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde auf gleichem Wege wie bei $Tl[Tb_2F_7]$ bestimmt, lediglich auf EDX-Messungen wurde verzichtet. Sie entspricht in allen Fällen im Rahmen der jeweiligen Messungenauigkeiten der erwarteten Stöchiometrie $Tl[SE_2F_7]$.

Aufgrund geringer Verunreinigungen wurde auf eine genaue Bestimmung der Schmelzpunkte verzichtet, sie liegen alle um 1200 °C.

3.3. Trithalliumhexafluoridolutat(III) $Tl_3[LuF_6]$

Analog der in 2.1. beschriebenen Vorgehensweise wurde in der Handschuhbox ein homogenes Gemisch aus TlF und LuF_3 im Verhältnis 3 : 1 vorbereitet, welches in Silbertiegeln bei 400 °C zur Reaktion gebracht wurde. Dabei bildete sich ein kristallines, grüliches Pulver, welches einen Schmelzpunkt von etwa 1175 °C aufweist.

Abbildung 3.3-1 zeigt das Diffraktogramm des Produktes mit den Referenzreflexen der Edukte. Diese sind nicht mehr vorhanden und haben sich folglich zu einer anderen Verbindung umgesetzt. Das Produkt ist nicht literaturbekannt.

Die Berechnung der Gitterparameter mittels BRAGG'scher Gleichung ergab eine kubisch innenzentrierte Elementarzelle mit $a = 7,990(3) \text{ \AA}$, $V_{EZ} = 510,1(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die Zuordnung der Reflexe des Diffraktogramms ist in Tabelle 3.3-1 zu ersehen. Diese Werte wurden durch WERNER- und LOUER-Berechnungen^[37, 38] bestätigt.

Tab. 3.3-1: Zuordnung der Reflexe des Pulverdiffraktogramms von $Tl_3[LuF_6]$

2θ-Wert	Relative Intensität	<i>hkl</i>-Werte
27,2955	100,00	211
39,0070	28,64	222
48,2829	61,16	330
56,3834	20,24	422
63,7540	23,14	521
70,7268	6,66	442
77,3622	22,54	541
83,8476	3,20	444

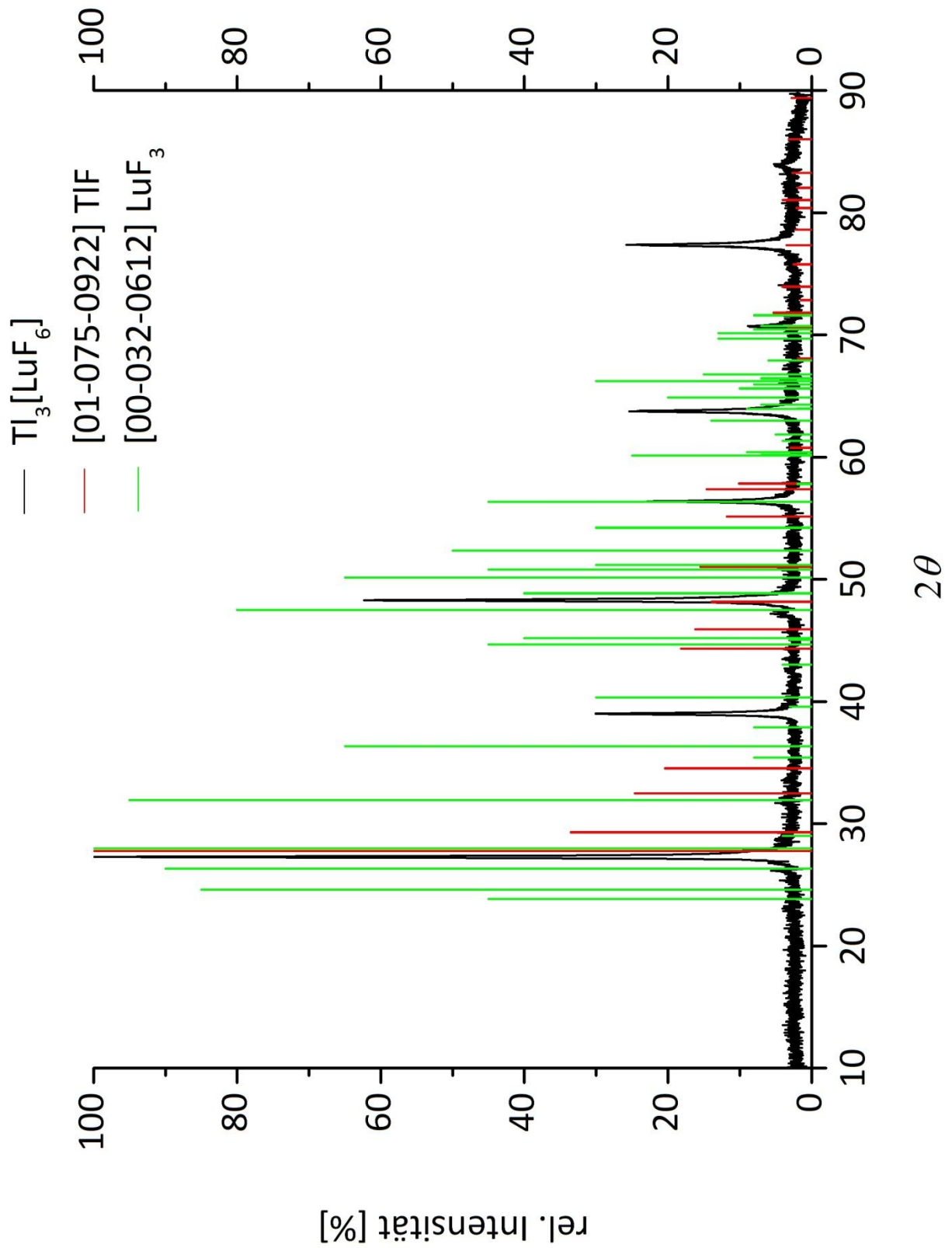


Abb. 3.3-1: Diffraktogramm von $Tl_3[LuF_6]$ mit den Reflexlagen der Edukten

Ein Vergleich mit anderen Verbindungen der Stöchiometrie $M_3[SEHal_6]$, die analoge Reflexe in Röntgenpulverdiffraktogrammen aufweisen, blieb erfolglos, so dass vermutet wird, dass es zumindest in der Datenbank keine isotype Verbindung gibt.

Der mittels AAS bestimmte Gehalt an Thallium von 52,5 mg/L stimmt mit dem aus der Summenformel und der Einwaage errechneten überein. Die ICP-OES-Messung des Thallium- und Lutetiumgehalts derselben Probe erbrachte die Werte 54,4 mg/L Thallium und 15,7 mg/L Lutetium und bestätigen damit ebenfalls die oben angegebene Stöchiometrie von $Tl_3[LuF_6]$. Da diese Methoden übereinstimmende Ergebnisse zeigen und auch das Pulverdiffraktogramm keine Anzeichen einer signifikanten Verunreinigung zeigt, wurde auf eine EDX-Untersuchung verzichtet.

Aus den oben berechneten Daten, den Analyseergebnissen, sowie den in Tabelle 3.4-2 aufgeführten DFT-Ergebnissen konnte ein Modell der Elementarzelle berechnet werden (Abb. 3.3-2). Diese zeigt die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229).

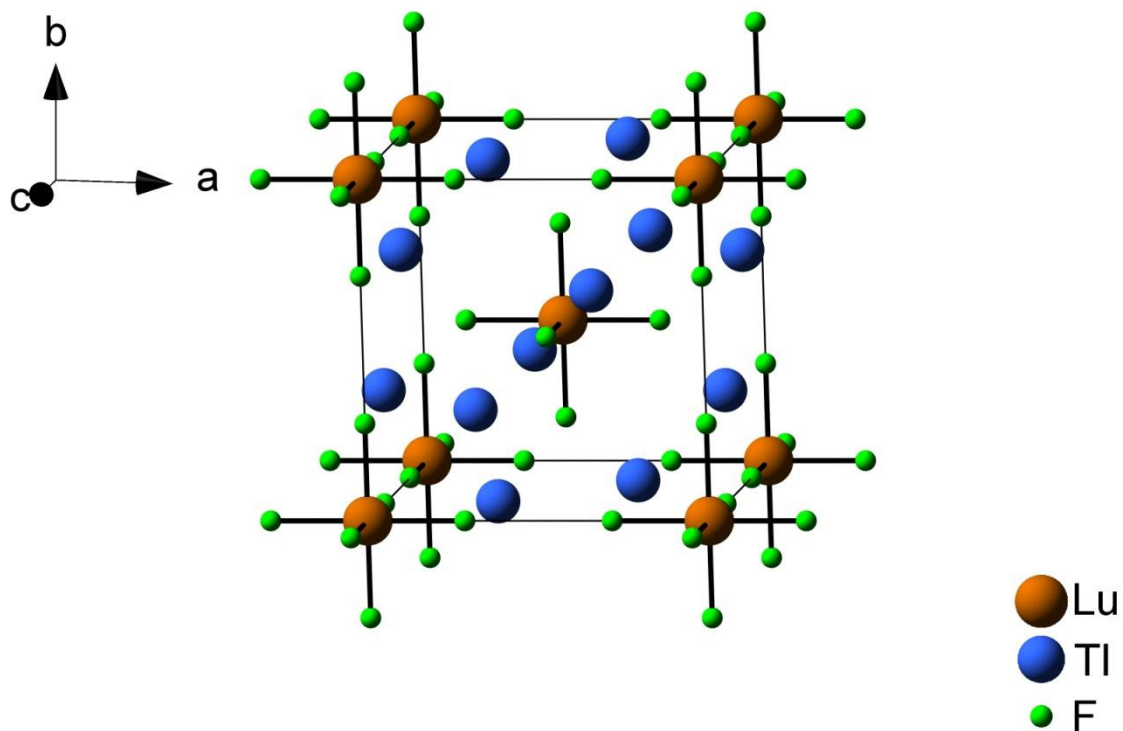


Abb. 3.3-2: Projektion der berechneten Struktur von $Tl_3[LuF_6]$

Die einzelnen Lagen der Atome sind Tabelle 3.3-2 zu entnehmen.

Tab. 3.3-2: Lageparameter der Elementarzelle der Substruktur von $\text{Tl}_3[\text{LuF}_6]$

Atom	Wyckoff Koeffizient ^[39]	x	y	z	Besetzungsgrad
Lu1	2a	0	0	0	1
F1	12e	0,2841	0	0	1
Tl1	24h	0,3254	0,3254	0	¼

Von den theoretisch möglichen 24 Lagen, die durch den Wyckoff-Koeffizienten 24h repräsentiert werden, sind, gemäß der gefundenen Stöchiometrie, nur ¼, also 6 Lagen, statistisch verteilt, mit Thalliumionen besetzt. Da von diesen 24 Lagen der Abstand von 2,312 Å bei 4 Lagen zu gering für denjenigen zwischen zwei Thalliumionen ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der gefundenen Zelle nicht um die eigentliche Struktur handelt. Eine mögliche zugehörige Überstruktur wurde als ebenfalls kubisch innenzentrierte Elementarzelle mit den Parametern $a = 15,98 \text{ \AA}$, $V_{EZ} = 4080,66 \text{ \AA}^3$ und $Z = 16$ gefunden. Auch sie kristallisiert in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229). Sie wird aus 8 Elementarzellen der Substruktur aufgebaut. In dieser Überstruktur werden von den Thalliumionen genau die Lagen des Wyckoff Koeffizienten 24h der Substruktur besetzt, die in dieser von ihren Abständen her möglich sind (vgl. Tab. 3.3-3 und Abb. 3.3-3).

Tab. 3.3-3: Lageparameter der Elementarzelle der Überstruktur von $\text{Tl}_3[\text{LuF}_6]$

Atom	Wyckoff Koeffizient ^[39]	x	y	Z	Besetzungsgrad
Lu1	2a	0	0	0	1
Lu2	6b	½	½	0	1
Lu3	8c	¼	¼	¼	1
Tl1	24h	0,1627	0,1627	0	1
Tl2	24h	0,3373	0,3373	0	1
F1	12e	0,1421	0	0	1
F2	12e	0,6421	0	0	1
F3	24g	0,1421	¼	0	1
F4	48k	0,1080	¼	¼	1

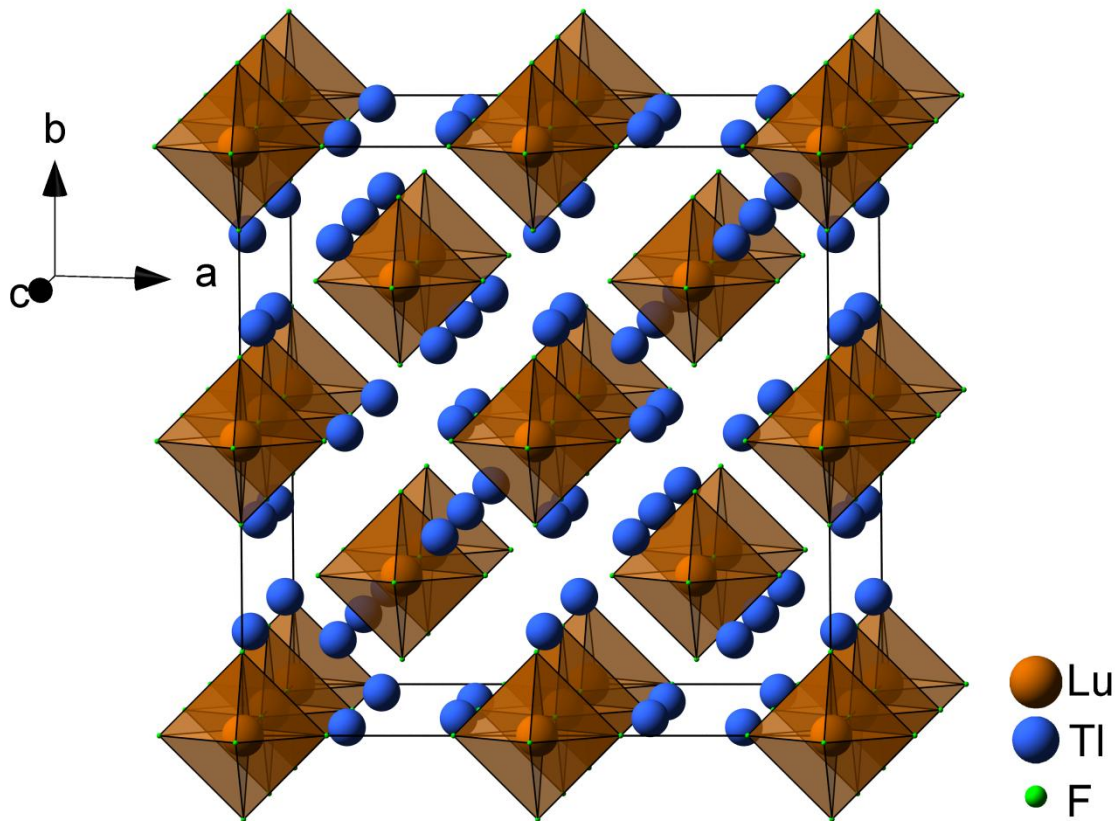


Abb. 3.3-3: Projektion der Kristallstruktur der Überstruktur

Aus der ermittelten Substruktur ließen sich, unter Berücksichtigung der Besetzungsfaktoren, die Reflexe eines Pulverdiffraktogramms berechnen. Abbildung 3.3-4 zeigt das Pulverdiffraktogramm der hergestellten Probe im Vergleich mit der Berechneten. Es ist zu sehen, dass die meisten Reflexlagen mit minimalen Abweichungen übereinstimmen. Es sind lediglich einige Reflexe mit schwächeren Intensitäten des berechneten Diffraktogramms in der Messung nicht zu sehen, was daran liegen kann, dass diese im Hintergrundrauschen untergehen. Auch die Intensitäten stimmen nicht exakt, was beispielsweise durch einen amorphen Probenanteil in der Messung erklärt werden kann.

Der Vergleich des berechneten Diffraktogramms der Überstruktur mit dem der gemessenen Probe zeigt einige Signale, die nicht übereinstimmen (vgl. Abb. 3.3-5). Dies spricht dafür, dass die vermutete Struktur nicht die der Probe ist. Eine größere Überstruktur, z.B. mit $3 \times 3 \times 3$ der Substruktur oder noch größer, führt zu weiteren Signalen in den berechneten Diffraktogrammen, die nicht mit dem gemessenen übereinstimmen.

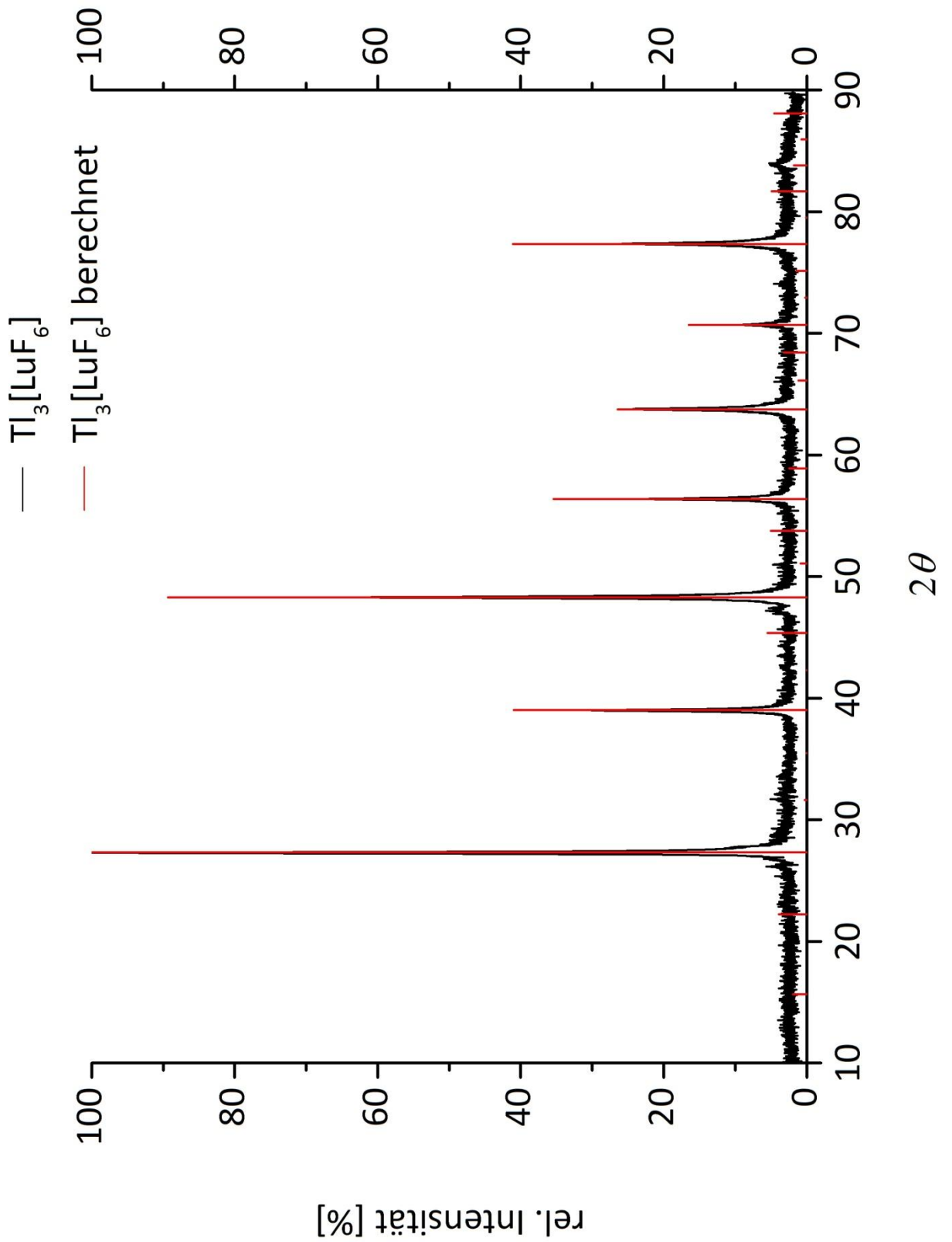


Abb. 3.3-4: Gemessene und für die Unterzelle berechnete Reflexlagen von $Tl_3[LuF_6]$

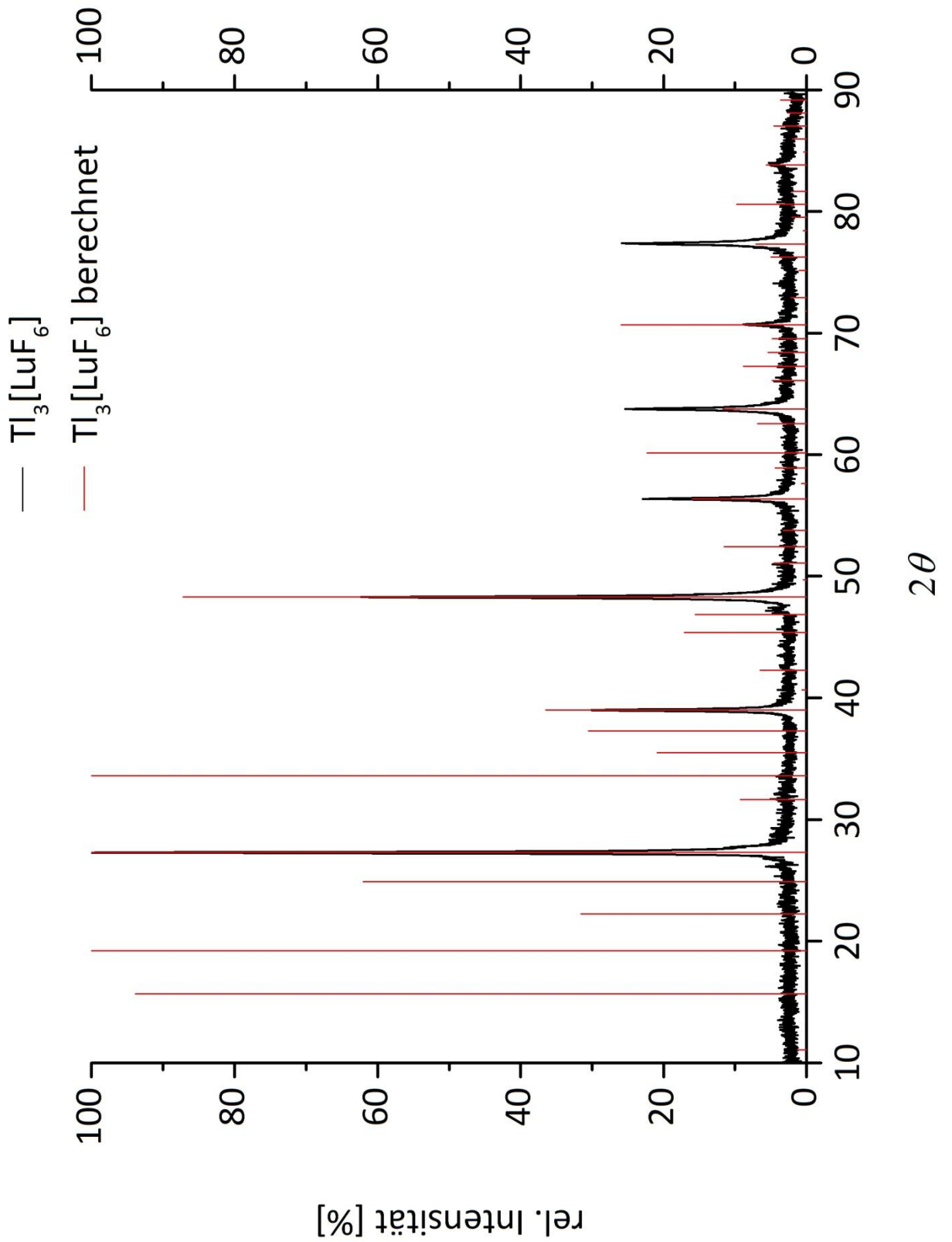


Abb. 3.3-5: Gemessene und für die Überzelle berechnete Reflexlagen von $Tl_3[LuF_6]$

Allerdings sind eben nur in dieser Überstruktur die Wyckoff Koeffizienten für jede Atomlage korrekt. Da das berechnete Diffraktogramm der Substruktur aber zur Messung passt und auch die Auswertung der Reflexlagen eben diese nahelegt, lediglich die Besetzung eines der Wyckoff Koeffizienten durch die statistische Verteilung in wenigen Fällen nicht passt, wird hier weiter die Substruktur beschrieben.

Sie besteht aus sechs kristallographisch unterscheidbaren Tl^+ -, zwölf F^- - und zwei Lu^{3+} -Ionen, von denen letztere oktaedrisch durch F^- -Ionen koordiniert sind. Die errechneten Abstände sind äquidistant $2,27(1) \text{ \AA}$. Wie die Stöchiometrie vermuten lässt, handelt es sich um isolierte LuF_6 -Oktaeder, die die kubisch innenzentrierte Elementarzelle aufspannen. In der Substruktur ordnen sich je zwei Thalliumionen in flächenverknüpften Tetraedern mit den umgebenden Fluorionen im Abstand $2,62(1) \text{ \AA}$ an (vgl. Abb. 3.3-6).

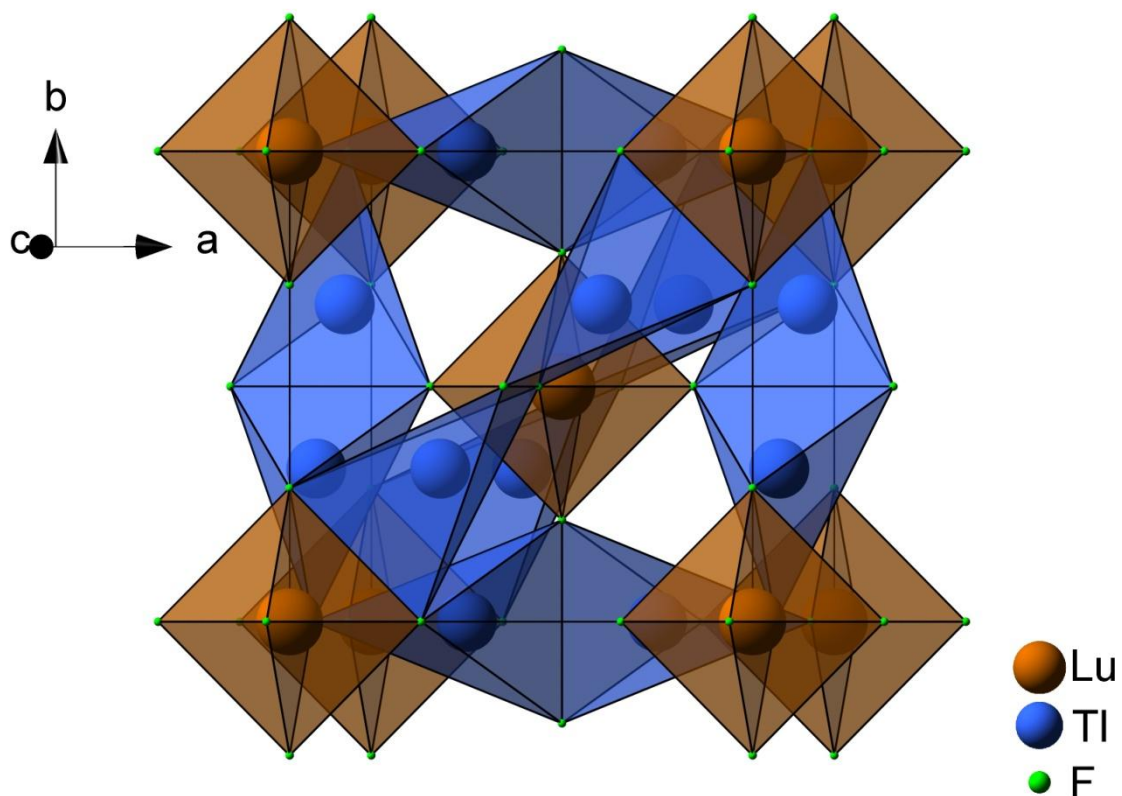


Abb. 3.3-6: Ansicht der Polyeder der Elementarzelle von $\text{Tl}_3[\text{LuF}_6]$

In Abbildung 3.3-7 ist beispielhaft die Umgebung der Thalliumatome entlang [100] gezeigt. Die anderen Thalliumatome verhalten sich äquivalent. Die Atombezeichnungen im Folgenden beziehen sich auf diese Abbildung.

Tab. 3.3-4: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von $Tl_3[LuF_6]$

Bindung	Bindungslänge [Å]	Winkelatome	Winkel [°]
Lu1 — F1	2,27	F1 ⁱⁱ — Lu1 — F1	90
Lu1 — F1 ⁱⁱ	2,27	F1 ⁱⁱⁱ — Lu1 — F1 ⁱⁱ	90
Lu1 — F1 ⁱⁱⁱ	2,27	F1 ^{iv} — Lu1 — F1 ⁱⁱⁱ	90
Lu1 — F1 ^{iv}	2,27	F1 ^v — Lu1 — F1 ^{iv}	90
Lu1 — F1 ^v	2,27	F1 ^{vi} — Lu1 — F1 ^v	90
Lu1 — F1 ^{vi}	2,27	F1 ^{viii} — Lu1 — F1 ^{vi}	180
Tl1 — F1	2,62	F1 ^{vii} — Tl1 — F1	126,52
Tl1 — F1 ^{vi}	2,62	F1 — Tl1 — F1 ^{vi}	75,54
Tl1 — F1 ^{vii}	2,62	F1 ^{viii} — Tl1 — F1 ^{vii}	82,32
Tl1 — F1 ^{viii}	2,62		

i) $1-x, 1-y, z$; ii) $-z, y, x$; iii) $y, -x, z$; iv) $-x, -y, z$; v) $z, y, -x$; vi) $-y, x, z$; vii) $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x$;
viii) $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + x$; ix) $1+x, 1+y, z$; x) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$; xi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$

Die Thallium-Fluor-Tetraeder sind trotz der äquidistanten Abstände etwas verzerrt (vgl. Tab. 3.3-4). Zu sehen ist das an den F—Tl—F-Winkeln. Diese sind $75,54^\circ$ zwischen den Atomen F1—Tl1—F1^{vi} (auf einer Fläche der Elementarzelle), $82,32^\circ$ zwischen F1^{vii}—Tl1—F1^{viii} (senkrecht zu den Flächen der Elementarzelle) und $126,52^\circ$ zwischen F1—Tl1—F1^{vii}.

Die Atomabstände und –winkel der anderen Thalliumionen sind analog zu denen von Tl1. Gleiches gilt für die Lutetiumionen.

Diese Verzerrung lässt sich anhand der Verknüpfungen erklären. Die Thalliumtetraeder koordinieren zweifach an den Oktaedern mit Lu1 als Zentralatom. Dadurch werden der Fluor-Fluor-Abstand von F1 und F1^{vi} und damit der Winkel F1—Tl1—F1^{vi} verengt und der Winkel F1—Tl1—F1^{vii} vergrößert. An den Oktaedern mit Lu1^x bzw. Lu1^{xi} als Zentralatomen koordinieren die Tetraeder nur einfach, was zu einem größeren Winkel F1^{vii}—Tl1—F1^{viii} führt.

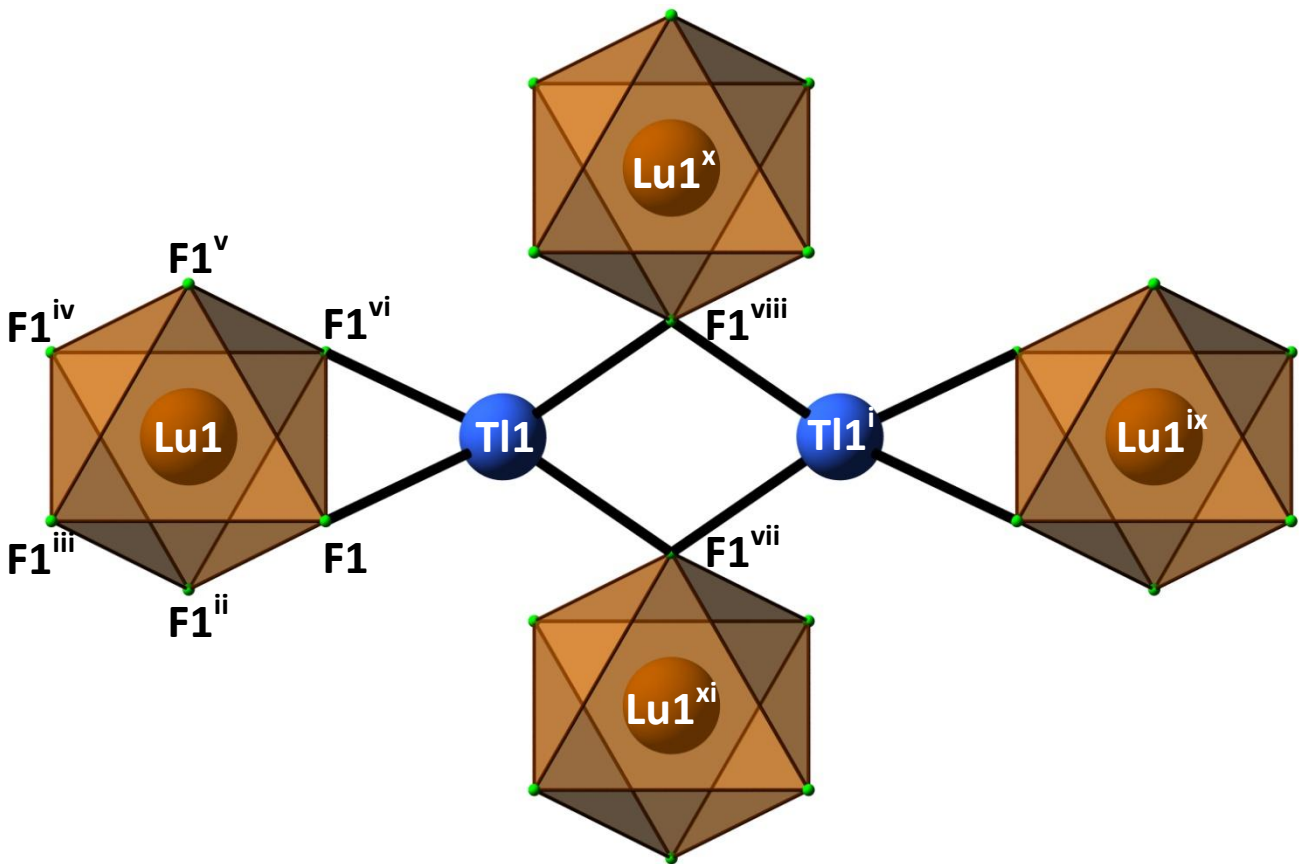


Abb. 3.3-7: Umgebung der Tl_2F_6 -Einheit auf einer Fläche der Elementarzelle

3.4. Weitere Trithalliumhexafluoridolanthanoidate (III) $Tl_3[SEF_6]$

Analog zum $Tl_3[LuF_6]$ wurden mit allen Lanthanoiden, außer Promethium, Versuche unternommen. Dabei wurden in den Silbertiegeln bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ $Tl_3[ErF_6]$, $Tl_3[TmF_6]$ und $Tl_3[YbF_6]$ als kristalline, farblose bis gräuliche Pulver dargestellt.

Die Ergebnisse von AAS- und ICP-OES-Messungen bestätigen die Zusammensetzung all dieser Verbindungen bezüglich der einzelnen Elemente untereinander. Aufgrund kleinerer Verunreinigungen durch die Edukte und der daraus resultierenden Ungenauigkeit wurde bei diesen Verbindungen auf die Bestimmung des exakten Schmelzpunktes verzichtet. Er befindet sich bei allen Verbindungen im Bereich zwischen 1150 und $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Sie alle zeigen analoge Reflexlagen zur Verbindung $Tl_3[LuF_6]$ im Pulverdiffraktogramm. Diese unterscheiden sich lediglich in ihren 2θ -Werten aufgrund der verschiedenen Ionenradii der Lanthanoide (Abb. 3.4-1 bzw. Abb. A 3.4-1 bis A 3.4-3 im Anhang). Zu

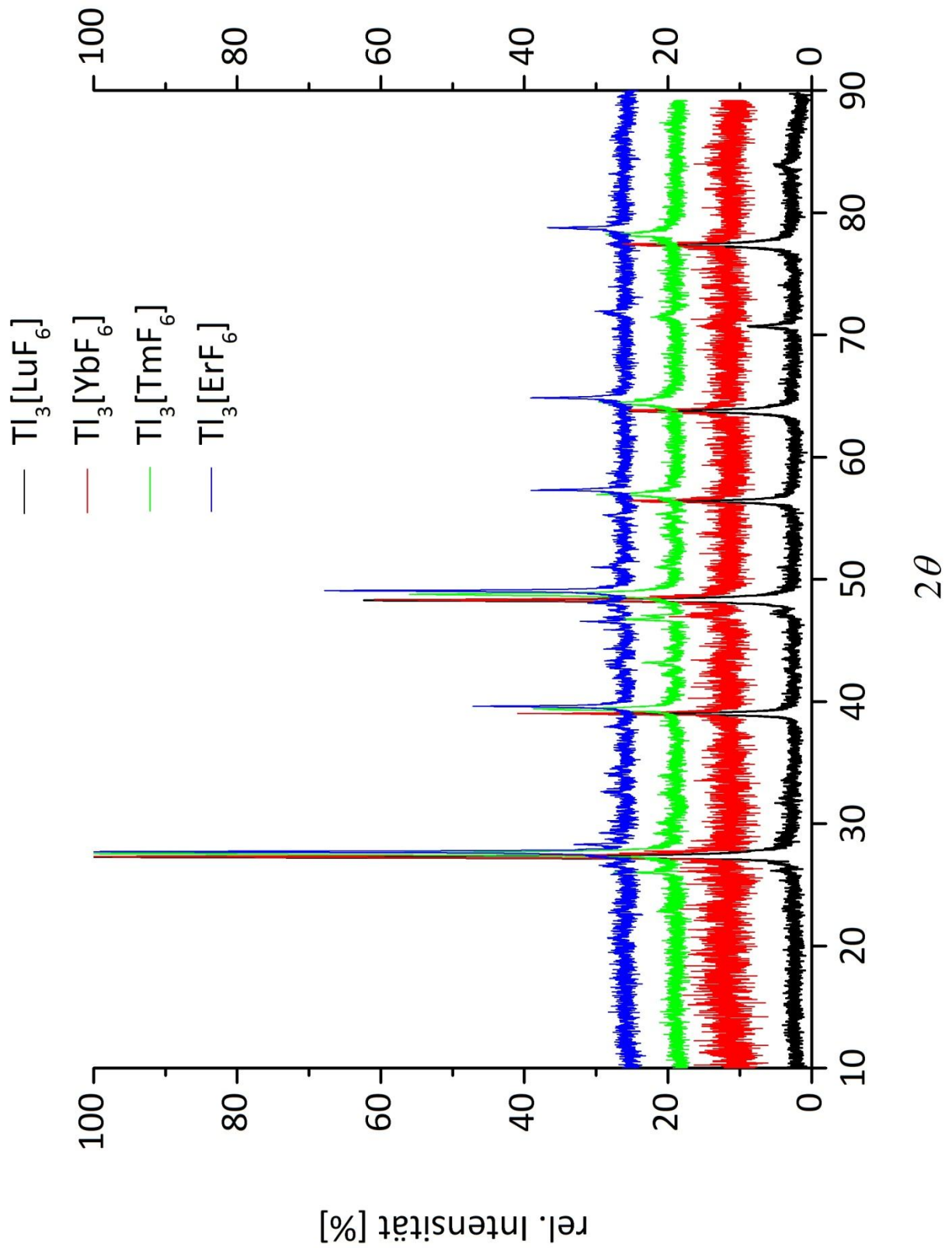


Abb. 3.4-1: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen

erwarten ist auch hier eine Verschiebung hin zu kleineren 2θ -Werten, je größer die Ionenradien der Lanthanoide werden. Es zeigt sich allerdings ein genau entgegengesetztes Verhalten. Die Ermittlung der Gitterparameter mittels der BRAGG'schen Gleichung ergibt die in Tabelle 3.4-1 angegebenen Daten. Sie sind alle mittels WERNER- und LOUER-Rechnungen der Software *WinX^{pow}* bestätigt.

Tab. 3.4-1: Vergleich der Gitterparameter von Verbindungen des $Tl_3[SEF_6]$ -Typs

	a [Å]	V_{EZ} [Å ³]	Ionenradius(*) des Lanthanoids [Å] ^[1]
$Tl_3[ErF_6]$	7,872(3)	487,8(4)	1,03
$Tl_3[TmF_6]$	7,916(2)	496,1(1)	1,02
$Tl_3[YbF_6]$	7,985(2)	509,2(4)	1,01
$Tl_3[LuF_6]$	7,990(2)	510,1(2)	1,00

(*) Ionenradii nach Shannon für die Koordinationszahl 6.

Zwar lässt sich eine lineare Abhängigkeit erkennen, aber ihre Steigung ist entgegen der Erwartung negativ (vgl. Abb. 3.4-2).

Eine Erklärung dieses auf den ersten Blick widersprüchlichen Verhaltens geben DFT-Rechnungen. Diese zeigen, dass die in dieser Verbindungsgruppe vorkommenden isolierten Seltenerd-Fluor-Oktaeder zwar wie erwartet mit sinkendem Ionenradius kleiner werden, dafür allerdings die partielle negative Ladung der außenliegenden Fluoratome betragsmäßig immer größer wird, die Oktaeder also nach außen immer negativer geladen sind, je kleiner das Zentralatom ist (siehe Tab. 3.4-2). Da die einzelnen Oktaeder nicht miteinander verknüpft sind und sich somit, im Gegensatz zu den in 3.1. und 3.2. beschriebenen kantenverknüpften Oktaedern, etwas bewegen können, stoßen sie sich weiter voneinander ab, je negativer ihre Ladung wird. Bezogen auf die Elementarzelle bedeutet das eine Aufweitung bei gleichzeitiger Schrumpfung der einzelnen Oktaeder.

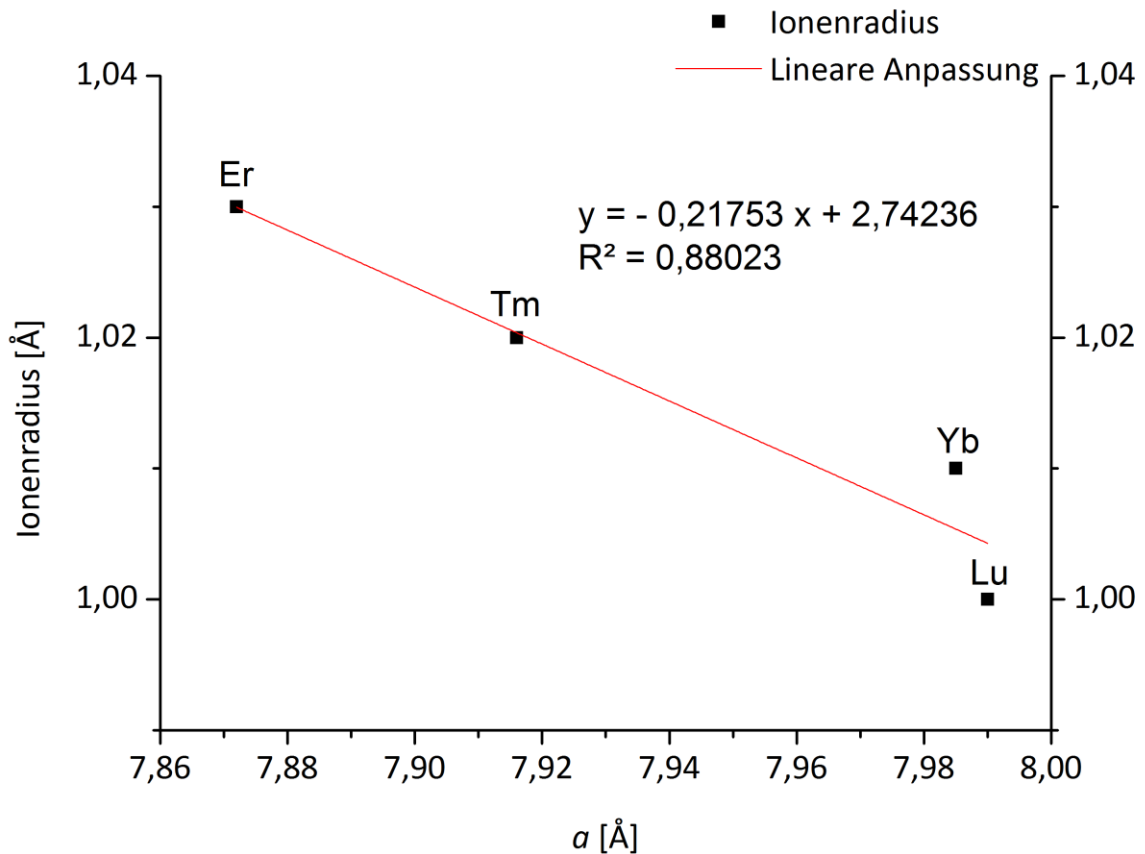


Abb. 3.4-2: Abhängigkeit der Ionenradien vom Gitterparameter a

Tab. 3.4-2: Ergebnisse der DTF-Rechnungen ^[31]

	Lanthanoid-Fluor-Abstand(*) [Å]	Partiellladung Lanthanoid	Partiellladung Fluor(*)	Partiellladung Fluor gemittelt	Volumen des Oktaeders [Å ³]
Tl ₃ [ErF ₆]	2,300/2,298	+2,13	-0,855/-0,854	-0,852	16,180
Tl ₃ [TmF ₆]	2,288/2,313	+2,15	-0,852/-0,870	-0,858	16,156
Tl ₃ [YbF ₆]	2,358/2,288	+2,26	-0,860/-0,812	-0,842	16,962
Tl ₃ [LuF ₆]	2,270	+2,22	-0,871	-0,871	15,596

(*) Der erste Wert bezieht sich auf die vier Atome in der Äquatorialebene eines Oktaeders, die zweite auf die beiden durch den JAHN-TELLER-Effekt Verzerrten.

Darüber hinaus zeigen die DFT-Rechnungen einen meist recht schwachen JAHN-TELLER-Effekt, der sich besonders bei der Ytterbiumverbindung auswirkt. Der JAHN-TELLER-Effekt

beschreibt das Phänomen, dass ein Polyeder verzerrt wird. Meist wird er an Oktaedern beobachtet und äußert sich in einer Streckung bzw. Stauchung zweier sich gegenüberliegender Bindungen, wobei die quadratische Äquatorialebene unverändert bleibt. Seinen Grund hat er in der Vermeidung energetisch ungeeigneter, entarteter d - oder f -Orbitale, die durch die Verzerrung aufgespalten werden. Dies verursacht einen deutlichen Energieverlust. Im Falle oktaedrischer Koordination werden die in der z -Achse ausgerichteten Orbitale, bei d -Gruppenelementen also die d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale, von denen in x - bzw. y -Richtung ausgerichteten $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} getrennt (siehe Abb. 3.4-3). Dabei äußert sich die energetische Anhebung in Richtung der jeweiligen in z -Richtung ausgerichteten Orbitale durch eine Stauchung des Oktaeders und eine Absenkung der Energie dieser als Streckung. ^[1, 40]

Dass gerade die Ytterbiumverbindung betroffen ist, lässt sich in Analogie zu JAHN-TELLER-Effekten bei d -Gruppenelementen erklären: Bei diesen ist bekannt, dass die Elektronenkonfiguration d^9 , beispielsweise bei Cu^{2+} , zu besonders starken JAHN-TELLER-Effekten führt. Mit einer Ladung von $3+$ weist Ytterbium die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{13}$ auf, welche wie die d^9 -Konfiguration voll besetzten Orbitalen abzüglich eines Elektrons entspricht. Die Thuliumverbindung weist nach DFT-Rechnungen ebenfalls eine merkliche Verzerrung auf, allerdings weit schwächer als die Ytterbiumverbindung. Bei $\text{Tl}_3[\text{ErF}_6]$ lässt sich dieser Effekt anhand der Oktaederverzerrung kaum noch nachweisen und bei $\text{Tl}_3[\text{LuF}_6]$ sind sämtliche Lutetium-Fluor-Abstände exakt gleich.

Die Ytterbiumverbindung weist aufgrund des größeren Oktaedervolumens, bedingt durch den JAHN-TELLER-Effekt, eine betragsmäßig kleinere, gemittelte Partialladung an den Fluor-Atomen auf als die anderen Verbindungen, weswegen die einzelnen Oktaeder näher zusammen kommen können. Dafür sind diese allerdings größer, was auch die Elementarzelle vergrößert. Diese beiden Effekte kompensieren sich gegenseitig, so dass auch die Ytterbiumverbindung annähernd in die lineare Abhängigkeit von α und dem Ionenradius passt (vgl. Abb 3.4-2).

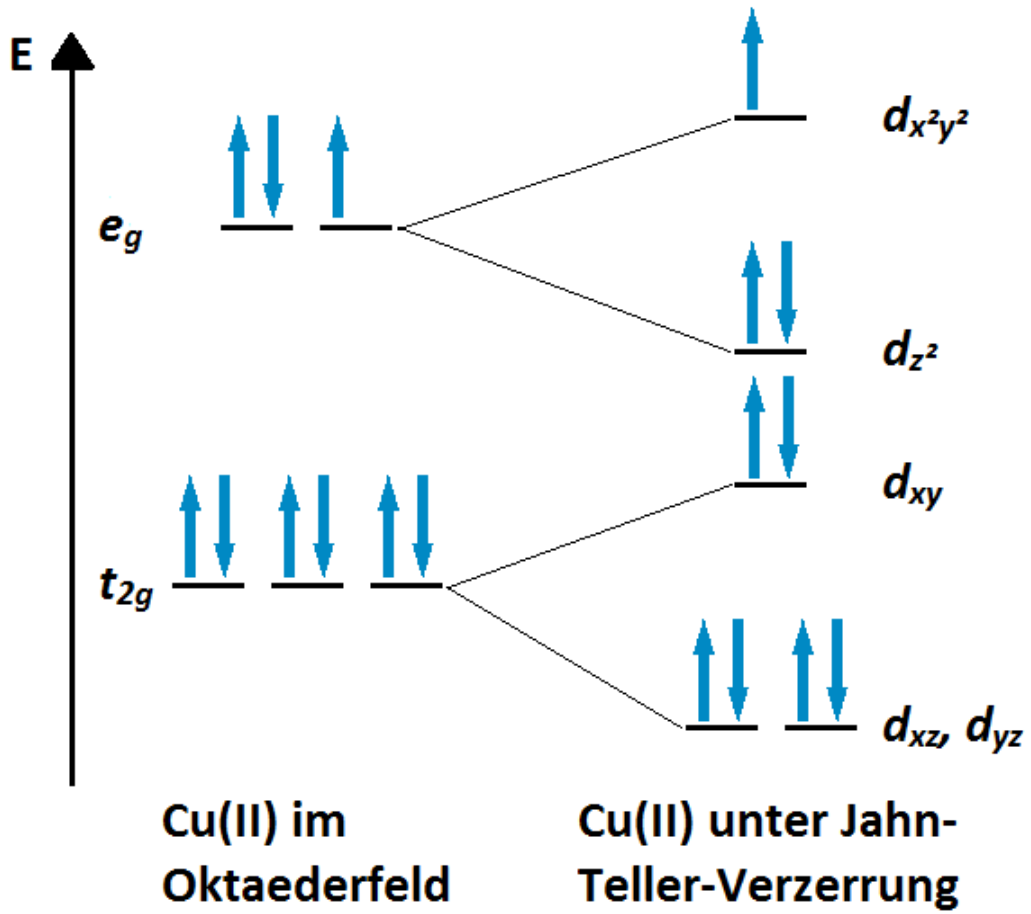


Abb. 3.4-3: JAHN-TELLER-Effekt am Beispiel eines oktaedrischen Cu(II)-Komplexes

4. Fluoreszenzmessungen

Aufgrund der in den Verbindungen enthaltenen Elemente liegt die Vermutung nahe, dass diese Fluoreszenzerscheinungen aufweisen. In Verbindungen weisen Lanthanoide generell eine gewisse Fluoreszenz auf und durch die Kombination mit dem relativ schweren Thallium, dem stark elektronegativen Fluor und dem daraus resultierenden stark ionischen Bindungscharakter kann diese Eigenschaft weiter begünstigt werden.

In dieser Arbeit wurden die Proben mit Laserlicht der Wellenlänge 440 nm und einer Pulsbreite von 70 ps angeregt. Es wurden die Abklingraten und die emittierte Wellenlänge sowie die relativen Intensitäten gemessen.

Von den hier vorgestellten Verbindungen zeigen drei nennenswerte Fluoreszenz. Dabei zeigt sich das erwartete Ergebnis: alle drei Verbindungen emittieren die anregende Strahlung bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Tab. 4-1: Emissionswellenlängen und Abklingzeiten der untersuchten Verbindungen

	Wellenlänge [nm]	τ_1 [ns]	τ_0 [ns]
Tl[Tb ₂ F ₇]	530	0,79	10,11
Tl[Dy ₂ F ₇]	509	0,79	6,93
Tl ₃ [ErF ₆]	524	0,86	10,04

Tl[Tb₂F₇] weist die größte Wellenlängenverschiebung der emittierten gegenüber der eingehenden Wellenlänge mit einem Maximum bei 530 nm auf (siehe Abb. 4-1). Die Abklingzeiten liegen bei $\tau_1 = 0,79$ ns und $\tau_0 = 10,11$ ns. Dabei ist τ_1 die Zeit, bis zur ersten Steigungsänderung des Fits und damit die Kenngröße für den Großteil des emittierten Lichtes. τ_0 beschreibt die Zeit der übrigen Emission, also den Zeitraum ab der Steigungsänderung des Fits. Er spielt in technischen Anwendungen eine untergeordnete Rolle. Das Fehlerquadrat beträgt $\chi^2 = 1,18$. Für den Fit wurde der Bereich von 4,0 bis 46,3 ns gewählt. Die Abklingkurve und ihr Fit sind exemplarisch in Abbildung 4-2 gezeigt.

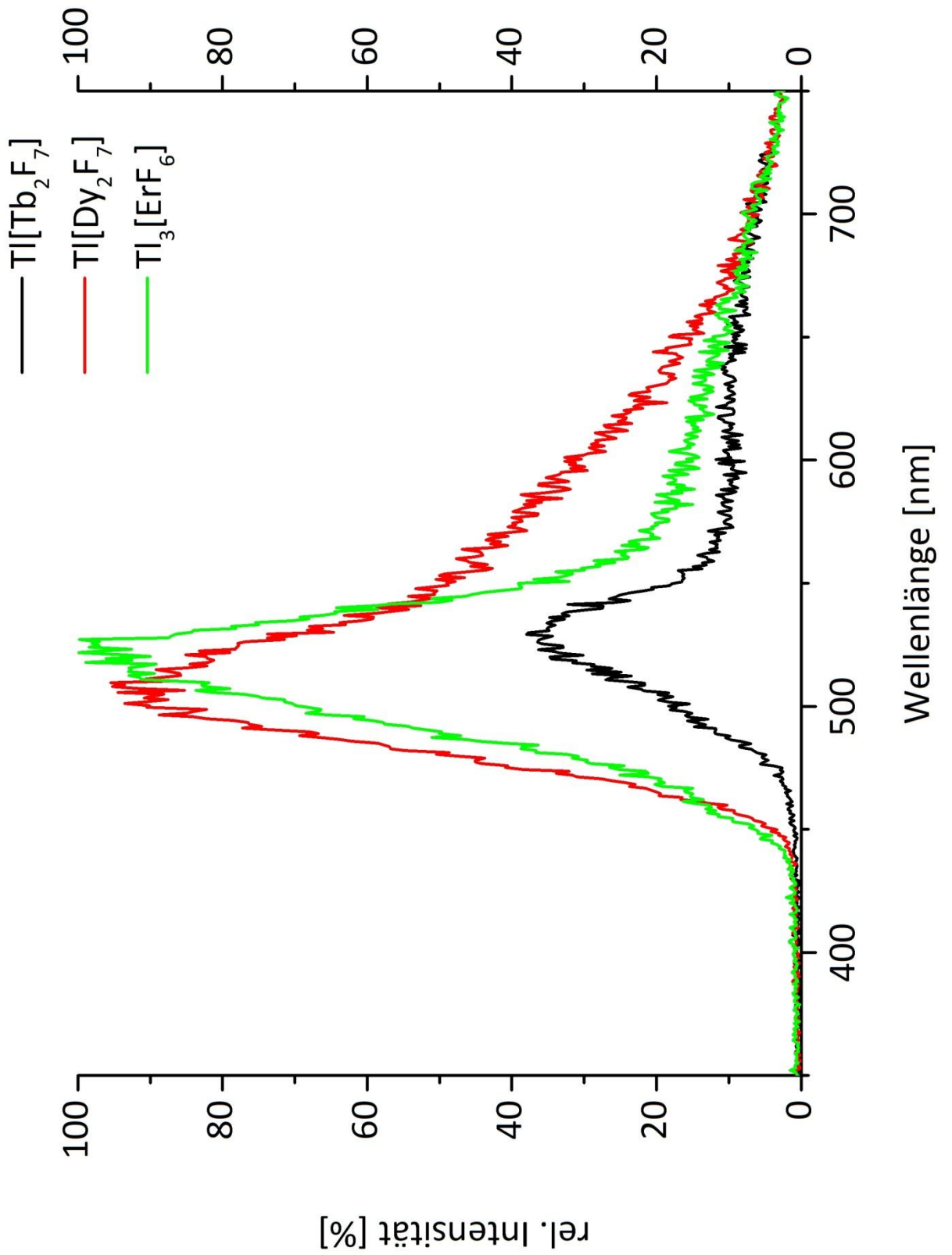


Abb. 4-1: Vergleich der Emissionsspektren der untersuchten Verbindungen

Den zweitgrößten Wellenlängenshift mit rund 525 nm zeigt $Tl_3[ErF_6]$, was von den drei untersuchten Verbindungen auch die höchste, relative Intensität aufweist (siehe Abb. 4-1). Die Abklingzeiten betragen $\tau_1 = 0,86$ ns und $\tau_0 = 10,04$ ns. Das Fehlerquadrat ergibt $\chi^2 = 1,39$. Der gefittete Bereich lag zwischen 3,7 und 47,7 ns.

$Tl[Dy_2F_7]$ hat sein Emissionsmaximum bei 509 nm mit der zweitgrößten relativen Intensität, nur wenige Prozent unter der von $Tl_3[ErF_6]$ (siehe Abb. 4-1). Die Abklingzeiten liegen bei $\tau_1 = 0,79$ ns und $\tau_0 = 6,93$ ns. Das Fehlerquadrat beträgt bei $\chi^2 = 1,28$. Der Bereich des Fits lag zwischen 4,4 und 48,0 ns.

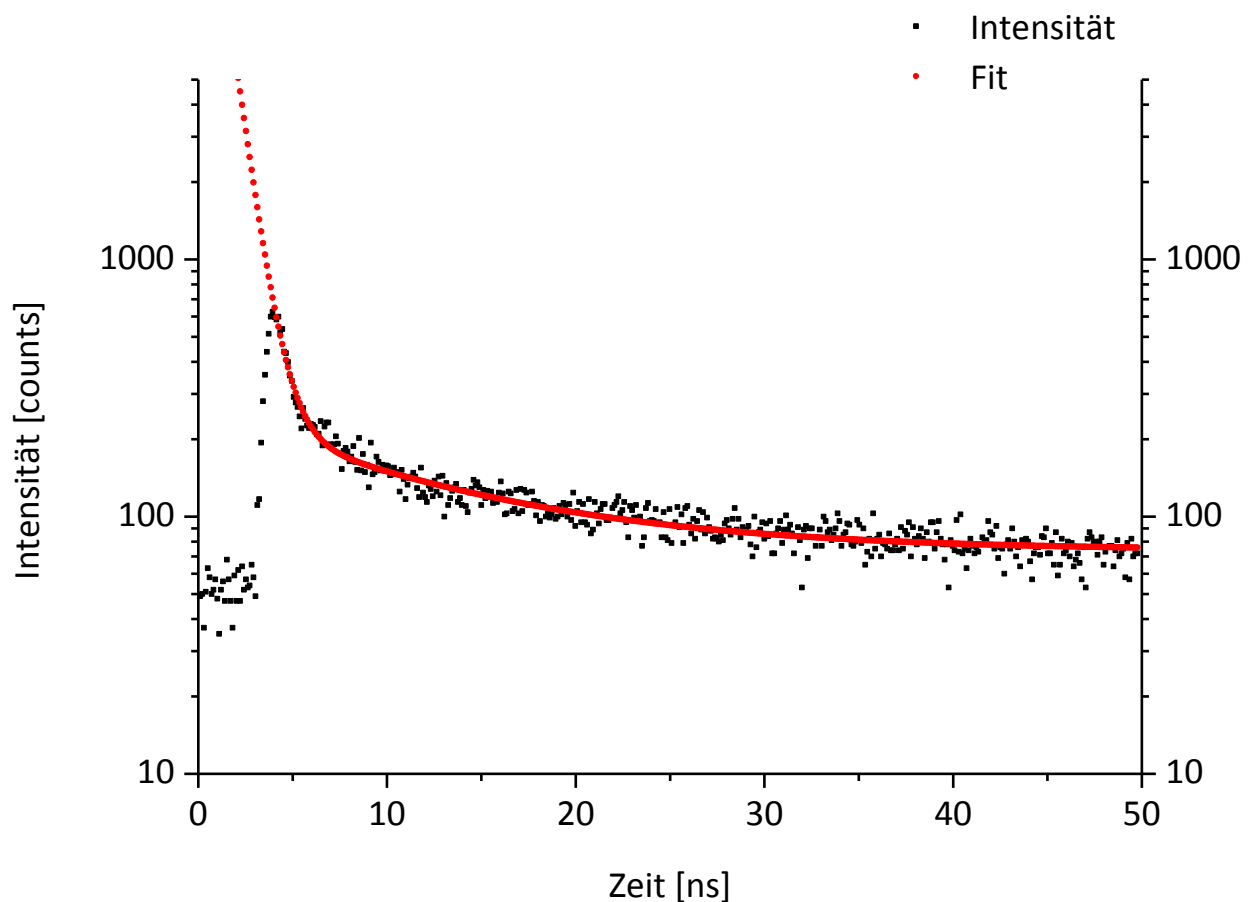


Abb. 4-2: Abklingkurve mit Fit von $Tl[Tb_2F_7]$

Die emittierten Wellenlängen liegen alle im Bereich des grünen Lichtes. Zur Verwendung als bathochrome Farbgeber, z. B. in Leuchtdioden, sind sie damit nur bedingt einsetzbar. Im Vergleich mit literaturbekannten Szintillatoren liegen die Wellenlängenverschiebungen in einem recht hohen Bereich. Allerdings werden sie von einigen bekannten Verbindun-

gen, wie PbCl_2 , PbI_2 , CdF_2 , CdS:In oder CsI:Tl , ebenfalls erreicht, oder sogar überschritten. Mit Tellur gedoptes CdS beispielsweise hat Fluoreszenzwellenlängen von 630 bis 640 nm^[41]. Die hier synthetisierten Verbindungen können zwar als Alternative, nicht aber als Novum betrachtet werden.

Die ermittelten Abklingzeiten liegen bei durchschnittlichen Werten, die z.B. auch die literaturbekannten Verbindungen CsCl , CdS:In , ZnO:Ga , RbF und BaF_2 aufweisen. Damit lässt sich festhalten, dass die hier vorgestellten Verbindungen für den Einsatz in bildgebenden Geräten ungeeignet sein sollten.

5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Verbindungen des Typs $Tl_x[SE_yF_{x+3y}]$ mit den Lanthanoiden als SE auf einfachem, hydrothermale Wege zu erhalten, zu charakterisieren und auf ihre mögliche Verwendung als Szintillatormaterial hin zu untersuchen.

Zum Einen konnten die bislang unbekannt Verbindungen $Tl[SE_2F_7]$, mit SE = Sm — Ho, erfolgreich synthetisiert werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte hydrothermal im Autoklaven bei Temperaturen bis 210 bzw. 400 °C. Zwar gelang es nicht, Einkristalle zu erhalten und die Struktur auf diesem Wege zu ermitteln, dafür konnten die Verbindungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Atomabsorptionsspektrometrie, Ionenchromatographie, dynamischer Differenzkalorimetrie und energiedispersiver Röntgenspektrometrie charakterisiert werden. Anhand der Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte auf die Elementarzelle rückgeschlossen werden. Sie kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter der beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tab. 5-1: Vergleich der Gitterparameter der Verbindungen des $Tl[SE_2F_7]$ -Typs

	a [Å]	V_{EZ} [Å ³]	Ionenradius(*) des Lanthanoids [Å] ^[1]
Tl[Sm ₂ F ₇]	5,943(1)	209,9(2)	1,10
Tl[Eu ₂ F ₇]	5,930(1)	208,5(1)	1,09
Tl[Gd ₂ F ₇]	5,904(1)	205,8(4)	1,08
Tl[Tb ₂ F ₇]	5,872(2)	202,5(1)	1,06
Tl[Dy ₂ F ₇]	5,865(**)	201,7(**)	1,05
Tl[Ho ₂ F ₇]	5,833(1)	198,4(2)	1,04

(*) Ionenradii nach Shannon für die Koordinationszahl 6.

(**) Die Berechnung nach WERNER und LOUER erbrachte kein sinnvolles Ergebnis, so dass hier der Fehler nicht bestimmt und die über die BRAGG'sche Gleichung ermittelten Werte nicht verifiziert werden konnten.

Zum Anderen wurden die ebenfalls bislang unbekanntes Verbindungen $Tl_3[SEf_6]$, mit $SE = Er - Lu$, hergestellt. Die Darstellung der Verbindungen erfolgte im Autoklaven bei Temperaturen bis 400 °C. Es gelang auch im Falle dieser Verbindungsgruppe nicht, Einkristalle zu erhalten. Mittels der oben genannten Analysemethoden sowie mittels DFT-Rechnungen konnte eine Struktur für diese Verbindungen angegeben werden. Sie kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zur Beschreibung der Lagen der Thalliumionen muss hier eine Überstruktur angenommen werden, die aus 8 dieser Elementarzellen der Substruktur besteht.

Die errechneten Gitterparameter der Elementarzellen der Substrukturen der vorgestellten Verbindungen sind Tabelle 5-2 zu entnehmen.

Tab. 5-2: Vergleich der Gitterparameter von Verbindungen des $Tl_3[SEf_6]$ -Typs

	a [Å]	V_{EZ} [Å ³]	Ionenradius(*) des Lanthanoids [Å] ^[1]
$Tl_3[ErF_6]$	7,872(3)	487,8(4)	1,03
$Tl_3[TmF_6]$	7,916(2)	496,1(1)	1,02
$Tl_3[YbF_6]$	7,985(2)	509,2(4)	1,01
$Tl_3[LuF_6]$	7,990(2)	510,1(2)	1,00

(*) Ionenradii nach Shannon für die Koordinationszahl 6.

Die Verbindungen wurden zudem auf ihre Fluoreszenzeigenschaften hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass drei der Verbindungen, und zwar $Tl[Tb_2F_7]$, $Tl[Dy_2F_7]$ und $Tl_3[ErF_6]$, deutliche Fluoreszenz zeigen. Die gemessenen Werte liegen sowohl bezüglich der Wellenlänge, als auch der Abklingzeiten, vergleichen mit literaturbekannten Stoffen, wie CdS:In, CsCl oder CdF₂, im Bereich von bekannten und anwendungsreichen Referenzen. Eine Übersicht über die Fluoreszenzeigenschaften gibt Tabelle 5-3.

Tab. 5-3: Emissionswellenlängen und Abklingzeiten der untersuchten Verbindungen

	Wellenlänge [nm]	τ_1 [ns]	τ_0 [ns]
Tl[Tb ₂ F ₇]	530	0,79	10,11
Tl[Dy ₂ F ₇]	509	0,79	6,93
Tl ₃ [ErF ₆]	524	0,86	10,04

Diese Eigenschaften könnten beispielsweise durch Doping mit anderen Elementen in technisch bedeutende Bereiche verschoben werden. Dies ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden und eine Aufgabe folgender Untersuchungen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage **2007**, de Gruyter Verlag, Tübingen
- [2] E. S. Bettis, W. B. Cottrell, E. R. Mann, J. I. Meem, G. D. Whitman, *Nucl. Sci. Eng.* **1957**, 2
- [3] H. L. Wells, H. W. Foote, *Z. Anorg. Chem.* 1 **1895**, 10
- [4] H. L. Wells, F. J. Metzger, *Am. J. Sci.* **1901**, 11(iv)
- [5] N. Puschin, A. Baskow, *Z. Anorg. Chem.* 81 **1913**, 351
- [6] E. P. Dergunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1948**, 60
- [7] J. L. Holm, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19
- [8] R. Lösch, C. Hebecker, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34
- [9] U. Bentrup, A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29
- [10] R. Chen, J. Cao, Q. Zhang, *Thermochim. Acta* **1997**, 303
- [11] U. Bentrup, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 593 **1991**, 207
- [12] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290 **1957**, 1
- [13] V. I. Sokol, E. N. Deichman, R. Yartseva, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, 16
- [14] J.-C. Champanaud-Mesjard, B. Frit, B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.* **1978**, 15
- [15] F. Ephraim, P. Barteczko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 61 **1909**, 187
- [16] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235 **1937**, 139
- [17] C. Hebecker, R. Lösch, *Naturwissenschaften* **1975**, 62
- [18] D. Mihalios, M. Drees, C. Hanisch, *Lanthan* **2002**, [Online] verfügbar unter: <<http://aci.anorg.chemie.tu-muenchen.de/research/lanthanoide.php>> [abgerufen 17.09.2014]
- [19] A. de Kozak, *Rev. Chim. Miner.* **1977**, 93
- [20] J.-C. Cousseins, J. Metin, D. Avignant, D. Chatonier, *C. R. Acad. Sci.* **1981**, 292
- [21] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung* **1988**, Harri Deutsch Verlag
- [22] J. Herzfeld, O. Korn, *Chemie der Seltenen Erden*, 1. Auflage **2011**, Salzwasser Verlag, Paderborn

- [23] Parr Instrument Company, *Bulletin* **2014**, 4700 0500 4000
- [24] American Elements, *Sicherheitsdatenblätter* **2007**, [Online] verfügbar unter: <<http://www.americanelements.com>> [abgerufen 28.08.14]
- [25] Wikimedia Commons: Matthias M., *Bragg-Beugung* **2008**, [Online] verfügbar unter: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg.svg>> [abgerufen 24.11.2011]
- [26] *STOE WinX^{pow} Version 2.20* **2006**, STOE & Cie GmbH, Darmstadt
- [27] C. Mortimer, U. Müller, *Chemie, 11. Auflage* **2014**, Thieme Verlag, Stuttgart
- [28] G. Schwedt, *Analytische Chemie, 2. Auflage* **2008**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [29] U. Kunze, G. Schwedt, *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse, 4. Auflage* **1996**, Thieme Verlag, Stuttgart
- [30] E. Hübner, *Ab Initio and DFT calculations*, Vorlesungsskript, **2012**
- [31] A. Bochevarov, E. Harder, T. Hughes, J. Greenwood, D. Braden, D. Philipp, D. Rinaldo, M. Halls, J. Zhang, R. Friesner, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113
- [32] N.-P. Pook, C.-J. Fruhner, T. Franzl, U. Denzer, A. Adam, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2012**, 59
- [33] N.-P. Pook, C.-J. Fruhner, T. Franzl, U. Denzer, A. Adam, *Rad. Meas.* **2013**, 56
- [34] A. Vadrine, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11
- [35] A. Pierrard, P. Gredin, A. de Kozak, B. Viana, P. Aschehoug, D. Vivien, J. Derouet, F. Bouree-Vigneron, *Phys. Status Solidi B* **2001**, 226
- [36] A. Arbus, *C. R. Seances Acad. Sci, Ser. C* **1977**, 284
- [37] D. Louer, M. Louer, *J. Appl. Cryst.* **1972**, 5
- [38] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **1991**, 24
- [39] T. Hahn, A. J. C. Wilson, *International tables for crystallography, Volume A, 3. Edition* **1992**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [40] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **1937**, Vol. 161, 905
- [41] S. Derenzo, *Scintillation Properties* **2014**, [Online] verfügbar unter: <<http://scintillator.lbl.gov>> [abgerufen 08.09.2014]
- [42] Altomare et al., *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42
- [43] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 **1997**, 1347
- [44] A. Pierrard, P. Gredin, *Phys. Stat. Sol.* **2001**, 226
- [45] F. Abdoun, M. Gaune-Escard, G. Hatem, *J. Phase Equil.* **1997**, 18
- [46] H. Müller-Bunz, O. Janka, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 **2007**, 1

Literaturverzeichnis

- [47] C. Li, J. Yang, P. Yang, H. Lian, *J., Chem. Mater.* **2008**, 20
- [48] T. Petzel, V. Marx, J. Potthast, T. Ahnen, *Thermochim. Acta* **1992**, 194
- [49] X. Xun, S. Feng, J. Wang, R. Xu, *Chem. Mater.* **1997**, 9
- [50] E. Babaev, *Ref. Zh. Khim.* **1965**, 14B665
- [51] G. Bukhalova, E. Babaeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1966**, 11
- [52] R. Chen, Q. Zhang, *Thermochim. Acta* **2000**, 363
- [53] V. Shol'ts, L. Sidorov, *J. Gen. Rev.* **1972**, 13
- [54] J. C. Champarnaud-Messard, B. Frit, *J. Less Common Met.* **1991**, 167
- [55] O. Greis, J. Haschke, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **1982**, 5
- [56] R. Lösch, C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 **1982**, 1
- [57] J. Grannec, L. Lozano, J. Portier, P. Hagenmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385
- [58] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 **1938**, 2-3
- [59] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235 **1937**, 1-2

Die Abbildungen 3.3-2, 3.3-3, 3.3-6 und 3.3-7 wurden erstellt mit:

- [60] *Diamond Version 3.2k* **2014** Crystal Impact GbR, Bonn
- [61] *POV-Ray Version 3.6.2.msvc9.win32* **2009** Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., Williamstown, Victoria

Alle Diagramme und Diffraktogramme wurden erstellt mit:

- [62] *OriginPro 9.0.0G SR2* **2013** OriginLab Corporation, Northampton

Die vorliegende Dissertation wurde erstellt mit:

- [63] *Microsoft Office Word 2007* **2008** Microsoft Corporation, Santa Rosa, Kalifornien

7. Anhang

Die Angabe „reduziert“ in den Legenden der folgenden Pulverdiffraktogramme gibt an, dass die Reflexlagen nicht mit Literaturdaten verglichen wurden, sondern von den selbst dargestellten Verbindungen $\text{Tl}[\text{Tb}_2\text{F}_7]$ und $\text{Tl}_3[\text{LuF}_6]$ stammen. Sie wurden auf ihre jeweiligen Reflexlagen reduziert, um die bestmögliche Übersicht zu wahren.

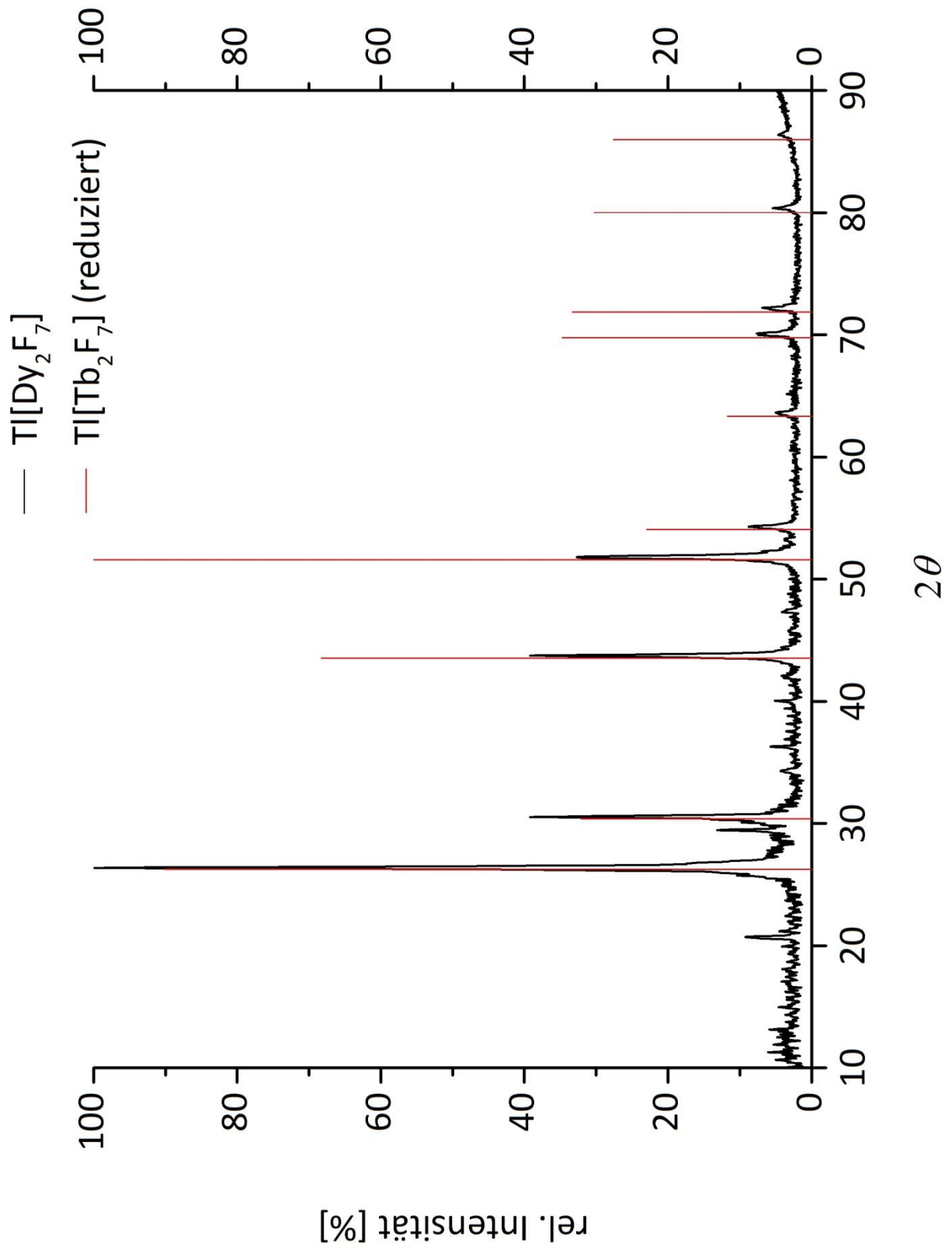


Abb. A 3.2-1: Pulverdiffraktogramm von Tl[Dy₂F₇]

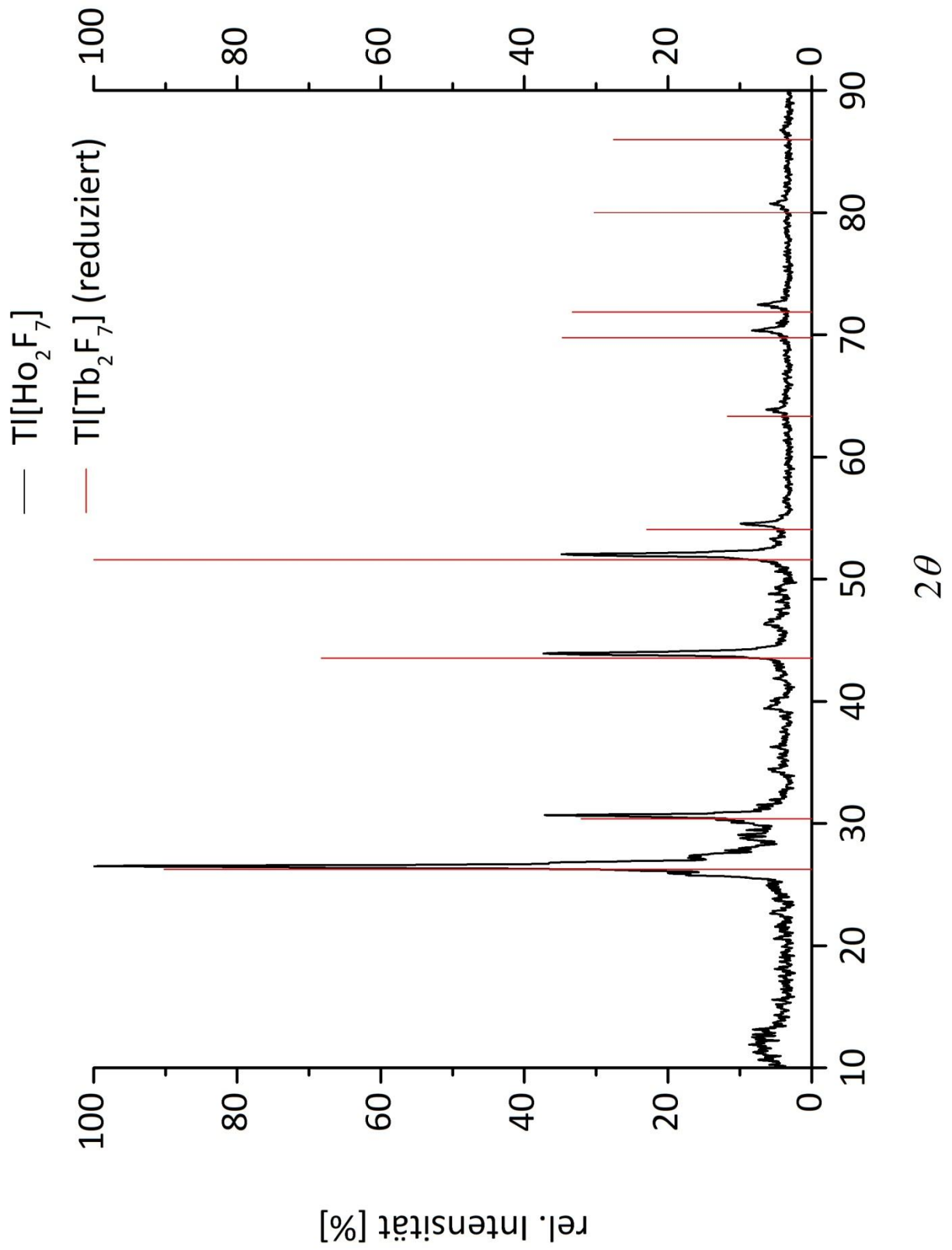
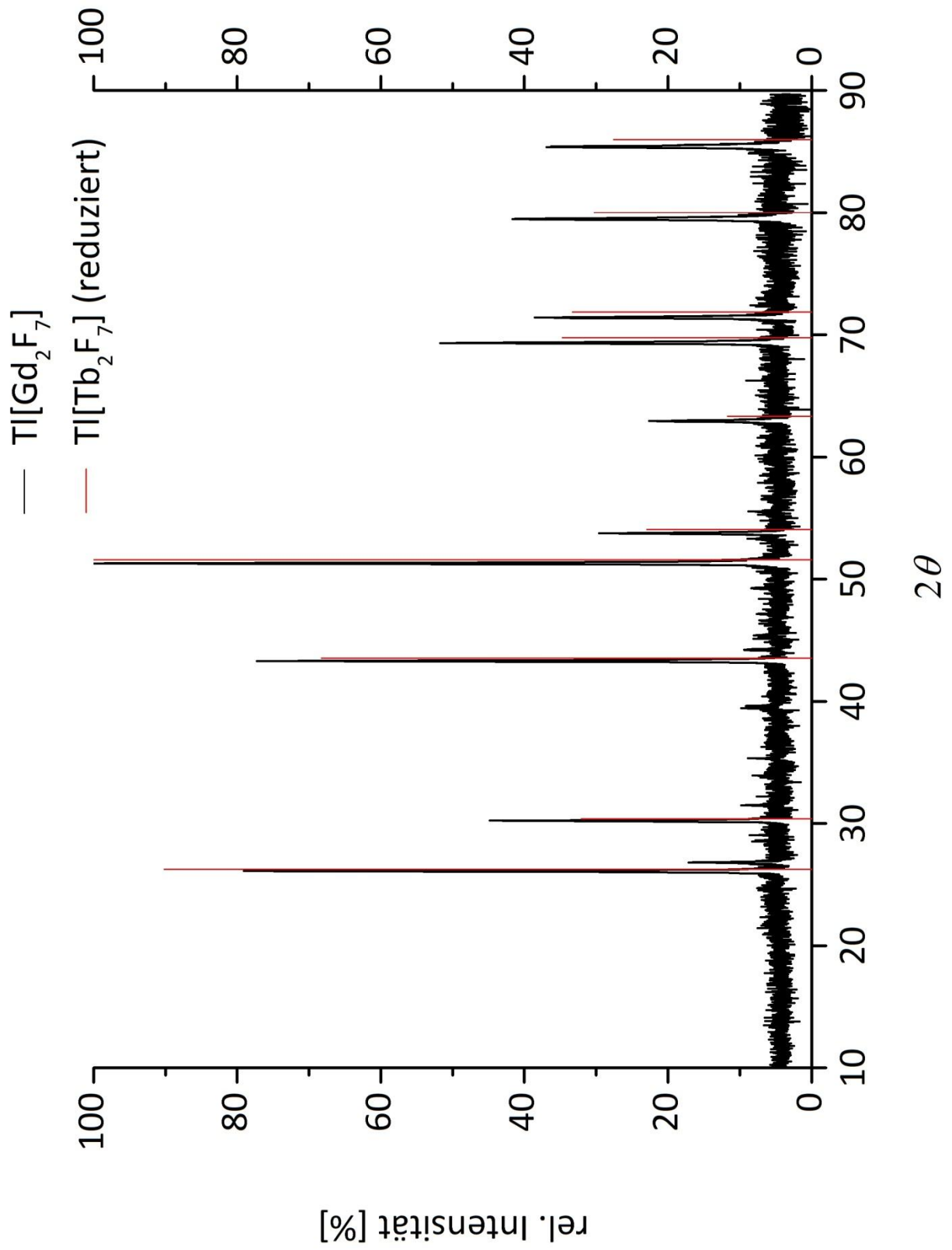
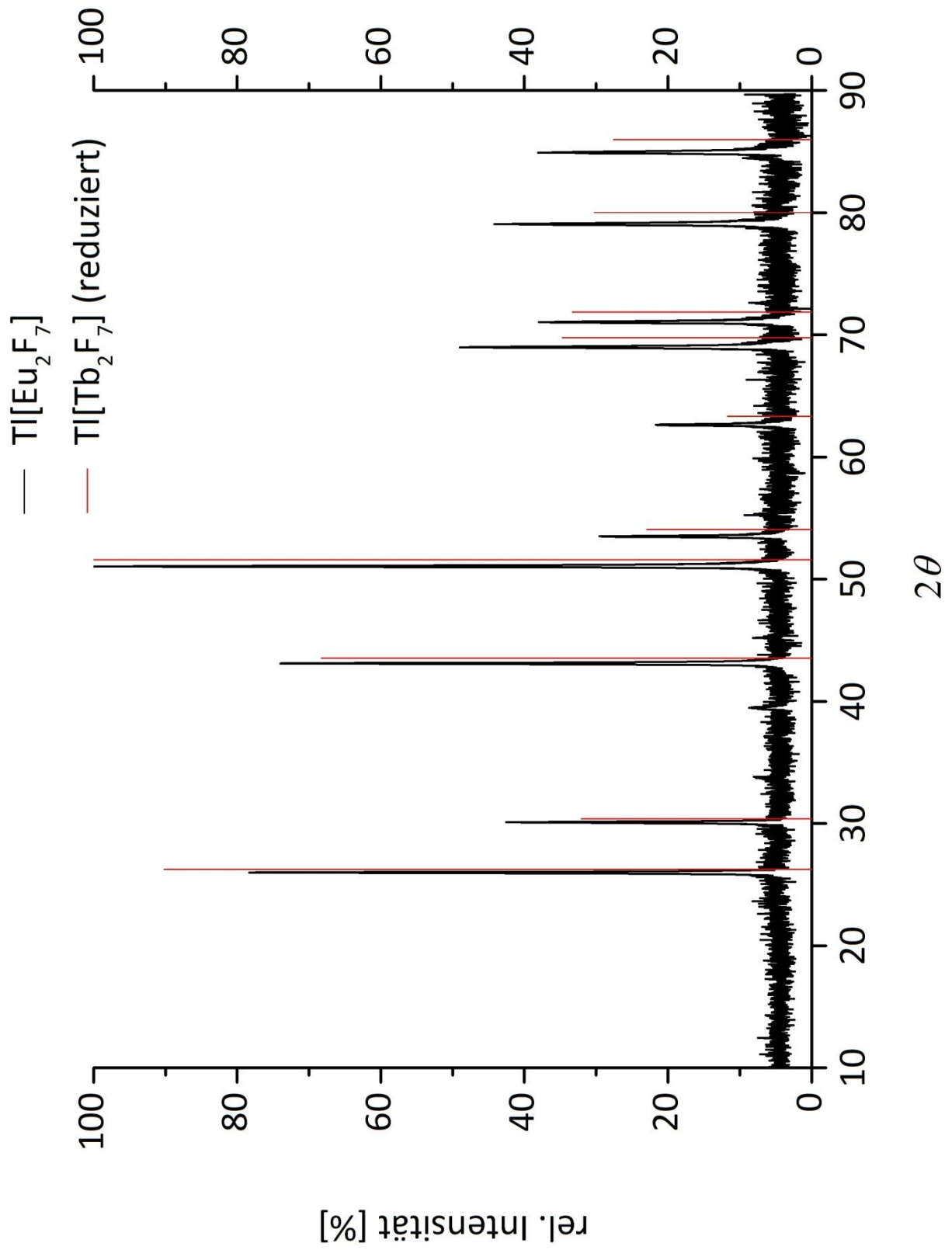


Abb. A 3.2-2: Pulverdiffraktogramm von Tl[Ho₂F₇]

**Abb. A 3.2-3:** Pulverdiffraktogramm von Tl[Gd₂F₇]

**Abb. A 3.2-4:** Pulverdiffraktogramm von Tl[Eu₂F₇]

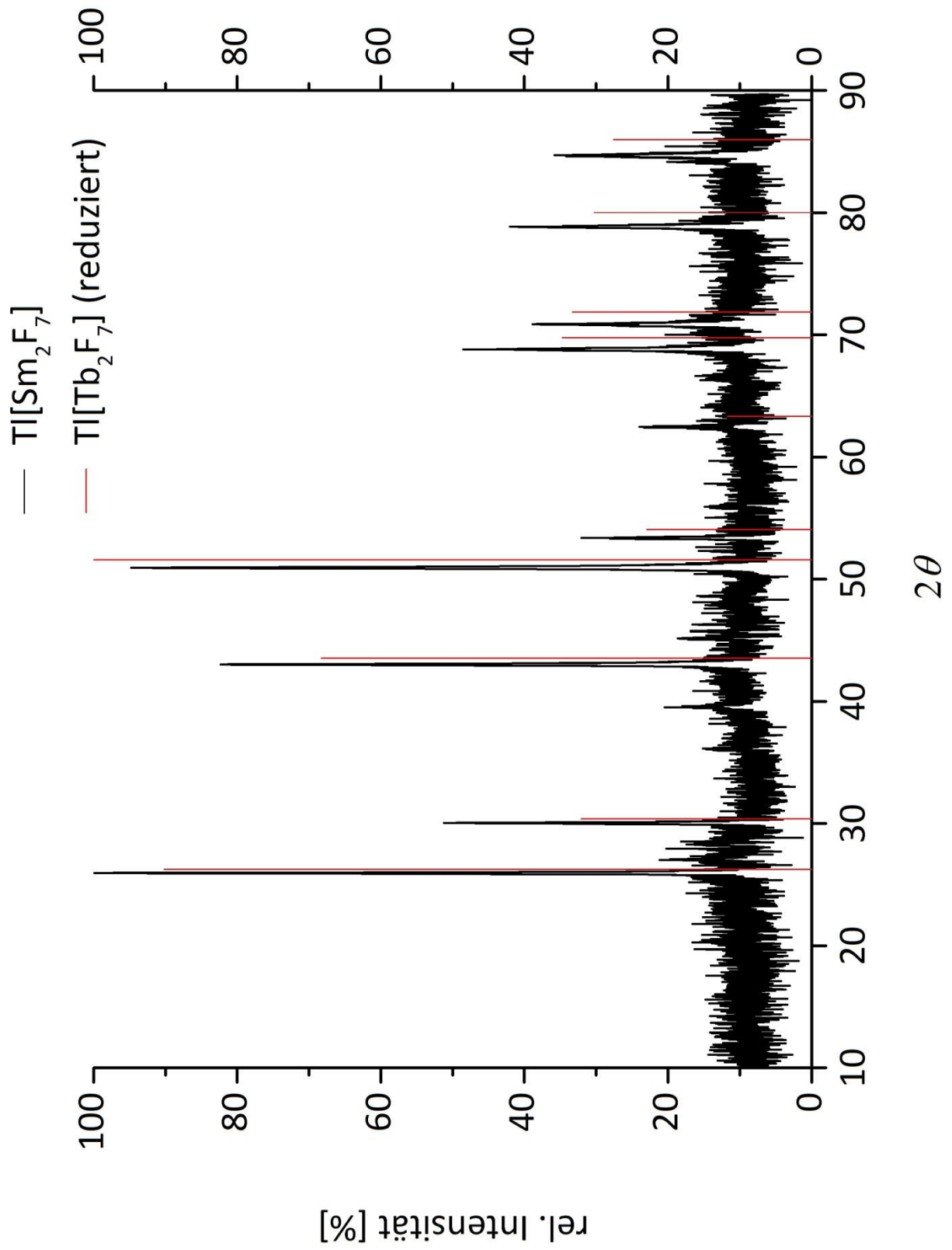


Abb. A 3.2-5: Pulverdiffraktogramm von Tl[Sm₂F₇]

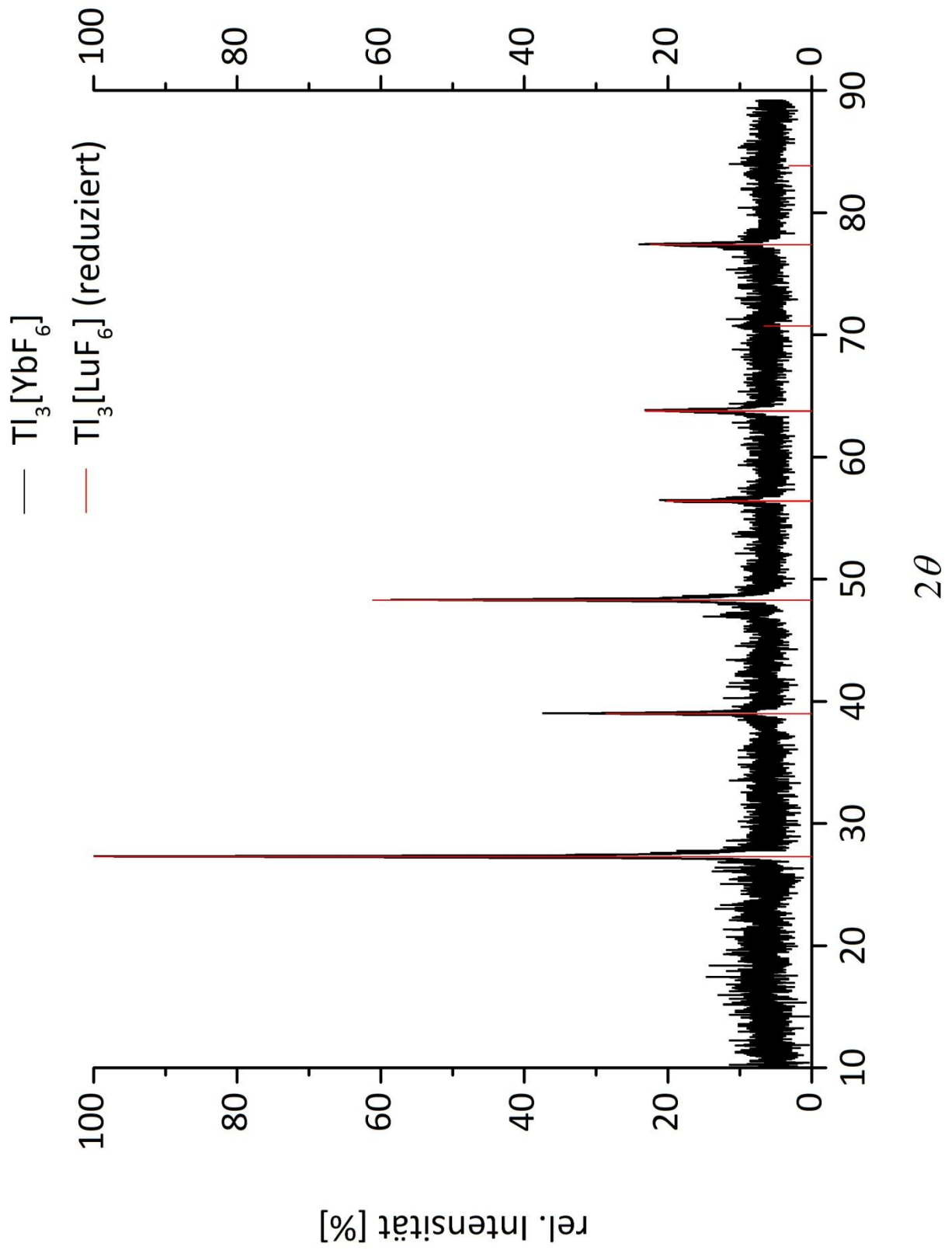


Abb. A 3.4-1: Pulverdiffraktogramm von $\text{Tl}_3[\text{YbF}_6]$

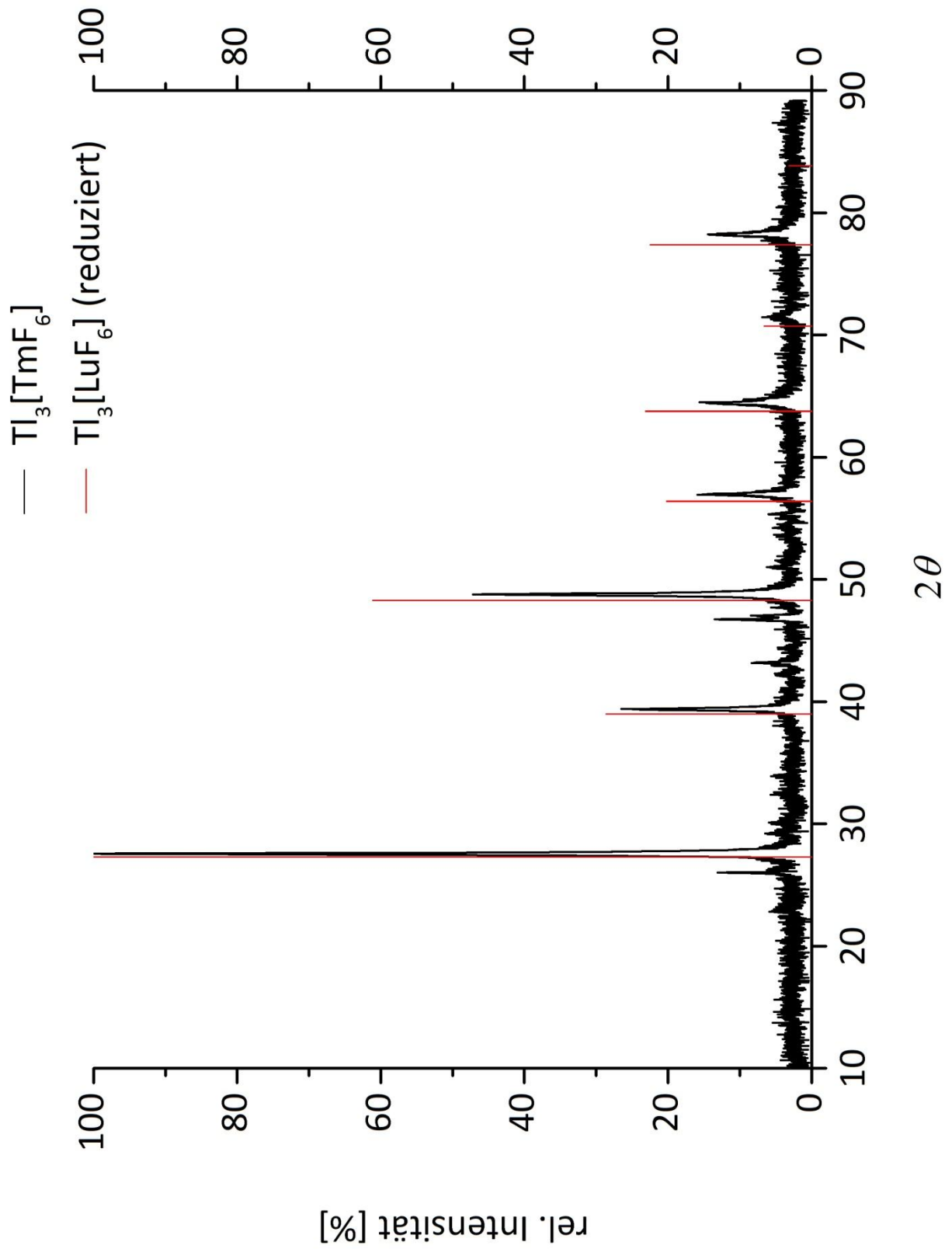
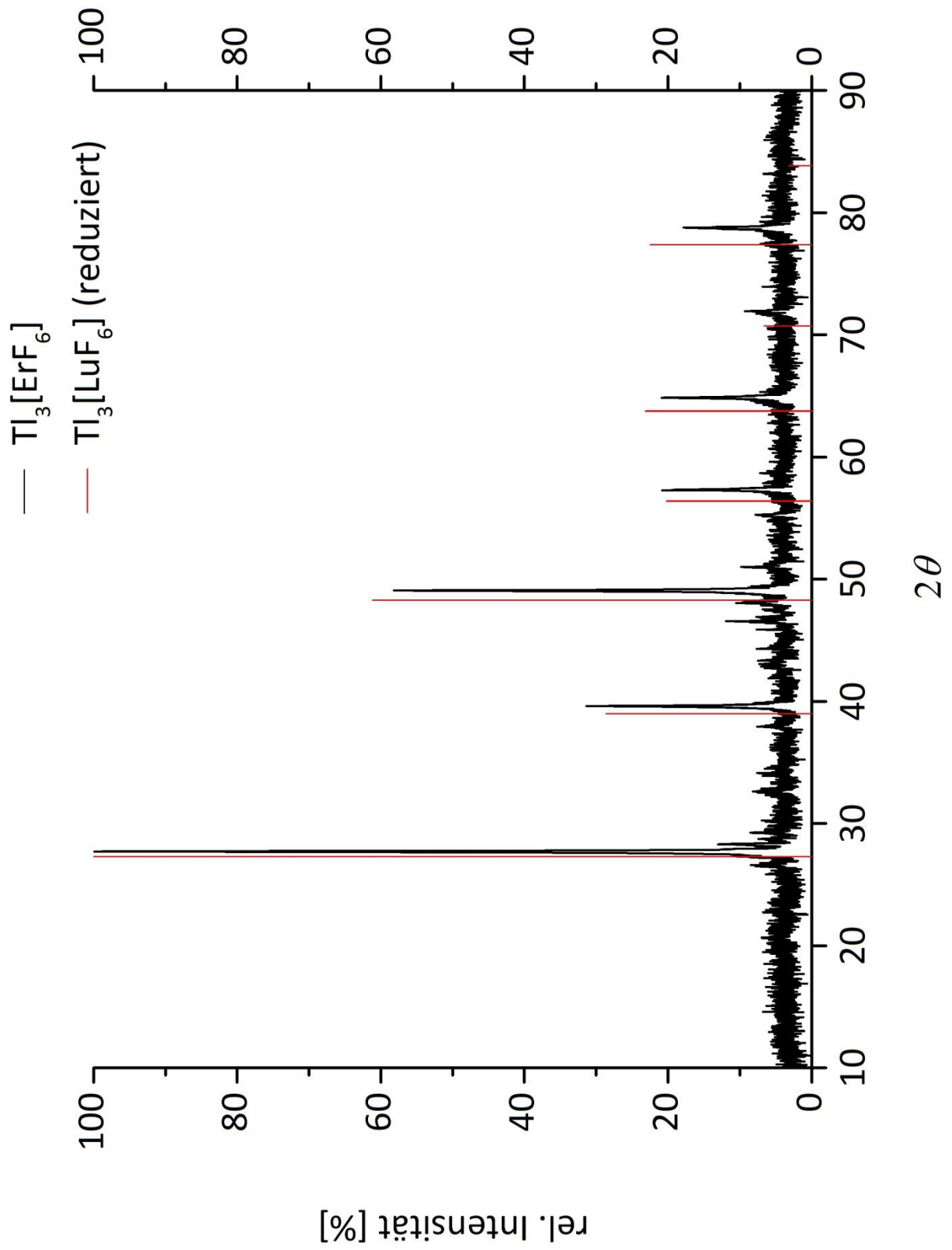


Abb. A 3.4-2: Pulverdiffraktogramm von $Tl_3[TmF_6]$

Abb. A 3.4-3: Pulverdiffraktogramm von $\text{Tl}_3[\text{ErF}_6]$

Danksagung

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Adam für die Überlassung dieses interessanten Themas und seine Hilfsbereitschaft.

Priv.-Doz. Dr. Mimoza Gjika danke ich für die Übernahme des Koreferates, die vielen (leider ergebnislosen) Messungen und Rechnungen der Einkristalle, sowie diverser fachlicher Ratschläge und ihre immense Hilfe im Allgemeinen.

Tabea Thürnau möchte ich für die röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen, Hilfestellungen bei diversen Problemen, Korrekturlesen, Kaffeepausen und nicht zuletzt für ihre Geduld danken.

Peng Wu danke ich für seine Hilfe beim Finden, Isolieren und Rechnen der Kristalle.

Prof. Dr. Eike Hübner möchte ich für die DFT-Rechnungen sowie zahlreiche (un-)fachliche Hilfestellungen und Denkanstöße danken.

Chris Fruhner danke ich für die Fluoreszenzmessungen sowie seine Hilfe bei deren Auswertung und für die gelegentliche Ablenkung.

Petra Lassen danke ich für die AAS- und ICP-OES-Messungen und für ihre fachlichen Gespräche und Ratschläge.

Ingmar Ratschinski danke ich für die EDX- Aufnahmen.

Allen weiteren derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des IAAC möchte ich für die Vielzahl fachlicher und sonstiger Gespräche, sowie für die freundliche Atmosphäre danken. Es war eine schöne Zeit.

Karen Freytag danke ich für alles Mögliche, was den Rahmen dieser Arbeit deutlich sprengen würde.

Außerdem danke ich natürlich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung und Ablenkung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sebastian Christoph Guhl
E-Mail: scg@tu-clausthal.de
Geburtsdatum: 25. Mai 1986
Geburtsort: 42781 Haan

Beruflicher Werdegang

Seit 01 / 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal

04 / 2010 — 12 / 2011 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal

Studium

Seit 01 / 2012 Promotion am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal

01 / 2011 — 12 / 2011 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal

10 / 2005 — 12 / 2010 Studium der Chemie an der Technischen Universität Clausthal

Schulbildung

05 / 2005 Abitur

08 / 1997 — 05 / 2005 Städtisches Gymnasium Haan

Clausthal-Zellerfeld, den 13.05.2015

Sebastian Guhl